

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A
FOGO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA VISANDO APROVEITAMENTO DO
LODO GERADO**

SEBASTIAM JOHANN BATISTA PERINI

JOINVILLE
2016

SEBASTIAM JOHANN BATISTA PERINI

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A
FOGO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA VISANDO APROVEITAMENTO DO
LODO GERADO**

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Processos, na
Universidade da Região de Joinville.
Orientadora: Profa. Dra. Noeli Sellin.

JOINVILLE

2016

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

P445t Perini, Sebastiam Johann Batista
Tratamento de efluente do processo de galvanização a fogo por precipitação química visando aproveitamento do lodo gerado/ Sebastiam Johann Batista Perini; orientadora Dra. Noeli Sellin. – Joinville: UNIVILLE, 2016.

62 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Resíduos industriais. 2. Galvanização. 3. Lodo residual. 4. Zinco. 5. Precipitação (Química). I. Sellin, Noeli (orient.). II. Título.

CDD 628.4

Termo de Aprovação

“Tratamento de Efluente do Processo de Galvanização a Fogo por Precipitação Química visando Aproveitamento do Lodo gerado”

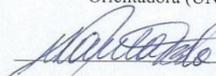
por

Sebastiam Johann Batista Perini

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Virginia Grace Barros
(UDESC)



Profa. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
(UNIVILLE)

Joinville, 31 de agosto de 2016.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho, sendo que sem o apoio destes, ele sequer seria possível.

Ao curso de Mestrado em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

À excelente orientadora Noeli Sellin, pela dedicação, paciência e confiança que deu neste projeto.

Ao meu pai, que me incentivou desde o início do projeto, com todo o conhecimento sobre o mercado de óxidos e fertilizantes, assim como com a experiência em processos de tratamento de efluentes de indústrias galvânicas.

À minha mãe, que sempre acreditou em mim, ajudando no que fosse possível, com um amor incondicional.

Ao meu irmão Brayam, que me incentivou desde o início do projeto, assim como a minha irmã.

À minha esposa, pela paciência e suporte nos momentos que precisei, sempre me incentivando a continuar.

À MG Óxidos, que acreditou no projeto.

À Harádia e Ana Luiza, que me ajudaram na realização dos ensaios.

E por fim, agradeço a Deus por mais esta oportunidade.

RESUMO

Neste trabalho, foi avaliada a substituição do agente precipitante hidróxido de cálcio por carbonato de sódio no tratamento físico-químico de efluentes do processo de galvanização a fogo, visando o reaproveitamento do carbonato de zinco gerado no lodo como nutriente mineral em solo. Os tratamentos por precipitação química foram realizados sob diferentes condições operacionais (pH, dosagens de precipitante e floculante) em amostras de efluentes gerados na etapa de decapagem ácida e das misturas destas com efluentes dos banhos de desengraxe alcalino e resfriamento, a fim de se encontrar a melhor alternativa para a geração do lodo com concentração significativa de zinco. As misturas do efluente da decapagem ácida e do resfriamento foram mais suscetíveis ao tratamento por precipitação química com cal hidratada e soda barrilha, sendo definida para o estudo a mistura com 20% de efluente da decapagem ácida e 80% do resfriamento em função da maior concentração de zinco presente. Para essa mistura, foram realizados ensaios de precipitação química, em Teste de Jarros, variando o pH (7, 8 e 9) e a dosagem de agente floculante (210 e 270 mL). Foram avaliados o consumo de agente precipitante, a eficiência de remoção de ferro e zinco, o volume de lodo e o teor de zinco no lodo gerado. Para a mistura de efluentes 20/80, a precipitação química com soda barrilha em pH 7 ocasionou as melhores eficiências de remoção dos metais ferro e zinco e o efluente tratado apresentou os teores destes metais e de outros parâmetros avaliados (cor, turbidez, condutividade elétrica, Al, Ni, Cd, Pb e Cu) de acordo com os padrões de lançamento de efluente estabelecidos pela legislação federal vigente. Mesmo sendo empregado maior volume deste agente precipitante, houve menor geração de lodo e maior teor de zinco no lodo em comparação com a cal hidratada. Além disso, o tratamento com soda barrilha apresentou econômica e o lodo gerado pode ser empregado como nutriente mineral simples em solo, devido aos baixos teores de metais pesados.

