

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**ESTUDOS DE VIABILIDADE DO REUSO DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS GERADOS EM PROCESSOS DE  
GALVANOPLASTIA POR TRATAMENTO  
FÍSICO-QUÍMICO**

**Silvia Marta Castelo de Moura Carrara**

**Campinas - SP  
dezembro, 1997**

Silvia Marta Castelo de Moura Carrara

**ESTUDOS DE VIABILIDADE DO REUSO DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS GERADOS EM PROCESSOS DE  
GALVANOPLASTIA POR TRATAMENTO  
FÍSICO-QUÍMICO**

**Orientador: Prof. Dr. Ruben Bresaola Jr.**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.  
Área de Concentração: Saneamento.

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação/tese.	
Prof. Dr.	<i>[Handwritten Signature]</i>
Matrícula:	<i>1913/98</i> <i>04573</i>

Campinas, 1997

São Paulo- Brasil



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C231e

Carrara, Silvia Marta Castelo de Moura

Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico / Silvia Marta Castelo de Moura Carrara. - Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Ruben Bresaola Jr.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Metais pesados. 2. Águas residuais. 3. Galvanização. 4. Água - Reutilização. 5. Reciclagem - Indústria. I. Bresaola Jr., Ruben. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**ESTUDOS DE VIABILIDADE DO REUSO DE EFLUENTES LÍQUIDOS  
GERADOS EM PROCESSOS DE GALVANOPLASTIA POR  
TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO**

**Silvia Marta Castelo de Moura Carrara**

**Dissertação de mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**



---

**Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes**  
**Presidente- UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Durval Rodrigues de Paula Jr.**  
**FEAGRI- UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Bruno Coraucci**  
**FEC- UNICAMP**

**Obs: O Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes assumiu a Presidência da Banca em substituição ao orientador Prof. Dr. Ruben Bresaola Jr, que se encontra afastado para tratamento médico.**

**Campinas, 19 de dezembro de 1997.**

## **DEDICATÓRIA**

**Ao Cláudio, pela participação e  
companheirismo e aos meus pais,  
Silvio e Grasiela, com carinho.**

## AGRADECIMENTOS

---

Ao mestre, Prof. Dr. Ruben Bresaola Jr, pela orientação, amizade, interesse e apoio que me prestou em todo o decorrer do trabalho.

À indústria de Freios Varga, que gentilmente cedeu suas instalações para a pesquisa do mestrado e ao Eng. Antônio Peixoto Zabin, que possibilitou a realização do trabalho.

Ao colega José Tarcísio Ribeiro, pela atenção e por toda colaboração dispensada durante a realização da pesquisa.

Aos professores, que direta ou indiretamente nos apoiaram neste trabalho, em especial ao Prof. Dr. José R. Guimarães, Prof. Dr. Carlos G. N. Mendes, Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho da UNICAMP e ao Prof. Dr. Virgílio do Nascimento do CENA/ USP.

A todos os amigos da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento pela colaboração e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

---

	<b>Pág</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	xiii
<b>RESUMO</b> .....	xv
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>5</b>
3.1 Considerações gerais.....	5
3.2 Características das águas.....	6
3.2.1 Características químicas.....	6
3.2.1.1 Alcalinidade, acidez e pH.....	6
3.2.1.2 Condutividade.....	7
3.2.1.3 Dureza.....	8
3.2.1.4 Compostos metálicos e cianetos.....	9
3.2.1.4.1 Cobre.....	9
3.2.1.4.2 Cromo.....	10
3.2.1.4.3 Ferro.....	11
3.2.1.4.4 Níquel.....	11
3.2.1.4.5 Zinco.....	12
3.2.1.4.6 Cianetos.....	13
3.2.2 Características físicas.....	14
3.2.2.1 Turbidez.....	14

3.2.2.2 Cor.....	16
3.3 Coagulação-Floculação.....	17
3.3.1 Estabilidade dos colóides: configuração da dupla camada.....	17
3.3.2 Mecanismos de desestabilização.....	20
3.3.2.1 Compressão da camada difusa.....	20
3.3.2.2 Adsorção e neutralização de carga.....	22
3.3.2.3 Varredura.....	24
3.3.2.4 Adsorção e formação de pontes.....	26
3.3.3 Solubilidade dos metais.....	27
3.3.3.1 Processo de coagulação química e sedimentação.....	32
3.3.3.2 Diagramas de coagulação.....	34
3.4 Metais- características e propriedades gerais.....	37
3.4.1 Análise quantitativa de metais por fluorescência de raios X.....	38
3.5 Processos de remoção de metais .....	40
3.5.1 Técnicas de separação de metais por membranas filtrantes .....	40
3.5.1.1 Osmose reversa.....	41
3.5.1.2 Ultrafiltração.....	42
3.5.1.3 Nanofiltração.....	43
3.5.2 Troca iônica.....	43
3.6 Considerações gerais sobre galvanoplastia.....	44
3.6.1 Corrosão.....	45
3.6.2 Etapas básicas do processo de galvanoplastia.....	48
3.6.2.1 Desengraxamento.....	48
3.6.2.2 Decapagem.....	49
3.6.2.3 Eletrodeposição dos metais.....	50
3.7 Operação e manutenção das estações de tratamento.....	54
3.8 Reuso de águas em indústrias de galvanoplastia.....	55
3.9 Coleta e preservação de amostras.....	57
3.10 Proteção do meio ambiente e padrões de emissão.....	58
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>59</b>
4.1 Descrição do processo de galvanoplastia.....	59
4.2 Trabalho experimental.....	68
4.2.1 Desenvolvimento.....	68
4.2.2 Descrição do consumo de água nos processos.....	68



4.2.3 Coletas de amostras.....	69
4.2.4 Ensaio de coagulação-floculação.....	69
4.2.4.1 Ensaio de precipitação química com cal e soda.....	69
4.2.4.2 Ensaio de coagulação-floculação com diferentes coagulantes.....	71
4.2.5 Parâmetros caracterizados.....	73
4.3 Preparação das amostras para análise de metais.....	74
<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>76</b>
5.1 Considerações gerais.....	76
5.2 Primeira etapa do trabalho experimental.....	76
5.3 Segunda etapa do trabalho experimental.....	80
5.4 Terceira etapa do trabalho experimental.....	81
5.5 Método da fluorescência de raios X: representação gráfica.....	97
<b>6 DISCUSSÕES.....</b>	<b>100</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>111</b>
<b>8 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>114</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

FIG	TÍTULO	Pág
1.1	Tipos de reuso da água.....	2
3.1	Distribuição dos tamanhos das partículas na água.....	15
3.2	Energia potencial de interação entre as partículas coloidais.....	19
3.3	Efeito da variação da concentração de eletrólitos na compressão da dupla camada elétrica.....	21
3.4	Curvas esquemáticas de coagulação segundo os diversos mecanismos de desestabilização.....	23
3.5	Diagramas de solubilidade do alumínio e do ferro III em função do pH.....	31
3.6	Diagrama de solubilidade dos metais em função da variação do pH.....	33
3.7	Diagrama de projeto e operação para coagulação com sulfato de alumínio.....	35
3.8	Diagrama de coagulação do ferro à temperatura de 25° C.....	36
3.9	Espectro de filtração de diversos elementos por membranas.....	41
3.10	Pilha de eletrodos metálicos.....	46
3.11	Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da B.S. Continental.....	56
4.1	Fluxograma do processo de zincagem ácida- Zinco-Ácido (ala 1), desenvolvido na indústria de Freios .....	63
4.2	Fluxograma do processo de zincagem ácida- Zinco-Ácido (ala 4), desenvolvido na indústria de Freios Varga.....	64
4.3	Fluxograma do processo industrial do Níquel-Cromo (ala 4) desenvolvido na indústria de Freios Varga.....	66

<b>FIG</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>Pág</b>
4.4	Fluxograma do processo de fosfatização (ala 5) desenvolvido na indústria de Freios Varga.....	67
4.5	Fluxograma de etapa das coletas das amostras brutas, análises e tratamento físico-químico do trabalho experimental.....	72
4.6	Aparelho de coagulação-floculação, após realização de ensaio com cloreto férrico.....	74
5.1	Espectros de raios X dos filtros das amostras brutas e da amostra tratada 3 do ensaio 18, obtida com fonte de Pu-238, em um tempo de excitação/ detecção de 3000 s. ....	97
6.1	Porcentagem do volume total de água consumido em cada ala.....	103
6.2	Varição da turbidez em função do tempo de sedimentação e do pH de coagulação do ensaio 4.....	105
6.3	Porcentagem de remoção dos metais, em função do pH, do ensaio 4 para o tempo de sedimentação de 90 minutos.....	106
6.4	Varição da turbidez em função do tempo de sedimentação e do pH de coagulação do ensaio 5, para Ts igual a 30 e 60 minutos e do ensaio 6 para Ts igual a 90 minutos.....	107
6.5	Porcentagem de remoção dos metais, em função do pH, do ensaio 11, para o tempo de sedimentação de 90 minutos.....	108
6.6	Porcentagem de remoção dos metais, em função do pH, do ensaio 18, para o tempo de 60 minutos. ....	109

## LISTA DE TABELAS

---

TAB	TÍTULO	Pág
3.1	Valores aproximados da condutividade na água e em diferentes soluções....	8
3.2	Íons metálicos e seus respectivos ligantes.....	38
3.3	Resistência à corrosão de diversos corpos de prova metálicos com diferentes tipos de revestimentos.....	47
3.4	Impurezas metálicas nos banhos de níquel tipo Watts: limites toleráveis e métodos eficazes de eliminação.....	52
4.1	Parâmetros de gradiente de velocidade e tempo de detenção na mistura rápida e floculação para ensaio de precipitação química com cal e soda.....	71
4.2	Produtos químicos utilizados para realização de ensaios "jar-test", a marca e as concentrações.....	71
5.1	Valores de condutividade do 1º enxágüe e Condi e Conf para amostras de águas de lavagem do 2º enxágüe.....	77
5.2	Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo do Zinco-Ácido (ala 4) e as respectivas concentrações.....	78
5.3	Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo do Zinco-Ácido (ala 1) e as respectivas concentrações.....	78
5.4	Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo do Níquel-Cromo (ala 4) e as respectivas concentrações.....	79
5.5	Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo da Fosfatização (ala 5) e as respectivas concentrações.....	79

TAB	TÍTULO	Pág
5.6	Metais detectados na água limpa utilizada para alimentação dos tanques de enxágüe de água limpa e as respectivas concentrações.....	79
5.7	Dados das vazões de entrada e saída de água dos enxágües, em cada um dos tanques, com as respectivas porcentagens de contribuição para o efluente final e os volumes coletados.....	80
5.8	Valores de pH, turbidez, cor, dureza, condutividade e concentração dos metais das amostras de água bruta, compostas em seis diferentes coletas e da água limpa que entra no processo.....	81
5.9	Quadro sinóptico apresentando os parâmetros analisados para os diferentes ensaios de coagulação-floculação executados durante o trabalho.....	82
5.10	Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagens de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, obtidos no ensaio 1 da coleta 1.....	86
5.11	Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagens de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, obtidos no ensaio 2 da coleta 1.....	86
5.12	Valores de cor, dureza, turbidez e % de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, obtidos nos ensaios 3 e 4 da coleta 1.....	87
5.13	Concentração dos metais, em ppb, da amostra bruta e das amostras 1, 2 e 3 do ensaio 4, após tratamentos com períodos de precipitação de 60 e 90 minutos.....	87
5.14	Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos no ensaio 5 da coleta 2. ....	88

TAB	TÍTULO	Pág
5.15	Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos no ensaio 6 da coleta 2. ....	88
5.16	Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos nos ensaios 7, 8, 9 e 10 da coleta 2. ....	89
5.17	Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos no ensaio 11 da coleta 2. ....	90
5.18	Concentração dos metais, em ppb, da amostra bruta e das amostras 1, 2 e 3 do ensaio 11, após tratamentos com períodos de precipitação de 60 e 90 minutos. ....	90
5.19	Valores de cor, condutividade, dureza, turbidez, sólidos sedimentáveis e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 12, 13 e 14 da coleta 3.....	91
5.20	Valores de cor, condutividade, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio e sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 15 e 16 da coleta 4.....	92
5.21	Valores de cor, condutividade, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 17 e 18 da coleta 4.....	93

TAB	TÍTULO	Pág
5.22	Valores da concentração dos metais presentes na amostra bruta e das amostras tratadas 3, 5 e 6 dos ensaios 17 e 18, da coleta 4.....	93
5.23	Valores de cor, condutividade, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio e sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 19, 20 e 21 da coleta 5.....	94
5.24	Valores de cor, condutividade, dureza, turbidez e % de remoção de turbidez das amostras e % de remoção de turbidez das amostras tratadas, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes e polímero como auxiliar de floculação, obtidos nos ensaios 22 e 23 da coleta 6.....	95
5.25	Valores da concentração dos metais da amostra bruta e das amostras tratadas 2, 3 e 4 dos ensaios 22 e 1, 2 e 5 do ensaio 23 da coleta 6.....	95
5.26	Valores de cor, condutividade, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras, para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes e polímero como auxiliar de floculação, obtidos nos ensaios 24 e 25 da coleta 6.....	96
5.27	Valores da concentração dos metais presentes na amostra bruta e das amostras tratadas 1, 3 e 5 dos ensaio 25 da coleta 6.....	96
6.1	Condutividade das águas do primeiro enxágüe e do segundo, após banhos químicos do zinco-ácido (ala 1 e 4), níquel-cromo (ala 4) e fosfatização (ala 5).....	101
6.2	Características da água limpa afluente no processo.....	102
6.3	Valores de pH das amostras compostas dos diferentes enxágües.....	104
6.4	Porcentagens de remoção dos metais nos ensaios 18, 22 e 24.....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

A	: ampère
Å	: angstron
(aq)	: aquoso
°C	: grau Celsius
Cond	: condutividade
Condi	: condutividade no qual inicia entrada de água no processo
Condf	: condutividade no qual pára a entrada de água no processo
cm	: centímetro
CONAMA	: Conselho Nacional do Meio Ambiente
d	: distância de separação
dm <sup>2</sup>	: decímetro quadrado
FIG.	: figura
g	: grama
G	: gradiente de velocidade
(g)	: gasoso
h	: hora
Im	: íons metálicos centrais
K	: constante de equilíbrio
kg	: quilograma
kPa	: quilo pascal
L	: litro
Li	: ligante
log	: logaritmo
M	: íon metálico
m <sup>3</sup>	: metros cúbicos



mS	: mili Siemens
mg	: miligrama
min	: minuto
m/m	: porcentagem de diluição em massa
nm	: nanômetro
(p)	: precipitado
pag.	: página
pH	: potencial hidrogeniônico da água, $\text{pH} = -\log [\text{H}]^+$
pHcoag.	: pH de coagulação
pol.	: polímero
PIZ	: ponto isoelétrico
PN	: potencial de Nerst
ppb	: partes por bilhão
ppm	: partes por milhão
PS	: potencial de Stern
PZ	: potencial Zeta
Q	: vazão
nm	: nanômetro
rpm	: rotações por minuto
s	: segundo (unidade de tempo)
SS	: sólidos sedimentáveis (mL/L)
t	: tonelada
T	: período de mistura rápida e floculação
TAB	: tabela
Ts	: período de tempo de sedimentação nos ensaios de coagulação-floculação
uH	: unidade Hazen
uT	: unidade de turbidez
Vr	: potencial de repulsão
$\mu\text{m}$	: micrômetro ou micron
$\mu\text{S}$	: micro Siemens
% rem.	: porcentagem de remoção

## RESUMO

---

Os despejos industriais dos processos de galvanoplastia causam, em geral, graves problemas de poluição hídrica por conterem metais pesados e utilizarem grandes volumes de água em seus processos. A reciclagem ou reuso dos efluentes para fins diversos pode diminuir a demanda de água dos mananciais e minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios. O presente trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade do reuso ou reciclagem das águas residuárias geradas em indústrias de galvanoplastia, por meio de tratamento físico-químico de coagulação-floculação. Os resultados dos ensaios mostraram que houve remoção de metais acima de 99% utilizando-se NaOH com pH de coagulação igual a 10, com tempo de sedimentação de 90 minutos, ou utilizando-se 30 mg/L de cloreto férrico em pH 10 e também polímero aniônico em pH 9, ambos com tempo de precipitação de 60 minutos. Com isso, conclui-se que, com relação à quantidade de metais, estas águas apresentam teores inferiores aos limites estabelecidos para as águas de Classe 3, de acordo com a legislação CONAMA n. 20, podendo ser reutilizadas para irrigação de culturas arbóreas e forrageiras. Podem, igualmente, ser reutilizadas para lavagem de pisos, em descargas de banheiros e em alguns tanques do primeiro enxágüe das peças. Para reciclagem dessas águas no processo, torna-se necessária a diluição com água limpa para diminuição da condutividade da água tratada.

## 1 INTRODUÇÃO

---

O crescimento urbano, verificado a partir da década de setenta, reverteu os clássicos valores de taxas de ocupação urbana e rural, até então registradas, acarretando significativo aumento do consumo de água do sistema de abastecimento público na maioria das cidades brasileiras. Por outro lado, o desenvolvimento industrial registrado, a partir dessa mesma década, também contribuiu para esse aumento fazendo crescer a procura por mananciais de maior porte hídrico.

A preservação do meio e a qualidade ambiental foram prejudicadas pelo desenvolvimento. Os impactos sofridos pelo meio ambiente resultaram da poluição de mananciais importantes para o abastecimento, tornando limitado o consumo de água e agravando a qualidade de vida nas bacias hidrográficas de alta densidade demográfica e industrial. Considerando que o fim mais nobre da água é aquele que se destina ao consumo humano, sendo por isso prioritário; outros usos das águas nessas bacias, tais como, em processos industriais e irrigação, podem ser prejudicados ou perder a prioridade surgindo, então, a necessidade do cuidado com a preservação da qualidade e da quantidade da água, se possível, buscando o seu múltiplo uso, reutilização ou reciclagem.

Segundo CROOK (1993), o reuso planejado das águas residuárias não é um conceito novo e já é praticado há muitos anos em todo o mundo. Esta metodologia reduz a demanda sobre os mananciais de água bruta devido à substituição da fonte. A aceitabilidade do reuso da água é dependente da sua qualidade e das características físicas, químicas e microbiológicas. De acordo com o uso, ou sua finalidade específica, podem ocorrer maiores ou menores restrições nos parâmetros qualitativos.

O estado da Califórnia (EUA) detém longa tradição no reuso das águas, tendo desenvolvido suas primeiras regulamentações por volta de 1918, as quais têm sido modificadas e expandidas ao longo dos anos.

Diz CROOK (1993), ainda, que a irrigação de culturas é a principal forma de reuso da água em muitos países industrializados. Os problemas que este procedimento pode conferir às plantações está relacionado com a presença de sais na água, toxicidade específica dos íons nela contidos e efeitos diversos causados pela presença de nitrogênio, bicarbonato, pH e cloro residual, pois os sólidos em suspensão são responsáveis pelo desgaste de bombas e sistemas de tubulações de sistemas de irrigação. A FIG. 1.1 lista os tipos de reuso que têm sido praticados em países industrializados.

- **Irrigação Paisagística** : Parques, cemitérios, campos de golfe, faixas de domínio de auto estradas, campos universitários, cinturões verdes, gramados residenciais.
- **Irrigação de Campos para Cultivos**: Plantio de forrageiras, plantas fibrosas e de grãos, plantas alimentícias, viveiros, proteção contra geadas.
- **Usos Industriais**: Refrigeração, alimentação de caldeiras, lavagem de gases, água de processamento.
- **Recarga de Aquíferos**: Recarga de aquíferos potáveis, controle de recalques de subsolos.
- **Usos Urbanos Não Potáveis**: Irrigação paisagística, combate ao fogo, descarga de vasos sanitários, sistemas de ar condicionado, lavagem de veículos, lavagem de ruas.
- **Represamentos**: Ornamentais e recreacionais.
- **Finalidades Ambientais**: Aumento da vazão de cursos de água, aplicação em áreas de pântanos, alagados, indústrias de pesca.
- **Usos Diversos**: Aquacultura, fabricação de gelo, construções, controle de poeira.

FIG. 1.1- Tipos de reuso da água

FONTE- CROOK, 1993. p. 16

Informa SHREVE & BRINK JR. (1977) que, na década de setenta, quarenta por cento da população dos EUA consumia água, que já havia sido utilizada pelo menos uma vez para fins domésticos e industriais.

As indústrias podem empregar grandes volumes de água das fontes originais e usá-las em diferentes processos, retornando a maior parte ao manancial primário, para ser reutilizada

em qualquer outro processo. Dependendo da qualidade, as águas residuárias podem ser reutilizadas de diversas formas, tais como: resfriamento, processamento, alimentação de caldeiras, lavagem e transporte de material. Diz-se que ocorre o reuso, quando o efluente passa em um determinado tipo de tratamento, se necessário, para remover os contaminantes e depois é reutilizado em outros processos, diferentes daquele em que foi proveniente. Por sua vez, o efluente é considerado reciclado quando, após tratamento, retorna ao processo no qual foi originado.

As indústrias de galvanoplastia utilizam grandes volumes de água em seus processos industriais. A possibilidade do reuso de uma parcela, ou mesmo a quase totalidade dos efluentes, conduz a uma economia significativa dentro do contexto global da empresa. Os processos de galvanoplastia consistem, basicamente, em um tratamento em superfícies de aço, ferro e alumínio. Realizam, assim, o acabamento das peças, com a finalidade de evitar a corrosão e incrementar sua resistência ao desgaste por atrito.

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido com o intuito de estudar, quali e quantitativamente, os efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia do zinco, níquel-cromo e fosfatização buscando alcançar a melhor forma de tratamento desses mesmos efluentes, de modo a se operacionalizar seu reuso ou a reciclagem no processo.

A caracterização qualitativa criteriosa dos diferentes efluentes e suas fontes geradoras, bem como as condições de tratamento ideais, são aspectos importantes para análise e discussão da possibilidade de reuso das águas no processo industrial.

## 2 OBJETIVOS

---

Estudar quali e quantitativamente os diferentes efluentes líquidos gerados nos processos de galvanoplastia do zinco, do níquel-cromo e da fosfatização, advindos dos enxárgues das peças;

Estudos de tratamento das amostras compostas destas águas residuárias misturadas, por processo de coagulação, floculação e sedimentação, com a adição de coagulantes como hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio, sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímero aniônico, em diferentes dosagens, de modo a se obter eficientes remoções de metais;

Verificar, de acordo com a qualidade da água necessária nos processos industriais, a possibilidade de reuso das águas tratadas, ou a sua reciclagem.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

---

#### 3.1 Considerações Gerais

Galvanoplastia é a técnica, por via eletrolítica, de deposição de determinados íons metálicos na superfície de corpos metálicos ou não. As peças são submetidas a banhos químicos ou eletrolíticos, seguidos de enxágües com água para limpeza. Para cada tipo de acabamento existe uma seqüência de tratamento, que necessita de águas de lavagem, produzindo efluentes líquidos com características diversas (NUNES & ZUGMAN, 1989).

Existem diferentes tecnologias que permitem uma maior ou menor eficiência no tratamento dos efluentes líquidos, de tal modo a se ter a possibilidade de reuso, ou mesmo reciclagem das águas residuárias, bem como a recuperação de produtos químicos, podendo, portanto, reduzir o volume final dos despejos lançados externamente pelas indústrias.

De acordo com CARTWRIGHT (1994), as tecnologias de membranas filtrantes como micro, ultra, nanofiltração, osmose reversa e a eletrodialise, oferecem alternativas interessantes para o controle específico da qualidade do efluente gerado. Embora estes métodos não tenham capacidade de eliminar na sua totalidade elementos poluentes presentes, eles podem ser utilizados para separar, fracionar e concentrar os contaminantes.

Segundo CARTWRIGHT (1994), as tecnologias mais indicadas para tratamentos de efluentes líquidos de galvanoplastia são a osmose reversa e a eletrodialise. Também para outros diferentes efluentes, tais processos conseguem remover grande parte das impurezas presentes, mesmo dissolvidas, porém, a um custo muito elevado. Este fator leva certas indústrias a se valerem de outras formas de tratamento, como, por exemplo, a precipitação química. Os efluentes que contêm sais de metais pesados podem ser tratados por processos

físico-químicos de coagulação-floculação e sedimentação, técnica geralmente aplicada quando há precipitação dos compostos insolúveis e a conseqüente remoção dos metais pesados complexados.

## **3.2 Características das águas**

A caracterização físico-química da água é fundamental para se determinar o correto destino do seu uso nos diversos processos industriais ou para o consumo humano.

### **3.2.1 Características químicas**

As características químicas das águas apresentam grande importância do ponto de vista sanitário. Estas podem exigir tratamentos específicos, pois a presença de alguns elementos ou compostos químicos pode inviabilizar o uso de certas tecnologias de tratamento (DI BERNARDO, 1993).

#### **3.2.1.1 Alcalinidade, acidez e pH**

Segundo a APHA, AWWA, WPCF (1995), a alcalinidade pode ser entendida como a capacidade da água em neutralizar ácidos, enquanto a acidez pode ser definida em neutralizar bases. Os sais de bicarbonatos, solúveis e insolúveis, representam a maior parte de alcalinidade, uma vez que são formados em quantias consideráveis, através da ação do gás carbônico dissolvido na água em diferentes substâncias químicas contidas no solo. A EQ. (3.1) representa, quimicamente, o equilíbrio de compostos de carbonatos, bicarbonatos e gás carbônico, que compõem o sistema carbonato no meio aquático:





Os ácidos fracos, tais como o carbônico, o acético e alguns sais hidrolisados, como o cloreto férrico e o sulfato de alumínio, podem contribuir para o aumento da acidez na água. Esses compostos aceleram os processos de corrosão, influenciam nas taxas de reações químicas, na formação de novas espécies químicas e nos processos biológicos (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

Ácidos orgânicos, que são resistentes à oxidação biológica como, por exemplo, o ácido húmico, formam sais que adicionam alcalinidade à água. Sob certas condições, as águas naturais podem conter apreciáveis quantias de alcalinidade representados por carbonatos e hidróxidos (SAWYER E MACCARTY, 1978).

SAWYER E MACCARTY (1978) afirmam que a alcalinidade ocorre principalmente devido à presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, podendo existir, também, em menores quantidades, boratos, silicatos e fosfatos, que variam em função da faixa de valores de pH. Em meios, com valores de pH maior que 9,4, são encontrados os hidróxidos e carbonatos, enquanto que na faixa de pH entre 9,4 e 8,3 tem-se presentes os carbonatos e bicarbonatos e no intervalo entre 8,3 e 4,5 são encontrados os bicarbonatos.

O valor do pH, ou seja, a concentração de íons  $H^+$ , em muito influencia as diferentes características físicas e as reações químicas e bioquímicas. O conhecimento do pH da água é um dos testes mais importantes e devem ser realizados freqüentemente nas análises químicas das águas.

A diminuição do pH aumenta a velocidade de oxidação dos metais. Por esse motivo, as águas ácidas são preocupantes justamente pelas características corrosivas e pelos custos decorrentes da corrosão.

### **3.2.1.2 Condutividade**

A condutividade é um parâmetro que reflete a habilidade de uma solução aquosa de conduzir corrente elétrica. Esta característica depende da presença e mobilidade dos íons, da concentração total, bem como dos respectivos valores de valências e também da temperatura da água. Quanto maior a concentração de íons numa solução, maior será a condutividade. As

soluções de compostos inorgânicos são, em geral, bons condutores. De modo contrário, as moléculas de compostos orgânicos, que não se dissociam em solução aquosa, são maus condutores de corrente (APHA, AWWA, WPCF, 1995). As medidas da condutividade são geralmente utilizadas para estabelecer o grau de mineralização da água destilada ou deionizada e para avaliar a concentração de íons na amostra analisada, podendo, assim, verificar a maior ou menor presença de sais dissolvidos. No Sistema Internacional de Unidades, a medida da condutividade é dada por mS/m, onde  $1 \text{ mS/m} = 10 \text{ } \mu\text{mhos/cm}$  e  $1 \text{ } \mu\text{S/cm} = 1 \text{ } \mu\text{mhos/cm}$ . A TAB. 3.1 apresenta alguns valores médios da condutividade a 25° C:

TAB. 3.1 – Valores aproximados da condutividade em água e em diferentes soluções

<u>SOLUÇÃO</u>	<u>CONDUTIVIDADE</u> ( <u><math>\mu\text{S/cm}</math></u> )
Água deionizada	0.055
Água destilada fresca	1
Água potável	500
10 ppm NaCl	21
500 ppm NaCl	1000
Água do mar	50.000
30% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	820.000

FONTE- ANALION, [199-]. p.2

### 3.2.1.3 Dureza

A dureza da água é entendida como a medida da capacidade da água para precipitar sabão, no qual este pode ser precipitado pelos íons de cálcio e magnésio nela presentes. A dureza total é definida como a soma das concentrações de cálcio e magnésio, ambos expressos como carbonato de cálcio, em miligramas por litro (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

DI BERNARDO (1993) explica que a dureza é geralmente expressa como a soma de cátions polivalentes presentes na água em termos de uma quantidade equivalente de  $\text{CaCO}_3$ , sendo mais comuns os cátions de cálcio e magnésio, apesar de alguns outros elementos também poderem conferir dureza à água.

As águas podem ser classificadas, com relação ao teor de carbonato de cálcio, em: brandas, com a dureza total menor ou igual a 50 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ ; moderadas, valores variáveis entre 50 e 150 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ ; duras, com teores oscilando entre 150 e 300 mg/L e muito duras, com concentrações maiores ou iguais a 300 mg/L  $\text{CaCO}_3$ .

#### **3.2.1.4 Compostos Metálicos e Cianetos**

De acordo com DI BERNARDO (1993) dependendo da forma em que se encontra o metal na água, ele poderá ou não ser removido nas estações de tratamento. Por exemplo, o cromo, com valência seis, é muito mais difícil de ser removido do que o cromo com valência três. A toxicidade também é variável, como no caso de complexos orgânicos de mercúrio, que são cerca de cem vezes mais perigosos do que o mercúrio mineral, o mesmo ocorrendo com o cobre.

##### **3.2.1.4.1 Cobre**

Segundo LOWENHEIM (1978), o cobre foi descoberto na pré-história e tem sido explorado pelo menos nos últimos 6000 anos. Seu nome e símbolos são derivados do latim *cuprum*, o nome de uma ilha de Ciprus, onde seus primeiros minérios foram encontrados. O cobre é vastamente distribuído na natureza e encontra-se, principalmente, em minérios na forma de sulfetos, óxidos e carbonatos. Está presente em, aproximadamente, 0.007% da crosta terrestre ou 70 g/t da litosfera. Também é encontrado nas águas do mar em quantidades

variáveis da ordem de 0.001 a 0.01 ppm. Pela sua alta condutividade elétrica, excedida somente pela prata, que é muito mais cara, o cobre metálico tem variadas utilizações.

PEREIRA (1982) explica que o sulfato de cobre é comum no combate de fungos e larvas de alguns insetos na agricultura. Seus compostos são também utilizados no combate às algas, sendo tóxico aos fungos e a outros vegetais. Em concentrações na faixa de 0,025 a 0,2 mg/L tem sido admitido como tolerável aos peixes em condições naturais. Para muitos deles, no entanto, concentrações de 0,1 a 4,0 mg/L de sulfato de cobre, ou seja, teor de cobre de 0,025 a 1,0 mg/L tem sido o limite de segurança admitido. Entretanto, estes valores não podem ser generalizados. Apesar da ação tóxica dos compostos de cobre, em geral, sobre a saúde do homem, a fisiologia humana requer a sua presença, sendo necessário como micronutriente. Sua deficiência resulta em anemia nutricional em crianças, que necessitam, quando em idade pré-escolar, de 0,1 mg por quilo de peso, diariamente para o crescimento normal, portanto, pequenas quantidades não são tóxicas ao homem, mas seu consumo prolongado pode ocasionar danos funcionais ao fígado e aos rins.

#### **3.2.1.4.2 Cromo**

Descoberto em 1797, o cromo é o 21º elemento de maior disponibilidade na litosfera, ocupando nesta, aproximadamente, 0.035%.

Os compostos de cromo têm seus principais usos nas indústrias metalúrgicas e químicas. Nos processos galvânicos, o cromo é aplicado para formar uma película sobre as camadas de níquel e cobre-níquel, com o objetivo de aumentar a proteção do material e melhorar a aparência estética (LOWENHEIM, 1978).

Segundo PEREIRA (1982), os sais de cromo hexavalente são largamente utilizados pelas indústrias de couro, tintas, corantes, explosivos, papel, cerâmica e, principalmente, nas operações de cromagem de metais e plásticos. Um teor da ordem de 0,5 mg/L de bicromato de potássio é prejudicial para o ser humano.

### 3.2.1.4.3 Ferro

Segundo RUSSEL (1980), o ferro é o metal mais utilizado nas atividades desenvolvidas pelo homem, sendo indispensável para a manufatura de muitos materiais, desde automóveis até cordas de guitarra. Ocupa cerca de 5% da crosta terrestre e é de fácil obtenção através de seus minérios: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

A redução do minério de ferro, conhecida como siderurgia do ferro, é feita num alto forno que funciona continuamente, sendo carregado na parte superior, periodicamente, com minério de ferro, calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) e coque (carbono). O produto do alto forno é o ferro gusa, que contém até 5% de Si, P, Mn e S. Estas impurezas são geralmente oxidadas pelo ar e então removidas do ferro. A purificação parcial fornece o ferro fundido, que ainda contém quantidades consideráveis de carbono. Quando o ferro fundido solidificado é resfriado lentamente, o carbono é eliminado, formando-se o ferro fundido cinza, um produto relativamente maleável e resistente. O aço bruto contém aproximadamente 0,1% de carbono, enquanto outros aços contém até 1,5% (RUSSEL, 1980).

### 3.2.1.4.4 Níquel

Segundo LOWENHEIM (1978), o níquel foi conhecido na antiguidade na forma de várias ligas, mas somente isolado em 1751. Este elemento é o 24<sup>o</sup> em ordem de abundância na litosfera, que contém aproximadamente 0.008% de níquel. Aparece na forma metálica, juntamente com o ferro, em meteoritos e em alguns minerais. Apesar de ser largamente distribuído, existem poucos minerais contendo níquel que são comercializados, sendo os mais importantes os sulfetos, os óxidos e os silicatos.

Ainda segundo LOWENHEIM (1978), os compostos de níquel possuem dois principais usos: como catalisadores e nos processos de galvanoplastia. O níquel é um dos mais antigos metais eletrodepositados para proteger e decorar peças em aço e em outros metais. As primeiras aplicações em galvânicas do níquel foram em fogões e em componentes de bicicletas.

Exceto se houver polimento, o níquel pode perder o brilho; tomando uma cor amarela durante longa exposição em atmosferas corrosivas ou tornando-se verde em exposições severas. A introdução da cromagem em 1920, acabou com o problema da falta de brilho nas peças galvanizadas com o níquel, o que trouxe um grande crescimento do uso deste metal como camada protetora e decoradora de peças em várias combinações com o cobre e cromo.