Palavras-chave: Efluente galvânico, precipitação química, soda barrilha, cal hidratada, lodo galvânico, zinco.

ABSTRACT

In this work, the substitution of calcium hydroxide (hydrated lime) precipitating agent by sodium carbonate (washing soda) in the physicochemical treatment of effluents from hot-dip galvanization process was evaluated aiming at the use of zinc carbonate generated in the sludge as a mineral nutrient in soil. The chemical precipitation was carried out under different operating conditions (pH, precipitant and flocculant concentration) in the effluents generated in the acid pickling stage and in mixtures of these with alkaline degreasing and cooling bath effluents, in order to find the best alternative for the generation of sludge with a significant concentration of zinc. The mixtures of the acid pickling and cooling effluent were more susceptible to the treatment by chemical precipitation with hydrated lime and washing soda, being defined for the study the mixture with 20% acid pickling effluent and 80% cooling effluent due to the higher concentration of zinc present. For this mixture, chemical precipitation tests were carried out in Jar Test, varying the pH (7, 8 and 9) and the flocculating agent concentration (210 and 270 mL). The precipitating agent consumption, the iron and zinc removal efficiency, the sludge volume and the zinc content in the sludge were evaluated. For the 20/80 effluent mixture, chemical precipitation with washing soda at pH 7 caused the best removal efficiencies of the iron and zinc metals and the treated effluent showed the levels of these metals and other parameters evaluated (color, turbidity, electrical conductivity, Al, Ni, Cd, Pb and Cu) according to the effluent discharge standards established by the current federal legislation. Even though a larger volume of this precipitating agent was employed, there was lower sludge generation and higher zinc content in the sludge compared to hydrated lime. In addition, the treatment with washing soda presented economical viability and the sludge generated can be used as a simple mineral nutrient in soil due to the low content of heavy metals.

Keywords: Galvanizing effluents, chemical precipitation, hydrated lime, hydrated lime, galvanic sludge, zinc.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ETAPAS BÁSICAS DO PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A FOGO.....	15
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO DE UMA INDÚSTRIA DE GALVANIZAÇÃO A FOGO E OS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS.....	19
FIGURA 3 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NA GALVANIZAÇÃO A FOGO.	23
FIGURA 4 - FILTRO-PRENSA UTILIZADO NO DESÁGUE DO LODO GALVÂNICO.....	27
FIGURA 5 - EQUIPAMENTO (TESTE DE JARROS) EMPREGADO PARA OS ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	36
FIGURA 6 - FOTO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DE DECAPAGEM ÁCIDA TRATADAS COM (A) CAL HIDRATADA E (B) SODA BARRILHA.....	42
FIGURA 7 - FOTO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE (MISTURA 5/95) APÓS TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO COM CAL HIDRATADA (A) E SODA BARRILHA (B) EM PH 7.	45
FIGURA 8 - FOTO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE (MISTURA) EM CONE IMHOFF APÓS TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO COM CAL HIDRATADA (A) PH 7, (B) PH 8 E (C) PH 9; E COM SODA BARRILHA (D) PH 7, (E) PH 8 E (F) PH 9.	49
FIGURA 9 - FOTO DAS AMOSTRAS DE LODO (EM PAPEL FILTRO) GERADO NO TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO COM CAL HIDRATADA (A) PH 7, (B) PH 8 E (C) PH 9; E COM SODA BARRILHA (D) PH 7, (E) PH 8 E (F) PH 9.....	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES PARA OS PARÂMETROS RELACIONADOS AOS CONTAMINANTES MAIS COMUNS EM GALVÂNICAS. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
TABELA 2 - LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PESADOS TÓXICOS ADMITIDOS EM FERTILIZANTES MINERAIS QUE CONTENHAM O NUTRIENTE FÓSFORO, MICRONUTRIENTES OU COM FÓSFORO E MICRONUTRIENTES EM MISTURA COM OS DEMAIS NUTRIENTES.	31
TABELA 3 - RESULTADOS DA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EMPREGANDO CAL HIDRATADA (1) E SODA BARRILHA (2), EM PH 7, DA MISTURA DE EFLUENTES DA DECAPAGEM ÁCIDA E DO BANHO DE RESFRIAMENTO EM DIFERENTES PROPORÇÕES.....	44
TABELA 4 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EMPREGANDO CAL HIDRATADA DA MISTURA DE EFLUENTES 20/80.	46
TABELA 5 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EMPREGANDO SODA BARRILHA DA MISTURA DE EFLUENTES 20/80.	46
TABELA 6 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM SODA BARRILHA (MISTURA 20/80, EM PH 7) E LIMITES ESTABELECIDOS PARA LANÇAMENTO PELA RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011.	48
TABELA 7 - CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE LODO GERADO NA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA COM CAL HIDRATADA E SODA BARRILHA DA MISTURA DE EFLUENTES 20/80.	51
TABELA 8 - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA PARA OS TRATAMENTOS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EMPREGANDO CAL HIDRATADA DA MISTURA DE EFLUENTES 20/80.....	53
TABELA 9 - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA PARA OS TRATAMENTOS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EMPREGANDO SODA BARRILHA DA MISTURA DE EFLUENTES 20/80.....	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	13
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	13
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 GALVANIZAÇÃO A FOGO.....	14
2.1.1 <i>Descrição das etapas do processo de galvanização a fogo</i>	15
2.1.1.1 Limpeza	15
2.1.1.2 Fluxagem.....	17
2.1.1.3 Galvanização a fogo.....	18
2.1.1.4 Passivação	18
2.2 EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NAS ETAPAS DO PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A FOGO.....	19
2.2.1 <i>Características físicas e químicas dos efluentes líquidos gerados</i>	20
2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE GALVANIZAÇÃO A FOGO ..	22
2.3.1 <i>Equalização</i>	23
2.3.2 <i>Ajuste de pH</i>	24
2.3.3 <i>Floculação</i>	25
2.3.4 <i>Decantação</i>	26
2.3.5 <i>Adensamento</i> ,.....	27
2.4 LODO GALVÂNICO	27
2.4.1 <i>Característica e Composição Química do Lodo</i>	28
2.4.2 <i>Destinação Final</i>	28
2.4.2.1 <i>Uso na Agricultura</i>	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DO PROCESSO GALVÂNICO	32
3.1.1 <i>Amostragem do efluente gerado em diferentes etapas do processo galvânico</i>	32
3.1.2 <i>Caracterização físico-química das amostras de efluentes do processo de galvanização a fogo</i>	32

3.2 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTES DE DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO GALVÂNICO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	34
3.2.1 <i>Tratamento do efluente da etapa de decapagem ácida</i>	34
3.2.2 <i>Tratamento da mistura de efluentes das etapas de decapagem ácida e desengraxe alcalino</i>	34
3.2.3 <i>Tratamento da mistura de efluentes da decapagem ácida e do banho de resfriamento</i>	35
3.2.3.1 Caracterização do efluente tratado (sobrenadante)	36
3.2.3.2 Caracterização do lodo gerado.....	38
3.3 VIABILIDADE ECONÔMICA DO TRATAMENTO CONVENCIONAL E DO TRATAMENTO ALTERNATIVO	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE DA DECAPAGEM ÁCIDA	41
4.2 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DA MISTURA DO EFLUENTE DA DECAPAGEM ÁCIDA E DO DESENGRAXE ALCALINO.....	42
4.3 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DA MISTURA DO EFLUENTE DA DECAPAGEM ÁCIDA E DO RESFRIAMENTO.....	43
4.3.1 DEFINIÇÃO DA MELHOR PROPORÇÃO PARA MISTURA DE EFLUENTES DA DECAPAGEM ÁCIDA E DO RESFRIAMENTO	43
4.3.2 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA MISTURA 20/80 (EFLUENTES DECAPAGEM ÁCIDA/ RESFRIAMENTO)	45
4.4 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO REALIZADOS COM A CAL HIDRATADA E COM A SODA BARRILHA	52
CONCLUSÃO	55
PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas relacionado à poluição ambiental é a contaminação de recursos hídricos por metais pesados. A concentração, quando excedido um valor determinado, pode causar danos à saúde dos seres vivos, desta forma, é extremamente importante a utilização de processos com reduzidos teores de metais nos efluentes líquidos, minimizando esses danos.