#### 3.2.1.4.5 Zinco

De acordo com LOWENHEIM (1978), o zinco é um elemento relativamente raro, sendo o 25<sup>o</sup> em ordem de abundância na litosfera e existindo em menor quantidade do que outros elementos como zircônio, vanádio e estrôncio. O zinco foi descoberto na antigüidade na forma de uma liga metálica de cobre-zinco e foi reconhecido como um metal distinto em 1000 d.C. Ainda segundo o autor, o zinco é geralmente encontrado na natureza na forma de sulfeto e seu minério mais importante é o sulfeto de zinco (ZnS). O zinco e seus compostos possuem baixa toxicidade, a menos que sejam associados a outros elementos tóxicos, como o cianeto. Alguns compostos de zinco são utilizados em cosméticos e pomadas.

Na eletrodeposição, os sais de maior importância são os complexos de cianeto de zinco-  $Zn(CN)_4^{-2}$ , os complexos de hidroxilas ou íons de zinco-  $Zn(OH)_4^{-2}$ , os complexos clorados e sais simples como os cloretos e sulfatos (LOWENHEIM, 1978).

Como revestimento, apesar de menos durável que o níquel-cromo, o zinco em muitas instâncias oferece melhor proteção à corrosão, a um custo mais baixo.

Segundo a APHA, AWWA, WPCF (1995), o zinco é um elemento essencial e benéfico para o crescimento humano. Concentrações acima de 5 mg/L podem causar gosto adstringente e cor opaca em águas alcalinas. A concentração do zinco em águas destinadas ao abastecimento público, podem variar na faixa de 0,06 a 7,0 mg/L, com uma média de 1,33 mg/L. Normalmente, o zinco entra na água distribuída à população pela deterioração da tubulação de ferro galvanizado. Sua presença nas águas naturais, geralmente, é resultado de lançamentos de efluentes de indústrias poluidoras, tais como as de galvanoplastia.

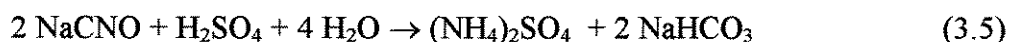
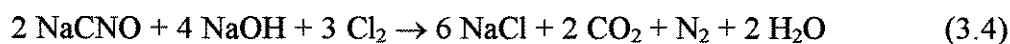
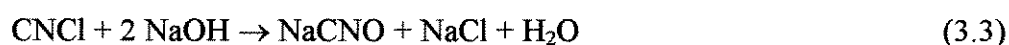
### 3.2.1.4.6 Cianetos

O cianeto é uma substância altamente tóxica, que pode estar presente em despejos líquidos industriais. Diferentes métodos para remoção de cianetos, em soluções aquosas, podem ser aplicados. A maioria deles é baseado em processos de oxidação química utilizando como oxidantes o cloro, o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio entre outros.

Segundo APHA, AWWA, WPCF (1995), os cianetos simples são representados pela fórmula geral  $A(CN)_x$ , onde o radical A pode ser um elemento alcalino (sódio, potássio, amônia) ou um metal. Cianetos complexos possuem uma variedade de fórmulas, porém os cianetos alcalino-metálicos podem ser representados pela expressão geral  $A_yM(CN)_x$ . Nesta fórmula, A representa o elemento alcalino presente y vezes e M é o metal (ferro, cádmio, cobre, níquel, prata, zinco etc.). O HCN confere grande toxicidade à vida aquática e é formado por reações hidrolíticas do ânion  $CN^-$  com a água. A toxicidade deste ânion é menor do que a do HCN molecular. Historicamente, o método físico-químico mais indicado, e aceito, para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos de cianetos é a cloração alcalina, representada esquematicamente na EQ. 3.2:



Nesta reação, há a produção de CNCl, que é um gás altamente tóxico. Em pH alcalino, entre 11,5 e 12,8, conforme ilustra a EQ. 3.3, o CNCl hidrolisa para íon cianato ( $CNO^-$ ). Por outro lado, a quebra do elemento tóxico CNCl depende do valor do pH e do intervalo de tempo. Em valor de pH igual a 9, sem excesso de cloro, o CNCl pode persistir por um período de tempo igual ou próximo de 24 hs. O  $CNO^-$  pode ser oxidado em pH neutro a  $CO_2$  e  $N_2$ , como ilustrado na EQ. 3.4. Na EQ. 3.5, o  $CNO^-$  é convertido na acidificação para  $NH_4^+$ :



NUNES & ZUGMAN (1989) dizem que a oxidação do cianato até gás carbônico e nitrogênio nem sempre é exigida pelos órgãos de controle de qualidade ambiental, por ser o cianato cerca de 1000 vezes menos tóxico que o cianeto e porque, de qualquer forma, sob pH neutro, tenderá a se hidrolisar ao longo do tempo.

PERAL et al (1990) investigaram a oxidação do cianeto catalisado pelo dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sob ação de luz ultra violeta. A oxidação fotocatalítica pode ser uma boa opção na eliminação do cianeto, pois é de fácil aplicação e econômica, de acordo com o referido autor.

### **3.2.2 Características físicas**

Do ponto de vista sanitário, as características físicas das águas têm importância relativamente pequena, porém elas podem ser determinantes na escolha da tecnologia de tratamento da água (DI BERNARDO, 1993).

#### **3.2.2.1 Turbidez**

Segundo SAWYER E MACCARTY (1978), a turbidez pode ser causada por uma grande variedade de sólidos presentes na água, cujo tamanho está compreendido desde a faixa coloidal até a dispersão grosseira. Segundo BENNEFIELD et al (1982), a turbidez nas águas superficiais é devida, principalmente, à presença de partículas em estado coloidal (argilas), em suspensão (silte), à matéria orgânica e inorgânica finamente divididas, ao plâncton e a outros organismos microscópicos.

MENDES (1989) diz que a maioria das águas com características turvas são dispersões coloidais de partículas de argila carregadas pelo escoamento superficial de águas de precipitação pluvial sobre solos agricultáveis. As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número de minerais conhecidos como argilo-minerais. A química define que os argilo-minerais são compostos por silicatos



hidratados de alumínio e ferro contendo, ainda, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilo-minerais, as argilas contêm outros compostos, tais como: matéria orgânica, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita e outros minerais residuais.

De acordo com DI BERNARDO (1993), a distinção entre dispersão coloidal e suspensão é arbitrária, porém, tem sido adotado o tamanho de uma esfera com diâmetro de 1  $\mu\text{m}$  para distinguir a partícula suspensa da partícula coloidal. A turbidez possui propriedades visuais que provocam a dispersão e absorção dos raios de luz na água. O tamanho das partículas bem como a sua distribuição pode influir significativamente na escolha da tecnologia de tratamento, especialmente quando forem escolhidas metodologias que não utilizam a coagulação química. Por outro lado, essa distribuição influi na eficiência da coagulação química e pode indicar a necessidade da pré-floculação em sistemas de filtração direta descendente, principalmente. A FIG. 3.1 mostra, esquematicamente, a distribuição de tamanhos das partículas, moléculas e átomos presentes nas águas.

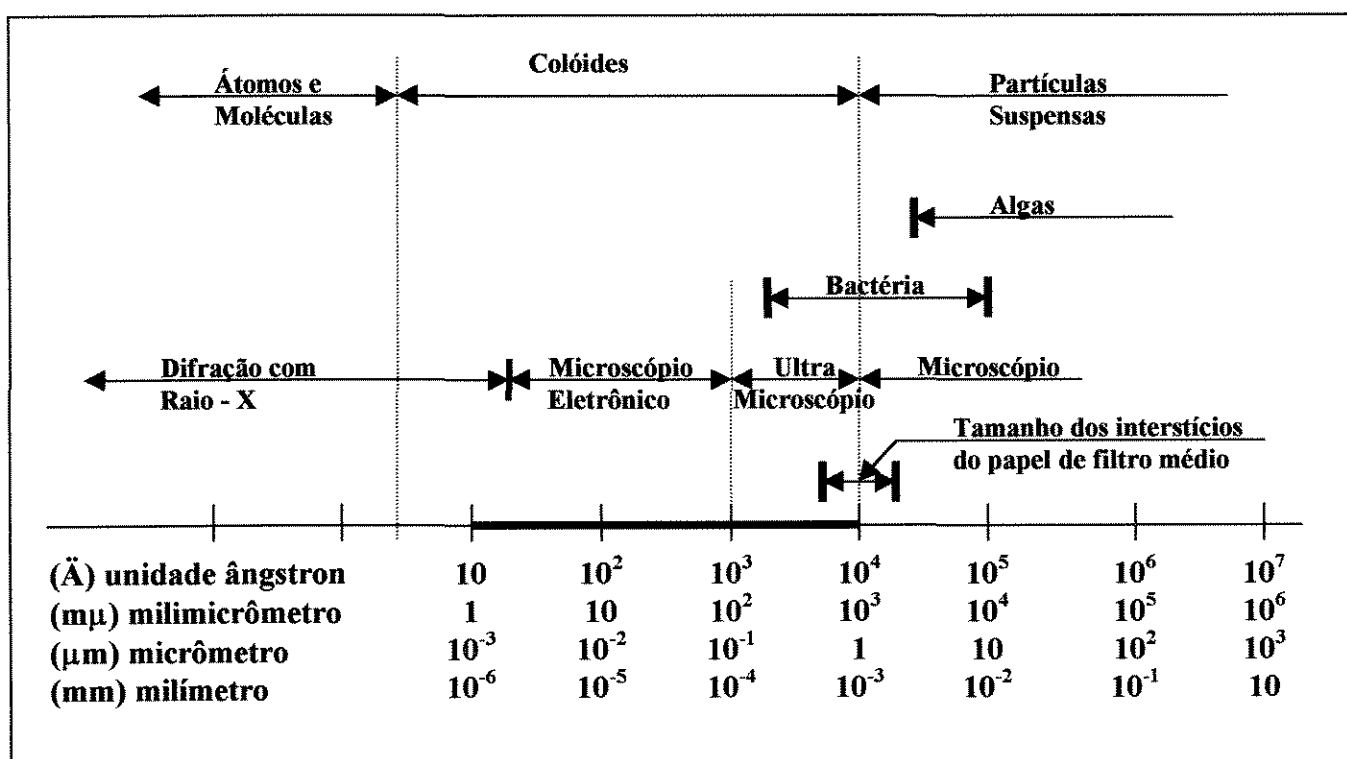


FIG. 3.1- Distribuição dos tamanhos das partículas nas águas.

FONTE- DI BERNARDO, 1993. p.22

### 3.2.2.2 Cor

A cor nas águas naturais pode resultar da presença de íons metálicos, como ferro e manganês, de algas, de efluentes industriais e, principalmente, de compostos orgânicos de origem vegetal. A cor verdadeira é aquela que resulta da remoção da turbidez, enquanto que a aparente é devida, não somente às substâncias em solução como, também, pelas matérias em suspensão. A cor aparente é determinada na amostra original sem ser filtrada ou centrifugada (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

A presença de ácidos orgânicos de origem vegetal nas águas naturais são causados pela atividade de microrganismos em meio aquático ou terrestre ou, ainda, provocada por resíduos da atividade humana. Tais compostos são, geralmente, denominados de substâncias húmicas (MENDES, 1989).

Segundo DI BERNARDO (1993), as substâncias húmicas são constituídas de uma mistura de compostos de natureza química diversa, como ácidos amorfos, predominantemente aromáticos e hidrofílicos, de grande cadeia e massa molecular entre  $10^4$  e  $10^5$  g. As dimensões das moléculas de substâncias húmicas variam em função do grau de polimerização (entre 3,5 e 10 nm) e do valor do pH, de modo que a cor medida depende, portanto, do valor do pH da amostra. Assim, segundo o autor, quanto menor o pH, maior pode resultar o valor da medida da cor.

As substâncias húmicas são, geralmente, compostas de:

- i) ácidos húmicos: solúveis em meio alcalino (insolúveis em ácido);
- ii) ácidos fúlvicos: solúveis tanto em meio alcalino como em ácido;
- iii) ácidos himatomelânicos: solúveis em meio alcalino e em álcool (insolúveis em ácido);
- iv) huminas: resíduo resultante após a separação dos ácidos.

A análise das substâncias húmicas por espectroscopia revelou que tais compostos podem apresentar grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, alcoólicos etc.) e grupos aromáticos.

### 3.3 Coagulação-Floculação

Segundo DI BERNARDO (1993), a água pode conter uma variedade de impurezas, tais como partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral. Estas são dotadas de carga superficial negativa, originando forças devido a Coulomb, que as impedem de aproximarem-se umas das outras. Para que as impurezas possam ser removidas, é preciso que sejam alteradas algumas características do meio aquático e, conseqüentemente, das impurezas, através da coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração.

Segundo MENDES (1989), o processo da coagulação-floculação pode transformar pequenas partículas em agregados maiores, passíveis de sedimentação. O mecanismo da coagulação, geralmente realizada com sais de alumínio e ferro, permite a agregação das partículas em flocos por meio de mecanismos de transporte, fornecido pelo movimento Browniano, força de gravidade e gradiente de velocidade do fluido.

A coagulação depende, portanto, das características da água bruta, tais como alcalinidade, pH, temperatura, cor, turbidez, sólidos totais dissolvidos, força iônica, tamanho e distribuição das partículas em suspensão e em estado coloidal, potencial zeta, qualidade microbiológica, presença de metais e da intensidade de agitação.

#### 3.3.1 Estabilidade dos colóides: configuração da dupla camada elétrica

Segundo BENNEFIELD et al (1982), a dupla camada elétrica é constituída das cargas das superfícies coloidais e dos íons de cargas opostas, que se acumulam nas vizinhanças das partículas coloidais. A superfície negativa das partículas coloidais torna-se envolta por íons positivos, que são atraídos por forças eletrostáticas. A dupla camada apresenta, portanto, concentração mais elevada de íons positivos próximos à superfície negativa do colóide, a qual diminui à medida que se afasta da mesma.

Em 1924, Stern desenvolveu um modelo para descrever a distribuição do potencial elétrico na superfície coloidal. Este modelo possui três potenciais elétricos de interesse: potencial de Nernst (PN), potencial de Stern (PS) e potencial Zeta (PZ). O potencial elétrico desenvolvido pela presença da partícula na água varia com a distância a partir da superfície do colóide. Segundo Stern (citado em DI BERNARDO, 1990), existe uma distância mínima  $a$ , entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária, onde o potencial de Nernst (PN) decresce linearmente, até um certo valor, conhecido como potencial de Stern (PS). A partir da distância  $a$ , o potencial elétrico diminui exponencialmente com o incremento desta, passando por uma região onde se tem o potencial Zeta (PZ), conforme mostra a FIG. 3.2.

Os fatores de atração ou desestabilização são proporcionados pelas forças de gravidade e de Van der Waals além do movimento Browniano, provocado pelos choques das partículas coloidais com as moléculas de água, cuja energia cinética é proporcional à temperatura do fluido. A interação entre as forças de repulsão pela dupla camada elétrica e atração de Van der Waals entre as partículas coloidais difundidas na água pelo movimento Browniano, contribui para a estabilidade do sistema.

Segundo BENNEFIELD et al (1982), quando duas partículas similares se aproximam, inicia-se uma interação repulsiva, resultando no afastamento das mesmas. A FIG.3.2 ilustra a quantidade de trabalho necessário para a aproximação de duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita, denominada de potencial de repulsão ( $V_r$ ), e é tanto maior quanto mais próximas estiverem as partículas. Por outro lado, existe a atração devido a ação das forças atrativas de Van der Waals, que combinada com o potencial de repulsão fornece a energia de interação resultante sobre as partículas coloidais.

Segundo MENDES (1989), a magnitude do PZ pode ser interpretada como uma estimativa da estabilidade da partícula coloidal. Valores elevados indicam sistemas coloidais de grande estabilidade e vice-versa.

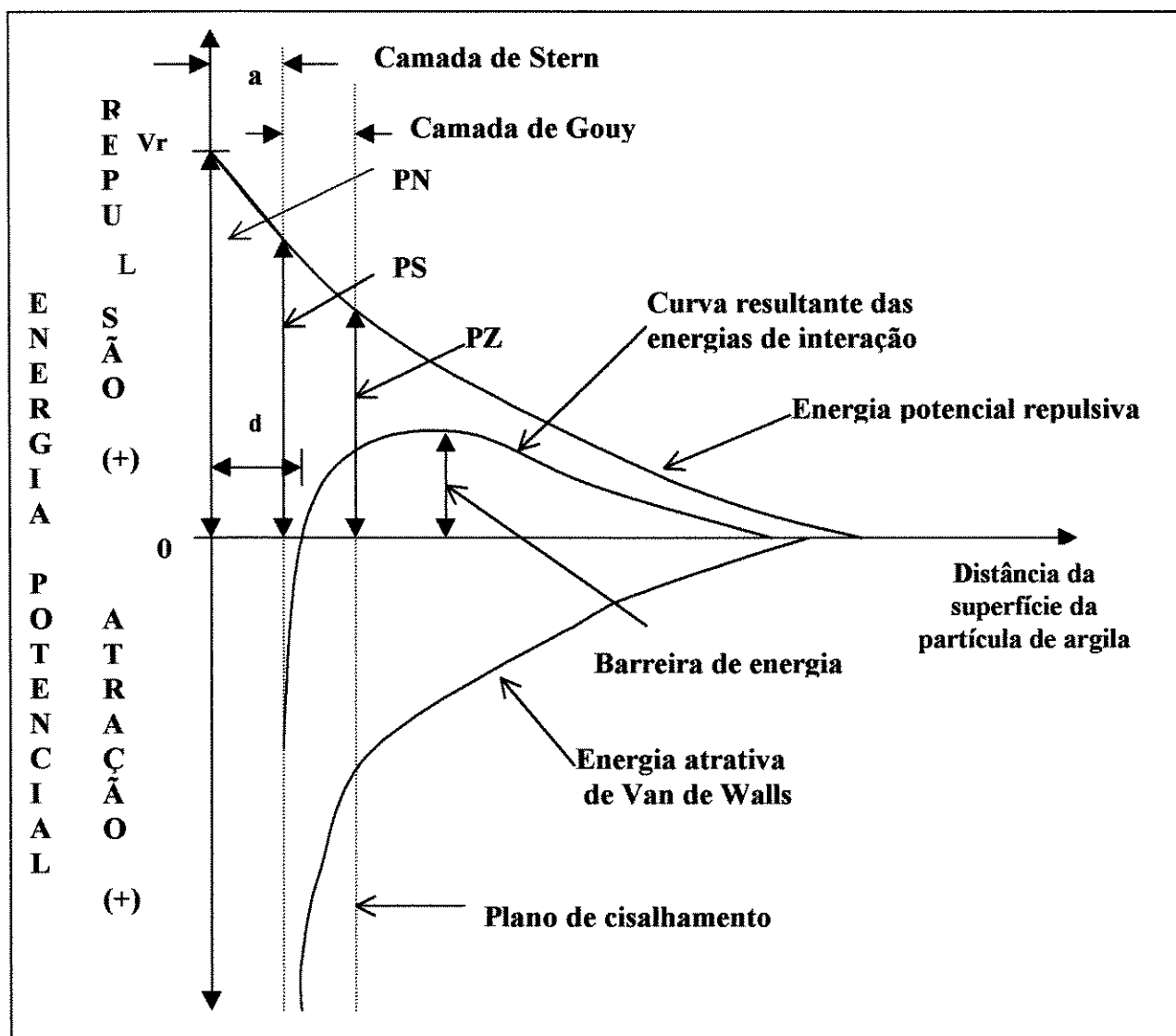


FIG. 3.2 - Energia potencial de interação entre as partículas coloidais.

FONTE- DI BERNARDO, 1990. p.29

A barreira de energia ilustrada na FIG. 3.2 indica que as forças de repulsão predominam a partir de uma certa distância de separação ( $d$ ), abaixo da qual, as forças atrativas de Van der Walls farão com que as partículas permaneçam unidas. Desse modo, para que duas partículas permaneçam unidas, deverão possuir energia cinética suficiente para vencer a barreira de energia proveniente do efeito combinado dos potenciais de atração e repulsão, ou ainda, através da ação de coagulantes químicos que diminuirá a ação do potencial de repulsão com a conseqüente queda (ou anulação) da barreira de energia original.

### 3.3.2 Mecanismos de desestabilização

Segundo STUMM & O'MÉLIA (1968), para que ocorra a agregação de partículas coloidais presentes na suspensão, estas deverão sofrer a ação de dois fatores distintos que correspondem a ação de redução das forças repulsivas e ação de mecanismos de transporte.

Diferentes coagulantes químicos podem desestabilizar partículas coloidais por caminhos diversos. Dependendo do tipo, da dosagem do coagulante e das condições nas quais eles são utilizados, quatro mecanismos distintos de desestabilização podem ocorrer: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização de carga, varredura e adsorção e formação de pontes.

#### 3.3.2.1 Compressão da Camada Difusa

Schulze e Hardy, por volta de 1900, mostraram que a desestabilização de um colóide por um eletrólito indiferente ocorre devido a interações eletrostáticas. Íons de mesma carga da partícula coloidal são repelidos enquanto que as de carga contrária são atraídos. Quanto maior a carga do íon positivo, menor a quantidade requerida para a coagulação. As concentrações molares, de coagulante, requeridas para desestabilizar um colóide negativo variam na proporção de  $1:10^{-2}:10^{-3}$ , respectivamente, quando se usa compostos que formam íons de sódio, cálcio e alumínio (DI BERNARDO, 1993).

A adição de um eletrólito num sistema coloidal irá aumentar a densidade de cargas iônicas presentes na camada difusa das partículas coloidais, resultando numa diminuição desta, necessário para contrabalançar a carga superficial das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa. A FIG. 3.3 procura sintetizar este fenômeno através dos gráficos (a) e (b). Na FIG. 3.3 (a), a barreira de energia existe devido a baixa concentração de eletrólitos, enquanto que na FIG. 3.3 (b), a alta concentração de eletrólitos eliminou a barreira de energia.

O efeito da compressão diminui a distribuição das forças repulsivas, reduzindo ou anulando a barreira de energia existente para a agregação das partículas.

DI BERNARDO (1993) afirma que vale destacar dois aspectos interessantes deste mecanismo de coagulação: a quantidade de eletrólitos necessários para ser conseguida a coagulação é, praticamente, independente da concentração de colóides na água; para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos é impossível causar a reestabilização das partículas coloidais, ou seja, a reversão da carga das mesmas, que passa a ser positiva.

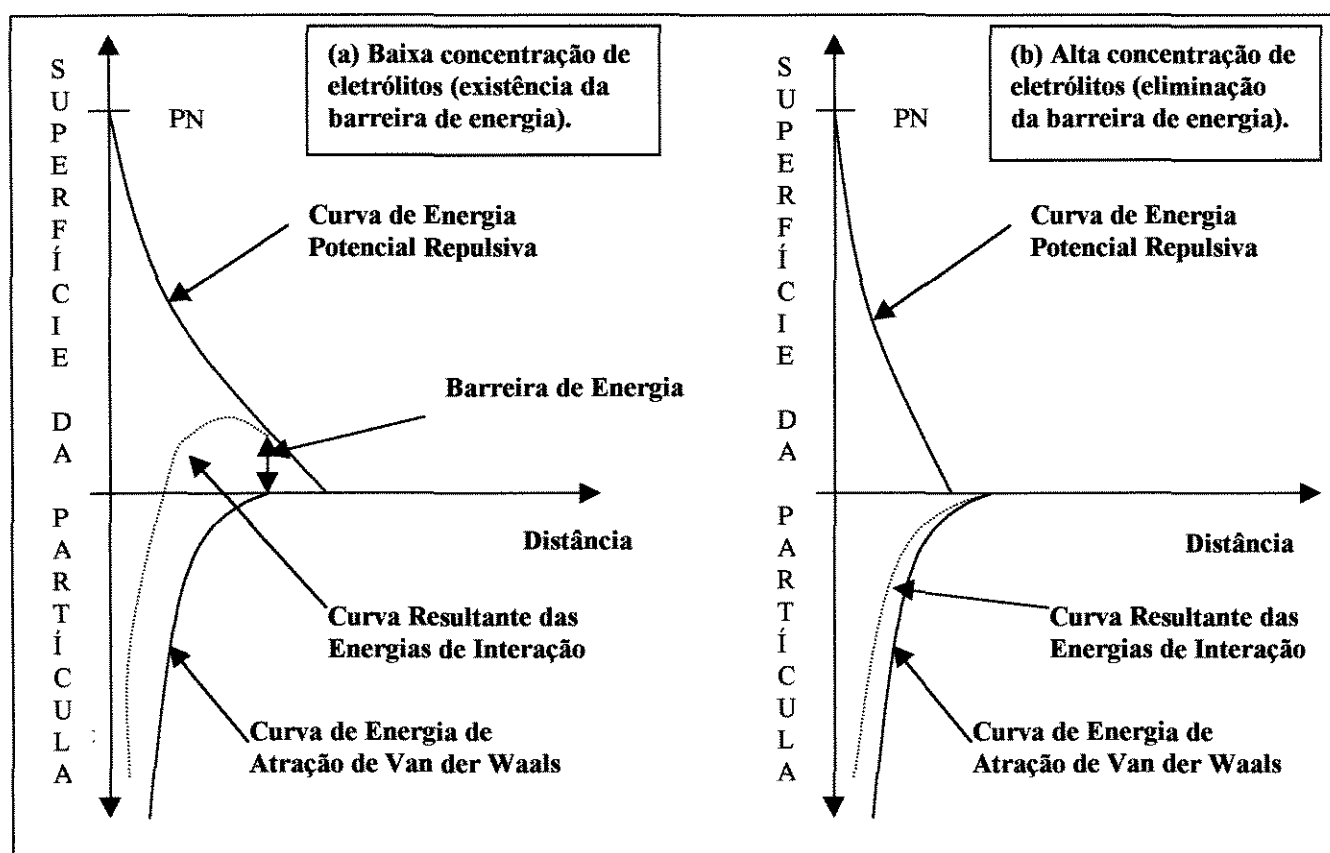


FIG. 3.3 - Efeito da variação da concentração de eletrólitos na compressão da dupla camada elétrica.

FONTE - DI BERNARDO, 1993. p.167

### 3.3.2.2 Adsorção e Neutralização de Carga

De acordo com AMIRTHARAJAH (1989), o objetivo principal da coagulação é o de desestabilizar e neutralizar as cargas da superfície das partículas coloidais através do seu recobrimento com partículas, ou íons, carregados positivamente. Quando os sais de alumínio ou de ferro são adicionados à água, em determinada dosagem de coagulante e valor de pH, uma série de espécies hidrolisadas podem ser formadas. No caso do alumínio, o conjunto dessas espécies ( $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ) adsorvem-se e formam complexas superfícies com o grupo silanol do colóide desestabilizando-o, possibilitando, assim, a formação do floco.

Algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais e, se estas forem carregadas com cargas contrárias às presentes na superfície dos colóides, ocorrerá a desestabilização. A atração entre a superfície do colóide e a espécie adsorvida resulta de interações químicas, tais como, pontes de hidrogênio, pontes covalentes e reações de troca iônica. Sua manifestação é de intensidade superior aos efeitos eletrostáticos, o que permite explicar a reestabilização de partículas coloidais pela reversão da carga superficial (AMIRTHARAJAH, 1989).

Segundo WEBER (1972), a habilidade com que um coagulante desestabiliza uma dispersão coloidal depende da composição e do tipo de interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. A ilustração de um destes efeitos é apresentado na FIG. 3.4 (b), onde a curva esquemática da turbidez residual, após sedimentação, é plotada em função da dosagem de íons dodecilamina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}^{3+}$ ). Estes íons possuem carga +1 e, baseado na teoria da compressão da dupla camada deveriam apresentar efeitos semelhantes à coagulação produzida pelo  $\text{Na}^+$ , como mostra a FIG. 3.4 (a). Uma primeira consideração é que os íons sódio são efetivos como coagulantes somente em concentrações acima de  $10^{-1}$  moles/L, enquanto que o elemento orgânico  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}^{3+}$  desestabiliza os colóides em concentrações como  $6 \times 10^{-5}$  moles/L. Uma segunda colocação é que elemento dodecilamina provoca a reestabilização dos colóides em dosagens acima de  $4 \times 10^{-4}$  moles/L. A reestabilização é acompanhada da reversão da carga, ou seja, as partículas coloidais passam a ter cargas positivas.



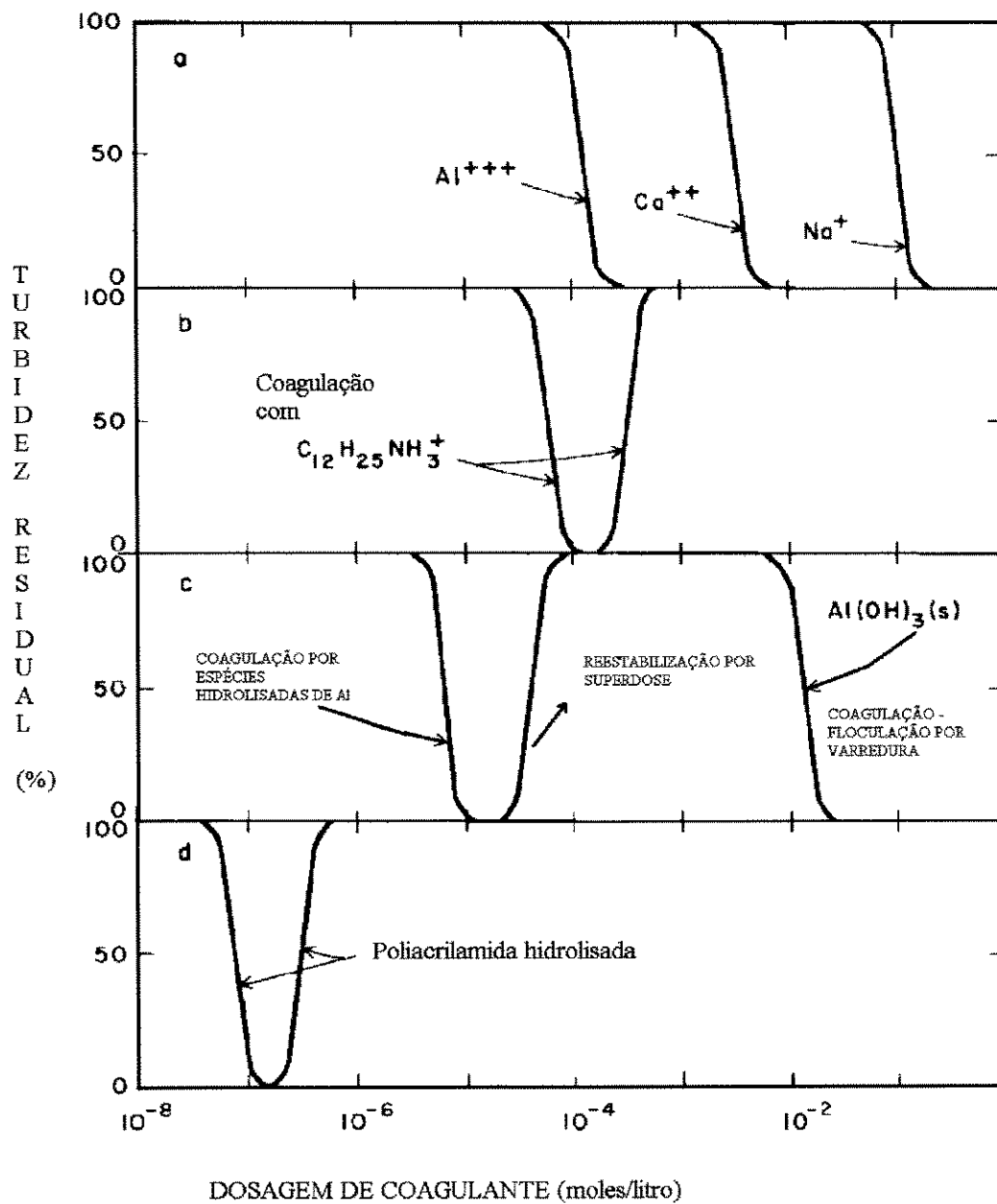


FIG. 3.4- Curvas esquemáticas de coagulação segundo os diversos mecanismos de desestabilização

FONTE- WEBER, 1972. p. 69

MENDES(1989) mostra que as principais diferenças entre os mecanismos de compressão da dupla camada e o de adsorção-neutralização são :

i) as espécies adsorvíveis são capazes de desestabilizar os colóides em dosagens muito inferiores às necessárias, para a compressão da dupla camada, por íons não adsorvíveis;

ii) a relação existente entre a concentração dos colóides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção segue uma relação estequiométrica;

iii) é possível a reversão da carga superficial das partículas coloidais através da dosagem excessiva de espécies adsorvíveis.

As reações que precedem a coagulação por adsorção-neutralização são extremamente rápidas. Ocorrem em milésimos de segundo quando não há formação de espécies hidrolisadas poliméricas e em intervalo de tempo da ordem de um segundo quando são originados polímeros. Portanto, se a neutralização de cargas é o mecanismo de coagulação considerado, a mistura deve ser intensa e em tempo relativamente pequeno para que esse processo seja eficiente.

Segundo DI BERNARDO (1993), o mecanismo de adsorção-neutralização é muito importante quando o tratamento é realizado através de uma das tecnologias da filtração direta, pois não há necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação, mas sim de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio filtrante.

### 3.3.2.3 Varredura

WEBER (1972) afirma que quando um sal metálico como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  ou um óxido ou hidróxido metálico é adicionado como coagulante em concentrações suficientes para causar a precipitação de hidróxidos metálicos como  $\text{Al}(\text{OH})_{3p}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_{3p}$  ou um carbonato metálico  $\text{CaCO}_3$ , partículas coloidais são carregadas por estes precipitados. Na FIG. 3.4 (c), a curva das espécies hidrolisadas do  $\text{Al}(\text{III})$  representa a turbidez residual após sedimentação em função da dosagem de sais de alumínio em pH igual 5. Pode-se observar que a coagulação com estes sais pode ser muito efetiva em baixas dosagens ( $6 \times 10^{-6}$  moles/L ou 4 mg/L de alumínio). A reestabilização ocorre em altas dosagens ( $4 \times 10^{-5}$  moles/L ou 25 mg/L de alumínio) acompanhada da reversão da carga.

Segundo AMIRTHARAJAH & MILLS (1982), dependendo da dosagem do coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados do tipo  $\text{Al}(\text{OH})_{3p}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_{3p}$ . As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para estes precipitados e, desta forma, são removidas por sedimentação, ou seja, dosagens relativamente altas de sulfato de alumínio, na presença de alcalinidade, formam precipitados de hidróxido de alumínio, que varrem fisicamente as partículas coloidais durante o processo. Na coagulação por varredura, a formação do hidróxido de alumínio ocorre no intervalo de tempo da ordem de 1 a 7 segundos e, com isso, fica evidente que não são necessários períodos de dispersão extremamente curtos e altas intensidades de mistura, como no mecanismo de adsorção-neutralização.

Conforme DI BERNARDO (1993), a dosagem ótima de coagulante para desestabilização por varredura não mantém uma relação direta com a concentração de colóides. Como este mecanismo de coagulação não depende da neutralização das cargas superficiais, as condições ótimas de coagulação não correspondem ao ponto de mínimo potencial Zeta. Entretanto, este processo é bastante influenciado pela relação entre o pH e a solubilidade dos compostos de hidróxido.