Metais e compostos químicos são utilizados em processos industriais como matéria prima, em indústrias químicas, de produção de couro e do setor de tratamento de superfícies (galvanização a fogo, galvanoplastia, fosfatização, cromatização, pintura, anodização, etc.). Estas indústrias são fontes de emissão de efluentes líquidos e resíduos diversos, contendo metais em proporções variadas (MUXEL et al., 2007; AGRAWAL e SAHU, 2009).

A galvanização a fogo, ou por imersão a quente, compreende a imersão de um componente metálico em um banho de zinco líquido fundido, realizado em torno de 450 °C, após limpeza cuidadosa e preparação adequada do componente a ser tratado (SHIBLI e MANU, 2004). O rápido ataque da superfície do componente pelo zinco líquido produz uma camada composta por diferentes ligas zinco/ferro, que desenvolvem uma ligação muito forte com a superfície do componente, recoberta por uma camada de zinco relativamente puro produzindo uma coloração brilhante, acinzentada ou prateada, bastante característica. A camada de liga zinco/ferro é dura e relativamente frágil, fornecendo tanto uma barreira protetora quanto proteção galvânica eficiente, protegendo o componente da corrosão. Em adição, a camada externa, macia, de zinco, protege o componente da abrasão e impacto acidentais durante o período de serviço (FERNANDES et al., 2000; SHIBLI et al., 2015).

Dentre as indústrias de tratamento de superfície, os processos de galvanização estão entre os que geram grandes quantidades de efluentes líquidos, ocasionando altos valores de cor e turbidez, e resíduos sólidos com elevada carga tóxica contendo metais pesados (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio, chumbo), uma vez que emprega nos processos de eletrodeposição uma variedade de soluções metálicas e um volume considerável de águas de lavagem. Devido a estas características, os efluentes das indústrias de galvanoplastia requerem processos de tratamento eficientes para alcançar os níveis de concentração e parâmetros físico-

químicos recomendados pela legislação ambiental, bem como o gerenciamento adequado do lodo gerado nas estações de tratamento.

Os métodos disponíveis para tratamento de efluentes com metais pesados são os processos de troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, eletrodialise e a neutralização/precipitação química (PINTO, 2012; MELLA, 2013; BENVENUTI et al., 2014; TEIXEIRA, 2015; CAPRARESCU et al., 2015). Dentre estes processos, destaca-se a precipitação química seguida de coagulação e floculação, para a remoção de metais dissolvidos nos efluentes líquidos. Tradicionalmente, esta forma de tratamento é a mais utilizada pelas indústrias de tratamento de superfície no Brasil (aproximadamente 75%), uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico. Porém, apresenta o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo ao final do tratamento (VEIT, 2006). Devido à baixa cinética de sedimentação em efluentes galvânicos com concentrações diluídas de metais (<100 mg/L), há a necessidade de adição de sais coagulantes como cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] ou de polieletrólitos, além de agentes precipitantes como hidróxidos, carbonatos ou sulfetos (WEIHERMANN et al., 2015).

A maioria das indústrias de galvanização utiliza hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como agente alcalinizante para adequação do pH ideal no processo de tratamento. Após precipitação dos metais pesados, o efluente passa por decantadores, nos quais é separado o sobrenadante líquido (efluente tratado) do resíduo sólido, composto essencialmente de hidróxidos dos metais pesados, denominado lodo (ALVES e SEO, 2014). Este é enviado a filtros prensa, para deságue, sendo caracterizado e classificado segundo a norma NBR 10.004/2004 e destinado a aterros industriais.

Uma das possibilidades para o reaproveitamento do lodo galvânico é como micronutriente mineral simples para uso na agricultura. Porém, de acordo com as empresas de óxidos que atuam no mercado de fertilizantes, os nutrientes minerais na forma de hidróxidos são pouco solúveis no solo, dificultando sua ação. Desta forma, uma possibilidade para uso do lodo galvânico seria a substituição no tratamento físico-químico do agente precipitante hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pela soda barrilha ou carbonato de sódio, Na_2CO_3 , que irá precipitar os metais sob a forma de carbonatos, que são mais solúveis, permitindo assim seu melhor aproveitamento no solo. De acordo com Alcarde e Rodella (1993), a solubilidade do

zinco na forma de carbonato é notadamente mais elevada que outros compostos como sulfeto de zinco, silicato de zinco e hidróxido de zinco.

Esta ainda é uma alternativa pouco explorada pelas indústrias galvanicas devido ao custo superior da soda barrilha em relação ao hidróxido de cálcio. No entanto, esta mudança possibilitaria o uso do lodo gerado, agregando valor ao resíduo e contribuindo para minimização do impacto ambiental ocasionado pela disposição em aterros e exploração dos recursos naturais. Com base neste contexto, se avaliou o emprego da soda barrilha no tratamento por precipitação química de efluentes do processo de galvanização a fogo, sob diferentes condições operacionais, visando o aproveitamento do lodo gerado como fertilizante mineral simples.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a substituição do agente precipitante hidróxido de cálcio por carbonato de sódio no tratamento físico-químico de efluentes do processo de galvanização a fogo visando o aproveitamento do lodo gerado.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os efluentes líquidos gerados nas etapas de decapagem ácida e sua mistura com efluentes de resfriamento e desengraxe alcalino do processo de galvanização a fogo;
- Promover o tratamento por precipitação química do efluente da decapagem ácida e de suas misturas com efluentes do resfriamento e desengraxe alcalino pelos métodos convencional com cal hidratada e alternativo ao método convencional com soda barrilha, sob diferentes condições operacionais (pH, concentração dos agentes precipitantes e floculantes e as proporções na mistura dos efluentes);

- Determinar e comparar a eficiência de remoção de metais e a geração de lodo nos processos de tratamento convencional e alternativo dos efluentes e definir as melhores condições operacionais visando maior teor de zinco no lodo;
- Avaliar a potencialidade de aproveitamento do lodo gerado no tratamento com soda barrilha como nutriente mineral simples.
- Avaliar a viabilidade econômica do tratamento convencional e alternativo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Galvanização a fogo

Galvanização a fogo é um processo de aplicação de revestimentos de zinco a componentes de aço ou ferro fundido através da imersão do componente em um banho de zinco fundido. A simplicidade do processo de galvanização a fogo é uma vantagem sobre outros métodos de proteção contra corrosão (SHIBLI e MANU, 2004).

A história da galvanização a fogo tem início no ano de 1741, quando um químico francês chamado Melouin descobriu que o zinco era capaz de proteger o aço da corrosão. A galvanização a fogo foi patenteada em 1837, pelo engenheiro Sorel, em homenagem a Luigi Galvani, 1737-1798, utilizando o termo galvanização porque é a corrente galvânica que protege o aço, com a introdução de decapagem sulfúrica e a fluxagem com cloreto de amônio como etapas anteriores e fundamentais do processo (ROBERGE, 2000).

Os revestimentos de zinco por processos de galvanização a fogo tem sido um sucesso comercial como método de proteção contra corrosão em grande variedade de aplicações do aço, tais como: em utilidades domésticas, construção civil, automotiva, de transporte, papel e celulose e processos químicos (CAMPANHER, 2009).