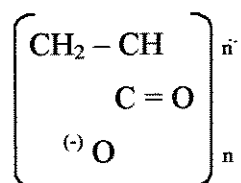
AMIRTHARAJAH & MILLS (1982) estudaram a remoção de turbidez, após coagulação, floculação e sedimentação, utilizando uma suspensão formada por água destilada com caulinita. Estes autores verificaram a influência da energia introduzida durante a mistura do coagulante com a água (mistura rápida), variando o gradiente de velocidade. Através dos dados obtidos em experimentos, puderam concluir que quando a varredura é o mecanismo predominante durante a coagulação, o gradiente de velocidade da mistura rápida praticamente não influencia na eficiência da sedimentação, quando o produto  $G \times T_s$  é mantido aproximadamente igual em diferentes ensaios.

A coagulação realizada neste mecanismo é a recomendada quando se tem uma estação com tratamento completo, dotada de mistura rápida, floculação, decantação anteriormente à filtração, pois os flocos são removidos mais facilmente nos decantadores.

### 3.3.2.4 Adsorção e Formação de Pontes- Polímeros

A palavra polímero é derivada do grego *polys*, significando numerosos e *meros* parte. De acordo com MOORE & KLINE (1984), o polímero é composto por uma molécula grande formada de uma ou repetidas unidades (grupos de átomos) ligados entre si por ligações covalentes. O comprimento da molécula é diretamente relacionado com o grau de polimerização ( $n$ ) e, geralmente, são chamadas de polímeros quando o número de monômeros ( $n$ ) for maior do que 100.

Segundo WEBER (1972), o polímero é uma cadeia de pequenas subunidades ou monômeros. Os do tipo sintéticos contém apenas um tipo de monômero, outros contém dois ou três diferentes subunidades. O número total de monômeros pode variar, produzindo materiais com diversos pesos moleculares. Polímeros que contém grupos ionizáveis são chamados de polieletrólitos, que podem ser classificados como aniônicos, catiônicos e anfotéricos (apresentam sítios ionizáveis negativos e positivos). Aqueles sem grupos ionizáveis são chamados de não iônicos). É apresentada, a seguir, a fórmula química do ácido poliacrílico, que é um polímero aniônico:



Ainda segundo WEBER (1972), a eficiência da ação de um polímero como coagulante, ou auxiliar de floculação, depende de sua habilidade em se ligar com a superfície das partículas coloidais. As características da solução podem ser importantes, em particular, o valor do pH do sistema, que pode afetar a carga do polieletrólito. Por exemplo, o ácido poliacrílico e as poliacrilamidas hidrolisadas, que são polímeros aniônicos, não possuem carga em valores de pH abaixo de 4.

A presença de cátions divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  etc...) na água pode levar polieletrólitos aniônicos a agregarem partículas coloidais negativas. Íons metálicos divalentes podem também produzir efeitos significantes com respeito à coagulação de colóides negativos por polímeros catiônicos. Quando polieletrólitos catiônicos são utilizados, o aumento da dosagem pode levar à reversão de carga e subsequente reestabilização dos colóides negativos.

Segundo DI BERNARDO (1993), o processo da coagulação-floculação com os compostos naturais e sintéticos apresenta características distintas das verificadas quando é usado um eletrólito de pequena cadeia molecular. Pesquisas de comportamento destes elementos têm demonstrado que é possível a desestabilização de colóides carregados negativamente por ambos tipos de polieletrólitos, catiônicos ou aniônicos.

Segundo ZUGMAN (1996), o uso de polieletrólitos aniônicos é o mais indicado para a maioria das instalações de tratamento de águas residuárias de galvanicas. O polieletrólito é uma macromolécula filamentosa, com uma profusão de cargas elétricas ao longo do corpo da molécula e, se estas forem negativas, atrairão cargas elétricas positivas. No caso, serão atraídos os flocos de hidróxidos ou carbonatos metálicos, partículas não-floculadas com carga elétrica positiva.

O uso do polieletrólito em excesso deixará o meio com maior quantidade de cargas de sinais iguais, e o resultado é que, ao invés de agir como aglomerante, atuará como dispersante, dificultando a sedimentação dos flocos. O excesso de polieletrólito também deixará o lodo com aspecto “borrachudo”, dificultando o bom funcionamento de qualquer filtro que se utilize a posteriori. O polieletrólito usado corretamente é um excelente auxiliar no tratamento de despejos (ZUGMAN, 1996).

### 3.3.3 Solubilidade dos metais

Segundo DI BERNARDO (1993), o grau de solubilidade de uma substância é igual à massa da substância necessária para saturar uma quantidade fixa do solvente, em determinada temperatura. Algumas substâncias são muito solúveis em água, como  $\text{AgNO}_3$  (1220 g em 1 litro); outras pouco solúveis, como  $\text{CaSO}_4$  (2 g por litro de água).

Quando um sal qualquer, com uma molécula genérica expressa por BA é adicionado sem agitação em um volume de água, dois processos simultâneos podem ocorrer: a dissolução e a precipitação. No início, o processo de dissolução ocorre com velocidade maior que a de precipitação. Com o tempo, a velocidade de dissolução diminui e a velocidade de precipitação aumenta, até se igualarem, momento em que é atingido o equilíbrio da dissolução e se diz que

a solução está saturada. O sal BA pode ter sua reação de dissolução apresentada pela EQ. 3.6, quando no equilíbrio. A constante de equilíbrio (K) da reação de dissociação deste sal é mostrada na EQ. 3.7:



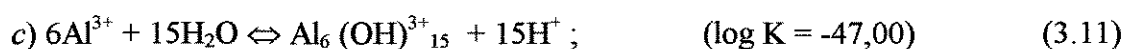
$$K = \frac{[\text{B}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{BA}]} \quad (3.7)$$

O produto solubilidade  $K_{ps}$  é igual ao produto das concentrações molares dos íons existentes numa solução saturada, com cada concentração elevada à potência igual ao coeficiente do íon na equação de dissociação iônica correspondente. Os valores de  $K_{ps}$  são determinados experimentalmente e podem ser explicitados por meio da EQ. 3.8. Se  $[\text{B}^+][\text{A}^-] > K_{ps}$ , ocorre precipitação.

$$K_{ps} = [\text{B}^+][\text{A}^-] \quad (3.8)$$

Os íons metálicos apresentam-se hidratados em solução aquosa. Em função da concentração do íon metálico e do valor do pH, ocorre a formação de compostos hidroxocomplexos. Como os cátions metálicos têm características semelhantes às dos ácidos fracos, a formação de hidroxocomplexos metálicos pode ser considerada como a ionização desses cátions ácidos. Reações de ionização ocorrem sempre que os sais de um íon metálico, como por exemplo o ferro trivalente ou alumínio, são dissolvidos em água e, uma vez que são produzidos íons  $\text{H}^+$ , o pH da solução diminui (DI BERNARDO, 1993).

De acordo com AMIRTHARAJAH & MILLS (1982), a construção do diagrama de equilíbrio das diversas espécies de alumínio presentes na água baseia-se na cinética das reações químicas que nela ocorrem, em função da variação do pH, e cujas expressões são representadas pelas EQ. 3.9 a EQ. 3.15, juntamente com as respectivas constantes de equilíbrio para a água destilada, em pH neutro à temperatura de 25° C.





A construção do diagrama de equilíbrio das espécies de alumínio em função do pH requer a obtenção de equações, que forneçam as concentrações de cada espécie para cada valor do pH. Partindo-se da EQ. 3.14, que é a mais simplificada, tem-se a EQ. 3.16:

$$K_f = \frac{[Al^{3+}] \times [OH^-]^3}{[Al(OH)_{3(s)}} \quad (3.16)$$

Admitindo-se  $[Al(OH)_{3(s)}]$  igual a unidade e aplicando-se o logaritmo de ambos os lados da EQ.(3.16), tem-se:

$$\log K_f = \log [Al^{3+}] + 3 \log [OH^-] \quad (3.17)$$

como  $\log K_f = -32,34$  e  $\log [OH^-] = \text{pH} - 14$ , tem-se:

$$\log [Al^{3+}] = -32,34 - 3 (\text{pH} - 14) \quad (3.18)$$

$$\log [Al^{3+}] = 9,66 - 3 \text{ pH} \quad (3.19)$$

Analogamente, partindo-se da EQ. 3.15, para a espécie  $Al(OH)_4^-$ , apresenta-se a EQ. 3.20:

$$K_g = \frac{[Al(OH)_4^-] \times [H^+]}{[Al(OH)_{3(s)}] \times [H_2O]} \quad (3.20)$$

Como  $[Al(OH)_{3(s)}]$  é igual a 1, aplicando-se o logaritmo em ambos os lados da EQ. 3.20, tem-se:

$$\log K_g = \log [Al(OH)_4^-] + \log [H^+] \quad (3.21)$$

como o  $\log K_g = -12,74$  e  $\log [H^+] = -\text{pH}$ , tem-se:

$$\log [Al(OH)_4^-] = -12,74 + \text{pH} \quad (3.22)$$

Efetuada-se o mesmo procedimento para cada espécie, podem ser encontradas as equações 3.17 a 3.21:

$$\log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 4,64 - 2\text{pH} \quad (3.23)$$

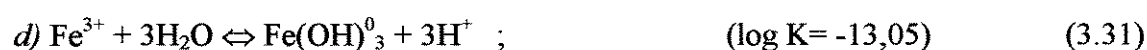
$$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 13,05 - 4\text{pH} \quad (3.24)$$

$$\log [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}] = 10,96 - 3\text{pH} \quad (3.25)$$

$$\log [\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}] = 8,58 - 4\text{pH} \quad (3.26)$$

$$\log [\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}] = 28,19 - 5\text{pH} \quad (3.27)$$

De maneira semelhante ao desenvolvido pelos compostos do sulfato de alumínio, são apresentadas as reações de hidrólise (EQ. 3.28 a EQ. 3.33), os diagramas de solubilidade e as espécies de ferro presentes na solução.



As EQ. 3.28 a 3.33 relacionam as espécies hidrolisadas em função do  $\text{H}^+$  e do  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(p)}$ :

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 1,5 - 2\text{pH} \quad (3.34)$$

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = 1,9 - 2\text{pH} \quad (3.35)$$

$$\log [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 5,9 - 4\text{pH} \quad (3.36)$$

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_3^0] = -9 \quad (3.37)$$

$$\log \text{Fe}(\text{OH})_4^- = \text{pH} - 19 \quad (3.38)$$

$$\log [\text{Fe}^{3+}_{(aq)}] = 4 - 3\text{pH} \quad (3.39)$$



A FIG. 3.5 apresenta os diagramas de equilíbrio entre as espécies solúveis de alumínio com a espécie insolúvel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e o diagrama de solubilidade do ferro III, em função da sua concentração molar e do pH, em temperatura igual a  $25^\circ\text{C}$ .

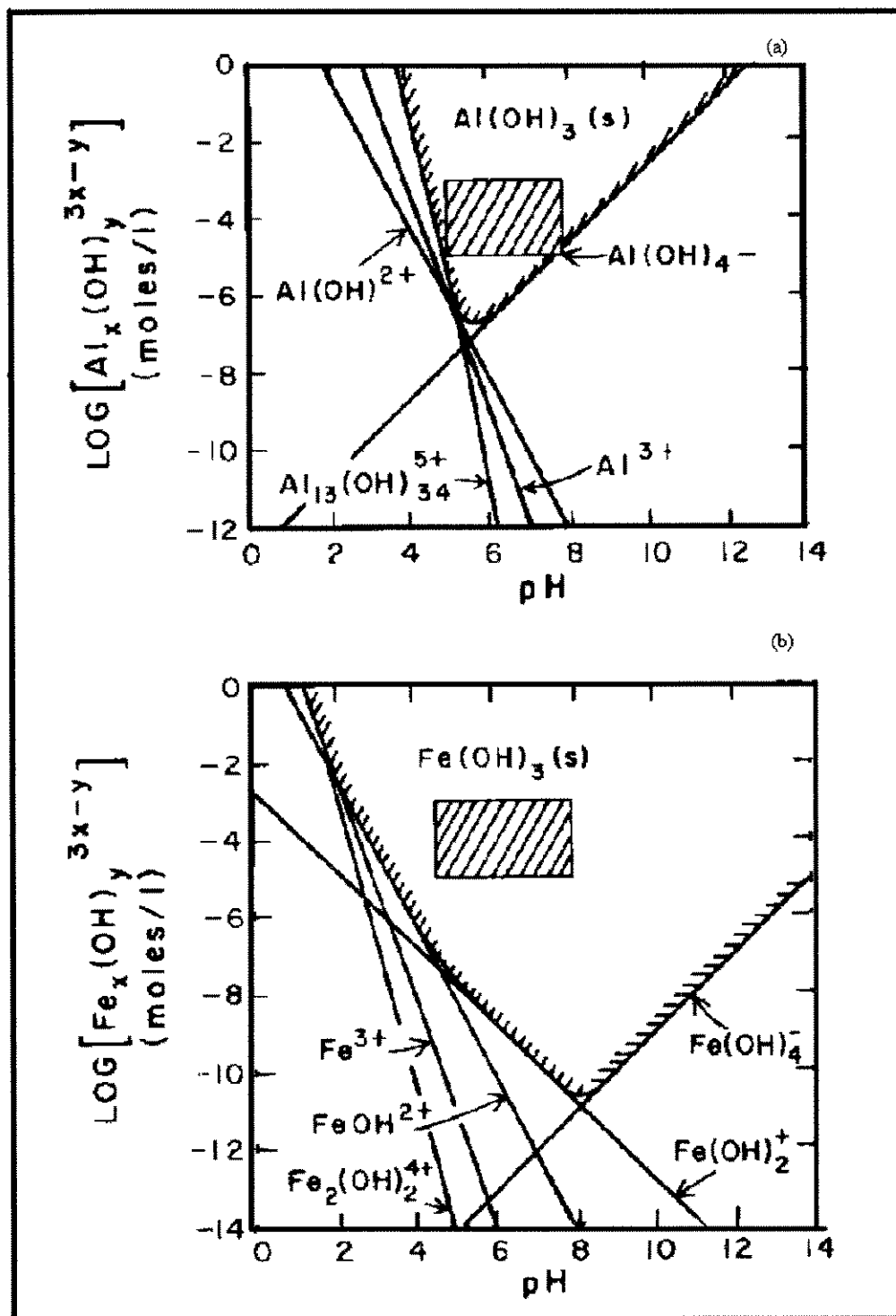


FIG. 3.5- Diagramas de solubilidade do alumínio e do ferro III em função do pH

FONTE- STUMM & O'MÉLIA, 1968. p. 520

### 3.3.3.1 Processo de coagulação química e sedimentação

Segundo ECKENFELDER (1989) e VENBAKM et al (1992), os efluentes que contêm sais de metais pesados podem ser tratados por processos fisico-químicos de coagulação-floculação seguido de sedimentação. Esta é a técnica, geralmente aplicada, quando há precipitação dos compostos insolúveis e a conseqüente remoção dos metais pesados contidos na fase líquida. A dissolução de metais na água é, principalmente, função do valor do pH e, para que haja remoção, este deve estar ajustado num ponto em que estes elementos metálicos apresentem solubilidade mínima. Entretanto, o valor ótimo do pH de solubilidade mínima do metal é diferenciado para cada um. Desse modo, caso o efluente contenha diferentes tipos de metais pesados, o pH ótimo deverá ser escolhido de modo que se obtenha uma remoção satisfatória de todos os metais. Este valor pode ser determinado por meio de ensaios de coagulação-floculação dos efluentes.

Ainda segundo ECKENFELDER (1989), o pH de solubilidade mínima varia de acordo com o metal em questão. As solubilidades para o cromo e zinco são mínimas para valores de pH iguais a 7,5 e 10,2 respectivamente, ocorrendo um significativo aumento na concentração dos dissolvidos abaixo destes valores de pH, conforme mostrado na FIG. 3.6. Para um incremento na eficiência de remoção, pode ser necessário a realização de uma filtração após a precipitação dos flocos. Utilizando somente a precipitação e a clarificação, as concentrações de metais nos efluentes podem variar de 1 a 2 mg/L; enquanto que, com o auxílio da filtração, podem ser reduzidas estas concentrações a valores menores ou iguais a 0,5 mg/L. Para o tratamento dos despejos com cromo, primeiro deve ser reduzido o cromo hexavalente para cromo trivalente para, posteriormente, sofrer o processo de precipitação. Os agentes químicos geralmente utilizados para redução do cromo hexavalente são: sulfato ferroso, metabissulfito de sódio ou dióxido de enxofre. A redução do cromo é mais efetiva para valores de pH baixos, portanto, é desejável um agente redutor com propriedades ácidas.

Segundo NUNES & ZUGMAN (1989), a redução de cromatos pode ser feita em meio ácido com sulfito ( $\text{NaHSO}_3$ ) ou metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) e pode ser obtida em meio neutro e alcalino por reação com hidrossulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Segundo o autor, a vantagem de se utilizar hidrossulfito torna-se maior, quando os despejos apresentarem pH próximo de sete (7) ou mesmo levemente alcalino, pois é dispensado a acidificação e, posterior

gasto de alcali para neutralização, que seria necessária com o uso do sulfito ou metabissulfito de sódio. A desvantagem do uso do hidrossulfito está em seu custo mais elevado e em sua menor estabilidade à degradação, principalmente após sua diluição em água. A redução de cromatos com metabissulfito ocorre na faixa de valores de pH menores do que três (3).

Outras técnicas de remoção de metais pesados são possíveis de serem empregadas. SANCIOLO et al (1992) desenvolveram um trabalho de remoção de cromo, níquel e zinco através de flotação da partícula coloidal desestabilizada em mistura de dodecilsulfato de sódio e ácido dodecanóico. Os pesquisadores conseguiram uma boa eficiência de remoção para o zinco, cromo e níquel que variou na faixa de valores entre 80% e 95%.

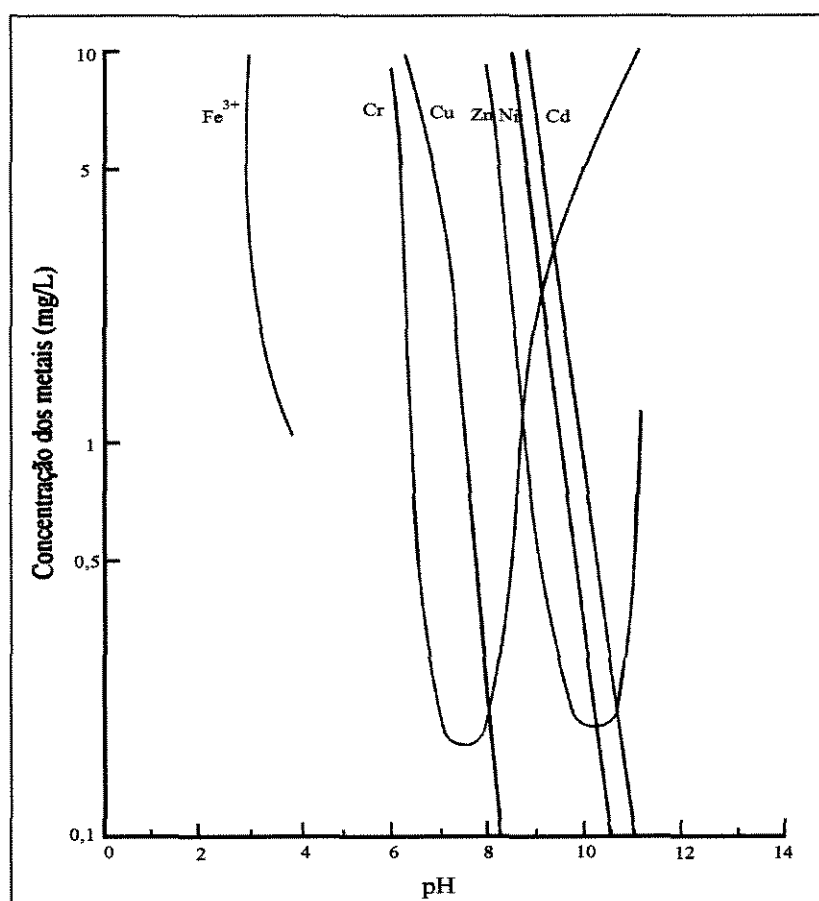


FIG. 3.6- Diagrama de solubilidade dos metais em função da variação do valor do pH

FONTE- ECKENFELDER, 1989

### 3.3.3.2 Diagramas de Coagulação

AMIRTHARAJAH & MILLS (1982) desenvolveram, a partir do diagrama de solubilidade do alumínio e das condições do tratamento das águas no mecanismos de coagulação, como pH e dosagem do coagulante, o diagrama de coagulação para compostos de alumínio, mostrado na FIG. 3.7.

No diagrama da FIG. 3.7, pode-se notar a presença dos mecanismos de adsorção e neutralização de carga, da compressão da dupla camada, da varredura, da combinação dos mecanismos de adsorção e varredura, assim como a zona de reestabilização, cujos limites variam com a concentração das partículas a serem coaguladas.

Os mesmos autores realizaram uma investigação experimental, com o objetivo de confirmar a validade do diagrama e determinar a influência do período de dispersão do coagulante (mistura rápida) na solução sobre a cinética da coagulação nos vários mecanismos. Utilizando suspensões com turbidez variável entre 17 e 27 uT, alcalinidade inicial de 80 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , dosagens de sulfato de alumínio entre 1 e 40 mg/L, gradientes de velocidade na mistura rápida de 300, 1000 e 16000  $\text{s}^{-1}$  e variando o pH de coagulação de 4 a 9, eles demonstraram a validade do diagrama e concluíram que o aumento da intensidade de mistura rápida é benéfica apenas à coagulação no mecanismo de adsorção. A explicação para tal fato baseia-se no fato de que ocorre a formação das espécies solúveis de alumínio, instantaneamente, após a sua adição na água, enquanto a formação do precipitado de  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  se dá em períodos variáveis de 1 a 7 segundos.

Segundo AMIRTHARAJAH (1989), duas importantes observações devem ser consideradas quando se faz o uso do diagrama de coagulação do alumínio:

i) A zona de reestabilização é função da superfície do colóide. Esta região está representada para dosagens de sulfato de alumínio entre 2 e 30 mg/L e pH entre 5,0 e 6,8. Para elevadas concentrações de colóides, são necessárias altas dosagens do coagulante, podendo desaparecer a região de reestabilização.

ii) Concentrações relativamente altas de ânions, tais como  $\text{PO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^-$  podem causar a supressão da zona de reestabilização .

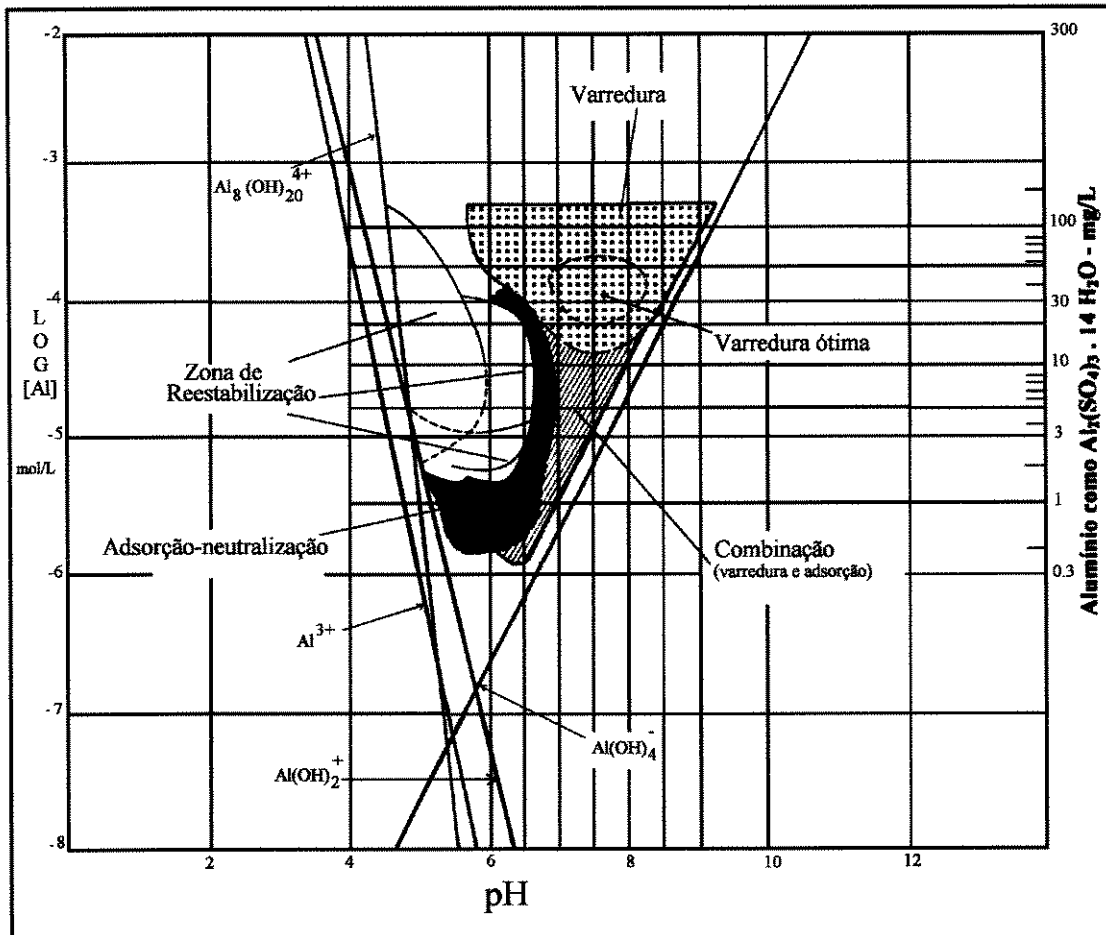


FIG. 3.7- Diagrama de projeto e operação para coagulação com sulfato de alumínio

FONTE - AMIRTHARAJAH & MILLS, 1982. p. 213

JOHNSON & AMIRTHARAJAH (1983) desenvolveram o diagrama da FIG. 3.8, interpolando dados de trabalhos de pesquisa anteriores, com o emprego de cloreto férrico como coagulante. Nessa figura encontra-se delimitada a região em que a coagulação ocorre por varredura, com a predominância do precipitado  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(p)}$ . O mecanismo de neutralização de cargas, por adsorção das espécies hidrolisadas do ferro, como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ , é estabelecida pelos limites de reestabilização e também pela reversão de cargas.

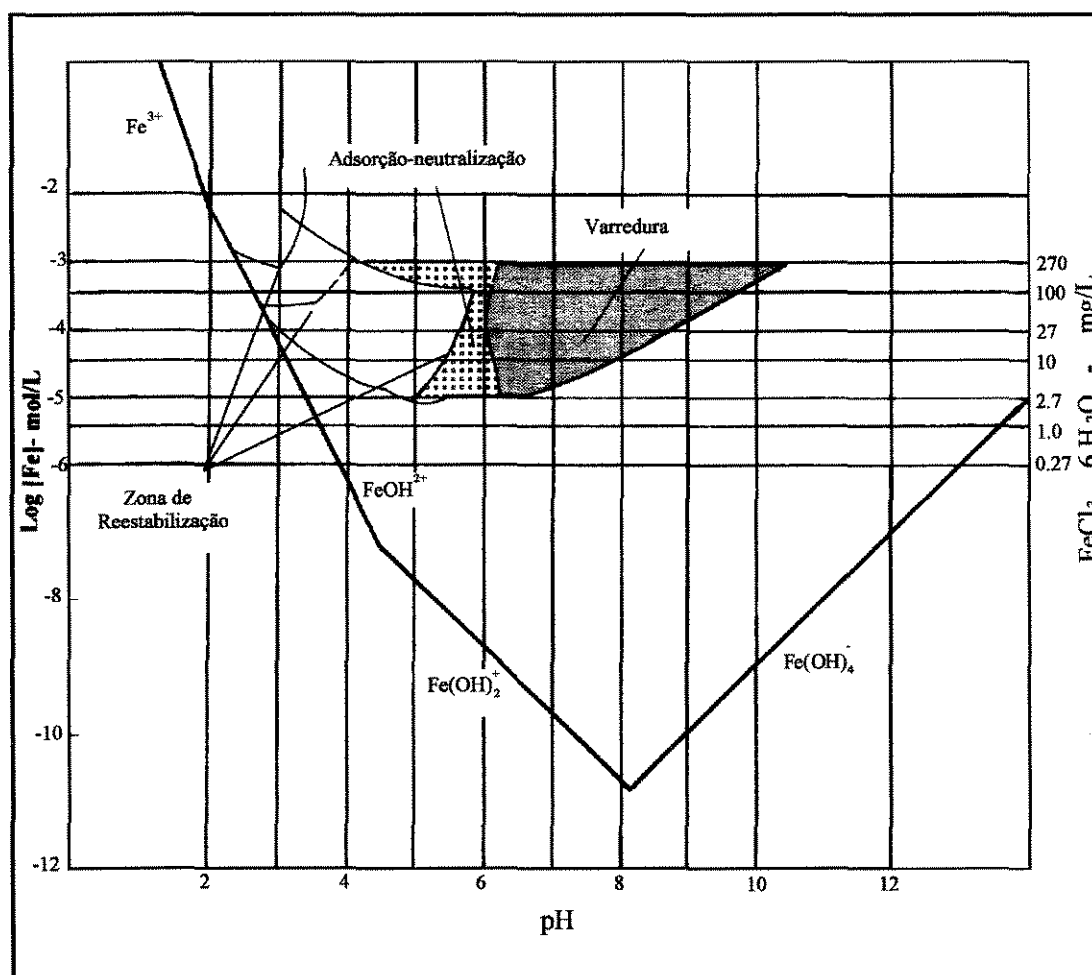


FIG. 3.8- Diagrama de coagulação do ferro à temperatura de 25° C.

FONTE- JOHNSON & AMIRTHARAJAH, 1983. p. 236

### 3.4 Metais - características e propriedades gerais

Segundo RUSSEL (1980), existe uma grande série de elementos entre os grupos IIA e IIIA na tabela periódica dos elementos químicos, conhecidos como metais de transição, que inclui os dez (10) elementos do escândio ao zinco, no quarto período, e os elementos correspondentes abaixo deles nos períodos seguintes. Algumas vezes, os elementos Zn, Cd, Hg, Cu, Ag e Au são excluídos desta classificação. As propriedades dos elementos de transição são tipicamente metálicas: alta reflexividade, brilho metálico prateado ou dourado e alta condutividade térmica e elétrica. Embora a dureza e os pontos de fusão dos metais transição variem bastante, estes elementos em geral tendem a ser mais duros e se fundir a temperaturas mais altas do que os metais alcalino-terrosos.

A química dos metais de transição é dominada pela tendência destes elementos formarem compostos contendo íons complexos. Este termo é geralmente utilizado para explicar uma espécie poliatômica, que consiste em um íon metálico central rodeado por diversos ligantes, sendo considerado ligante um íon ou uma molécula ligada ao íon central (RUSSEL, 1980).

Segundo SNOEYINK & JENKINS (1980), as formações complexas modificam as espécies metálicas na solução, reduzindo as concentrações dos íons metálicos livres. Tais formações podem alterar a solubilidade e toxicidade dos metais e são muito utilizadas em análises de água. Os complexos podem ser catiônicos, não-iônicos ou aniônicos, dependendo das cargas dos íons centrais e dos ligantes.

A reação na qual um ligante se agrupa com uma molécula aquosa para formar um complexo na solução se completa, em um intervalo de tempo que varia de segundos até minutos, em águas naturais para as seguintes combinações de íons metálicos centrais (Im) e ligante (Li), conforme é apresentado na TAB.3.2. A reação genérica de substituição se dá de acordo com a EQ. 3.40.

TAB. 3.2- Íons metálicos e seus respectivos ligantes:

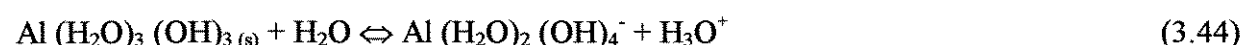
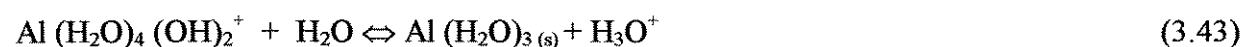
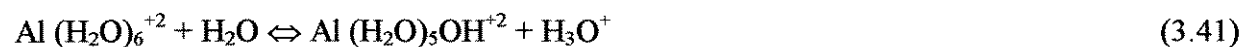
ÍON METÁLICO (Im)	LIGANTE (Li)
Ni <sup>+2</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Mn <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup>	H <sub>2</sub> O, F <sup>-</sup>
Mn <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup>	EDTA, H <sup>3</sup>
Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup>	NH <sub>3</sub>

FONTES- SNOEYINK & JENKINS, 1980. p. 201

A reação de substituição se dá de acordo com a seguinte equação:



Nas soluções aquosas, os íons livres metálicos são complexados com a água e, assim, são chamados hidratados. A interação destes íons hidratados com ácidos e bases é uma reação de troca ligante chamada hidrólise ou protólise. De modo geral, a porcentagem de espécies hidrolisadas aumenta à medida que o pH também aumenta. Os passos da hidrólise do íon aqüoalumínio (III), pode ser representado pela seqüência das EQ 3.41 a 3.44:



### 3.4.1 Análise quantitativa de metais por fluorescência de raios X

Segundo SIMABUCO & NASCIMENTO F. (1994), a análise por fluorescência de raios X é uma técnica analítica nuclear, instrumental, multielementar e simultânea baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem



uma amostra. Esta técnica pode ser considerada como um método quantitativo rápido e com um baixo custo, quando comparado a outros métodos analíticos, como absorção/emissão atômica, análise por ativação neutrônica e plasma induzido.

SIMABUCO et al (1995) afirmam que muitos métodos de pré-concentração têm sido descritos para a preparação de amostras de água para análise por fluorescência de raios X. Dentre eles, o mais freqüente é a precipitação dos elementos com um agente quelante, denominado ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC), seguido de posterior filtração em filtro de membrana. Este agente quelante forma complexos insolúveis com a maioria dos trinta metais de transição: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Te, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e U. O limite de detecção dos metais, por este método, é de seis (6) ppb.

De acordo com SIMABUCO & NASCIMENTO F. (1994), os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios  $\gamma$  de fontes radioativas, excitam os elementos que constituem a amostra os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais de energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. De modo geral, a análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia consiste de três fases:

i) a excitação dos elementos por elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas e por partículas alfa, beta ou raios X e  $\gamma$  emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado, que é através de tubos de raios X;

ii) na dispersão por energia, os raios X interagem com detectores apropriados e produzem pulsos proporcionais às energias dos raios,

iii) na detecção e medida dos raios X é empregado um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Os detectores mais utilizados são os semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), que são acoplados a um módulo amplificador e a uma placa analisadora de pulsos multicanal, inserida dentro de um microcomputador da linha IBM PC AT 486.

### 3.5 Processos de remoção de metais

Os metais podem estar presentes nas águas nas seguintes formas: solúvel e insolúvel. Os metais solúveis podem apresentar-se complexados ou não complexados e dependendo da forma em que se encontram, poderão ser mais, ou menos, difíceis de removê-los das águas. Os metais solúveis podem ser removidos das águas por processos de filtração através de membranas, como a osmose reversa, por troca iônica e eletrodialise. Os metais insolúveis podem ser removidos por precipitação química.