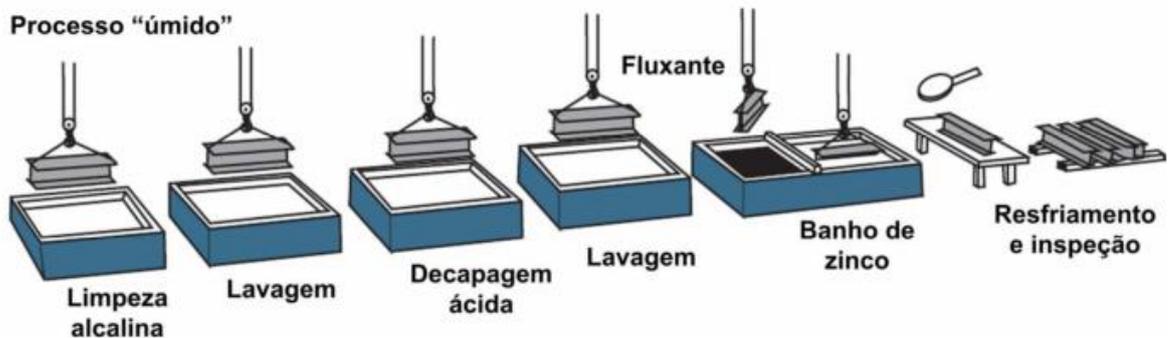
Os objetivos da galvanização são a proteção à corrosão e os acabamentos decorativos e acabamentos funcionais. Como principais razões para a sua utilização sobre peças metálicas, pode-se destacar: melhorar a aparência; prevenir a corrosão do material base; promover resistência ao desgaste e a incidência de manchas;

mudar o coeficiente de atrito; mudar as propriedades elétricas superficiais; alterar o comportamento superficial com relação aos agentes pigmentantes; prevenir a carbonização; e alterar dimensões (VEIT, 2006).

2.1.1 Descrição das etapas do processo de galvanização a fogo

O processo de galvanização a fogo ocorre em quatro etapas básicas, conforme ilustrado na Figura 1 e descritas posteriormente.

Figura 1 - Etapas básicas do processo de galvanização a fogo



Fonte: SILVA, V. P. (2010).

2.1.1.1 Limpeza

A etapa de limpeza da peça consiste em processos para remoção de impurezas, a fim de eliminar qualquer óxido ou sujeira da superfície da peça a ser galvanizada, inclusive incrustações superficiais e carepas de laminação e recozimento. Estes processos podem ser divididos em acabamento mecânico, desengraxe alcalino e decapagem ácida.

- Acabamento Mecânico

O acabamento mecânico é necessário porque proporciona à peça estampada, fundida, forjada, extrudada, injetada, etc, as condições da perfeição técnica, antes de receber acabamento decorativo superficial, protetor ou funcional. O acabamento mecânico se divide em três etapas: a escovação, o lixamento e o polimento (CPRH, 2001).

A escovação tem por finalidade a remoção das camadas de óxido, dos resíduos de tinta e de solda, no qual, normalmente, são utilizadas escovas de aço ou de latão (CPRH, 2001).

O lixamento remove as rebarbas e faz o acabamento em quinas, podendo ser utilizado, ainda, na remoção das camadas mais aderentes de óxido ou do excesso de soldas para o nivelamento. Podem ser utilizados rolos de esmeril ou lixas, lixas de correia, entre outras formas (CPRH, 2001).

O polimento permite que a superfície da peça fique extremamente lisa do ponto de vista macroscópico e comisso, reduzindo a área que receberá o tratamento. Dessa forma, a peça tendo uma superfície mais lisa, em comparação com uma superfície áspera, necessitará de quantidade menor de metal a ser depositado.

- Desengraxe

Nesta etapa, as peças são imersas em um desengraxante. Trata-se de uma solução alcalina a quente ou a frio, a base de carbonatos, silicatos, hidróxidos, fosfatos, detergente e outros produtos sendo que, quanto maior a alcalinidade, maior será a eficiência desse processo a fim de remover substâncias orgânicas como óleos e graxas.