#### 3.5.1 Técnicas de separação de metais por membranas filtrantes

CARTWRIGHT (1994) mostra que, atualmente, as tecnologias que envolvem o uso de membranas como a osmose reversa, micro, ultra e nanofiltração oferecem possibilidades interessantes para o controle específico da presença de metais em solução e da poluição. Apesar de nenhum destes métodos ter capacidade de eliminar totalmente os poluentes, eles podem separar, fracionar e concentrar os contaminantes. Além disto, tais processos utilizam menos energia que os tratamentos físico-químicos e não necessitam de aditivos químicos. Eles não exercem impactos sobre os contaminantes e os mantém fisicamente separados da água. São de fácil instalação, como processos independentes ou combinados com outros sistemas de tratamento.

Todo sistema que usa o processo de membranas filtrantes origina dois fluxos: o do concentrado, contendo o contaminante na forma concentrada, e o do líquido depurado, que pode contê-los em quantidades minimizadas. A FIG. 3.9 apresenta um esquema, com escala em  $\mu\text{m}$ , do tipo de filtração recomendado em função do tamanho das partículas.

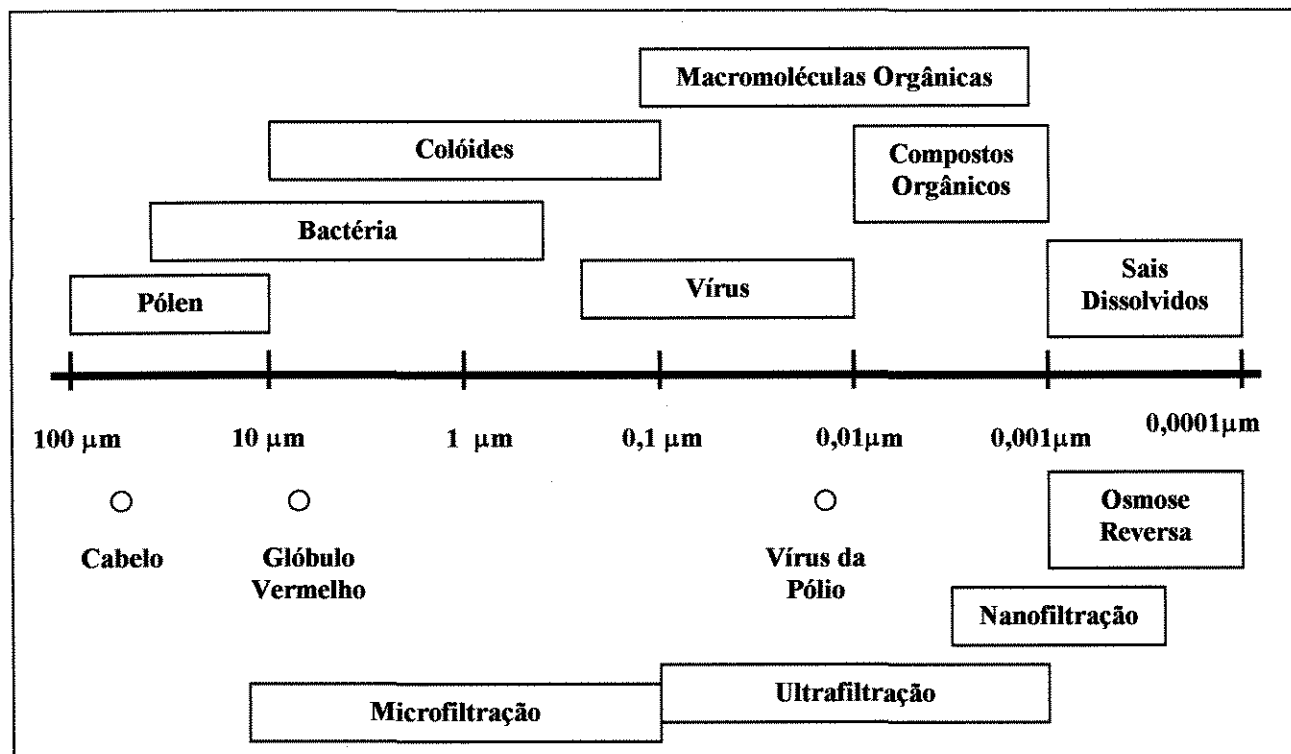


FIG. 3.9 – Espectro de filtração de diversos elementos por membranas

FONTE – ROULLET, 1994. p.2

### 3.5.1.1 Osmose Reversa

PERRY (1984) explica que a osmose reversa separa o soluto da solução forçando o solvente a atravessar a membrana, aplicando uma pressão maior que a pressão osmótica normal. Este processo de separação combina simplicidade técnica com versatilidade. Diferentemente de processos de destilação ou congelamento, este pode operar na temperatura ambiente sem mudança de fase.

Segundo MANAHAN (1994), osmose reversa é uma técnica muito utilizada para purificação da água. Basicamente, consiste em forçar a água quimicamente pura a atravessar uma membrana semipermeável, que permite a passagem apenas da água sem que qualquer outro composto diferente a atravesse. As membranas são geralmente constituídas de acetato de celulose ou poliamida.

Segundo PERRY (1984) as aplicações mais comuns da osmose reversa, entre outras, são:

- i) dessalinização da água do mar para produção de água potável;
- ii) produção de água potável para comunidades;
- iii) desmineralização da água para suprir processos de manufatura eletrônica;
- iv) operações de reciclagem em indústrias de galvanoplastia, onde a osmose reversa permite a recuperação de materiais com custos relativamente elevados, como níquel e cromo, e ao mesmo tempo produz água possível de ser reciclada no processo;
- v) separação de emulsões água-óleo.

### **3.5.1.2 Ultrafiltração**

A ultrafiltração é o processo de separação de macromoléculas através de uma membrana, sob o efeito de um fluxo tangencial em alta velocidade. As membranas de ultrafiltração tem tamanhos de poros compreendidos entre 5 a 20 nm de diâmetro. O tempo de vida útil das membranas e varia em função da eficiência necessária e é indicado pelo fabricante. Em média variam de um a dois anos.

GOLDMAN (1992) apresentou um processo de tratamento de efluentes e programa de reciclagem da água da Procter & Gamble's. Uma das unidades desta empresa localizada em Quincy, Massachussets-EUA utiliza gorduras animais e óleos vegetais para produzir sabão. Seus efluentes contêm, em média, aproximadamente 3000 mg/L de óleos e gorduras. Utilizando o processo de ultrafiltração, a Procter & Gamble's obteve reduções de 85% do volume de efluentes, recuperando cerca de 1090 kg/dia de ácidos graxos para o processo industrial e produzindo 410 m<sup>3</sup>/d de água possível de reutilização. As membranas geram água tratada a uma taxa de 2040 L/m<sup>2</sup>.dia e necessitam de 138 KPa de pressão.

### 3.5.1.3 Nanofiltração

Segundo FANE (1992), a nanofiltração é um processo de filtração em membrana, que está situado entre a osmose reversa e a ultrafiltração. As membranas utilizadas na nanofiltração demonstram uma variação significativa na rejeição de íons inorgânicos, possuindo poros que variam de 1 a 4 nm de diâmetro, portanto considerados muito pequenos, em relação às membranas utilizadas na ultrafiltração.

Segundo RUMEAU (1995), a escolha do tipo de membranas a serem utilizadas no processo de osmose reversa deve ser baseada na origem química das espécies poluentes e na composição da membrana, enquanto que no processo de ultrafiltração a escolha deve ser questionada quanto às características de origem física, em função do tamanho das partículas.

### 3.5.2 Troca Iônica

ROSS (1980) afirma que muitas indústrias utilizam o sistema de troca iônica para desmineralizar águas a serem utilizadas em alguns de seus processos, como por exemplo para alimentação de caldeiras. Todas as reações de troca iônica são fundamentadas no equilíbrio de reações que são reversíveis. O processo, por si só, não é um método completo, capaz de tratar todos os efluentes de uma indústria e torná-los aptos a serem descartados para os rios ou rede pública de esgotos sanitários. O sistema de troca iônica pode produzir um efluente que seja aceitável para reuso nos enxágües de uma indústria de galvanoplastia. Entretanto, os regenerantes das unidades de troca iônica irão conter uma quantidade de impurezas metálicas e estas não podem ser despejadas diretamente nos mananciais, por isto, é necessário um tratamento em conjunto, considerando as diferentes características dos efluentes líquidos.

Segundo SHREVE & BRINK JR. (1977), Way descobriu em 1852 que a remoção de amônia de soluções aquosas que passavam por certos tipos solos era, na realidade, uma troca de íons com cálcio de um determinado silicato neles presente. O estímulo real para as resinas orgânicas trocadoras ocorreu quando Adams e Holmes publicaram seu artigo sobre tais resinas, puramente sintéticas. A troca iônica tornou-se um valioso processo de conversão

química. Sua utilização, em escala industrial, é ampla e inclui a produção comercial de água desmineralizada com baixa condutividade elétrica.

A troca iônica é, na realidade, uma reação química em que os íons hidratados móveis, de um sólido, são trocados, equivalente por equivalente, pelos íons de mesma carga numa solução. O sólido tem uma estrutura aberta, como uma rede, e os íons móveis neutralizam eletricamente os grupos carregados, ou potencialmente carregados, fixos à matriz sólida. A troca catiônica ocorre quando os grupos carregados fixos do trocador são negativos. A troca aniônica ocorre quando os grupos funcionais imobilizados são positivos.

### **3.6 Considerações gerais sobre a galvanoplastia**

Segundo VERLAG (1970), praticamente todos os materiais ferrosos são passíveis de sofrer o processo de galvanoplastia. As peças mais comumente galvanizadas são as produzidas em aço, ferro e alumínio. Paralelamente, a galvanoplastia trata ainda da galvanização de material não-condutor, como a porcelana e o plástico. Neste caso, o material não-condutor é revestido, inicialmente, com uma camada condutora e é, em seguida, galvanizado.

Segundo NUNES & ZUGMAN (1989), uma linha de galvanotecnia é constituída por uma seqüência de banhos químicos e eletroquímicos seguidos de lavagens com água. Para uma eficiente galvanização é fundamental que as superfícies das peças estejam quimicamente limpas, absolutamente isentas de óleos e graxas, para que a deposição metálica tenha uma melhor fixação. Inicialmente, as peças são submetidas a banhos alcalinos, desengraxantes e, posteriormente, submetidas a lavagens com água. A decapagem é realizada numa etapa seguinte para remover os filmes de óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos superficiais mais finos, que porventura ficaram retidos ou que se formaram sobre a mesma. Novas lavagens com água são realizadas antes do processo de eletrodeposição. De acordo com as características do material a ser galvanizado, outras formas de pré-tratamento são necessárias, e para cada caso deve haver um fluxograma diferente. De um modo geral, as soluções ácidas e alcalinas de limpeza são descartadas e os banhos eletroquímicos, por sua vez, raramente o são, a não ser que ocorram contaminações que impossibilitem a sua recuperação.

### 3.6.1 Corrosão

CABRAL & MANNHEIMER (1979) afirmam que o objetivo primário da galvanização de peças é a obtenção de uma proteção anticorrosiva de longa duração, através da aplicação de elementos químicos tais como zinco, cromo, níquel e outros, sobre a superfície das peças. A galvanização também é responsável pelo acabamento superficial.

O termo corrosão deriva do latim "*corrodere*" que significa destruir gradativamente. Segundo CABRAL & MANNHEIMER (1979), define-se corrosão como o ataque de um material pela reação com o meio resultando na deterioração de suas propriedades. Os metais, na sua forma de utilização, estão em estado metaestável, apresentando tendência para passar para combinações mais estáveis, com liberação de energia. O processo de oxidação consiste na perda de elétrons pelo metal, sendo a combinação com o oxigênio um caso de oxidação.

Em 1970, o gasto provocado por processos de corrosão na Inglaterra foi avaliado 3,5% do produto nacional bruto, segundo um relatório do Ministério da Indústria e Comércio deste país.

Segundo GENTIL (1987), a corrosão é um processo espontâneo de reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal. Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo, se o meio for agressivo aos mesmos. O ouro e a platina são praticamente inatacáveis nos meios comuns, mas não são resistentes à ação do ácido clorídrico e ao ácido nítrico. O aço inoxidável AISI 304, embora sendo resistente a vários meios, sofre corrosão localizada em presença do íon cloreto, enquanto que o alumínio é rapidamente corroído em presença de mercúrio ou de seus sais.

No estudo da corrosão, as pilhas eletroquímicas são de grande importância. Uma pilha eletroquímica apresenta esquematicamente os seguintes componentes:

- i) ânodo: eletrodo onde há a oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos, entra no eletrólito;
- ii) eletrólito: condutor contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;

- iii) cátodo: eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) “entram” na solução, provocando as reações de redução;
- iv) circuito metálico: ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

A FIG. 3.10 apresenta um exemplo de uma pilha de eletrodos metálicos, onde o zinco é o ânodo e o ferro é o cátodo:

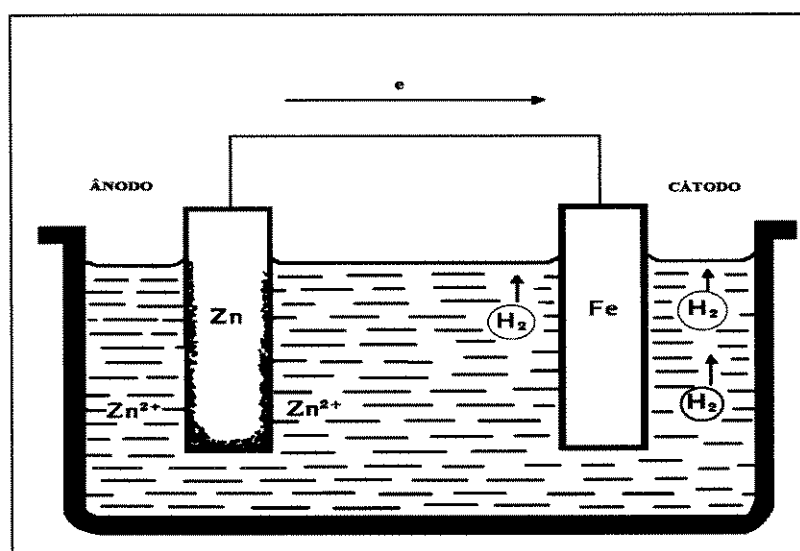


FIG. 3.10- Pilha de eletrodos metálicos

FONTE- GENTIL, 1987. p. 50

Ainda segundo GENTIL (1987), a partir da tabela de potenciais podem ser feitas algumas generalizações qualitativas a respeito da possibilidade de uma reação oxi-redução processar-se espontaneamente. Quanto mais elevada for a posição do elemento químico na tabela de potenciais, maior a sua tendência a ser oxidado.

A resistência de diferentes corpos de prova à exposição de névoa salina, solução de NaCl a 3%, até os primeiros indícios de corrosão, são apresentados na TAB. 3.3:



TAB. 3.3 – Resistência à corrosão de corpos de prova metálicos com diferentes tipos de revestimento

Ensaio	CORPOS DE PROVA	Resistência à Corrosão (hs)
1	Sem proteção	0.1
2	Fosfatizados	0.5
3	Niquelados	10 – 13
4	Cromatizados	23 - 24
5	Fosfatizados com uma camada de óleo parafínico	60
6	Recobertos com duas demãos de tinta à base sintética	70
7	Fosfatizados e pintados como ensaio 6	>500

FONTE- GENTIL, 1987. p.340

Comparando os ensaios 1 e 2, da TAB. 3.3, pode ser verificado que a resistência à corrosão, devida à camada fosfatizante aumenta cinco vezes. Levando em conta o período de exposição, na qual foi iniciada a corrosão, verifica-se que o processo de pintura eleva essa proteção 700 vezes. Analisando agora resultado obtido para o ensaio 5, a simples presença de uma camada oleosa eleva o poder de proteção a 600 vezes. A camada fosfatizante, por si só, apresenta qualidades fracas quanto ao poder de proteção, porém a sua presença é exaltada quando se tem a fosfatização seguida de pintura. Realizando uma nova comparação, agora com os valores dos ensaios 1 e 7, pode ser percebida que a proteção é aumentada mais de 5.000 vezes, pois o ensaio foi levado até 500 horas quando foi interrompido, sem sinais evidentes de corrosão.

### **3.6.2 Etapas básicas do processo de galvanoplastia**

De acordo com CABRAL & MANNHEIMER (1979), um processo de galvanização para que seja bem sucedido depende, em grande parte, da preparação da superfície metálica das peças. De nada adianta uma imersão no banho de zinco em condições corretas, se não houver uma preparação adequada, garantindo uma superfície isenta de gorduras, sujeiras, óxidos etc. Caso contrário, surgirão problemas tais como: falta de aderência e zonas sem revestimento, prejudicando o poder protetor das camadas eletrodepositadas.

De um modo geral, as operações envolvidas no processo de galvanização envolvem tratamentos preliminares como: desengraxante, decapagem e ação mecânica antes da eletrodeposição dos metais.

Existem normas que padronizam alguns dos processos para preparo das superfícies metálicas. Diversas associações tratam do assunto como a SSPC (Steel Structures Painting Council), a ASTM (American Society for Testing and Materials), a SIS (Swedish Standards Institution) e a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), entre outras.

#### **3.6.2.1 Desengraxamento**

Segundo CABRAL & MANNHEIMER (1979), a importância do desengraxante é fundamental, pois a presença de substâncias oleosas na superfície das peças prejudica a ação dos ácidos da decapagem, que consiste na operação seguinte. Há vários métodos para limpeza e retirada dos compostos oleosos. Os de uso mais frequentes utilizam solventes orgânicos e soluções alcalinas, a quente, contendo hidróxido de sódio, carbonato de sódio, fosfato de sódio, metassilicato de sódio e sabão.

De acordo com GENTIL (1987), este processo tem como objetivo remover os filmes e agregados de substâncias oleosas, que se encontram aderidos às superfícies metálicas e, para isto, quatro variáveis são fundamentais: a concentração da solução, o tempo, a temperatura e a ação mecânica. Para reduzir-se uma delas, faz-se necessário compensar com as outras três. Até

bem pouco tempo, a variável que na maior parte das vezes desejava-se diminuir, era o tempo, para aumentar a produtividade da linha. Como, em geral, os banhos desengraxantes utilizados com mais frequência no Brasil não fazem uso da agitação, as variáveis usadas para compensar a redução do tempo eram a temperatura e a concentração. Com o surgimento do problema energético, já não se recomenda o aumento da temperatura sob o ponto de vista econômico, e, sim, mecanismos como a troca de pastas de estampagem e óleos protetivos difíceis de remover por outros materiais mais facilmente removíveis, que permitam operar mais economicamente a linha.

A operação do desengraxe deve ser seguida de uma lavagem cuidadosa com água para evitar a contaminação dos banhos seguintes.

### **3.6.2.2 Decapagem**

Segundo GENTIL (1987), uma superfície metálica destinada a receber um tratamento de acabamento, necessita apresentar-se livre de carepas de laminação, óxidos e outros compostos, geralmente produtos de corrosão; pois, sem isto as características de aderência tornam-se comprometidas. A carepa é uma camada de cor preta-azulada, constituída de óxidos de ferro, de alta dureza. Para dissolução destas camadas, são utilizados banhos ácidos, para deixar a superfície do metal livre de todas as impurezas e em condições de sofrer os tratamentos posteriores.

As principais objeções a este tipo de tratamento residem na grande ativação superficial, que as peças sofrem pela ação dos ácidos empregados, tendendo a mostrar sinais de corrosão ao ar, logo ao sair do banho da decapagem. O procedimento ácido não atua sobre certas ligas como o cromo e o níquel.

Os principais ácidos inorgânicos utilizados são: ácido sulfúrico comercial, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido fluorídrico.

De acordo com CABRAL & MANNHEIMER (1979), dois fatores são importantes no controle desta etapa: a concentração do ácido e o tempo de decapagem.

### 3.6.2.3 Eletrodeposição de metais

Segundo PANOSSIAN (1995), a aplicação em escala comercial de peças eletrodepositadas com níquel começou em 1869, em Boston. No começo deste século, a eletrodeposição do níquel alcançou rápida popularidade, sendo este revestimento reconhecido como símbolo de luxo e eficiência. Uma estrada de ferro americana chegou a ser designada de Nickel Plating Road, por ser uma estrada de ferro luxuosa e muito eficiente. Um dos marcos importantes da história da eletrodeposição do níquel foi a introdução dos banhos de deposição rápida por O. P. Watts, que continham sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico e passou a ser conhecido como banho tipo Watts. Os banhos modernos, tipo Watts, são mais concentrados do que aquele concebido inicialmente, apresentando a seguinte composição: sulfato de níquel (200 a 240 g/L), cloreto de níquel (40 a 60 g/L), ácido bórico (25 a 40 g/L) e pH entre 1,5 a 4,5.

PANOSSIAN (1996) mostra que o sulfato de níquel é utilizado como a principal fonte de íons de níquel nos banhos. O cloreto de níquel tem funções de facilitar a dissolução do anodo, aumentar o coeficiente de difusão dos íons de níquel, melhorar a uniformidade macroscópica do revestimento (poder de penetração), fonte de íons de níquel, aumentar a condutividade do banho, aumentar a velocidade da deposição, aumentar a eficiência da corrente, diminuir o consumo de energia e aumentar o rendimento do processo.

Ainda segundo a autora, o valor do pH é um dos parâmetros mais importantes em um banho de níquel. Nos processos modernos o valor do pH varia na faixa de 2,0 a 4,5, sendo considerados valores ideais os contidos entre 3,5 e 3,8. Durante a eletrodeposição, ocorre a formação do gás hidrogênio no cátodo. Esta reação traz duas conseqüências: formação de *pites* devido à aderência de bolhas de hidrogênio no cátodo e o rápido aumento de pH na interface cátodo/banho. À medida que o pH aumenta, formam-se hidróxidos metálicos, principalmente de níquel e de ferro, que tendem a precipitar.

Devido a grande importância do pH é utilizado o ácido bórico, que possui função de atuar como tampão, principalmente na interface cátodo/banho, onde ocorre mais acentuadamente aumento de pH devido ao consumo de íons  $H^+$  com formação de  $H_2$ .

Segundo PANOSSIAN (1997), a presença dos diferentes contaminantes nos banhos de níquel é de extrema importância, já que estes podem afetar a obtenção da qualidade dos depósitos. Normalmente, o controle restringe-se aos constituintes inorgânicos (cloreto e sulfato de níquel e ácido bórico), dando-se a estes parâmetros importância muito maior do que ao controle das impurezas. De acordo com a autora, isto é um erro, visto que a influência destes constituintes, bem como das condições de operação (exceção feita ao pH), causam alterações insignificantes quando comparadas às alterações causadas pela presença de quantidades mínimas de impurezas.

PANOSSIAN (1997) diz que não se recomenda, de um modo geral, o uso de águas com dureza elevada nos processos de eletrodeposição. A principal fonte de contaminação de íons de cálcio é a utilização de águas duras. Quando presentes, formam o sulfato de cálcio, pouco solúvel, que precipita, contaminando o banho químico com partículas sólidas. A melhor maneira de controlá-los é através da utilização de águas moles, deionizadas ou destiladas. A restrição ao uso de água com dureza elevada não se refere apenas ao banho de eletrodeposição, mas a todo processo de pré-tratamento, para não ocorrer contaminação por arraste.

Os contaminantes mais comuns presentes nos banhos de níquel são: partículas sólidas, íons metálicos, íons de amônio, nitratos, silicatos, fosfatos, compostos orgânicos (incluindo óleos e graxas). As partículas sólidas podem ser introduzidas no banho, tanto durante a sua preparação, como em operação. A filtração contínua é uma prática indispensável para se ter garantia de depósitos de boa qualidade. Os íons metálicos, quando presentes nos banhos de níquel, como impurezas, podem afetar as propriedades dos eletrodepósitos de níquel (dureza, ductilidade, tensões internas, estrutura e aparência) bem como as características do banho (poder de penetração e tendência à formação de *pites*- cavidades).

O nível de impurezas metálicas que não pode ser tolerado pelos processos, ou seja, o nível acima do qual algum tipo de problema pode aparecer, depende do íon metálico específico e do tipo de banho. Os métodos e as condições de purificação, também não são universais, mas específicos para cada tipo de contaminação. Os íons mais comumente encontrados como contaminantes de banhos de níquel são: alumínio, arsênio, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, cobalto, cromo hexavalente, cromo trivalente, ferro, potássio, sódio e zinco. A TAB. 3.4

apresenta os limites toleráveis de impurezas metálicas presentes neste banho assim como os métodos mais eficazes para a eliminação.

TAB. 3.4- Impurezas metálicas nos banhos de níquel do tipo Watts: limites toleráveis e métodos mais eficazes de eliminação

Íon metálico	Teor máximo (mg/L)	Método de eliminação
Alumínio	60	Precipitação a alto pH seguida de filtração
Arsênio	não encontrado	Deposição seletiva com (0,2 a 0,5) A/dm <sup>2</sup>
Cádmio	50	Deposição seletiva com (0,2 a 0,4) A/dm <sup>2</sup>
Cálcio	11,6	Aquecimento, adição de bifluoreto de amônio e filtração
Chumbo	5	Deposição seletiva com (0,1 a 0,5) A/dm <sup>2</sup>
Cobre	7	Deposição seletiva com (0,1 a 0,5) A/dm <sup>2</sup>
Cobalto	2.000	Deposição seletiva
Cromo hexavalente	10	Redução do cromo a trivalente, aumento do pH e filtração
Cromo trivalente	20	Aumento de pH e filtração
Ferro bivalente	25	Oxidação a ferro trivalente, aumento do pH e filtração ou deposição seletiva
Zinco	20	Deposição seletiva com (0,2 a 0,4) A/dm <sup>2</sup>

FONTE- PANOSSIAN, 1995

De acordo com PEUSER (1996), a eletrodeposição do níquel é um dos mais antigos processos da galvanoplastia. No início dos testes, as peças a serem níqueladas permaneciam muitas horas no banho de níquel e o resultado era sempre um depósito fosco. Somente um polimento mecânico posterior trazia o brilho às peças. Após dias ou semanas, o brilho sumia devido à oxidação e as camadas se transformavam novamente em foscas. Somente na década de 20 deste século a situação mudou com a descoberta do banho de cromo, o qual servia para a proteção do brilho das camadas de níquel. Uma fina camada de cromo de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$  já era suficiente para manter o brilho por anos e anos.

Ainda de acordo com o autor, o banho de cromo demorou para ser implantado devido a uma diferença total em comparação aos outros processos. Enquanto os outros eram baseados em banhos montados à base de sais metálicos, os banhos de cromo eram compostos de ácido crômico e não de um sal de cromo. O banho de cromo sempre trabalhou com pequena margem de rendimento, sendo que somente 15% da energia elétrica era aproveitada para depósito do cromo, enquanto que 85% proporcionava a formação indesejada de hidrogênio no cátodo. Atualmente já existem banhos de cromo com 26% de rendimento energético e, em casos especiais, conseguiu-se cerca de 50%. Estes são baixos se comparados aos obtidos nos banhos de cobre, níquel, zinco, os quais trabalham com rendimentos entre 70% e 100%. Outros problemas dos banhos de cromo são: a baixa penetração e o uso de ânodos de chumbo, pois os outros utilizam ânodos do próprio metal para a eletrodeposição. Devido a isto, o banho de cromo deve ser permanentemente reforçado com ácido crômico para manter o teor de cromo.

PEUSER (1996) mostra que a tecnologia moderna está empregando, em substituição à cromeação, um banho com uma liga de estanho-níquel, com concentrações de 65% e 35% respectivamente, e que proporciona acabamento semelhante e alta resistência à corrosão. Oferece uma melhor penetração, permitindo a eletrodeposição desta liga em peças com superfícies geométricas complicadas. Como as camadas de Sn-Ni são resistentes à ação de íons de cloro, estas servem para o revestimento de peças de piscinas onde as obtidas em processos de cromeação sempre sofrem corrosão.

Na eletrodeposição do zinco são utilizadas algumas substâncias, tais como o cloreto de potássio, cloreto de zinco e ácido bórico. O cloreto de potássio é adicionado para melhorar a condutibilidade elétrica da solução. Este é responsável pela corrosão anódica que libera o íon de zinco ( $Zn^{++}$ ) para a solução. Como somente os íons liberados dos ânodos não são suficientes, é utilizado o cloreto de zinco para equilibrar a quantidade de zinco na solução.

### 3.7 Operação e manutenção das estações de tratamento

Segundo HUGENNEYER JR (1997), o tratamento das águas residuárias de uma empresa, do setor de tratamentos superficiais, representa 2% do faturamento da empresa, sem a disposição final dos resíduos sólidos, ou 5% com esta disposição final.

De tempos em tempos, certos banhos com soluções concentradas, tais como desengraxantes químicos, decapantes, passivadores precisam ser substituídos. Geralmente, neste momento toda a linha de produção do tratamento superficial de peças ou chapas precisa ser paralisada. As operações de troca podem ser assim resumidas: esperar que a solução esfrie, pois a tubulação de descarga não suporta a temperatura de trabalho de alguns banhos; descarregar o tanque por gravidade por meio de uma válvula existente no fundo; lavar o tanque para remover impurezas, esvaziando por gravidade esta água. Depois deve ser completado o tanque com água limpa, dosado o composto químico e/ou matéria-prima na concentração necessária de trabalho, fazer o controle analítico desta nova solução para verificar se foi preparada corretamente. Eventualmente aquecer a solução até a temperatura de trabalho e voltar a operar a linha.

Segundo SPIER (1995), um dos principais problemas, que causam desequilíbrio no sistema de tratamento de efluentes líquidos de indústrias galvanoplásticas, é o descarte descontrolado de desengraxantes, decapantes, ativadores, e de águas de lavagem das seções de tratamento de superfícies. As soluções concentradas descartadas devem ser dirigidas para tanques de estocagem, observando-se a segregação conforme as características das mesmas, ou seja, soluções contendo cianetos e soluções com cromo devem ter seus tanques próprios de estocagem. Soluções concentradas de ácidos e de alcalinos podem ser dirigidas ao mesmo tanque de estocagem, após a verificação se a sua mistura não resulta em reações exotérmicas, que podem danificar os tanques ou gerar vapores tóxicos.

O controle do pH é o fator mais importante do sistema de tratamento de efluentes. Ele influencia todas as operações unitárias, independentemente se são processos químicos, físicos ou físico-químicos; por isto, o controle seguro e preciso do pH é vital para a operação do sistema de tratamento (SPIER, 1995).



### 3.8 Reuso de águas em indústrias de galvanoplastia

MARQUES (1996) apresentou a única empresa do país a operar uma estação de tratamento de efluentes verticalizada; a B.S. Continental S.A. utilidades domésticas, unidade da Moóca- SP, fabricante de fogões, máquinas de lavar e secadoras de roupa, fornos de microondas e lavadoras de louças entre outros equipamentos. Instalada para uma vazão máxima de  $12 \text{ m}^3/\text{h}$ , o projeto está operando com uma vazão de  $7$  a  $9 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Duas elevatórias conduzem os efluentes provenientes da linha da decapagem e da esmaltação à estação de tratamento. O efluente bruto é bombeado através das elevatórias para os tanques de tratamento ou para os reservatórios. O sistema funciona por batelada, com um período médio de tratamento de duas horas. Antes de iniciar a operação, é verificada a presença de cromo hexavalente e, se necessário, é feita a redução com bissulfito de sódio. Posteriormente, é corrigido o pH. A neutralização é feita com soda líquida e cal até atingir-se um valor de pH final de 9,0. A homogeneização do volume em tratamento é obtida com um sistema de insuflamento de ar. Adiciona-se carvão ativado, hipoclorito de sódio e anti-espumante. Começa, então, a fase da floculação com a adição de cloreto férrico e polieletrólitos em solução a 0,2 %. Em seguida, o insuflamento de ar é desligado e é iniciado o processo da sedimentação do lodo.

O líquido clarificado é drenado pelas tomadas laterais, seguindo para um sistema de filtragem. Posteriormente, esta água é reutilizada em outros processos industriais e nas descargas dos sanitários. O reaproveitamento é de cerca de 50%, ou seja, são tratados em média  $8 \text{ m}^3/\text{h}$  e reutilizados  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ . A tecnologia de reaproveitamento da água foi desenvolvida pela própria Continental e prevê uma economia média de  $3.500 \text{ m}^3/\text{mês}$ . A parte líquida que não é aproveitada vai para a rede de esgotos. O resíduo sólido, após passar por um processo de adensamento e secagem térmica, é destinado, finalmente, ao coprocessamento nos fornos de cimento da Ciminas ou nos fornos siderúrgicos de Goitacazes. A FIG. 3.11 apresenta um fluxograma esquemático, que mostra as etapas do tratamento dos efluentes líquidos da B. S. Continental.

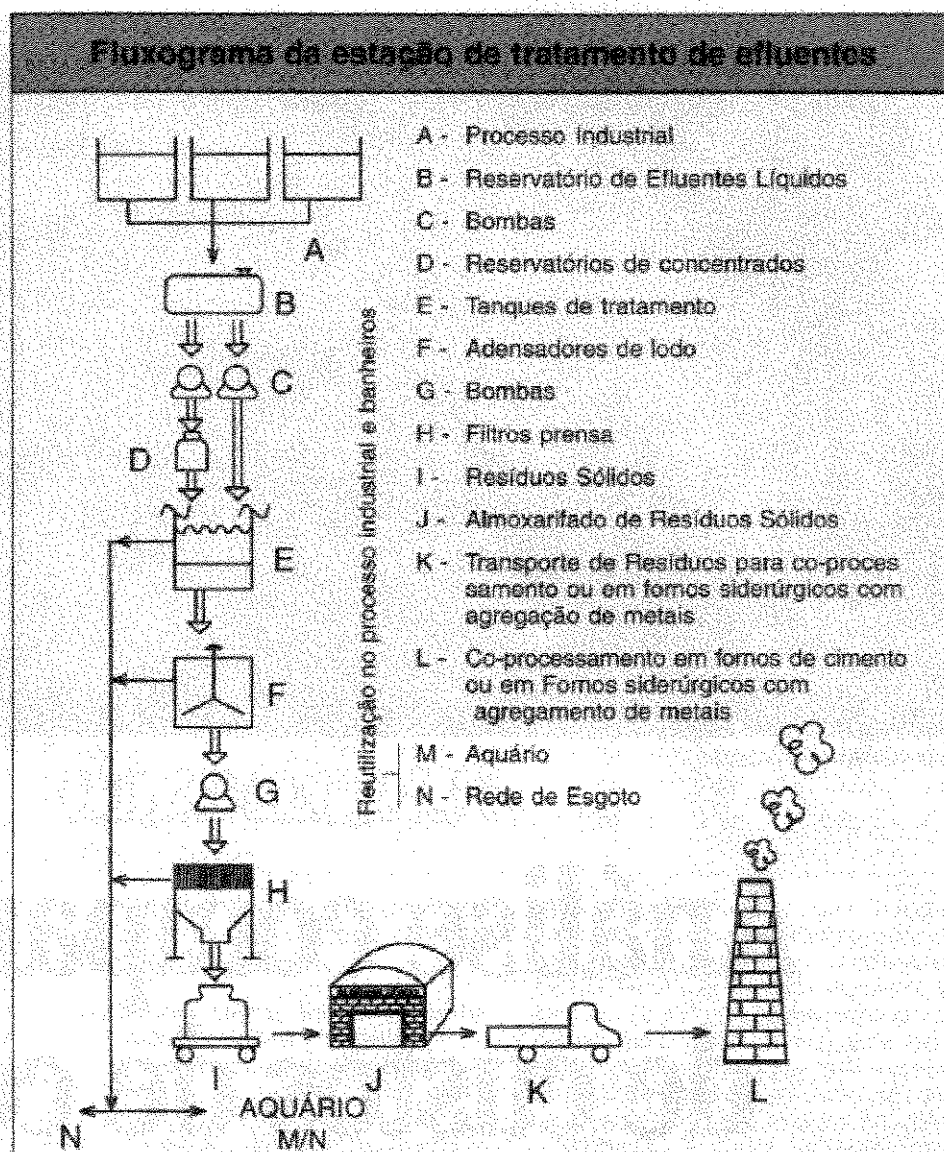


FIGURA 3.11- Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da B.S. Continental

FONTE - MARQUES, 1996. p.39

SCHOEMAN et al (1992) desenvolveram uma pesquisa para avaliar a eficiência do tratamento das águas dos enxágues das peças após os banhos de níquel, cádmio, cromo e efluentes misturados do processo de galvanoplastia através da osmose reversa. Os efluentes advêm de descargas de banhos alcalinos, banhos ácidos, soluções dos metais não aproveitadas e águas de lavagem. Segundo o autor, uma grande parte da água requerida no processo de galvanoplastia (aproximadamente 90%) é para lavagens. Os efluentes são submetidos a um

pré-tratamento antes do processo de filtração por osmose reversa, que compreende em ajuste de pH, aeração e filtração.