Para o desengraxe das superfícies ferrosas, é necessário que a alcalinidade do produto seja alta, seu pH deve estar ao redor de 12, e a temperatura próxima a 85°C para um período de imersão entre um e vinte minutos. Porém, caso estejam os materiais contaminados por outras substâncias (resinas, vernizes, tintas), estes precisam passar pelo tratamento com removedores, solventes, jateamento abrasivo, ou o necessário para não comprometer as etapas do processo de limpeza.

Todavia, o processo ainda depende do material submetido à etapa de desengraxe, qual seja, a sua natureza e o grau de contaminação que ele exibir porque a presença de substâncias gordurosas na superfície das peças prejudica a ação dos ácidos da decapagem (SCATOLIN, 2005).

O desengraxe é fundamental para a qualidade da peça e a todo o processo, a fim de evitar a contaminação dos banhos posteriores com resíduos e o excesso de desengraxante desse processo. Dessa maneira, faz-se necessário que, após o desengraxe, seja realizada a lavagem das peças com água.

- Decapagem ácida

Na decapagem, as peças são imersas em soluções ácidas que atuam na remoção das oxidações e das impurezas encontradas nas superfícies metálicas. A superfície dos aços, compostos essencialmente por ferro, ao sofrerem oxidação, são cobertas por uma película composta por óxidos de ferro em diversos estados de oxidação. Esta película de óxidos de ferro pode conter os seguintes compostos: FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ (CABRAL e MANNHEIMER, 1979; GENG et al., 2015).

Normalmente, é utilizada como banho decapante solução de ácido clorídrico de 15 a 18%, em temperatura ambiente, ou de ácido sulfúrico de 7,5 a 15%, a quente, em temperatura de 70 a 90 °C (CABRAL e MANNHEIMER, 1979; NOH e PARK, 2015).

O tempo de imersão na solução ácida, ou decapante, deve ser controlado a fim de evitar uma dissolução excessiva do aço e sua conseqüente fragilização pelo próton hidrogênio. De acordo com Queiroz (2003), o surgimento desta fragilização é influenciado pelo tipo de aço, pelo tratamento térmico sofrido e pelo grau de trabalho a frio feito anteriormente.

No caso do aço galvanizado ou zincado, ocorre um processo similar, de fragilização do metal de revestimento pelo o próton hidrogênio presente na solução decapante, promovendo a dissolução do zinco no banho.

Usualmente, em banhos subsequentes são realizadas lavagem das peças em água, a fim de remover partículas e resíduos ácidos e evitar a contaminação dos banhos seguintes.

2.1.1.2 Fluxagem

A etapa de fluxagem consiste na imersão da peça em um banho para promover o contato com uma camada de sal de fluxante, possibilitando a formação de uma película fina que dissolve traços de sais e de óxido de ferro persistentes na superfície do aço. Na etapa subsequente, de imersão das peças no banho de zinco fundido, a película de fluxo sublima-se e leva consigo as impurezas dissolvidas (CABRAL e MANNHEIMER, 1979).

Normalmente, são utilizadas soluções de cloreto de zinco (ZnCl₂) e de cloreto de amônio (NH₄Cl), cujas concentrações podem variar de 5 a 30%, em

temperaturas entre 65 °C a 100 °C. A diferença dos processos a seco e úmido é que, no processo a seco, é realizada posterior secagem ao ar (CAMPANHER, 2009).

2.1.1.3 Galvanização a fogo

A galvanização a fogo compreende a imersão de um componente metálico em um banho de zinco líquido fundido, usualmente entre 445 °C a 460 °C, após limpeza cuidadosa e preparação adequada do componente a ser tratado (SCATOLIN, 2005; KUKLÍK e KUDLÁČEK, 2016). A fonte de zinco metálico utilizada nos banhos de galvanização a fogo é preferencialmente a do tipo *High Grade ou Intermediate*, da ASTM, conforme NBR 7013.