Nos testes realizados com a águas de lavagem, após banho de niquelação das peças, os autores obtiveram uma recuperação média de água da ordem de 92%, com taxas de filtração de 650 L/m<sup>2</sup>.dia, 550 L/m<sup>2</sup>.dia e 450 L/m<sup>2</sup>.dia, a pressões respectivas de 4600 kPa, 4000 kPa e 3600 kPa. A concentração dos compostos de níquel, nesse efluente, foi reduzido de 2133 mg/L a 65 mg/L. Aproximadamente 92% e 91% das águas de lavagem dos banhos de cádmio e cromo, respectivamente, puderam ser recicladas para novos processos de lavagens. Os efluentes misturados do processo de galvanoplastia foram submetidos a uma taxa de filtração de 924 L/m<sup>2</sup>.dia, tendo sido recuperado, aproximadamente, 96% de água para reciclagem. Concentrações de compostos de cádmio e níquel foram diminuídas, respectivamente, de 10,1 e 20,8 mg/L para 0,4 e 6,0 mg/L.

Uma das grandes vantagens da aplicação da técnica da osmose reversa é que além de fornecer água com qualidade suficiente de ser reciclada no processo, ela permite que metais de alto custo sejam recuperados. SCHOEMAN et al (1992) estimam que se possa ser recuperado 80 a 90% do cobre, 30 a 40% do zinco, 90 a 95% do níquel e 70 a 75% do cromo dos efluentes

### **3.9 Coleta e preservação das amostras**

Segundo GARCIA et al (1988), ao se realizar a coleta de uma amostra, previamente deve ser decidido que fração deverá ser analisada (dissolvida, suspensa ou total). Esta decisão irá determinar em parte se a amostra será acidificada com ou sem filtração e o tipo de digestão requerida. Geralmente, são utilizados reservatórios para armazenamentos de amostras feitos de polipropileno ou polietileno.

As amostras, cujas concentrações de metais devem ser determinadas, devem ser preservadas imediatamente após a acidificação com ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) em pH menor do que 2. As amostras para metais dissolvidos devem ser filtradas antes da preservação.

Após a acidificação, estas devem ser guardadas, preferencialmente, num refrigerador a aproximadamente 4° C para prevenir mudanças no volume devido a evaporação.

### **3.10 Proteção do meio ambiente e os padrões de emissão**

O Conselho Nacional de Meio Ambiente- CONAMA, baixou a Resolução n° 20 de 18/06/86, que classifica as águas brasileiras em doces, salobras e salinas. As águas doces, corpos receptores da maioria dos despejos industriais, são divididas em cinco classes, de acordo com o uso preponderante e define como enquadramento dos corpos d'água o estabelecimento do nível de qualidade (Classe) a ser alcançado e, ou, mantido em um segmento do corpo d'água ao longo do tempo.

Para cada uma das classes, a Resolução CONAMA n° 20 estabelece os limites de quantidade de substâncias químicas e orgânicas permitidos nos corpos de água, para que sua utilização seja compatível com sua qualidade. Ao estabelecer padrões de qualidade para os corpos de água, o enquadramento passa a ser um importante instrumento para o controle da poluição e para o monitoramento.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 Descrição do processo de galvanoplastia

A eficiência da eletrodeposição dos metais está diretamente relacionada com a limpeza adequada das peças. Estas passam por uma seqüência de banhos químicos seguidos de lavagens com água. As peças podem ser lavadas em um, dois ou até três tanques de enxágüe, seqüenciais, dependendo do tipo do tratamento químico aos quais foram submetidas.

Inicialmente, foram verificados os pontos geradores de águas residuárias, por meio de um levantamento detalhado dos processos que envolvem utilização de água. Os efluentes são gerados em quatro áreas distintas na indústria, denominadas Zinco-Ácido (ala 1), Zinco-Ácido (ala 4), Níquel-Cromo (ala 4) e Fosfatização (ala5). As alas 1, 4 e 5 referem-se à áreas dentro do complexo industrial Freios Varga, na cidade de Limeira, estado de São Paulo.

A seqüência de tratamento e funcionamento em cada ala, os pontos de entrada e saída de água dos banhos estão esquematizados nos fluxogramas presentes nas FIG. 4.1, 4.2 e 4.3.

O processo do Zinco-Ácido (ala 1) é apresentado no fluxograma da FIG. 4.1. Inicialmente, percebe-se que as peças são banhadas por um produto químico chamado de desengraxante, que é composto de hidróxido de sódio, carbonato de sódio, fosfato de sódio, metassilicato de sódio e sabão. Trata-se de um banho alcalino a quente, com temperaturas variando entre 70° e 90° C. O tempo de desengraxamento, determinado experimentalmente, é da ordem de 9 minutos. A freqüência de troca dos compostos destes banhos é de 60 dias. Quando as peças são retiradas do desengraxante, elas apresentam uma fina película da solução aderida na superfície. A permanência desta película pode neutralizar, e até mesmo, impedir a ação da decapagem do ácido clorídrico.

Assim, a lavagem com água é de extrema importância para liberar a película saponácea para que ocorra uma adequada decapagem. Após o banho desengraxante, portanto, as peças passam por um primeiro enxágüe, seguido de um segundo enxágüe em água mais limpa. Cabe ressaltar que a água limpa é introduzida no segundo enxágüe, e, por efeito cascata segue para o primeiro, sendo posteriormente descartada. O despejo das águas residuárias do primeiro enxágüe é realizado de modo intermitente e depende da qualidade da água, em termos de sais dissolvidos, que é controlado por meio da condutividade da água.

Condutímetro instalados no segundo enxágüe, detectam o valor considerado como limite máximo para a presença de sais dissolvidos e, por intermédio de sensores e válvulas solenóides, acionam o sistema de entrada de água limpa. Todos os tanques de entrada de água contêm aparelhos que medem a condutividade, para controlar a qualidade das águas no processo. O ar é, também, injetado no segundo enxágüe para facilitar a ação mecânica e aumentar a eficiência da limpeza.

Após esta última lavagem, as peças sofrem decapagem ácida em banho de ácido clorídrico. Este tem por objetivo remover óxidos que porventura estejam presentes na superfície das peças. A concentração do ácido varia em torno de 25% a 35% e o tempo de decapagem determinado é da ordem de 5 minutos. Semanalmente, há o descarte de água destes banhos. Após a decapagem, as peças são novamente lavadas com água, conforme os processos de enxágüe citados anteriormente. Em seguida, são submetidas a um banho chamado de neutralização, composto à base do desengraxante químico, porém, em concentrações muito inferiores, da ordem de 1% a 2%. Sua função é neutralizar possíveis arrastes de HCl, de modo a evitar a contaminação do banho seguinte – o desengraxe eletrolítico. As trocas tanto do neutralizante como do desengraxante eletrolítico são realizadas bimestralmente.

O desengraxe eletrolítico é um banho alcalino, composto dos produtos Rokleen 209 e Roprep 921 da Roshaw química, utilizados em concentrações de 70 g/L e 40 g/L respectivamente, cuja função é limpar as superfícies das peças microscopicamente, para que a eletrodeposição do zinco tenha uma boa aderência. As peças são colocadas em suportes metálicos que funcionam como ânodo, e as placas de aço são ligadas no cátodo. O gás oxigênio formado realiza uma ação mecânica de remoção das impurezas aderidas nos poros do material das peças, que seguem então para dois novos enxágües com água para retirada do produto desengraxante. Ocorre que as águas do primeiro enxágüe não são descartadas como

nos outros casos. Estas são reaproveitadas no enxágüe da etapa posterior, denominada ativação ácida, e daí são lançadas para a linha de despejo.

O produto utilizado no banho da ativação ácida é o ácido clorídrico, em concentrações que variam de 5% a 10% e tem por função eliminar a micro-oxidação gerada após a passagem das peças pelo desengraxante eletrolítico. São realizadas trocas quinzenais deste banho. As peças são novamente lavadas e encaminhadas para serem eletrodepositadas pelo zinco.

A solução química do banho de zinco é composta de cloreto de potássio, cloreto de zinco, ácido bórico e pH variando entre 5,3 e 5,6. A temperatura do banho varia em intervalo de 18° C a 23° C. Após a deposição de zinco, as peças passam por três diferentes enxágües seqüenciais. A água limpa entra no tanque do terceiro enxágüe, o menos contaminado, segue em cascata para o segundo e deste para o primeiro tanque de enxágüe, sendo então, descartada.

As peças são submetidas novamente a uma ativação ácida, com ácido clorídrico, para posteriormente passarem pelo processo de cromagem, ou seja, passarem pelo banho de passivação amarela. Como o próprio nome já diz, as peças ao serem submetidas a esta etapa adquirem cor amarelada.

O processo de galvanoplastia do Zinco-Ácido (ala 4), cujo fluxograma é apresentado na FIG. 4.2, é semelhante ao do Zinco-ácido (ala 1). Basicamente o que diferencia essas duas linhas é que as peças podem passar por banhos de passivação amarela ou preta, após o banho de zinco. Por questões puramente estéticas alguns clientes exigem a cromagem ou passivação preta, que é obtida em banhos com solução composta de trióxido de cromo e nitrato de prata em pH ácido variando de 0,8 a 1,3. A etapa seguinte é a passagem por um banho selante que visa aumentar a resistência à corrosão na camada preta.

Tanto as peças que passam pela passivação amarela como pela preta são submetidas a jatos de ar para eliminar o excesso de água e, em seguida, são secas em estufas em temperaturas de 65° C.

A FIG. 4.3 apresenta o fluxograma da linha de tratamento do níquel-cromo (ala 4). Inicialmente, as peças passam pelo desengraxante químico e são lavadas em um tanque de enxágüe. Vale ressaltar que, neste processo, as peças não sofrem processo de decapagem, seguindo diretamente para o desengraxe eletrolítico. Posteriormente, elas são lavadas em dois

tanques de enxágües seqüenciais. As águas do primeiro enxágüe , ao invés de serem descartadas, são reutilizadas no enxágüe da etapa seguinte, que é a ativação ácida. Este banho apresenta características diferentes daqueles da linha zinco-ácido, pois é composto de bifluoreto de amônia, com concentrações médias de 15 g/L, sendo a troca realizada semanalmente. A sua função, entretanto, é a mesma: eliminar a micro-oxidação após o desengraxe eletrolítico e preparar a superfície para receber a deposição do níquel.

O banho seguinte, de níquel, é formado por uma solução com sais de cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico em valores de pH entre 4 e 5. Após a niquelação, as peças são lavadas em dois novos enxágües e, então, submetidas a um banho de ativação ácida para serem cromadas. Deste, as peças seguem para o tanque de neutralização e são lavadas com água em dois últimos enxágües.

O fluxograma apresentado na FIG. 4.4 mostra, esquematicamente, a linha seqüencial de tratamento do fósforo (ala 5), na Indústria de Freios Varga. Como nos outros processos, as peças são inicialmente submetidas a um banho desengraxante para remoção de óleos e graxas com características idênticas aos daqueles de outras alas, e passam, em seguida, por dois enxágües distintos com água. São encaminhadas para o tanque de decapagem ácida e são novamente lavadas, conforme apresentado no fluxograma da FIG. 4.4. Em seqüência, passam por um banho de pré-fósforo e são banhadas em solução de fósforo de zinco. Após a fosfatagem, passam por dois enxágües. Finalmente, são submetidas a um banho selante e são levadas para secagem em estufa.

Os banhos concentrados como desengraxantes e decapagem são geralmente trocados, despejados e tratados nos finais de semana. Os banhos de deposição metálicos não são descartados, mas sim filtrados periodicamente para remoção de impurezas, sendo, então, reutilizados.



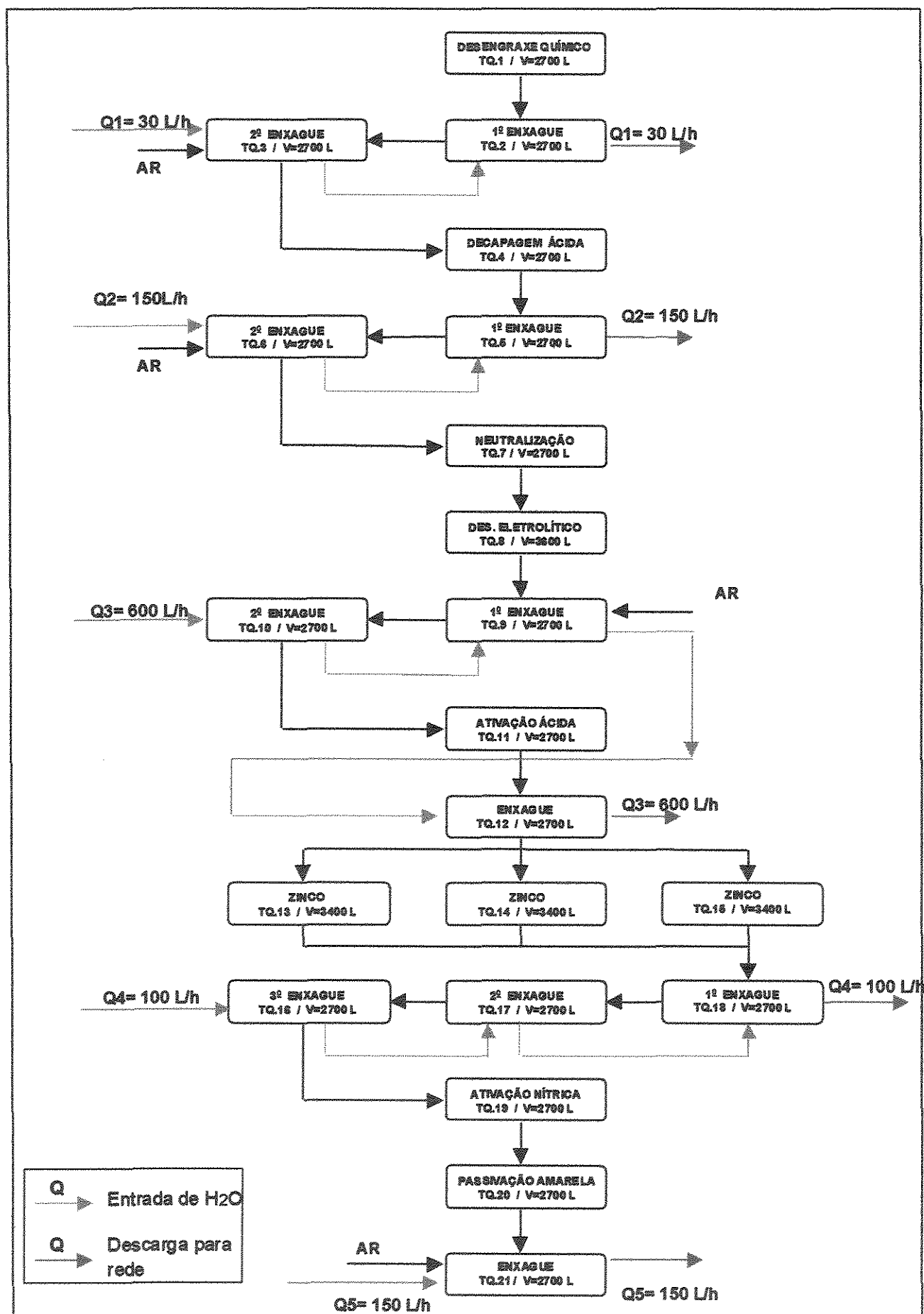


FIG. 4.1- Fluxograma do processo de zincagem ácida- Zinco-Ácido (ala 1) desenvolvido na indústria de Freios Varga

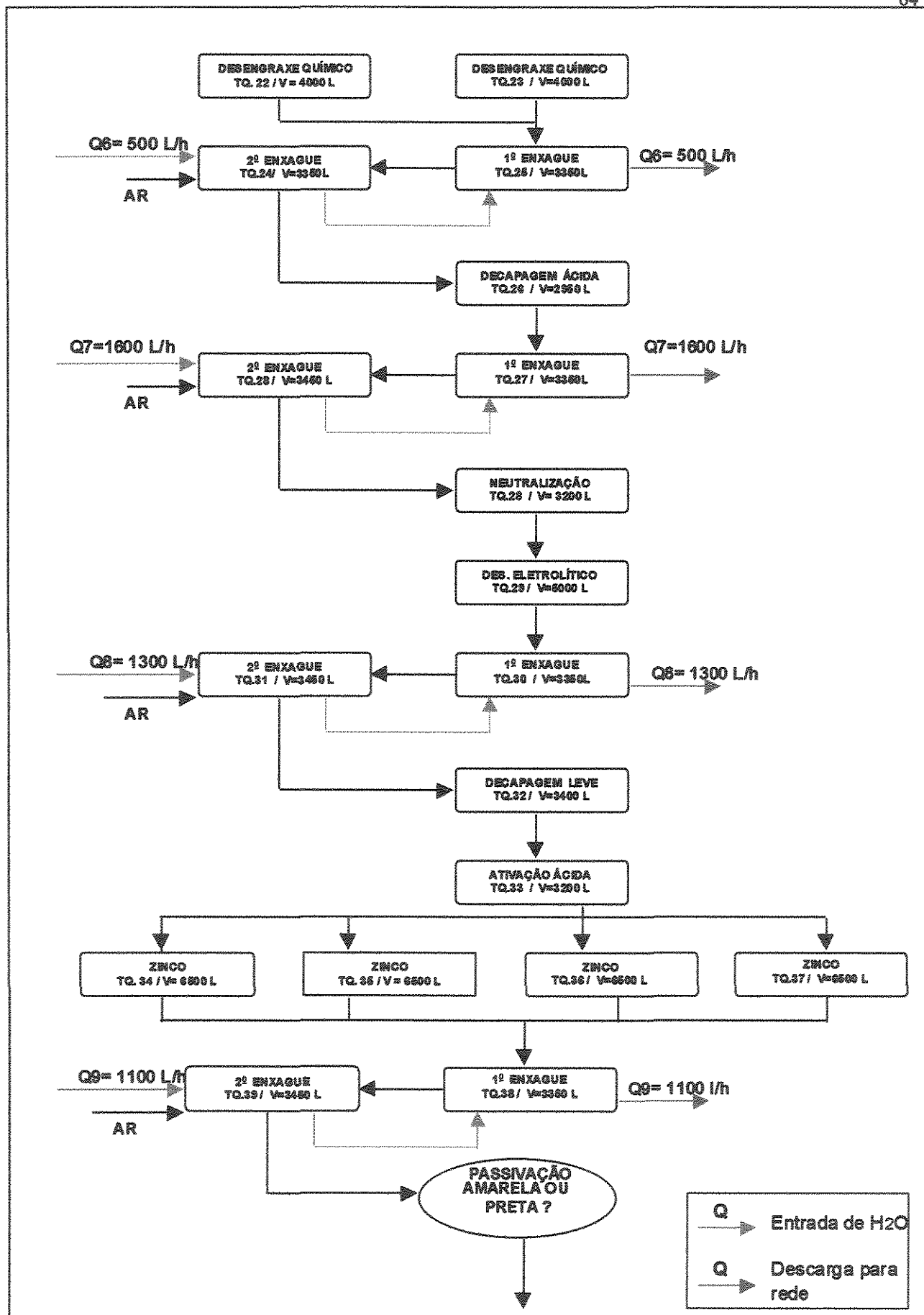
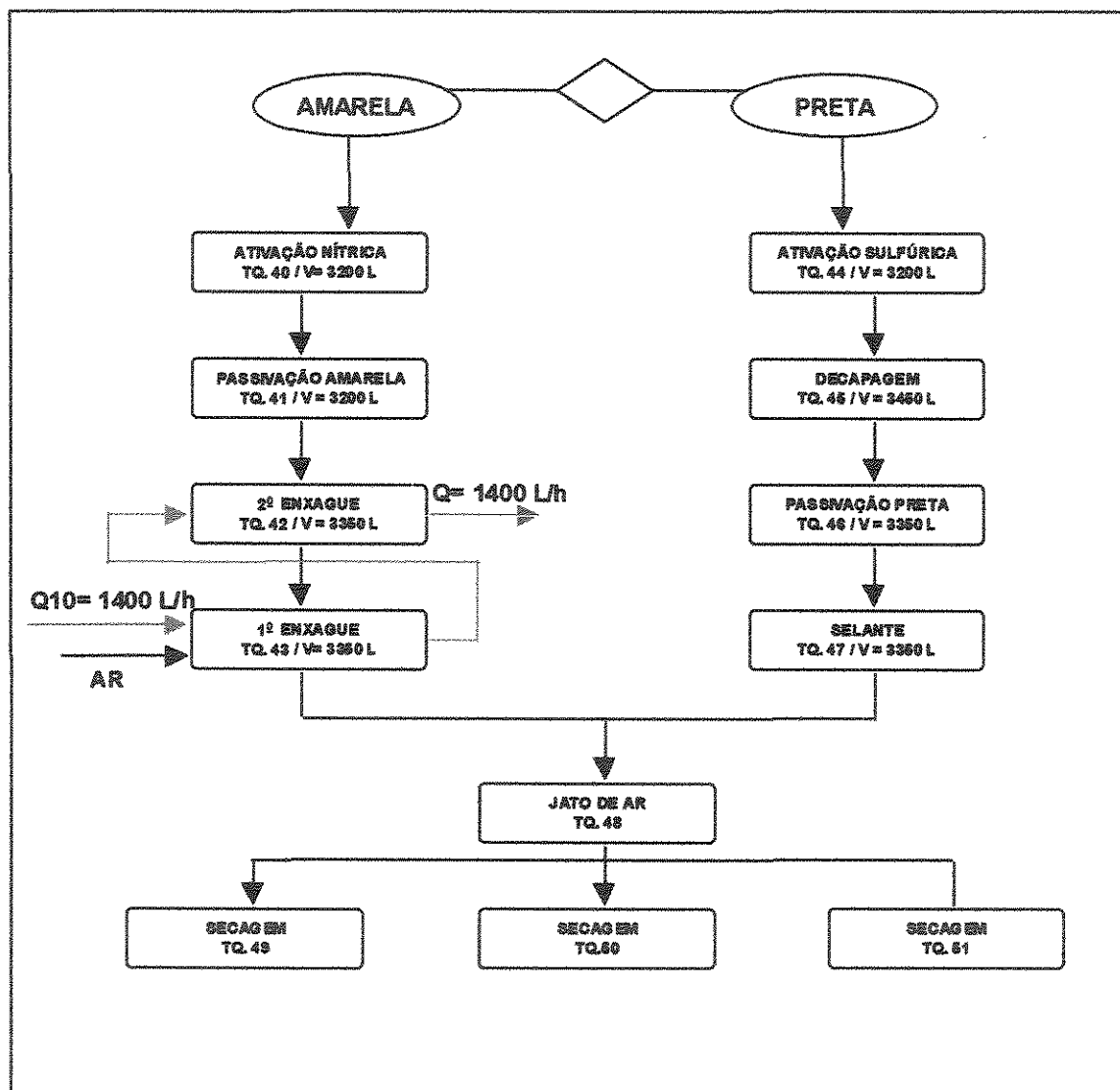


FIG. 4.2- Fluxograma do processo de zincagem ácida- Zinco-Ácido (ala 4) desenvolvido na indústria de Freios Varga



CONT. FIG. 4.2- Fluxograma do processo de zincagem ácida- Zinco-Ácido (ala 4) desenvolvido na indústria de Freios Varga

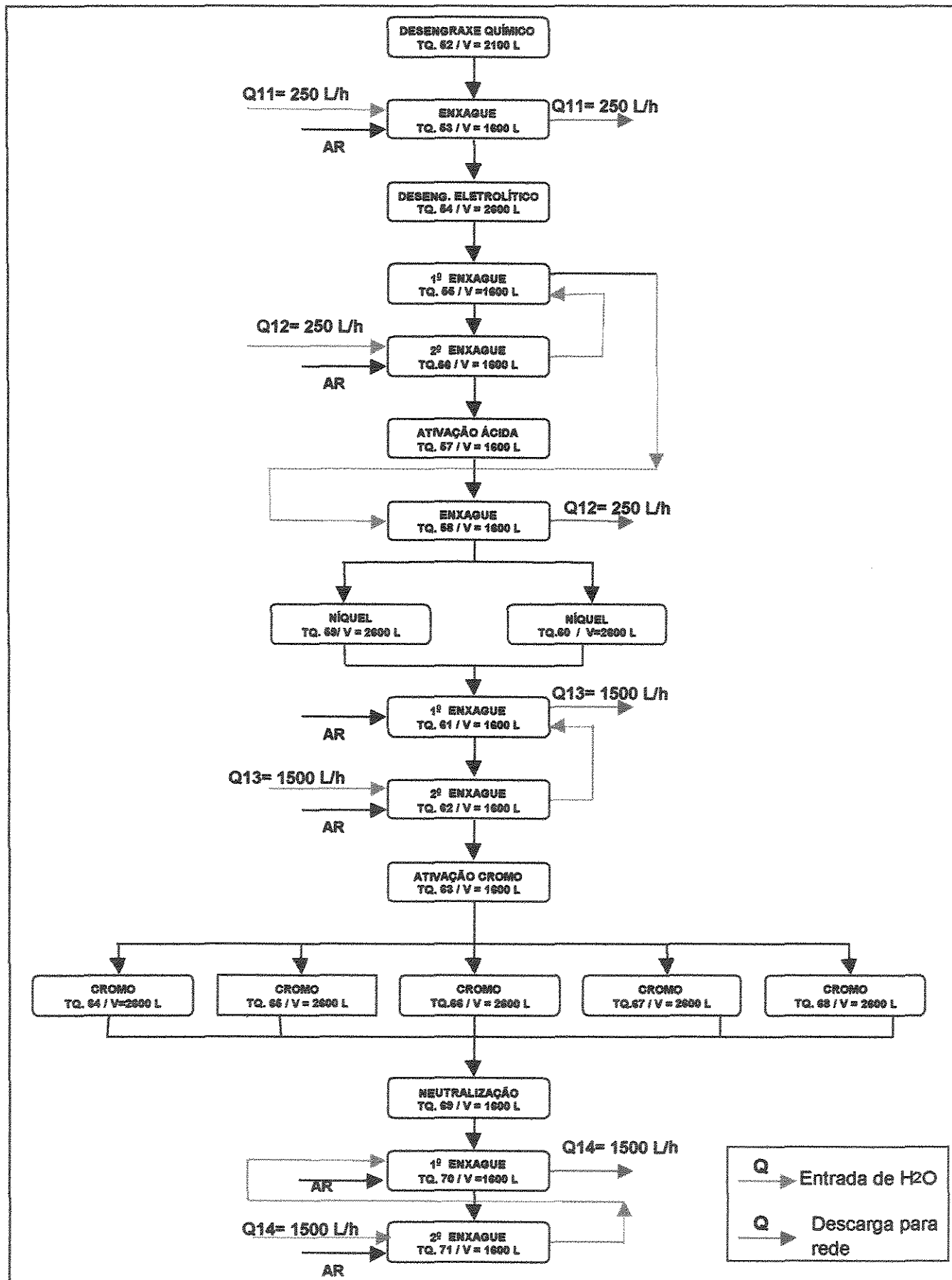


FIG. 4.3- Fluxograma do processo industrial do Níquel-Cromo (ala 4) desenvolvido na indústria de Freios Varga

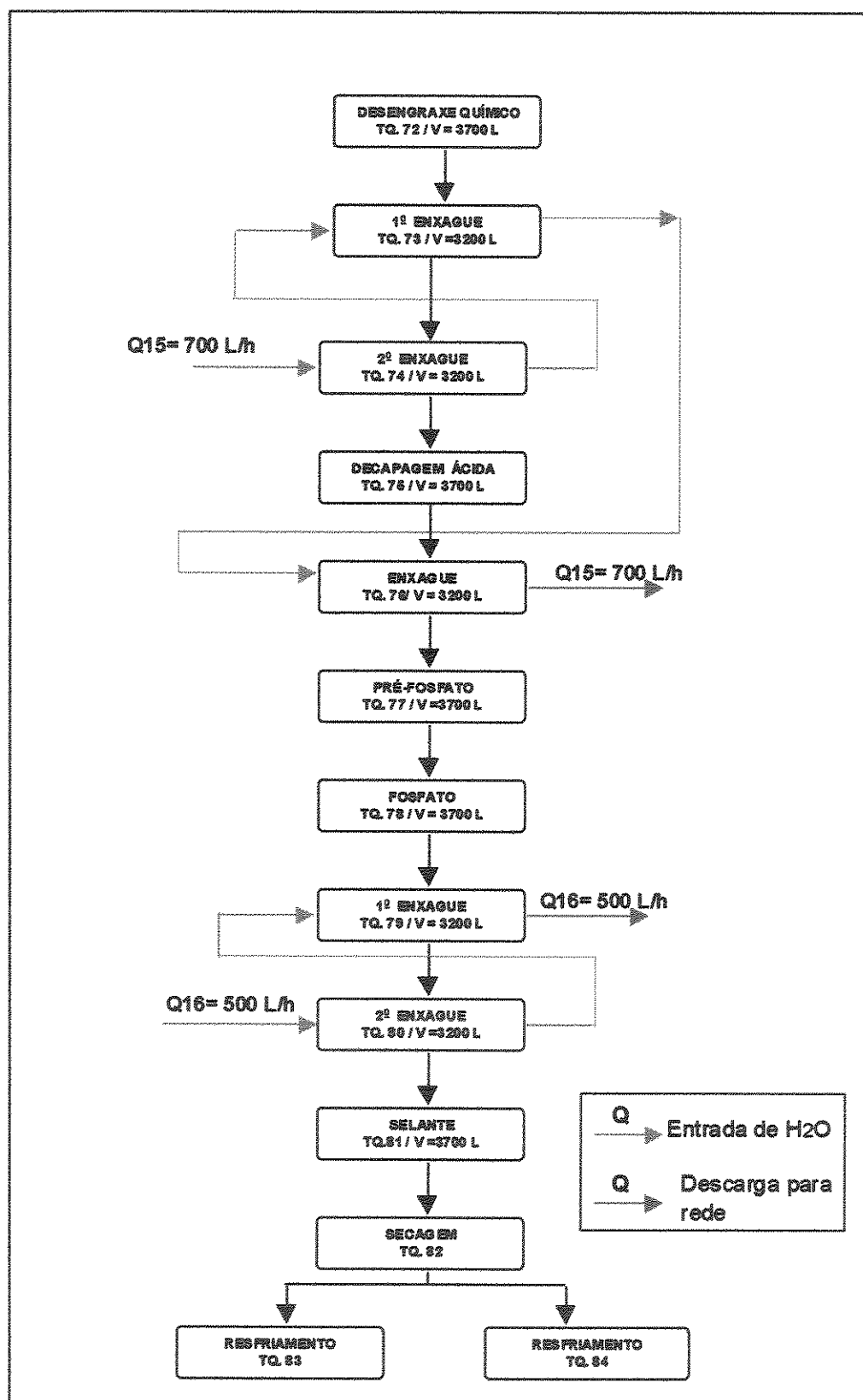


FIG. 4.4- Fluxograma do processo da fosfatização (ala 5) desenvolvido na indústria de Freios Varga

## **4.2 Trabalho experimental**

### **4.2.1 Desenvolvimento**

O trabalho experimental foi dividido em três etapas distintas.

Na primeira etapa foram identificados os pontos de lançamentos de efluentes líquidos: os periódicos- advindos das descargas das soluções concentradas- e os contínuos- gerados pelas descargas das águas de lavagens das peças. Também foram caracterizados os efluentes originários das águas de lavagens, dos diferentes processos, para seu conhecimento e verificação da possibilidade de tratamento individual ou em conjunto por meio de uma amostragem composta.

Em uma segunda etapa foram determinados os valores de vazão de cada uma das fontes de enxágües; isto para que, inclusive, fosse conhecida a participação proporcional de cada um no consumo diário. Esta informação foi de extrema importância para a elaboração de uma amostragem composta dos efluentes, de modo a se obter amostras próximas da real composição das águas residuárias lançadas dos diferentes enxágües.

Na terceira etapa foram realizados ensaios de tratamento das amostras compostas dos enxágües. Estas foram submetidas ao tratamento físico-químico de coagulação, floculação e sedimentação, ou precipitação química. Foram utilizados coagulantes como: cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero aniônico. Para ocorrer a precipitação química pela elevação do pH foram utilizados hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio.

### **4.2.2 Descrição do consumo de água nos processos**

As águas de lavagem das peças tornaram-se foco principal para a realização dos estudos do tratamento dos efluentes de galvanoplastia, visto que mais de 90 % das águas consumidas no processo advém destes enxágües, conforme afirmou SCHOEMAN et al (1992).

Para determinação das vazões, foram medidas as áreas de cada um dos tanques, rebaixados os níveis de água nesses tanques de entrada, medido o desnível e o tempo necessário para seu enchimento. Com os valores das áreas de cada tanque e o tempos de enchimento foram calculadas as vazões de entrada de água. Este procedimento foi realizado quatro vezes em cada um dos dezesseis tanques onde ocorria entrada de água para enxágüe. Assim, foi possível a determinação de valores médios das vazões de entrada de água. Esses valores são apresentados nos fluxogramas das FIG. 4.1, 4.2 e 4.3 e as entradas e descargas de água são representadas, respectivamente, pelas setas em cores azul e verde.

### **4.2.3 Coletas de amostras**

Amostras compostas dos diferentes efluentes dos enxágües e na proporção de vazão conhecida na segunda etapa do trabalho foram obtidas em seis diferentes momentos, em um período de tempo igual a quatro meses.

Dezesseis tanques produtores de águas de lavagem, identificados nos fluxogramas ao lado das setas verdes que representam os descartes, contribuíram com suas parcelas para a composição da amostra composta. Foram realizadas coletas instantâneas em cada um dos tanques dos primeiros enxágües, ou seja, naqueles mais contaminados.

Foram coletadas, também, amostras das águas afluentes no processo e determinados, por meio de ensaios, os valores de cor aparente, turbidez, pH e metais, com o objetivo de se ter um padrão de referência para a qualidade da água requerida no processo.

### **4.2.4 Ensaios de coagulação-floculação**

#### **4.2.4.1 Ensaios de precipitação química com cal e soda**

As amostras compostas dos diferentes tanques de enxágües foram tratadas em "*jar-test*".

Em cada ensaio realizado, dois litros das amostras eram colocados em cada um dos seis reatores. Foram realizados quatro ensaios nesta etapa. O ajuste do pH era realizado individualmente, em cada uma das seis amostras, com a adição de hidróxido de cálcio p.a.

O primeiro passo realizado, em todos os ensaios, foi a redução do cromo hexavalente para trivalente. Para isto, foi adicionado 0,85 mg/L de metabissulfito de sódio em pó na amostra bruta com pH menor que 3 e, em seguida, agitado a um gradiente de velocidade igual a  $100 \text{ s}^{-1}$ , durante 30 s. Essa dosagem adicionada foi determinada experimentalmente. Após esse procedimento, o pH das amostras foi alterado para valores que variavam no intervalo de 7 a 12, com o intuito de se detectar aqueles que apresentavam maiores porcentagens de remoção de cor e turbidez. Verificou-se, também, os períodos de tempo de precipitação. Amostras decantadas foram coletadas para análises após períodos de tempo de sedimentação após 30, 60, 90 e 120 minutos. Determinou-se, para cada uma delas, a cor aparente, a turbidez e a dureza.

O mesmo procedimento adotado foi seguido em relação aos ensaios de precipitação química com soda, ou seja, primeiramente foi feita a redução do cromo hexavalente e, em seguida, o pH foi elevado, ocorrendo o processo de coagulação, floculação e precipitação. O sobrenadante foi coletado e analisados a turbidez, cor, pH, dureza, e sólidos sedimentáveis. Os valores de pH foram variados de 7,5 a 10,5, com diferentes dosagens de NaOH, para provocar a formação de compostos metálicos insolúveis, para posterior precipitação. Os períodos de sedimentação utilizados nos ensaios do hidróxido de sódio foram: 30, 60 e 90 minutos. Nesta etapa, foram realizados sete ensaios.

Em alguns ensaios para o melhor resultado de remoção de cor e turbidez foi feita a análise de metais, pelo método da fluorescência de raios X. O elevado custo destas análises tornou inviável a determinação da concentração de metais de todas as amostras; por isto foram feitas seleções, de acordo com os dados de cor e turbidez remanescentes. Por exemplo, nos ensaios de 1 a 4, foi utilizado o hidróxido de cálcio como coagulante e foram analisados metais apenas no ensaio 4. Nos ensaios de 5 a 11 utilizou-se hidróxido de sódio e foram analisados metais apenas no ensaio 11. Os dados de todos estes ensaios encontram-se tabelados no capítulo dos resultados. Na TAB. 4.1 são apresentados os parâmetros de gradiente de velocidade (G) e períodos de tempo (T) na mistura rápida e floculação:



TAB. 4.1- Parâmetros de gradiente de velocidade (G) e tempo de detenção (T) na mistura rápida e floculação, para o ensaio de precipitação química com cal e soda:

Parâmetros	G (s <sup>-1</sup> )	T
Mistura Rápida	100	15 s
Floculação	60	min

#### 4.2.4.2 Ensaio de coagulação- floculação com diferentes coagulantes

Nesta etapa do trabalho optou-se pela elevação do pH das amostras com hidróxido de sódio p.a. O pH das amostras brutas foram elevados para 8, 9 e 10.

Foram utilizados como coagulantes: sulfato de alumínio p.a, cloreto férrico p.a e o polímero aniônico. As dosagens adicionadas nos ensaios de cloreto férrico e sulfato de alumínio foram variados, de acordo com o valor do pH, nas regiões ótimas de varredura, dos respectivos diagramas de coagulação. As dosagens de polímero aniônico foram determinadas experimentalmente.

Nestes ensaios foram verificados os parâmetros de cor, turbidez, dureza, condutividade e, em alguns, a concentração dos sólidos sedimentáveis. Os parâmetros de G e T usados na mistura rápida são os mesmos dos outros ensaios de precipitação química com hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio. A TAB. 4.2 apresenta os produtos químicos utilizados para realização dos ensaios de coagulação-floculação

TAB. 4.2- Produtos químicos utilizados para realização dos ensaios "jar-test", a marca e concentrações

Produto	Marca	Concentração m/m
Cloreto férrico {FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O }	SYNTH	2%
Hidróxido de cálcio	MERCK	5%
Hidróxido de sódio	MERCK	20%
Metabissulfito de sódio	MERCK	*
Polímero aniônico 4684	NALCO	0,05%
Sulfato de alumínio {Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .(14~18) H <sub>2</sub> O }	VETEC	2%

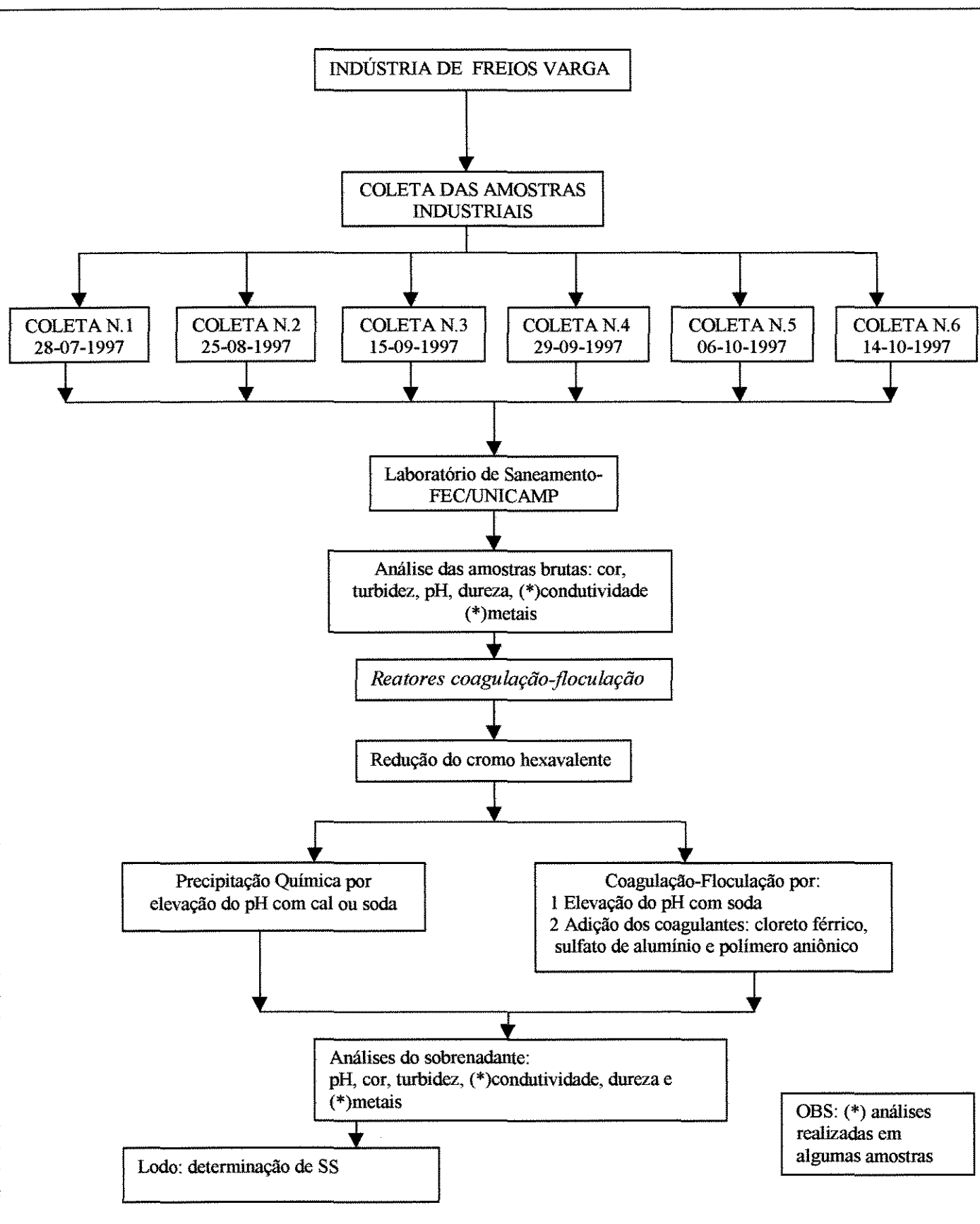


FIG. 4.5- Fluxograma da etapa de coletas das amostras brutas, análises e tratamento físico-químico do trabalho experimental.

#### 4.2.5 Parâmetros caracterizados

As análises de cor aparente realizadas nas amostras brutas e tratadas foram determinadas pelo método de comparação visual das amostras com discos de vidro corados com a solução de platina de cobalto. Uma unidade de cor corresponde aquela produzida por 1 mg/L de platina, na forma de íon cloroplatinado, ou uH, unidade na escala HAZEN. O aparelho utilizado foi o NA 1000 produzido pela Polilab.

A turbidez das amostras foram determinadas pelo método nefelométrico, que se baseia na comparação da intensidade de luz espalhada por uma suspensão padrão de referência. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior a turbidez da amostra. Esta é expressa em unidade de turbidez (uT). A sensibilidade do aparelho deve detectar diferenças de turbidez de 0,02 uT em águas com turbidez menor que uma unidade. Foi utilizado o turbidímetro da HACH modelo 2100P.

O método empregado para determinação da dureza foi o titulométrico do EDTA, que utiliza a titulação de substituição para determinar íons metálicos como cálcio que formam complexos mais estáveis com o EDTA e o indicador negro de eriocromo. Os valores da dureza analisados foram expressos em termos de mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

A condutividade das amostras foram determinadas com o auxílio de um condutivímetro da marca METROHM, modelo 527. Para determinação dos valores de pH das amostras foi utilizado o potenciômetro da ANALION, modelo IA 601.

A execução de análise dos sólidos sedimentáveis exigiu a retirada de um litro do sobrenadante das amostras decantadas. O volume restante nos reatores, amostra decantada e lodo, era agitado e despejados no cone IMHOFF. O tempo de sedimentação foi fixado em 1 hora.

Todos estes ensaios foram determinados seguindo os procedimentos ditados pela APHA, AWWA, WPCF (1995), Standard methods for the examinations of water and wastewater.

O aparelho de coagulação-floculação utilizado consiste de seis (6) reatores com dimensões (11,5 x 11,5x 21 cm), com espessura das paredes de acrílico iguais a 3 mm. A FIG. 4.5 apresenta o ensaio realizado. Neste caso a amostra bruta foi tratada adicionando-se soda e cloreto férrico. Pode ser percebido que o lodo apresenta uma coloração ferrosa.



FIG. 4.6 -Aparelho de coagulação-floculação após realização de ensaio com cloreto férrico

### 4.3 Preparação das amostras para análise de metais: método da fluorescência de raios X

A concentração dos metais foi determinada pelo método da fluorescência de raios X no CENA/USP, em Piracicaba. A preparação das amostras para realização deste método foi realizada no laboratório de saneamento da FEC-UNICAMP.

Após limpeza criteriosa da vidraria com água destilada e ácido nítrico p.a a 10% m/m, foi realizada a pré-concentração das amostras com o auxílio de um agente quelante chamado de amônio pirrolidina ditiocarbamato (APDC). Este produto forma complexos com os metais. Foram adicionados 200 mL de cada amostra em beakers, com o pH ajustado para 3, com o auxílio de ácido nítrico ou hidróxido de sódio. Foram adicionados, em cada amostra, 4 mL de

uma solução 1% de APDC e agitada durante 20 minutos por meio de agitadores magnéticos, em temperatura ambiente para permitir a complexação.

As membranas Millipore foram pesadas e, então, cada suspensão foi filtrada em filtro de membrana- com diâmetros dos poros de  $0,45\ \mu\text{m}$  e diâmetro dos filtros iguais 47mm-, com o auxílio de uma bomba de vácuo. As amostras filtradas eram colocadas em dessecadores para secar por 24 horas. As amostras filtradas foram novamente pesadas para se obter a massa das amostras e levadas para o detector da fluorescência. Este detector envia impulsos elétricos para o computador, que apresenta a as linhas espectrais de energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração deste na amostra.

## 5 RESULTADOS

---

### 5.1 Considerações gerais

O trabalho experimental foi dividido em três etapas. A primeira etapa foi constituída da identificação e caracterização das águas dos enxágues dos processos de galvanoplastia do Zinco-Ácido (ala 1), Zinco-Ácido (ala 4), Níquel-Cromo (ala 4) e Fosfatização (ala 5). Na segunda etapa foi feita a determinação das vazões de entrada e saída destas águas para verificação da porcentagem de contribuição de cada enxágüe no volume do efluente final. Por fim, na terceira etapa foram realizadas coletas das amostras compostas dos diversos enxágües para realização de ensaios de coagulação-floculação.

### 5.2 Primeira etapa do trabalho experimental

Após o conhecimento dos fluxogramas dos diversos processos de galvanoplastia presentes nas FIG. 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, foram coletadas amostras dos enxágües para caracterização. A TAB. 5.1 apresenta os valores de turbidez, pH e condutividade (Cond) das amostras de águas dos primeiros enxágües, logo após os banhos concentrados, já que estes são os mais contaminados. Nesta mesma tabela, são apresentados os valores de Condi e Condf, que representam a condutividade no momento em que é iniciada a entrada de água e em que ocorre a parada da entrada, respectivamente.

TAB.5.1- Valores de condutividade do 1º enxágüe e Condi e Condf para amostras de de águas de lavagem do 2º enxágüe

ALAS	Enxágües após	Condutividade (mS/cm)			pH	Turbidez (uT)
		1º enxágüe	2º enxágüe			
		Cond	Condi	Condf		
Zinco-Ácido (ala 1)	Desengraxante Químico	0,88	0,69	0,59	9,93	14,70
	Decapagem Ácida	13,30	0,70	0,59	2,24	2,36
	Desengraxante Eletrolítico	2,00	0,83	0,63	11,07	29,20
	Eletrodeposição- Zn	5,13	0,66	0,65	6,87	19,40
	Passivação amarela	0,65	0,55	0,54	8,95	1,55
Zinco-Ácido (ala 4)	Desengraxante Químico	0,86	0,69	0,59	10,35	5,04
	Decapagem Ácida	13,90	0,70	0,59	1,57	2,07
	Desengraxante Eletrolítico	2,44	0,83	0,63	11,75	6,58
	Eletrodeposição- Zn	2,51	0,66	0,65	7,25	18,00
	Passivação amarela	0,64	0,55	0,54	8,56	1,20
Níquel-Cromo (ala 4)	Desengraxante Químico	1,24	0,64	0,52	10,29	5,18
	Desengraxante Eletrolítico	2,58	0,68	0,59	7,88	4,11
	Eletrodeposição- Ni	1,23	0,62	0,32	8,06	6,09
	Neutralização	0,75	0,70	0,52	6,44	38,40
Fosfati-Zação (ala 5)	Desengraxante Químico	4,68	0,76	0,65	10,15	8,04
	Fosfatizacão	2,96	0,83	0,63	3,61	25,50

Cabe observar que os valores da condutividade no segundo enxágüe estão compreendidos na faixa entre Condi e Condf, pois no momento em que a condutividade atinge o valor de Condi ocorre a entrada de água, e quando a condutividade é igual a Condf cessa a entrada de água limpa no tanque.

Nesta mesma etapa, também foram determinadas as concentrações dos metais encontradas nos enxágües mais contaminados, geralmente os primeiros enxágües após os banhos com soluções químicas (TAB. 5.2 a TAB. 5.5). A TAB. 5.6 apresenta os elementos detectados na água limpa, pelo Método da Fluorescência de raios X, que foram o Fe e o Co. Isto não implica que outros elementos não estivessem presentes na água, porém, se existissem, estariam em concentrações inferiores a 6 ppb, que é o limite de detecção do método.

TAB.5.2 - Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo Zinco-Ácido (ala 4) e as respectivas concentrações

<b>Zinco-Ácido (ala 4)</b>	Elemento metálico	Concentração ppb
Enxágües após		
Desengraxante Químico	Fe	64
	Zn	40
Decapagem Ácida	Cr	281
	Fe	36434
	Co	146
	Cu	28
	Zn	2606
	Pb	54
Desengraxante Eletrolítico	Fe	10132
	Co	44
	Ni	21
	Cu	125
	Zn	9546
	Pb	24
Eletrodeposição- Zn	Cr	8
	Fe	49
	Ni	22
	Zn	29569
Passivação amarela	Cr	1204
	Fe	103
	Zn	659

TAB.5.3 - Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo Zinco-Ácido (ala 1) e as respectivas concentrações

<b>Zinco-Ácido (ala 1)</b>	Elemento metálico	Concentração ppb
Enxágües após		
Desengraxante Químico	Fe	101
	Zn	16
Decapagem Ácida	Fe	15477
	Co	76
	Ni	30
	Cu	16
	Zn	5081
Ativação Ácida	Fe	1110
	Cu	79
	Zn	1307
Eletrodeposição- Zn	Zn	1319
Passivação amarela	Cr	2204
	Zn	1873



TAB.5.4 - Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo Níquel-Cromo (ala 4) e as respectivas concentrações

<b>Níquel-cromo (ala 4)</b>	<b>Elemento metálico</b>	<b>Concentração ppb</b>
<b>Enxágües após</b>		
<b>Desengraxante Químico</b>	Cr	53
	Zn	36
<b>Ativação ácida</b>	Fe	930
	Ni	77
<b>Eletrodeposição- Ni</b>	Cr	20
	Ni	28211
<b>Neutralização</b>	Cr	6840
	Fe	1394
	Ni	1288
	Cu	454
	Zn	13
	Pb	77

TAB.5.5- Metais detectados nas amostras de água dos enxágües do processo da fosfatização (ala 5) e as respectivas concentrações

<b>Fosfatização</b>	<b>Elemento metálico</b>	<b>Concentração ppb</b>
<b>Enxágües após</b>		
<b>Decapagem ácida</b>	Cr	75
	Fe	38153
	Co	136
	Ni	32
	Cu	28
	Zn	523
	Pb	142
<b>Fosfatização</b>	Cr	14
	Fe	17618
	Co	92
	Ni	6719
	Zn	17790

TAB.5.6 - Metais detectados na água utilizada para alimentação dos tanques de enxágüe de água limpa e as respectivas concentrações

<b>AMOSTRA</b>	<b>Elemento metálico</b>	<b>Concentração ppb</b>
<b>Água limpa</b>	Fe	15
	Co	17

### 5.3 Segunda etapa do trabalho experimental

Nesta etapa foram feitas as medições de vazão de entrada e saída das águas de enxágüe dos processos de galvanoplastia do zinco-ácido (alas 1 e 4), níquel-cromo (ala 4) e fosfatização (ala 5). A TAB 5.7 apresenta os valores medidos destas vazões, a porcentagem de contribuição de vazão de cada enxágüe em relação à vazão total ( $Q_t$ ), que é a soma de cada uma das vazões e o volume coletado de amostras em cada tanque de enxágüe, que foram acondicionados em bombonas de cinquenta litros. As vazões  $Q_i$  ( $Q_1$  a  $Q_{16}$ ) foram calculadas multiplicando-se a área de cada tanque pelo desnível de água (a altura do nível após o rebaixamento menos a altura do nível normal de água no tanque), dividido pelo tempo de enchimento. Estes valores de vazões podem ser conferidos nos fluxogramas das FIG. 4.1 a 4.4.

TAB. 5.7- Dados das vazões de entrada e saída de água de enxágües em cada um dos tanques, com as respectivas % de contribuição para o efluente final e os volumes coletados

ALAS	Enxágües após	Vazões		% contri- buição	V.Cole- do (L)
		$Q_i = A_t \cdot \delta h / T_e$	(L/h)		
Zinco- Ácido (ala 1)	Desengraxante Químico	Q1	10,5	0,22	0,11
	Decapagem Ácida	Q2	52,5	1,11	0,56
	Desengraxante Eletrolítico	Q3	210,0	4,44	2,22
	Eletrodeposição- Zn	Q4	35,0	0,74	0,37
	Passivação amarela	Q5	52,5	1,11	0,56
Zinco- Ácido (ala 4)	Desengraxante Químico	Q6	210,0	4,44	2,22
	Decapagem Ácida	Q7	672,0	14,21	7,11
	Desengraxante Eletrolítico	Q8	546,0	11,55	5,77
	Eletrodeposição- Zn	Q9	462,0	9,77	4,89
	Passivação amarela	Q10	588,0	12,44	6,22
Níquel- Cromo (ala 4)	Desengraxante Químico	Q11	105,0	2,22	1,11
	Ativação ácida	Q12	105,0	2,22	1,11
	Eletrodeposição- Ni	Q13	630,0	13,32	6,66
	Neutralização	Q14	630,0	13,32	6,66
Fosfati- Zação	Decapagem Ácida	Q15	245,0	5,18	2,59
	Fosfatizacão	Q16	175,0	3,70	1,85
Total		$Q_t$	4728,5	100,00	50

## 5.4 Terceira etapa do trabalho experimental

Na terceira etapa do trabalho foram realizadas seis coletas, em datas distintas, nas quais foram feitas caracterizações destas amostras brutas, ensaios de coagulação-floculação e novas caracterizações das águas tratadas. A TAB. 5.8 mostra os valores de pH, cor aparente, turbidez, dureza e condutividade. São apresentadas, também, as concentrações de metais detectados nas amostras das coletas 1, 2, 4 e 6 e na água limpa, que entra nos tanques de enxágüe. É importante destacar que não foram determinadas as concentrações de metais das amostras das coletas 3 e 5, pois estas foram utilizadas para se verificar apenas dados de remoção de cor, turbidez e tempo de sedimentação quando aplicados os coagulantes. O elevado custo das análises de metais fez com que se buscasse uma metodologia econômica.

TAB. 5.8- Valores de pH, turbidez, cor, dureza, condutividade e concentração de metais das amostras de água bruta compostas em seis diferentes coletas e da água limpa que entra no processo

Amostras das coletas	pH	Turbidez (uT)	Cor (uH)	Dureza mg/L	Cond mS/cm	Metais detectados (ppb)						
						Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
1	2,5	39	300	300	1,9	1878	12331	8	19668	128	19749	47
2	2,7	43	240	230	*	2102	14056	65	20633	132	20225	35
3	3,1	100	400	300	1,7	*	*	*	*	*	*	*
4	2,9	73	300	350	2,2	1808	14916	7	6254	137	38229	50
5	2,9	50	200	200	1,7	*	*	*	*	*	*	*
6	2,5	38	200	220	2,6	568	15005	33	35198	104	30004	58
água limpa	9,3	0,45	0	0	0,4	<6	15	17	<6	<6	<6	<6

(\* )- dados não determinados

Após os ensaios de coagulação-floculação, foram coletadas as amostras do sobrenadante, que foram caracterizadas pelos parâmetros de pH, turbidez, cor, condutividade e sólidos sedimentáveis. Foram determinadas as concentrações de metais das amostras brutas das coletas 1, 2, 4 e 6 e as de melhor remoção de cor e turbidez de alguns dos ensaios de coagulação-floculação. A TAB. 5.9 apresenta os que foram determinados e não, por meio de um quadro sinóptico.

TAB. 5.9- Quadro sinóptico apresentando os parâmetros analisados para os diferentes ensaios de coagulação-floculação executados durante o trabalho experimental

Coleta	Ensaio	Parâmetros analisados						
		pH	Turbidez	Cor	Dureza	Cond	Metais	SS
1	1	x	x	x	x	-	-	-
	2	x	x	x	x	-	-	-
	3	x	x	x	x	-	-	x
	4	x	x	x	x	-	x	-
2	5	x	x	x	x	-	-	x
	6	x	x	x	x	-	-	x
	7	x	x	x	x	-	-	x
	8	x	x	x	x	-	-	x
	9	x	x	x	x	-	-	x
	10	x	x	x	x	-	-	x
	11	x	x	x	x	x	x	x
3	12	x	x	x	x	x	-	x
	13	x	x	x	x	x	-	x
	14	x	x	x	x	x	-	x
4	15	x	x	x	x	x	-	x
	16	x	x	x	x	x	-	x
	17	x	x	x	x	x	x	x
	18	x	x	x	x	x	x	x
5	19	x	x	x	x	x	-	x
	20	x	x	x	x	x	-	x
	21	x	x	x	x	x	-	x
6	22	x	x	x	x	x	x	x
	23	x	x	x	x	x	x	x
	24	x	x	x	x	x	x	x
	25	x	x	x	x	x	x	x

A partir da TAB 5.10 são apresentados os resultados dos ensaios de coagulação-floculação das amostras tratadas, ressaltando-se que as caracterizações da amostra bruta de cada coleta, para possíveis comparações com dados das tratadas, estão presentes na TAB. 5.8. A condutividade não foi determinada nos ensaios 1 a 9, pois o condutivímetro apresentou defeitos logo após a leitura da condutividade da amostra bruta. Os metais foram determinados apenas em alguns ensaios em virtude do elevado custo das análises pelo Método da Fluorescência de Raios X.

No primeiro ensaio de coagulação-floculação realizado, foi utilizado o hidróxido de cálcio como coagulante, com dosagens variadas, resultando em diferentes valores de pH de coagulação, entre 8,0 e 10,5, conforme dados da TAB. 5.10. Neste ensaio foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de turbidez remanescente após 30, 60 e 90 minutos de tempo de sedimentação. Além destes dados, a porcentagem de remoção de turbidez para cada

um destes tempos também é apresentada na TAB. 5.10. Deve ser destacado que os valores de cor e dureza foram determinados para as amostras com tempo de sedimentação de 90 minutos.

A TAB. 5.11 apresenta os dados do ensaio de coagulação-floculação número 2, no qual foi utilizado novamente hidróxido de cálcio para elevar o pH da amostra e precipitar os elementos presentes. O pH de precipitação variou de 7,0 a 12,0. Neste ensaio foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de turbidez remanescente após 30, 60 e 120 minutos de tempo de sedimentação, e assim, foram calculadas as porcentagens de remoção de turbidez. A cor e a dureza da amostra tratada foram determinadas para o tempo de sedimentação de 120 minutos.

Na TAB. 5.12 são apresentados os ensaios de coagulação-floculação 3 e 4, onde foi utilizado o hidróxido de cálcio como coagulante, tendo sido variado o pH de coagulação de 7,5 a 10,0. O tempo de sedimentação adotado nestes ensaios foram de 30, 60 e 90 minutos. A cor remanescente, dureza e sólidos sedimentáveis foram determinados para o tempo de sedimentação de 90 minutos. O sobrenadante das amostras 1, 2 e 3 do ensaio 4 foram coletadas e, para elas foram determinados os elementos metálicos presentes e suas respectivas concentrações. As concentrações de metais da água bruta também foram analisadas, com isto, foi possível determinar a porcentagem de remoção dos metais, para os tempos de sedimentação de 60 min e 90 min, de cada uma dessas amostras.

No ensaio 5, utilizou-se a amostra bruta da segunda coleta, cujo volume correspondeu a 100 litros. Neste ensaio foi adicionado o hidróxido de sódio como coagulante, diferentemente dos ensaios anteriores. O pH de coagulação variou de 8,0 a 10,5, de acordo com a dosagem do NaOH. Foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de turbidez residual após 30 e 90 minutos de tempo de sedimentação. Os valores de cor remanescente, dureza e sólidos sedimentáveis foram determinados para o tempo de sedimentação de 90 minutos e encontram-se registrados na TAB. 5.14.

A TAB. 5.15 apresenta os dados do ensaio de coagulação-floculação número 6, no qual foi adicionado hidróxido de sódio como coagulante e que teve o pH de coagulação variado de 8,0 a 10,5. A turbidez remanescente foi determinada para tempos de sedimentação iguais a 60 e 90 minutos, sendo que os outros parâmetros como cor, dureza e sólidos sedimentáveis foram determinados para tempos de sedimentação de 90 minutos.

Na TAB. 5.16 são apresentados os dados dos ensaios de coagulação-floculação 7, 8, 9 e 10 e a TAB. 5.17 apresenta os dados do ensaio 11. Em todos estes ensaios foi utilizado

hidróxido de sódio como coagulante, adicionando-o com diferentes dosagens, de modo a variar o pH de coagulação de 7,5 até 10,5. A TAB. 5.18 apresenta os resultados das análises de metais da amostra bruta e das amostras tratadas 1, 2 e 3 do ensaio 11 (TAB. 5.17), após tempo de sedimentação de 60 e 90 minutos. Com os valores das concentrações da amostra bruta e da tratada, foi possível calcular a porcentagem de remoção dos metais.

Os dados obtidos nos ensaios 12, 13 e 14 estão contidos na TAB.5.19. Nestes ensaios foi utilizada a amostra bruta da terceira coleta. Deve ser destacado nesta tabela que a primeira coluna mostra o número do ensaio e o pH da amostra bruta, que foi elevado com hidróxido de sódio. Nestes ensaios foram utilizados diferentes coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímero aniônico. O pH da amostra bruta foi elevado para 8, 9 e 10 nos ensaios 12, 13 e 14 respectivamente, com a adição de NaOH, sendo que o pH de coagulação das amostras variaram de 7,4 a 9,8. A partir destes ensaios, a turbidez remanescente sempre foi determinada para tempos de sedimentação iguais a 30 e 60 minutos e os outros parâmetros, como cor, dureza, condutividade e sólidos sedimentáveis foram determinados para o tempo de sedimentação de 60 minutos. Para os ensaios 12, 13 e 14 e para a amostra bruta não foram determinados os metais presentes e suas respectivas concentrações.

No ensaio 15 elevou-se o pH da amostra bruta para 9 com a adição de hidróxido de cálcio, enquanto que no ensaio 16 este foi elevado para 8 com uso de hidróxido de sódio, como mostra a TAB. 5.20. Em ambos os ensaios foram utilizados os mesmos coagulantes- cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero aniônico. Nestes ensaios foi utilizada a amostra de água bruta obtida na quarta coleta.

Nos ensaios 17 e 18, cujos resultados encontram-se na TAB. 5.21, o pH da amostra bruta, obtida na quinta coleta, foi elevado para 9 e 10, com a adição de NaOH. Foram adicionadas diferentes dosagens de sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímero. A turbidez remanescente e as porcentagens de remoção foram determinadas para tempos de sedimentação iguais a 30 e 60 minutos, sendo que os valores de cor, condutividade, dureza e sólidos sedimentáveis foram determinados após tempo de sedimentação de 60 minutos. A TAB. 5.22 apresenta as concentrações de metais da amostra bruta, da quarta coleta, e as concentrações das amostras tratadas 3,5 e 6 do ensaio 17 e 3, 5 e 6 do ensaio 18, com as respectivas porcentagens de remoção, após tempo de sedimentação de 60 minutos.

Nos ensaios 19, 20 e 21, apresentados na TAB. 5.23, o pH da amostra bruta, obtida na quinta coleta, foi elevado para 8, 9 e 10 respectivamente, com a adição de NaOH. Nos

ensaios 19 e 20 utilizou-se cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, enquanto que no ensaio 21 só foi utilizado o polímero aniônico. Deve ser ressaltado que, no ensaio 21, o ajuste de pH foi feito com hidróxido de cálcio nas amostras 1, 2 e 3 e hidróxido de sódio nas amostras 4, 5 e 6. A turbidez remanescente foi determinada para tempos de sedimentação iguais a 30 e 60 minutos e os outros parâmetros, como cor, dureza, condutividade e sólidos sedimentáveis foram determinados para o tempo de sedimentação de 60 minutos. Não foram determinados os metais na amostra bruta e nas tratadas.

A TAB. 5.24 mostra os ensaios de coagulação-floculação números 22 e 23, nas quais foram utilizadas amostras brutas da sexta, e última, coleta. Nos ensaios 22 e 23 o pH da amostra bruta foi elevado para 10 e 9 respectivamente com a adição de NaOH, sendo que os valores de pH de coagulação variaram entre 7,9 a 9,6. Foi utilizado como coagulante o cloreto férrico, porém, nestes ensaios foi adicionado o polímero aniônico, como auxiliar de floculação, em diferentes dosagens. A TAB. 5.25 apresenta os valores de concentração dos metais presentes na amostra bruta e nas amostras tratadas 2, 3 e 4 do ensaio 22 e 1, 2 e 5 do ensaio 23, para o tempo de sedimentação de 60 minutos.

Nos ensaios 24 e 25 da TAB. 5.26 o pH da amostra bruta foi elevado para 9 e 8, respectivamente, com a adição de NaOH. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio, com dosagens que variaram de 20 mg/L a 30 mg/L, com e sem o uso de auxiliar de floculação- o polímero aniônico. Só na amostra 6, de ambos os ensaios, não foram utilizados estes coagulantes, apenas foi elevado o valor do pH com NaOH. A turbidez remanescente foi determinada para tempos de sedimentação iguais a 30 e 60 minutos e os outros parâmetros, como cor, dureza, condutividade e sólidos sedimentáveis foram determinados para o tempo de sedimentação de 60 minutos. O valor da dureza em todos os ensaios com soda foi igual a zero mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . Os valores das concentrações dos metais presentes na amostra bruta e nas tratadas 1,3 e 5, bem como a de números 3, 5 e 6 dos ensaios 24 e 25 são apresentados na TAB. 5.27. Para a análise de metais, foram coletadas as amostras do sobrenadante após 60 minutos de tempo de sedimentação.

Em algumas amostras tratadas, como por exemplo a amostra tratada 3 do ensaio 18, foi feita uma diluição a 50% com água limpa e uma outra diluição a 30%. Após estas diluições, a amostra tratada apresentou valores de condutividade iguais a 1,10 mS/cm e 0,85 mS/cm, respectivamente.

TAB. 5.10- Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, obtidos no ensaio 1 da coleta 1

Ensaio	amostra	pH de coagulação	Dosagem Ca(OH) <sub>2</sub> (mg/L)	Turbidez						Cor (uH)	Dureza (mg/L)
				Ts= 30 min		Ts= 60 min		Ts=90 min			
				(uT)	% rem	(uT)	% rem	(uT)	% rem		
1	1	8,0	300	6,33	83,77	2,56	93,44	0,88	97,74	7,5	620
	2	8,5	325	14,20	63,59	3,75	90,38	0,91	97,64	7,5	620
	3	9,0	338	14,40	63,08	4,06	89,59	1,38	96,42	15,0	720
	4	9,5	350	13,00	66,67	6,35	83,72	0,71	98,16	7,5	720
	5	10,0	375	20,50	47,44	7,05	81,92	1,62	95,80	20,0	760
	6	10,5	388	26,30	32,56	5,92	84,82	1,65	95,73	20,0	680

TAB. 5.11- Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, obtidos no ensaio 2 da coleta 1

Ensaio	amostra	pH de coagulação	Dosagem Ca(OH) <sub>2</sub> (mg/L)	Turbidez						Cor (uH)	Dureza (mg/L)
				Ts=30 min		Ts=60 min		Ts=120 min			
				(uT)	% rem	(uT)	% rem	(uT)	% rem		
2	1	7,0	275	12,60	67,69	4,14	89,38	1,45	96,28	10,0	580
	2	8,0	300	7,29	81,31	3,39	91,31	1,38	96,42	7,5	600
	3	9,0	338	8,31	78,69	3,45	91,15	1,05	97,28	7,5	600
	4	10,0	375	19,70	49,49	5,25	86,54	0,91	97,64	5,0	580
	5	11,0	410	17,10	56,15	6,17	84,18	1,66	95,70	10,0	640
	6	12,0	450	38,20	2,05	5,33	86,33	1,78	95,39	15,0	820



TAB. 5.12- Valores de cor, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, obtidos no ensaio 3 da coleta 1

Ensaio	amostra	pH de coagulação	Dosagem Ca(OH) <sub>2</sub> (mg/L)	Turbidez						Cor (uH)	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				Ts=30 min		Ts=60 min		Ts=90 min				
				(uT)	% rem	(uT)	% rem	(uT)	% rem			
3	1	7,5	275	4,96	87,28	2,51	93,56	0,97	97,51	15,0	550	80
	2	8,0	300	5,11	86,90	1,48	96,21	1,03	97,33	15,0	510	90
	3	8,5	325	4,34	88,87	1,81	95,36	0,62	98,39	7,5	780	90
	4	9,0	338	4,14	89,38	1,26	96,77	0,68	98,24	10,0	790	120
	5	9,5	350	4,74	87,85	1,66	95,74	0,62	98,39	7,5	780	130
	6	10,0	375	4,83	87,62	1,53	96,08	0,91	97,64	10,0	820	130
4	1	8,0	300	4,93	87,36	1,27	96,74	1,08	97,23	7,5	567	90
	2	9,0	338	4,22	89,18	1,23	96,85	0,64	98,36	5,0	514	120
	3	10,0	375	4,97	87,26	1,30	96,67	1,18	96,97	7,5	527	125

TAB. 5.13- Concentração dos metais em ppb da amostra bruta e das amostras 1,2 e 3 do ensaio 4, da coleta 1, após tratamento com períodos de precipitação de 60 e 90 minutos

Metais	Amostra Bruta (ppb)	Amostra 1- pH= 8				Amostra 2- pH= 9				Amostra 3- pH= 10			
		Ts=60 min		Ts=90 min		Ts=60 min		Ts=90 min		Ts=60 min		Ts=90 min	
		Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.
Cr	1878	<6	>99,68	<6	>99,68	<6	>99,68	<6	>99,68	<6	>99,68	<6	>99,68
Fe	12331	285	97,69	274	97,78	216	98,25	74	99,4	216	98,25	150	98,78
Co	8	<6	>25	<6	>25	<6	>25	<6	>25	<6	>25	<6	>25
Ni	19668	10755	45,32	6900	64,92	1392	92,92	720	96,34	355	98,2	289	98,53
Cu	128	<6	>95,31	<6	>95,31	<6	>95,31	<6	>95,31	<6	>95,31	<6	>95,31
Zn	19749	1825	90,76	1356	93,13	410	97,92	161	99,18	360	98,18	289	98,64
Pb	47	<6	>87,23	<6	>87,23	<6	>87,23	<6	>87,23	<6	>87,23	<6	>87,23

TAB. 5.14- Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos no ensaio 5 da coleta 2.

Ensaio	Amostra	pH de coagulação	NaOH mg/L	Turbidez				Cor (uH)	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				Ts=30 min		Ts=90 min				
				(uT)	% rem	(uT)	% rem			
5	1	8,0	276	5,82	86,47	1,30	96,98	10,0	0	65
	2	8,5	324	4,94	88,51	1,25	97,09	10,0	0	70
	3	9,0	336	3,09	92,81	0,96	97,77	7,5	0	70
	4	9,5	372	6,99	83,74	0,56	98,70	7,5	0	80
	5	10,0	384	1,98	95,40	0,92	97,86	7,5	0	80
	6	10,5	396	2,13	95,05	0,80	98,14	7,5	0	85

TAB. 5.15- Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos no ensaio 6 da coleta 2.

Ensaio	Amostra	pH de coagulação	NaOH mg/L	Turbidez				Cor (uH)	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				Ts=60 min		Ts=90 min				
				(uT)	% rem	(uT)	% rem			
6	1	8,0	276	1,64	96,19	1,29	97,00	20,0	0	65
	2	8,5	324	1,10	97,44	0,92	97,86	7,5	0	70
	3	9,0	336	0,90	97,91	0,88	97,95	7,5	0	70
	4	9,5	372	0,71	98,35	0,44	98,98	5,0	0	80
	5	10,0	384	1,36	96,84	0,76	98,23	7,5	0	80
	6	10,5	396	0,85	98,02	0,68	98,42	7,5	0	85

TAB. 5.16- Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos nos ensaios 7, 8, 9, 10 da coleta 2.

Ensaio	Amostra	pH de coagulação	NaOH mg/L	Turbidez				Cor (uH)	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				Ts=60 min		Ts=90 min				
				(uT)	% rem	(uT)	% rem			
7	1	7,5	264	4,46	89,63	4,17	90,30	80,0	0	60
	2	8,0	276	1,55	96,40	1,18	97,26	10,0	0	60
	3	9,0	336	1,28	97,02	1,16	97,30	10,0	0	65
	4	9,5	360	1,00	97,67	0,85	98,02	7,5	0	65
	5	10,0	384	0,77	98,21	0,68	98,42	7,5	0	70
	6	10,5	396	1,80	95,81	1,00	97,67	10,0	0	70
8	1	8,0	276	3,73	91,33	1,78	95,86	10,0	0	60
	2	8,5	300	2,82	93,44	1,06	97,53	5,0	0	60
	3	9,0	336	2,00	95,35	0,80	98,14	2,5	0	65
	4	9,5	360	1,69	96,07	1,19	97,23	7,5	0	65
	5	10,0	384	3,12	92,74	1,51	96,49	7,5	0	70
	6	10,5	396	3,01	93,00	1,29	97,00	7,5	0	70
9	1	8,0	276	1,61	96,26	1,09	97,47	10,0	0	60
	2	9,0	336	1,37	96,81	0,92	97,86	7,5	0	60
	3	10,0	384	1,50	96,51	1,25	97,09	10,0	0	70
10	1	8,0	276	3,44	92,00	1,00	97,67	10,0	0	45
	2	9,0	336	1,65	96,16	0,39	99,09	5,0	0	50
	3	10,0	384	2,61	93,93	1,54	96,42	10,0	0	55

TAB. 5.17- Valores de cor, dureza, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio como coagulante, obtidos no ensaios 11 da coleta 2.

Ensaio	Amostra	pH de coagulação	NaOH mg/L	Turbidez				Cor (uH)	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				Ts=60 min		Ts=90 min				
				(uT)	% rem	(uT)	% rem			
11	1	8	276	1,99	95,37	1,46	96,60	10,0	0	60
	2	9	336	2,13	95,05	1,41	96,72	2,5	0	60
	3	10	384	1,49	96,53	0,89	97,93	10,0	0	65

TAB. 5.18- Concentração dos metais em ppb na amostra bruta e nos reatores 1,2 e 3 do ensaio 11 após tratamento com períodos de precipitação de 60 e 90 min:

Metais	Amostra Bruta (ppb)	Amostra 1- pH= 8				Amostra 2 - pH= 9				Amostra 3- pH= 10			
		Ts=60 min		Ts=90 min		Ts=60 min		Ts=90 min		Ts=60 min		Ts=90 min	
		Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.
Cr	2102	<6	>99,71	<6	>99,71	<6	>99,71	<6	>99,71	<6	>99,71	<6	>99,71
Fe	14056	1010	92,81	927	93,40	339	97,59	205	98,54	239	98,3	93	99,34
Co	65	10	84,62	<6	> 90,77	<6	> 90,77	<6	> 90,77	<6	> 90,77	<6	> 90,77
Ni	20633	10403	49,58	10347	49,85	1029	95,01	689	96,66	231	98,88	54	99,74
Cu	132	<6	>95,45	<6	>95,45	<6	>95,45	<6	>95,45	<6	>95,45	<6	>95,45
Zn	20225	4524	77,63	4441	78,04	542	97,32	301	98,51	288	98,58	88	99,56
Pb	35	<6	>82,86	<6	>82,86	<6	>82,86	<6	>82,86	<6	>82,86	<6	>82,86

TAB. 5.19- Valores de cor, condutividade, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 12, 13 e 14 da coleta 3.

Ensaio pH	Amostra	NaOH (mg/L)	pH de coagulação	Coagulante		Turbidez				Cor (uH)	Cond mS/cm	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				sal	dosagem (mg/L)	Ts=30 min		Ts=60 min					
						(uT)	% rem	(uT)	% rem				
12	1	290	7,5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	3,79	96,21	2,06	97,94	20	1,79	0	110
	2	290	7,5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	3,84	96,16	3,25	96,75	25	1,75	0	120
	3	290	7,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	4,10	95,90	2,26	97,74	20	1,79	0	120
	4	290	7,6	FeCl <sub>3</sub>	10	2,71	97,29	2,18	97,82	20	1,78	0	115
	5	290	7,5	FeCl <sub>3</sub>	20	2,94	97,06	1,82	98,18	20	1,77	0	120
	6	290	7,8				3,75	96,25	2,41	97,59	20	1,77	0
13	1	336	8,5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	3,22	96,78	2,09	97,91	30	1,80	0	100
	2	336	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	2,94	97,06	2,16	97,84	20	1,79	0	105
	3	336	8,2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	3,40	96,60	2,70	97,30	25	1,81	0	100
	4	336	8,3	FeCl <sub>3</sub>	20	2,48	97,52	1,89	98,11	25	1,79	0	110
	5	336	8,2	FeCl <sub>3</sub>	30	3,36	96,64	2,22	97,78	35	1,79	0	115
	6	336	8,0	FeCl <sub>3</sub>	40	3,73	96,27	3,23	96,77	40	1,81	0	120
14	1	434	9,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	2,41	97,59	1,69	98,31	7,5	1,95	0	110
	2	434	9,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	2,38	97,62	1,63	98,37	7,5	1,95	0	115
	3	434	9,2	FeCl <sub>3</sub>	30	1,48	98,52	0,92	99,08	5,0	1,94	0	120
	4	434	8,9	FeCl <sub>3</sub>	40	1,08	98,92	0,90	99,10	5,0	1,95	0	115
	5	434	9,5	Polímero	3,04	4,02	95,98	3,77	96,23	5,0	1,97	0	70
	6	434	9,8				2,30	97,70	1,73	98,27	7,5	1,95	0

TAB. 5.20- Valores de cor, condutividade, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio no ensaio 15 e hidróxido de sódio no ensaio 16 e cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, da coleta 4.

Ensaio	Amostra	Ca(OH) <sub>2</sub> NaOH (mg/L)	pH de coagulação	Coagulante		Turbidez				Cor (uH)	Cond mS/cm	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				sal	dosagem (mg/L)	Ts=30 min		Ts=60 min					
						(uT)	% rem	(uT)	% rem				
15 (*)	1	346	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	5,17	92,92	3,19	95,63	7,5	1,83	350	110
	2	346	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	4,28	94,14	1,99	97,27	7,5	1,81	360	115
	3	346	8,3	FeCl <sub>3</sub>	20	4,04	94,47	1,18	98,38	5,0	1,80	358	115
	4	346	8,1	FeCl <sub>3</sub>	30	2,40	96,71	0,67	99,08	5,0	1,79	344	120
	5	346	8,7	Polímero	2,28	1,38	98,11	0,65	99,11	5,0	1,79	344	70
	6	346	8,7				2,79	96,18	1,53	97,90	5,0	1,77	342
16 (*)	1	290	7,1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	3,37	95,38	2,60	96,44	30	1,77	0	100
	2	290	7,1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	2,63	96,40	2,25	96,92	10	1,78	0	100
	3	290	7,0	FeCl <sub>3</sub>	20	1,97	97,30	1,64	97,75	10	1,78	0	100
	4	290	6,9	FeCl <sub>3</sub>	30	2,59	96,45	2,18	97,01	20	1,81	0	95
	5	290	7,5	Polímero	4,48	0,60	99,18	0,60	99,18	7,5	1,75	0	70

(\*) No ensaio 15, o pH foi elevado até 9 com a adição de hidróxido de cálcio, enquanto no ensaio 16 utilizou-se hidróxido de sódio para elevação do pH até 8.

TAB. 5.21- Valores de cor, condutividade, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 17 e 18 da coleta 4.

Ensaio	Amostra	NaOH (mg/L)	pH de coagulação	Coagulante		Turbidez				Cor (uH)	Cond mS/cm	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)
				sal	dosagem (mg/L)	Ts=30 min		Ts=60 min					
						(uT)	% rem	(uT)	% rem				
17	1	324	8,2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	3,49	95,22	2,1	97,12	7,5	1,83	0	130
	2	324	8,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	3,01	95,88	1,34	98,16	7,5	1,81	0	150
	3	324	8,2	FeCl <sub>3</sub>	20	1,4	98,08	1,05	98,56	5,0	1,82	0	140
	4	324	7,8	FeCl <sub>3</sub>	30	2,43	96,67	1,32	98,19	5,0	1,83	0	140
	5	324	8,8			3,95	94,59	2,22	96,96	7,5	1,79	0	130
	6	324	8,8	Polímero	2,28	1,02	98,60	0,61	99,16	5,0	1,83	0	100
18	1	368	9,5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	3,92	94,63	2,59	96,45	5,0	1,81	0	150
	2	368	9,5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	3,21	95,60	2,05	97,19	7,5	1,83	0	150
	3	368	9,4	FeCl <sub>3</sub>	30	1,18	98,38	0,75	98,97	5,0	1,83	0	160
	4	368	9,1	FeCl <sub>3</sub>	40	2,18	97,01	1,86	97,45	5,0	1,84	0	170
	5	368	9,9			4,28	94,14	2,90	96,03	20,0	1,85	0	140
	6	368	9,9	Polímero	2,28	0,87	98,81	0,65	99,11	2,5	1,85	0	120

TAB. 5.22- Valores de concentração dos metais presentes na amostra bruta e nas tratadas 3,5 e 6 dos ensaios 17 e 18 da coleta 4:

Metais	Amostra Bruta (ppb)	Ensaio 17 - pH = 9						Ensaio 18 - pH = 10					
		Amostra 3		Amostra 5		Amostra 6		Amostra 3		Amostra 5		Amostra 6	
		Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.
Cr	1808	<6	>99,67	<6	>99,67	<6	>99,67	<6	>99,67	<6	>99,67	<6	>99,67
Fe	14916	116	99,22	322	97,84	112	99,25	34	99,77	282	98,11	82	99,45
Co	7	<6	>15	<6	>15	<6	>15	<6	>15	<6	>15	<6	>15
Ni	6254	574	90,82	179	97,14	112	98,21	9	99,86	54	99,14	21	99,66
Cu	137	<6	>95,62	<6	>95,62	<6	>95,62	<6	95,62	<6	95,62	<6	95,62
Zn	38229	781	97,96	112	99,71	321	99,16	185	99,52	760	98,01	254	99,34
Pb	50	<6	>88,00	<6	>88,00	<6	>88,00	<6	>88	<6	>88	<6	>88

TAB. 5.23- Valores de cor, condutividade, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de cálcio e sódio, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polímero como coagulantes, obtidos nos ensaios 19, 20 e 21 da coleta 5.

Ensaio	Amostra	NaOH mg/L	pH de coagulação	Coagulante		Turbidez				Cor (uH)	Cond mS/cm	Dureza (mg/L)	SS (mL/L)	
				sal	dosagem (mg/L)	Ts=30 min		Ts=60 min						
						(uT)	% rem	(uT)	% rem					
19	1	290	7,2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	1,63	96,74	1,11	97,78	5,0	1,56	0	100	
	2	290	7,2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	1,39	97,22	0,78	98,44	5,0	1,61	0	105	
	3	290	7,1	FeCl <sub>3</sub>	20	1,33	97,34	1,14	97,72	5,0	1,56	0	105	
	4	290	7,0	FeCl <sub>3</sub>	30	20,6	58,80	1,89	96,22	7,5	1,59	0	100	
	8	5	290	7,6	Polímero	1,14	0,83	98,34	0,77	98,46	5,0	1,52	0	80
	6	290	7,7				5,01	89,98	1,53	96,94	7,5	1,52	0	100
20	1	380	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	2,26	95,48	1,95	98,66	7,5	1,63	0	110	
	2	380	8,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	1,74	96,52	0,85	99,42	5,0	1,63	0	115	
	3	380	8,2	FeCl <sub>3</sub>	20	1,4	97,20	1,05	99,28	5,0	1,64	0	120	
	4	380	7,8	FeCl <sub>3</sub>	30	1,39	97,22	0,9	99,38	5,0	1,64	0	120	
	9	5	380	8,8	Polímero	0,76	0,38	99,24	0,34	99,77	2,5	1,62	0	75
	6	380	8,8				2,36	95,28	1,68	98,85	7,5	1,62	0	110
21	1	385	9,0	(*) Cal e Pol.	0,38	1,55	96,90	0,58	98,84	7,5	1,54	352	80	
	2	385	9,0	(*) Cal e Pol.	0,76	1,05	97,90	0,35	99,30	5,0	1,52	348	75	
	3	385	9,0	(*) Cal e Pol.	1,14	0,95	98,10	0,55	98,90	5,0	1,52	355	75	
	4	380	9,0	NaOH e Pol.	0,38	0,53	98,94	0,88	98,24	5,0	1,63	0	80	
	9	5	380	9,0	NaOH e Pol.	0,76	0,59	98,82	0,53	98,94	2,5	1,61	0	70
	6	380	9,0	NaOH e Pol.	1,14	0,92	98,16	0,57	98,86	7,5	1,61	0	65	

(\*) No ensaio 21, nas amostras 1, 2 e 3 elevou-se o pH com hidróxido de cálcio e no restante das amostras utilizou-se hidróxido de sódio.



TAB. 5.24- Valores de cor, condutividade, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes e polímero como auxiliar de floculação, obtidos nos ensaios 22 e 23 da coleta 6.

Ensaio	Amostra	NaOH (mg/L)	pH de coagulação	Coagulante		Auxiliar de Floculação	Dosagem (mg/L)	Turbidez				Cor (uH)	Cond mS/cm	SS (mL/L)
				sal	dosagem (mg/L)			Ts=30 min		Ts=60 min				
								(uT)	% rem	(uT)	% rem			
22	1	436	9,6	FeCl3	15	Polímero	0,15	2,12	94,42	1,10	97,11	2,5	1,99	90
	2	436	9,5	FeCl3	20	Polímero	0,15	0,81	97,87	0,58	98,47	0	2,01	100
	3	436	9,4	FeCl3	30	Polímero	0,15	1,06	97,21	0,81	97,87	0	2,01	100
	4	436	9,6	FeCl3	15	Polímero	0,38	1,16	96,95	0,86	97,74	0	1,99	80
	5	436	9,5	FeCl3	20	Polímero	0,38	1,26	96,68	1,18	96,89	2,5	2,01	75
	6	436	9,4	FeCl3	30	Polímero	0,38	1,93	94,92	1,46	96,16	2,5	2,01	85
23	1	380	8,3	FeCl3	15	Polímero	0,15	0,96	97,47	0,75	98,03	5,0	1,81	85
	2	380	8,2	FeCl3	20	Polímero	0,15	0,72	98,11	0,50	98,68	2,5	1,83	90
	3	380	7,9	FeCl3	30	Polímero	0,15	1,53	95,97	1,03	97,29	7,5	1,85	95
	4	380	8,2	FeCl3	20			2,28	94,00	1,21	96,82	7,5	1,83	105
	5	380	8,6	Polímero	0,76			0,4	98,95	0,39	98,97	2,5	1,81	75
	6	380	8,7					3,69	90,29	1,33	96,50	7,5	1,81	75

TAB. 5.25- Valores de concentração dos metais presentes na amostra bruta e nas tratadas 2, 3 e 4 do ensaio 22 e 1,2 e 5 do ensaio 23 da coleta 6:

Metais	Amostra Bruta (ppb)	Ensaio 22 - pH = 10						Ensaio 23 - pH = 9					
		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 5	
		Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.
Cr	568	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94
Fe	15005	189	98,74	159	98,94	296	98,03	229	98,47	72	99,52	15	99,90
Co	33	10	69,7	<6	>81,82	<6	>81,82	19	42,42	17	48,48	14	57,58
Ni	35198	24	99,93	18	99,95	19	99,95	920	97,39	1002	97,15	182	99,48
Cu	104	<6	>94,23	<6	>94,23	<6	>94,23	<6	>94,23	<6	>94,23	<6	>94,23
Zn	30004	62	99,79	60	99,8	102	99,66	261	99,13	121	99,6	15	99,95
Pb	58	<6	>89,66	<6	>89,66	<6	>89,66	<6	>89,66	<6	>89,66	<6	>89,66

TAB. 5.26- Valores de cor, condutividade, dureza, sólidos sedimentáveis, turbidez e porcentagem de remoção de turbidez das amostras tratadas para diferentes valores de pH de coagulação e tempo de sedimentação, utilizando hidróxido de sódio, cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes e polímero como auxiliar de floculação, obtidos nos ensaios 24 e 25 da coleta 6.

Ensaio	Amostra	NaOH (mg/L)	pH de coagulação	Coagulante	Dosagem mg/L	Aux. floculação	Dosagem (mg/L)	Turbidez				Cor (uH)	Cond mS/cm	SS (mL/L)
								Ts=30 min		Ts=60 min				
								(uT)	% rem	(uT)	% rem			
24	1	380	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	Polímero	0,15	1,33	96,50	0,76	98,00	5,0	1,86	80
	2	380	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	Polímero	0,15	0,82	97,84	0,34	99,11	0,0	1,87	90
	3	380	8,2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	Polímero	0,15	1,35	96,45	0,77	97,97	2,5	1,87	85
	4	380	8,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20			3,05	91,97	2,19	94,24	10,0	1,85	95
	5	380	8,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30			2,31	93,92	1,35	96,45	7,5	1,86	100
	6	380	8,7					3,52	90,74	1,94	94,89	10,0	1,85	85
25	1	330	7,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	Polímero	0,38	1,33	96,50	0,76	98,00	5,0	1,60	80
	2	330	7,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	Polímero	0,38	1,36	96,42	0,78	97,95	5,0	1,60	85
	3	330	7,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30	Polímero	0,38	1,35	96,45	0,77	97,97	5,0	1,60	85
	4	330	7,4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20			3,05	91,97	2,19	94,24	10,0	1,59	90
	5	330	7,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30			2,31	93,92	1,35	96,45	10,0	1,59	90
	6	330	7,6					3,52	90,74	1,94	94,89	10,0	1,59	80

TAB. 5.27- Valores de concentração dos metais presentes na amostra bruta e nas tratadas 1, 3 e 5 do ensaio 24 e nas amostras 3, 5 e 6 do ensaio 25 da coleta 6:

Metais	Amostra Bruta (ppb)	Ensaio 24 - pH = 9								Ensaio 25 - pH = 8					
		Amostra 1		Amostra 3		Amostra 5		Amostra 6		Amostra 3		Amostra 5		Amostra 6	
		Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.	Conc. (ppb)	% rem.
Cr	568	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94	<6	>98,94	34	94,01	26	95,42
Fe	15005	97	99,35	124	99,17	226	98,49	424	97,17	88	99,41	519	96,54	501	96,66
Co	33	15	54,55	16	51,52	16	51,52	20	39,39	<6	>81,82	<6	>81,82	<6	>81,82
Ni	35198	469	98,67	656	98,14	772	97,81	739	97,9	11321	67,84	11601	67,04	9762	72,27
Cu	104	<6	>94,23	<6	>94,23	<6	>94,23	<6	>94,23	28	73,08	24	76,92	21	79,81
Zn	30004	129	99,57	181	99,4	263	99,12	432	98,56	3680	87,73	4065	86,45	1605	94,65
Pb	58	<6	>89,66	<6	>89,66	<6	>89,66	<6	>89,66	32	44,83	25	56,90	34	41,38

## 5.5 Método da Fluorescência de Raios X: representação gráfica

Devido à excitação (irradiação da amostra pela fonte de Pu-238), os elementos constituintes das amostras analisadas perdem, principalmente, os elétrons da camada K. Os elétrons da camada L saltam para a camada K, e como consequência há emissão de raios X característicos, denominados de raios X Kalfa, cuja energia é proporcional ao número atômico do elemento emissor. Assim, o Cr emite raios X de 5,4 keV, o Fe 6,40 keV, Ni 7,47 keV, e assim por diante. A unidade keV, ou seja kiloeletronvolts, é muito usada em Física Atômica e Nuclear e corresponde a  $1,6 \cdot 10^{-16}$  joules. O gráfico da FIG. 5.1 apresenta os espectros de raios X dos filtros das amostras brutas e da amostra 3 do ensaio 18, obtida com a fonte de Pu-238, em um tempo de excitação/detecção de 3000s. Os traços sob os elementos indicam a posição dos raios X Kalfa característicos.

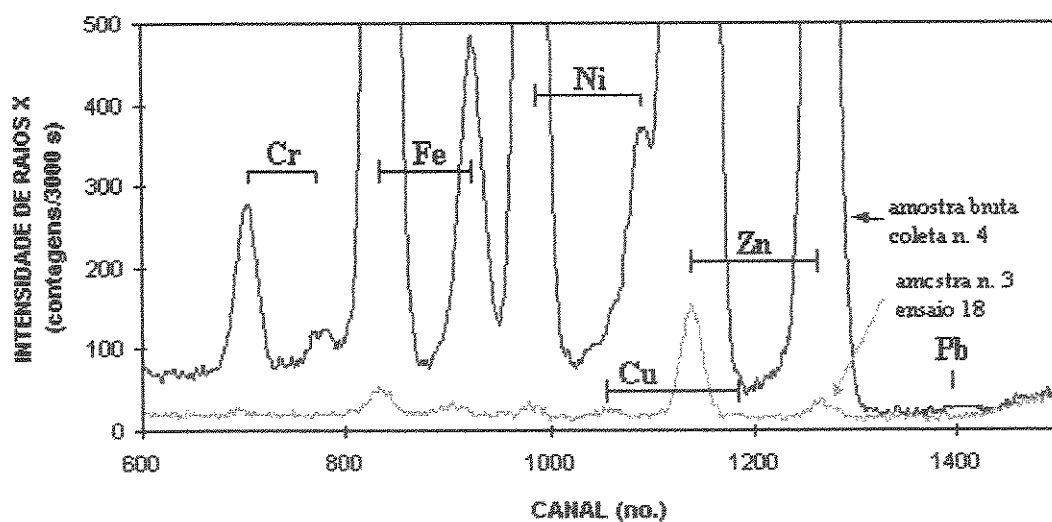


FIG.5.1 Espectros de raios X dos filtros das amostras bruta e da amostra 3 do ensaio 18, obtida com a fonte de Pu-238, em um tempo de excitação/detecção de 3000s

Com uma probabilidade menor, da ordem de 20%, pode haver também um salto do elétron da camada M para a camada K, com emissão de raios X Beta característico, com energia um pouco maior, ou seja, Cr 5,95 keV, Fe 7,07 keV, Ni 8,26 keV, etc.

Estes raios X emitidos pelos elementos podem interagir com um detector e produzir pulsos eletrônicos, cuja amplitude (altura) é diretamente proporcional à energia do raio X. Estes pulsos têm energia variando entre 0 e 10 volts, e um instrumento eletrônico, chamado analisador de pulsos, classifica estes pulsos pela sua amplitude. O analisador pode classificar os pulsos de 0,005 em 0,005 volts e, assim, o analisador tem 1000 canais para a classificação de pulsos. No primeiro canal (ou seja, canal no. 1) tem-se os pulsos de 0 a 0,005 volts, no segundo canal (canal no. 2) os pulsos de 0,005 a 0,010 volts, e assim por diante.

Como esta altura do pulsos depende da energia do raio X, pode-se também dizer que o canal 2000 corresponde a raios X com energia igual a 15,73 keV, e assim, o raio X Kalfa do Cr ficaria no canal 690 e o Kbeta no canal 760; Fe Kalfa no canal 820 e o Kbeta em 900, e assim por diante. Pode ser observado, então, que cada elemento emite dois raios X característicos (Kalfa e Kbeta) e estes vão produzir dois picos no espectro de pulsos, como pode ser identificado na FIG. 5.1.

Em resumo, o número do canal indica a energia do raio X detectado; que por sua vez indica o número atômico, que fornece a identificação do elemento químico. Pode ser observado no gráfico da FIG. 5.1 que os elementos aparecem em ordem de número atômico, com exceção do Pb. Assim, um pico no canal 1150 indicaria a produção de pulsos de 5,5 volts pelo detector, devido a detecção de raios X de 8,63 keV de energia. Esta energia indica a presença de Zn na amostra (o Zn emite Kalfa de 8,63 keV). Para se ter certeza que na amostra existe a presença do elemento Zn, também deve haver no espectro o pico do raio Kbeta de 9,57 keV, que aparece no canal no. 1230). Deve ser destacado que tudo o que foi mencionado, até agora, diz respeito ao eixo x do gráfico da FIG. 5.1.

Quanto ao eixo das ordenadas, eixo y, ele indica o número de raios X detectados em um certo tempo, e no caso da FIG. 5.1 foi de 3000 segundos. A área sob o pico corresponde ao total de raios X detectados, que é proporcional à concentração do elemento na amostra. Pode ser observada na FIG. 5.1, que tanto na amostra bruta como na amostra do ensaio 18, aparece um pico no canal 820, mostrando a detecção de raios X de 6,40 keV (raios X Kalfa do Fe), que indica a presença de Fe nas duas amostras. A área sob o pico na amostra

bruta é maior que na amostra 3, e isto implica que a amostra bruta tem uma maior concentração em Fe, quando comparada com a amostra tratada.

Ocorre, algumas vezes, uma sobreposição de pulsos (raios X de energias próximas), que pode ser resolvido através de programas de computação, dando como resultados os raios X detectados pertencentes a cada um destes elementos (Cu, Ni e Zn). O programa utilizado no trabalho tem a sigla AXIAL. Este fornece o número de raios X Kalfa e Kbeta.

Na amostra 3 do ensaio 18 aparece um pico pequeno de Cu (indicando baixa concentração) e na amostra bruta os pulsos do Cu estão sobrepostos aos pulsos do Ni e Zn, em altas concentrações.

## 6 DISCUSSÕES

---

Os dados presentes nas TAB. 5.1 a 5.7 referem-se a aspectos qualitativos e quantitativos dos diferentes efluentes de lavagem, ou melhor, dos banhos de enxágües das peças. Estas primeiras verificações foram feitas para serem conhecidos os valores de turbidez, pH, condutividade, concentração dos metais e vazão de cada um dos efluentes oriundos das quatro alas da indústria.

A condutividade é um indicador da qualidade da água, no sentido de que ela aponta a maior ou menor presença de íons. Devido a isto, foi determinada a condutividade nos tanques de entrada de água, geralmente o segundo enxágüe e no primeiro enxágüe, que é o mais contaminado, como pode ser visto com os dados da TAB 6.1. Os valores de Cond representam os valores da condutividade média do primeiro enxágüe, que ocorre logo após o banho químico. Os condutímetro são regulados para que as condutividades das águas nos tanques onde ocorre entrada de água estejam sempre entre Condi e Condf. Quando a condutividade é igual a Condf, a entrada de água no tanque é suspensa e quando atinge o valor Condi, novamente a água é introduzida no sistema. A condutividade é um dos dados que pode mostrar se há, ou não, a viabilidade da reciclagem da água no processo. Assim, pode-se realizar comparações entre as condutividades da amostra tratada e aquelas requeridas no processo.

Analisando-se os valores da condutividade do primeiro enxágüe na TAB. 6.1, pode ser percebido que em alguns enxágües após certos banhos químicos, como por exemplo a decapagem, a condutividade do primeiro enxágüe é cerca de 20 vezes maior que a do segundo enxágüe, indicando que as águas do último enxágüe apresentam valores de

condutividade próximas da água limpa fornecida à indústria, que é de 0,4 mS/cm. Nos ensaios de coagulação-floculação, quando se utilizou 30 mg/L de cloreto férrico (ensaio 18, amostra 3) e 2,28 mg/L de polímero aniônico (ensaio 23, amostra 5), em pH de coagulação igual a 9,4 e 8,6, respectivamente, foram obtidos valores de condutividade iguais a 1,83 e 1,81 mS/cm, que diluídos com água limpa a 50% e 30%, apresentaram valores de condutividade iguais a 1,10 mS/cm e 0,85 mS/cm, respectivamente. Comparando-se os dados da condutividade das águas do primeiro enxágüe com as das águas tratadas diluídas a 50% (Cond=1,10 mS/cm), pode-se perceber que esta água pode ser reciclada para a maioria dos tanques do primeiro enxágüe, menos nos tanques do desengraxante químico e passivação amarela do zinco-ácido (alas 1 e 4) e do níquel-cromo (ala 4). Caso estas águas tratadas sejam diluídas a 30% (Cond=0,85 mS/cm), elas só não poderão ser recicladas nos enxágües após a passivação amarela do zinco-ácido (alas 1 e 4) e na neutralização do níquel-cromo, sendo possível, portanto, a reutilização nos outros treze tanques. As águas tratadas não podem ser recicladas no segundo enxágüe, ou último, em virtude de suas condutividades serem mais altas do que as requeridas no processo.

TAB. 6.1- Condutividade das águas do primeiro enxágüe e do segundo, após banhos químicos do zinco-ácido (alas 1 e 4), níquel-cromo (ala 4) e fosfatização (ala 5).

ALAS	Enxágües após	Condutividade (mS/cm)		
		1º enxágüe Cond	2º enxágüe	
			Cond i	Cond f
Zinco- Ácido (ala 1)	Desengraxante Químico	0,72	0,69	0,59
	Decapagem Ácida	13,30	0,70	0,59
	Desengraxante Eletrolítico	2,40	0,83	0,63
	Eletrodeposição- Zn	6,30	0,66	0,65
	Passivação amarela	0,55	0,55	0,54
Zinco- Ácido (ala 4)	Desengraxante Químico	0,86	0,69	0,59
	Decapagem Ácida	14,40	0,70	0,59
	Desengraxante Eletrolítico	3,40	0,83	0,63
	Eletrodeposição- Zn	1,97	0,66	0,65
	Passivação amarela	0,64	0,55	0,54
Níquel- Cromo (ala 4)	Desengraxante Químico	0,90	0,64	0,52
	Desengraxante Eletrolítico	0,75	0,68	0,59
	Eletrodeposição- Ni	1,19	0,62	0,32
	Neutralização	0,75	0,70	0,52
Fosfati- zação (ala 5)	Desengraxante Químico	1,02	0,76	0,65
	Fosfatizacao	2,96	0,83	0,63

O valores de pH, que mostram o caráter ácido ou básico das águas, estão de acordo com os banhos químicos que antecedem os enxágües, ou seja, após o desengraxe químico, as águas do enxágüe apresentam pH alcalino e após a decapagem, apresentam pH ácido, como pode ser visto na TAB.5.1.

O conhecimento das características da água a ser tratada é de extrema importância; porém quando se pensa em reciclá-la no processo, é necessário também serem obtidos dados que caracterizem qualitativamente a água limpa afluyente no processo, pois é esta qualidade que se deve ter como meta, após o tratamento, conforme dados da TAB. 6.2.

TAB. 6.2- Características da água limpa afluyente no processo

Água	pH	Turbidez	Cor	Dureza	Cond	Metais	
						Fe	Co
Afluyente	9,3	0,45	0	0	0,4	15	17

As TAB. 5.2 a 5.5 mostram os elementos metálicos e as concentrações encontradas nas amostras de águas dos enxágües mais contaminados. Pode ser percebido que, de um modo geral, o Fe, Zn, Ni e Cr são os elementos mais comuns, presentes nos enxágües, e são os que apresentam maiores concentrações. As maiores concentrações de Fe ocorrem nos enxágües após a decapagem ácida, enquanto que de Zn acontece após a eletrodeposição do zinco e de cromo após a passivação amarela. Os metais encontrados na água limpa, que entra no processo, foram o Fe e o Co com concentrações iguais a 15 e 17 ppb, respectivamente. Todos os outros metais podem até estar presentes, porém, em concentrações inferiores a 6 ppb, que não são detectados pelo método da fluorescência de raios X.

A TAB. 5.7 apresenta os dados das vazões de entrada e saída nos tanques dos enxágües das peças e as frações de contribuição de cada um, no efluente final, que foram obtidos na segunda etapa do trabalho experimental. A vazão oriunda de cada enxágüe foi medida quatro vezes e calculado o valor médio. Pode ser notado que, o zinco-ácido da ala 4 utiliza mais de 50% do volume de água consumida em todos os processos. O volume total médio de águas de lavagem consumido em um mês é de 4729 m<sup>3</sup>. Este é o volume de água que pode ser reaproveitado pela indústria, seja para ser reciclado no processo, ou para ser utilizado de outras formas.



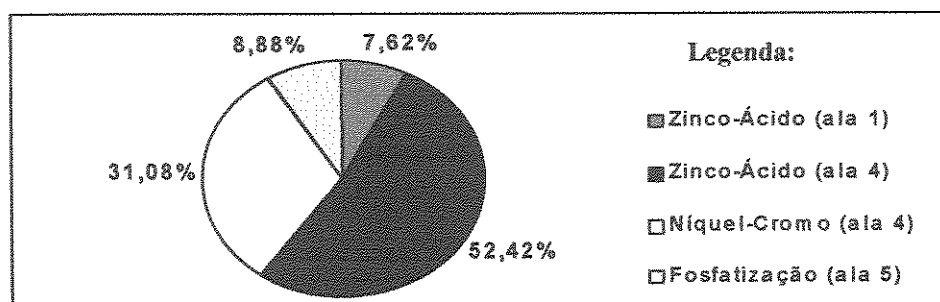


FIG. 6.1- Porcentagem do volume total (= 4729 m<sup>3</sup>/mês) de água consumido em cada ala

Como pode ser visto na TAB. 5.8, o pH das amostras brutas esteve na maioria dos casos abaixo de três. A condutividade das amostras brutas apresenta valores semelhantes à condutividade medida nas amostras tratadas. Ainda nesta tabela pode-se perceber que não foram analisados os metais das amostras brutas das coletas 3 e 5 e das amostras tratadas nestas coletas. Isto ocorreu devido às restrições econômicas e ao elevado custo destas análises pelo Método da Fluorescência de raios X. O objetivo dos ensaios de coagulação-floculação com estas amostras foi determinar os melhores resultados de remoção de cor aparente, turbidez e os respectivos tempos de sedimentação, para serem realizados novos ensaios para análise dos metais apenas daqueles que forneceram melhores porcentagens de remoção, tanto da cor, como da turbidez.

Na terceira etapa do trabalho experimental, foram coletadas amostras compostas dos enxágües de acordo com as frações de contribuição de cada um, indicadas na TAB. 5.7. Na primeira coleta, foi decidido coletar as águas de enxágüe com cromo, separadas daquelas sem a presença do cromo. As TAB. 5.2 a 5.5 apresentam os elementos metálicos contidos nos enxágües bem como as respectivas concentrações. O objetivo deste procedimento era reduzir o cromo hexavalente para trivalente só das amostras que o continham. Com isso, pensava-se na montagem de duas linhas de descarte independentes, uma com o cromo e outra sem. Primeiramente, o cromo hexavalente seria reduzido e posteriormente haveria a mistura destes efluentes para tratamento conjunto.

Após a análise de pH das amostras brutas da primeira coleta, foi verificado que o pH de ambas as amostras compostas, com e sem o cromo, apresentou, na maioria dos casos, valores abaixo de 3. Deste modo não havia necessidade de gasto com ácido para redução do pH, como pode ser visto pela análise da TAB. 6.3. Devido a isto, aliado a uma facilidade

operacional de um projeto real, decidiu-se pela coleta conjunta das amostras, com e sem o cromo hexavalente.

TAB.6.3- Valores de pH das amostras compostas dos diferentes enxágües.

<b>Amostras das coletas</b>	<b>pH</b>
1	2,5
2	2,7
3	3,1
4	2,9
5	2,9
6	2,5

A TAB. 5.9 apresenta os diversos parâmetros analisados nos ensaios de coagulação-floculação. O elevado custo das análises de metais inviabilizou que todas as amostras fossem analisadas, assim, foi necessária a realização de uma seleção das amostras a serem analisadas, baseadas em resultados de melhor eficiência de remoção de cor e turbidez.

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados para se determinar os coagulantes e as respectivas dosagens, pH de coagulação e períodos de tempo de sedimentação que apresentassem maiores remoções de cor, turbidez e metais, por isto, todos estes parâmetros foram variados.

A partir da TAB. 5.10 são apresentados os dados dos ensaios de coagulação-floculação. Nos primeiros ensaios realizados, utilizou-se hidróxido de cálcio como coagulante. Analisando-se as TAB. 5.10 a 5.12, pode-se verificar que os valores da dureza das amostras variaram significativamente, entre 510 mg/L a 820 mg/L. A variação destes valores pode ser devido a presença de traços de íons metálicos e às altas concentrações de cátions de cálcio que dificultaram a observação do ponto de viragem na titulação com EDTA. Com estes dados, pode-se concluir que estas águas são classificadas como muito duras. Este é um fato relevante quando se pensa no reuso destas águas, por exemplo, para lavagem de pisos ou tanques, pois a água com dureza elevada precipita sabão. PANOSSIAN (1995) afirma que a restrição ao uso de água com alta dureza não se refere

apenas ao banho de eletrodeposição, mas a todo pré-tratamento, incluindo as águas de enxágüe.

Comparando-se os tempos de sedimentação dos ensaios 1, 2, 3 e 4, pode ser notado que o tempo de sedimentação de 30 minutos fornece resultados inferiores de remoção de cor e turbidez, quando comparados com os tempos de 60 e 90 minutos. No ensaio 4 foi decidido, então, fixar os tempos de sedimentação em 60 e 90 minutos, coletando-se, nestes tempos, as amostras para realização de análise de metais, cujos resultados encontram-se na TAB.5.13. A Fig. 6.2 apresenta a variação dos valores da turbidez, para os tempos de sedimentação de 30, 60 e 90 minutos, do ensaio 4.

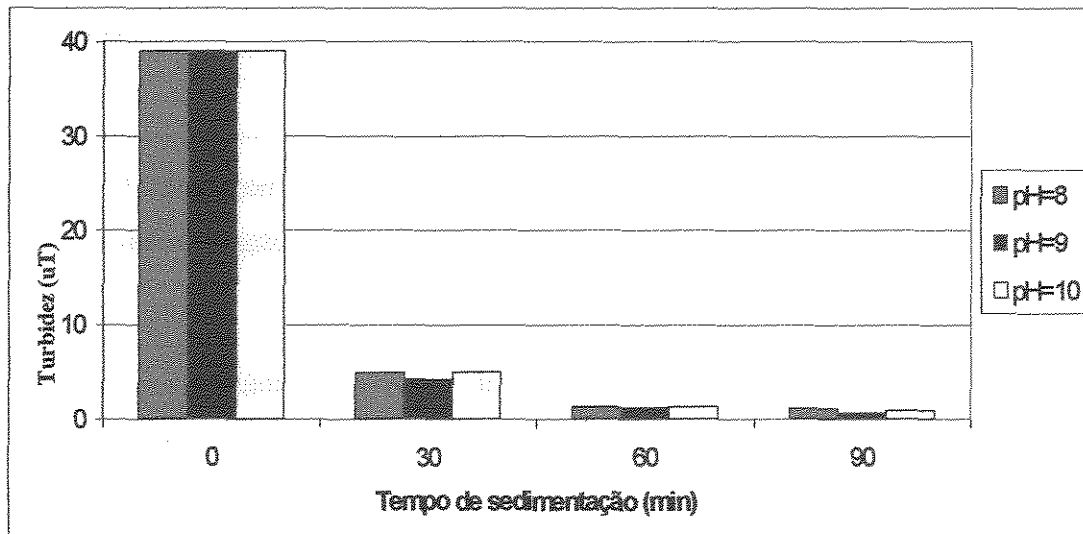


FIG. 6.2- Variação da turbidez em função do tempo de sedimentação e do pH de coagulação do ensaio 4

No ensaio 4, foi obtido, para amostra 3, remoção dos metais Fe, Ni e Zn acima de 98%, conforme mostra o gráfico da FIG. 6.3, com pH de coagulação igual a 10 e tempo de sedimentação de 90 minutos, sendo este o melhor resultado obtido para os metais deste ensaio.

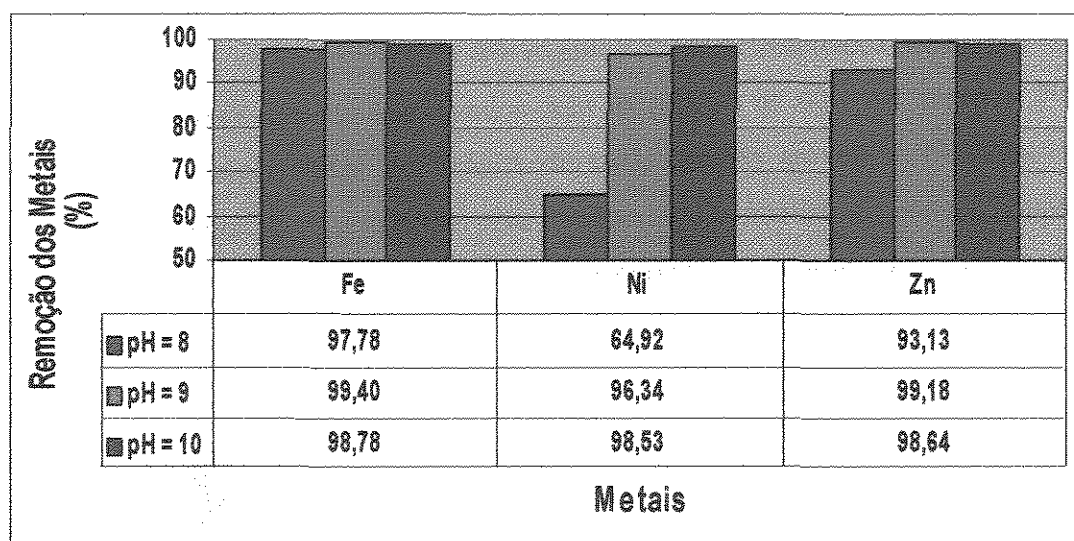


FIG. 6.3- Porcentagem de remoção dos metais, em função do pH, do ensaio 4 para o tempo de sedimentação de 90 minutos.

Nos ensaios seguintes, ao invés de utilizar hidróxido de cálcio foi utilizado hidróxido de sódio. No ensaio 5, da TAB. 5.14, pode ser notado que a dureza foi reduzida a zero e que a turbidez remanescente, após 30 minutos de sedimentação, é cerca de três vezes maior que a turbidez após 90 minutos. No ensaio 6, o tempo de sedimentação variou entre 60 e 90 minutos para análise de turbidez residual. Pode-se perceber, ainda nesta tabela, que a porcentagem de remoção de turbidez, para  $T_s=90$  min e pH de coagulação entre 8,0 e 10,5 está, na maioria dos casos, acima de 97%. Com os resultados obtidos nos ensaios 7, 8, 9 e 10 pode ser confirmada esta porcentagem. O pH de coagulação igual a 7,5 apresentou cor aparente remanescente elevada (80 uH), quando comparada com a cor resultante para outros valores de pH, como pode ser visto na amostra 1, do ensaio 7. Foi decidido, então, a novamente analisar os metais para tempos de sedimentação de 60 e 90 minutos e valores de pH iguais a 8, 9 e 10. A FIG. 6.4 apresenta a variação da turbidez para os tempos de sedimentação de 30 e 60 minutos, do ensaio 5 e 90 minutos, do ensaio 6, com o objetivo de mostrar que a remoção de turbidez após 60 minutos tende a diminuir.

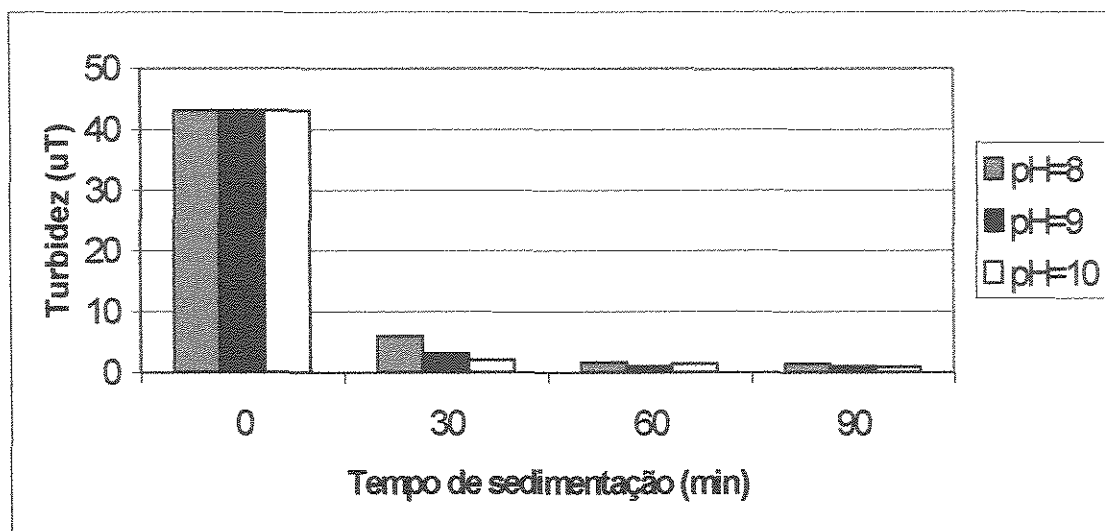


FIG. 6.4- Variação da turbidez em função do tempo de sedimentação e do pH de coagulação do ensaio 5 para Ts igual a 30 e 60 minutos e do ensaio 6 para Ts igual a 90 minutos

No ensaio de coagulação-floculação número 11, cujos dados estão presentes na TAB. 5.17, foram coletadas amostras do sobrenadante após 60 e 90 minutos de sedimentação e foram submetidas à detecção dos metais. Mais uma vez o pH de coagulação igual a 10, e tempo de sedimentação igual a 90 minutos, apresentou maiores remoções das concentrações dos metais Fe, Ni e Zn (acima de 99%). O pH de coagulação igual a 8 mostrou os piores resultados de remoção de metais (TAB.5.18).

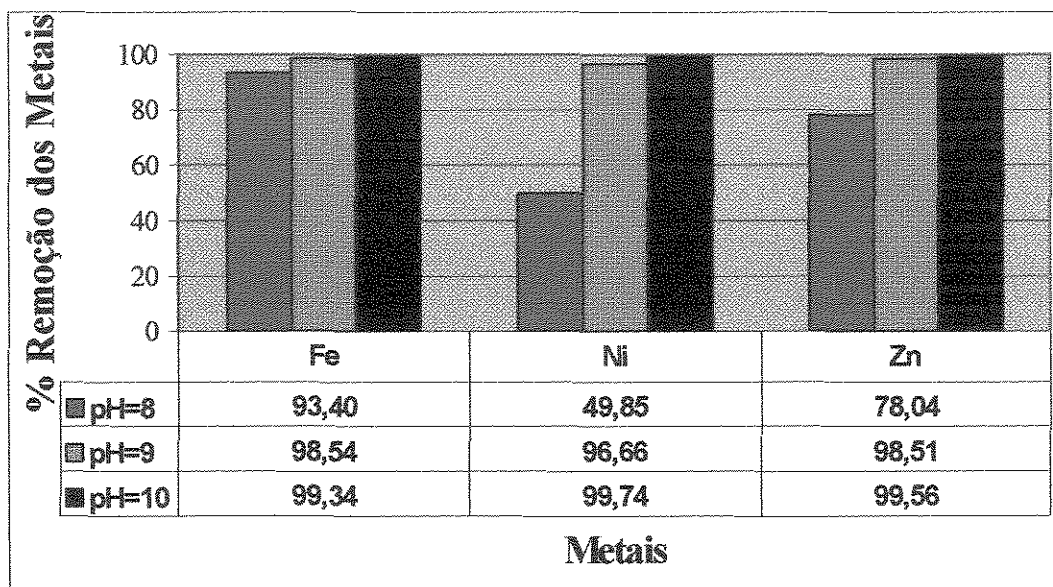


FIG. 6.5- Porcentagem de remoção dos metais, em função do pH, do ensaio 11, para o tempo de sedimentação de 90 minutos.

A partir do ensaio 12 da TAB. 5.19, foram adotados os tempos de sedimentação iguais a 30 e 60 minutos e utilizados coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímero. Comparando-se os valores da cor remanescente dos ensaios 12 e 13 com os do ensaio 14, percebe-se que estes valores são elevados. A cor aparente elevada pode indicar a presença de metais dissolvidos. Analisando-se os valores de condutividade dos ensaios 12, 13 e 14, pode ser percebido que estes aumentam à medida que aumenta o pH de coagulação. A condutividade da amostra bruta da coleta 3 é igual a 1,70 mS/cm, então pode ser concluído nestes ensaios que as condutividades das amostras tratadas são superiores à da amostra bruta. Estes valores são maiores que a condutividade da água requerida para os tanques dos enxágues onde entra a água limpa.

No ensaio 15, presente na TAB.20, o pH da amostra bruta foi elevado com a adição de hidróxido de cálcio. A dureza resultante, após o ensaio de coagulação-floculação é muito alta, que classifica estas águas, mais uma vez, como muito duras. A condutividade final da amostra tratada também é elevada, por isto, neste sentido não se vê benefícios na utilização do hidróxido de cálcio, e decidiu-se pelo uso do NaOH para elevação do pH.

Os ensaios 17 e 18, cujos dados encontram-se na TAB. 5.21, foram realizados para confirmar os valores obtidos no ensaio 16 e para que fossem determinadas as porcentagens de remoção dos metais, quando utilizados o cloreto férrico, polímero e soda como coagulantes primários. Comparando-se as concentrações de metais remanescentes das amostras 3,5 e 6 do ensaio 17 e 3, 5 e 6 do ensaio 18, a amostra 3 do ensaio 18 mostrou melhores resultados, remoções de Fe, Zn e Ni acima de 99,5%. Isto mostra que o cloreto férrico foi mais eficiente, quando comparado com os demais neste ensaio, para uma dosagem de cloreto férrico igual a 30 mg/L e pH de coagulação igual a 9,4.

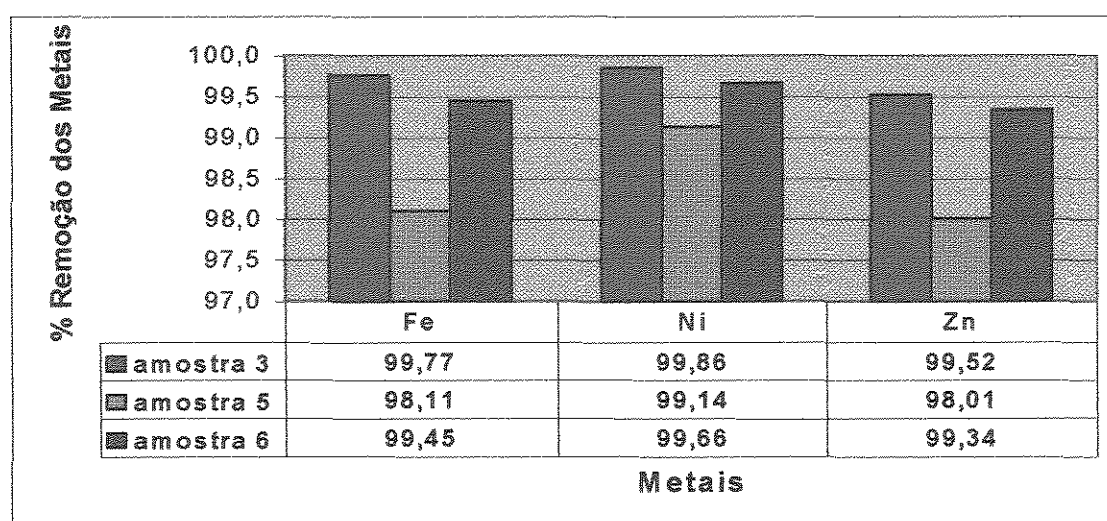


FIG. 6.6- Porcentagem de remoção dos metais, em função do pH, no ensaio 18, para o tempo de sedimentação de 60 minutos.

Os dados dos sólidos sedimentáveis indicam que o volume de lodo é reduzido em cerca de 20% quando se utiliza o polímero como coagulante.

Nos ensaios 22 e 23, cujos resultados são apresentados na TAB. 5.24, foram utilizados, além do coagulante (cloreto férrico), um auxiliar de floculação (polímero aniônico). Quando o pH da amostra bruta foi elevado para 10 e foi adicionado 20 mg/L e 30 mg/L de cloreto férrico, ou 15 mg/L de cloreto férrico e 0,38 mg/L de polímero, obteve-se maior remoção de cor e houve remoção acima de 98% dos metais Fe, Ni e Zn. Porém, nestes ensaios, o melhor resultado de remoção dos metais foi obtido no pH de coagulação

igual a 9 com a adição de 0,76 mg/L do polímero como coagulante, apresentando as seguintes porcentagens de remoção para o Fe, Ni e Zn: 99,90%, 99,48% e 99,95%, respectivamente.

Os dados dos ensaios 24 e 25, presentes na TAB. 5.26, foram obtidos com a utilização do sulfato de alumínio como coagulante e o polímero aniônico, como auxiliar de floculação em algumas amostras. Analisando-se os dados de remoção dos metais da amostra 5 da TAB. 5.26, pode-se notar que com pH da amostra bruta igual a 9, a adição de 20 mg/L ou 30 mg/L de sulfato de alumínio, com o uso de 0,15 mg/L do polímero como auxiliar de floculação, apresentou porcentagens de remoção para o Fe, Ni e Zn acima de 98%. Analisando as porcentagens de remoção dos metais da amostra 5, pode-se notar que estas são inferiores daquelas das amostras 1 e 3, nos quais se fez o uso combinado do coagulante com o auxiliar de floculação.

Comparando-se as concentrações de metais quando foi utilizado o cloreto férrico como coagulante, no ensaio 18, amostra 3 e cloreto férrico como coagulante e o polímero como auxiliar de floculação 22, na amostra 3 do ensaio 24, para o mesmo pH de coagulação e também para o sulfato de alumínio do ensaio 24, amostras 3 e 5, pode ser concluído que o polímero como auxiliar de floculação não aumenta de maneira significativa a porcentagem de remoção dos metais.

TAB. 6.4- Porcentagens de remoção dos metais nos ensaios 18, 22 e 24.

Metais	% Remoção dos Metais			
	Ensaio 18- amostra 3 30 mg/L FeCl <sub>3</sub> pH coag= 9,4	Ensaio 22- amostra 3 30 mg/L FeCl <sub>3</sub> e polímero pH coag= 9,4	Ensaio 24- amostra 3 30 mg/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> pH coag= 8,2	Ensaio 24-amostra 5 30 mg/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e polímero pH coag= 8,3
<b>Fe</b>	99,77	98,94	99,17	98,48
<b>Ni</b>	99,86	99,95	98,14	97,81
<b>Zn</b>	99,52	99,80	99,4	99,12

Com relação à concentração de sólidos sedimentáveis, pode ser verificado na TAB. 5.23 que estes valores são semelhantes quando se utiliza sulfato de alumínio e cloreto férrico, porém o uso do polímero, combinado ou não com estes coagulantes, diminui em torno de 20% o volume de lodo gerado



## 7 CONCLUSÕES

---

De acordo com os dados obtidos durante a realização do trabalho, pode-se concluir que:

- a) A utilização do hidróxido de sódio como coagulante promove a remoção dos metais Fe, Ni e Zn acima de 99% em um valor de pH igual a 10 e tempo de sedimentação de 90 minutos;
- b) O uso do polímero aniônico como coagulante primário, em pH de coagulação igual a 8,6, removeu 99,90%, 99,48% e 99,95% de Fe, Ni e Zn, respectivamente, para o tempo de sedimentação de 60 minutos;
- c) Os melhores resultados obtidos para o tratamento das águas de enxágüe do processo de galvanoplastia estudado foram: 30 mg/L de cloreto férrico, com pH de coagulação igual a 9,4, ou polímero aniônico em pH de coagulação igual a 8,6, em tempos de sedimentação igual a 60 minutos ou apenas o hidróxido de sódio em pH de coagulação igual a 10, com tempo de sedimentação igual a 90 minutos;
- d) Não se recomenda a utilização de sulfato de alumínio como coagulante, quando pode ser usado cloreto férrico ou polímero aniônico para a mesma função;
- e) O uso do polímero aniônico como coagulante ou auxiliar de floculação diminui o volume de lodo gerado;
- f) O hidróxido de cálcio como coagulante apresenta remoção de metais semelhantes às conseguidas com o hidróxido de sódio, entretanto, a dureza final da água tratada é

muito elevada e a condutividade final é similar. Por isto, recomenda-se a elevação do pH com NaOH, quando se visa o reuso ou reciclagem destas águas;

- g) Os valores de condutividade medidos nas amostras tratadas indicam que, após uma diluição a 50% com água limpa, estas águas podem ser recicladas na maioria dos tanques do primeiro enxágüe;
- h) As amostras tratadas com 30 mg/L de cloreto férrico, em pH de coagulação igual a 9,4 apresentaram concentrações de Fe, Ni e Zn inferiores aos teores máximos estabelecidos para as águas de Classe 3, segundo a Resolução CONAMA n. 20; sendo assim permitido, com relação à concentração de metais, o reuso das águas de enxágüe, após o tratamento indicado, para irrigação de culturas arbóreas e forrageiras;
- i) A qualidade destas águas tratadas, conforme o item *c* deste capítulo, permite que sejam reutilizadas em descargas de banheiros e para lavagem de pisos;
- j) Não é possível a reciclagem destas águas residuárias, para segundo, ou último enxágüe, após tratamento físico-químico convencional de coagulação-floculação, devido a elevada condutividade das águas tratadas por este processo.

## 8 RECOMENDAÇÕES

---

Com base no trabalho realizado, recomenda-se:

- a) A passagem das águas tratadas, conforme sugerido nas conclusões deste trabalho, por um processo de troca iônica para remoção dos sais dissolvidos das amostras, pois isto pode viabilizar a reciclagem das águas no processo;
- b) A realização de tratamentos posteriores como nanofiltração e osmose reversa, das águas tratadas;
- c) Determinação de todas as substâncias potencialmente prejudiciais e as respectivas concentrações, indicadas na legislação CONAMA 20 para as águas de Classe 3, das amostras tratadas pelo processo de coagulação-floculação;
- d) Estudos de reaproveitamento ou recuperação dos metais contidos no lodo gerado, após o tratamento físico-químico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AMIRTHARAJAH, A. The mechanisms of coagulation. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA, 1989, São Carlos. *Anais...* São Carlos:USP, 1989, v.1, 20 p.
- AMIRTHARAJAH, A., MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *JAWWA*, Denver, v. 74, n. 4, p. 20-216, Apr. 1982.
- ANALION *Condutividade*. Ribeirão Preto: ANALION, [199-]. p. 2 (Catálogo)
- APHA, AWWA, WPCF *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed., Washington, 1995. Paginação irregular.
- BENEFIELD, L. D. et al. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982, 510 p.
- CABRAL, E. R., MANNHEIMER, W. A. *Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1979. p.120-129.
- CARTWRIGHT, P. Pollution prevention drives membrane technologies. *Chemical Engineering*, v.101, n.9, p.84-87, Sep. 1994.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 20 de 18 de junho de 1986. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de julho de 1986. Seção 3, p. 09-19.

- CROOK, J. Critérios de qualidade da água para reuso. *Revista DAE*, São Paulo, v.53, n.174, p.10-18, nov./dez. 1993.
- DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1993, v.2, 477 p.
- ECKENFELDER JR., W. W. *Industrial water pollution control*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1989. p. 98-109.
- FANE, A. G. et al. Metal recovery from wastewater using membranes. *Water Science and Technology*, v.25, n.10, p.5-18, 1992.
- GARCIA, E. et al *Guia de coleta e preservação de amostras*. São Paulo: CETESB, 1988. p. 24-55.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987, 435 p.
- GOLDMAN, M. Ultrafiltration and recycling improve operations. *Water Environmental & Technology*, v.4, n.2, p.9-11, 1992.
- ROSS, R. D. *Industrial waste disposal*. Pensilvania: Reinhold Book, 1968. cap. 3: p.165-189.
- HUGENNEYER JR., C. Redução de custos. *Tratamento de Superfície*, n.81, p.10-11, jan./fev. 1997.
- LOWENHEIM, F. A. *Electroplating*. New York: McGraw-Hill, 1978. p.171-249.
- MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 6. ed. Boca Raton, Flórida: CRC, 1994. p.235-248.
- MARQUES, M. Efluentes de galvanoplastia: B.S. Continental tem a única estação vertical. *Saneamento Ambiental*, n. 37, fev/mar, 1996.

- MENDES, C. G. N. *Estudo da Coagulação e Floculação de Águas Sintéticas e Naturais com Turbidez e Cor Variáveis*. São Carlos: EESC, USP, 1989. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1989. p. 20-68.
- MOORE, G. K.; KLINE, D. E. *Properties and processing of polymers for engineers*. Englewood Cliffs: Prentice-hall, 1984. p. 9-17.
- NUNES, J. R., ZUGMAN, J. *Curso de tratamento de águas residuárias de indústrias de galvanoplastia*. SP: CETESB, dez. 1989, p.1-30.
- PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo Watts: função dos principais constituintes. *Tratamento de Superfície*, n. 74, p. 32-38, nov./dez. 1995.
- PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo Watts: estrutura dos eletrodos de níquel. *Tratamento de Superfície*, n. 77, p. 27-37, maio/jun. 1996.
- PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo Watts: principais contaminantes. *Tratamento de Superfície*, n. 81, p. 26-32, jan./fev. 1997.
- PERAL, J., MUÑOZ, J., DOMIENECH, X. Photosensitized CN<sup>-</sup> oxidation over TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, n. 55, p. 251-257, 1990.
- PEREIRA, N. S. *Terra planeta poluído*. Porto Alegre: Sagra, 1982. p. 54-92.
- PERRY, R. H. *Perry's chemical engineers' handbook*. 6.ed. New York: McGraw- Hill, 1984. Cap. 17, p.22-39.
- PEUSER, M. Progressos na substituição de cromo decorativo. *Tratamento de Superfície*, n.79, p.34-35, set./out, 1996.
- ROULLET, R. Applications industrielles des membranes de filtrations tangentielles dans la protection de l'environnement. [s.l.]: *TECH-SEP, Groupe RHÔNE-POULENC*, 17/02/94. p.2.

- RUMEAU, M. La nanofiltration: principes, performances et applications. *Informations Chimie*, n.373, p. 93-98, Nov. 1995.
- RUSSEL, J. B. Química Geral. São Paulo: McGraw-Hill, 1981. p.680-739.
- SANCIOLO, P., HARDING, I. H., MAINWARING, D. E. Removal of chromium, nickel and zinc from electroplating wastewater by absorbing colloid flotation with a sodium dodecylsulfate/dodecanoid acid mixture. *Separation Science and Technology*, v.27, n.3, p.375-388, Mar. 1992.
- SAWYER, C. L., McCARTY, P. L. *Chemistry for environmental engineering*. New York: McGraw-Hill, 1978. 532 p.
- SCHOEMAN, J. F. et al. Evaluation of reverse osmosis for electroplating effluent treatment. *Water Science and Technology*, v.25, n.10, p.79-93, 1992.
- SHEREVE, R.N., BRINK JR., J. A. *Indústrias de processos químicos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1977. p. 23-29.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO F., V. F.; INÁCIO, G. R. Monitoramento de metais em nível de traços em águas naturais da região de Campinas por fluorescência de raios X com dispersão de energia e excitação radioisotópica. In: ENCONTRO DE FÍSICA E REATORES TERMO-HIDRÁULICA, 10, 1995, Águas de Lindóia. *Anais... Águas de Lindóia*, 1995, v. 1, p. 298-304.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO F., V. F. Análise quantitativa por fluorescência de raios X por dispersão de energia em amostra de água e efluentes industriais. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5, 1993, Rio de Janeiro. *Anais... Rio de Janeiro*, 1993, v.3, p. 841-845.
- SNOEYINK, V. L., JENKINS, D. *Water Chemistry*. New York: John Wiley, 1980, p. 197-315.

SPIER, L. R. Operação e manutenção de estações de tratamento. *Tratamento de Superfície*, n.74, p.42-43, nov./dez. 1995.

STUMM, W., O'MELIA, C. R. Stoichiometry of coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, New York, v. 60, n.5, p. 514-539, May 1968.

VENKBAN, G et al. Effect of collector dosage on metal removal by precipitation/ flotation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 118, n. 6, p. 923- 948, Nov/Dec. 1992.

VERLAG, E. G. *Galvanotecnica prática*. São Paulo. Polígono: 1973. p.97-135.

WEBER JR., W. J. *Physicochemical processes for water quality control*. New York: John Wiley, 1972. p. 61-107.

ZUGMAN, J. Polieletrólito: herói ou vilão. *Tratamento de Superfície*, n.77, p.15, maio/jun. 1996.



## ABSTRACT

---

The industrial wastes of the galvanotechnick processes cause, in general, serious hydro pollution due to the use of heavy metals, besides that, they use great volumes of water in their processes. The recycling or reuse of the waste for many purposes reduces the water demand of the rivers and minimizes the quantity wastes to be launched in the sewers or rivers. Due to these facts, the present work had the objective of studying the feasibility of the reuse or recycling of residuary water generated in galvanotechnick industries by physical-chemical treatment of coagulation-flocculation. The results of the research had shown that there was removal of metals above 99% using NaOH with pH equal to 10, with precipitation time of 90 minutes, or using  $\text{FeCl}_3$  of pH 10 and also anionic polymer of pH 9, both with time precipitation of 60 minutes. Therefore, it can be concluded that in relation to the quantity of metals, this water can be reused for irrigation of garden culture, for pavement and toilet flush cleaning. For recycling of these water in process, it becomes necessary the dilution with clean water for decrease of conductivity of treated water.