Nesta operação unitária, ocorre a reação do ferro com o zinco fundido, produzindo uma camada composta por diferentes ligas ferro-zinco, as quais compõem o revestimento que desenvolvem uma ligação muito forte com a superfície do componente, e sobreposta por uma camada de zinco relativamente puro recobrando a superfície (SHIBLI et al., 2015; KUKLÍK e KUDLÁČEK, 2016).

A temperatura do banho, que é suficiente para fundir o zinco, permite a interdifusão do zinco e do ferro, gerando a camada superficial de liga ferro-zinco, sem alterar substancialmente as propriedades mecânicas do aço (MARDER, 2000).

O parâmetro tempo de imersão é proporcional à espessura da camada de zinco formada, de modo que quanto maior o tempo de imersão, mais espessa é a camada, até determinado limite (CABRAL e MANNHEIMER, 1979; SHIBLI et al., 2015).

Após a imersão no banho de zinco, o material galvanizado é resfriado com a imersão em banho de resfriamento, a fim de evitar que o zinco continue reagindo com o substrato, produzindo ligas adicionais e afetando as propriedades do revestimento (MARDER, 2000).

2.1.1.4 Passivação

A etapa final do processo de galvanização a fogo consiste na passivação da superfície, empregando-se usualmente a cromatização, a fim de retardar o início da oxidação do zinco. As soluções cromatizantes são compostas por ácido crômico e

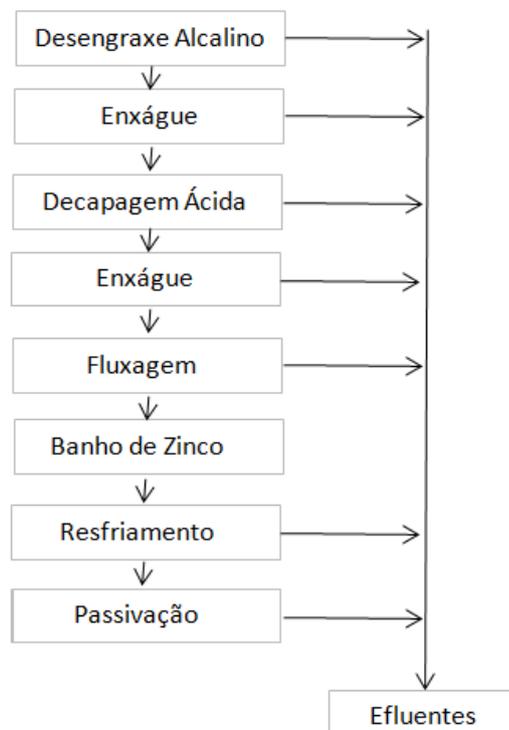
bicromato, formando uma película protetora de cerca de 0,5 µm de cromato de zinco insolúvel, de aspecto ligeiramente amarelado (SCATOLIN, 2005).

2.2 Efluentes líquidos gerados nas etapas do processo de galvanização a fogo

De acordo VAZ (2009), os processos de galvanização são caracterizados pelo excessivo consumo de água e, conseqüentemente, pelo alto índice de geração de efluentes líquidos e lançamento de águas residuais.

Os efluentes líquidos gerados na indústria de galvanização a fogo provêm das operações unitárias da etapa de limpeza (desengraxe alcalino e decapagem ácida), fluxagem, resfriamento, passivação e das águas de enxágüe. A Figura 2 apresenta o fluxograma com do processo produtivo de galvanização a fogo, incluindo as etapas onde há geração dos efluentes líquidos.

Figura 2 - Fluxograma representativo das etapas do processo produtivo de uma indústria de galvanização a fogo e os efluentes líquidos gerados.



Fonte: o autor (2016).

2.2.1 Características físicas e químicas dos efluentes líquidos gerados

Os efluentes galvânicos gerados do processo de deposição de zinco por imersão a quente, conforme fluxograma da Figura 2, possuem características de elevada carga tóxica, principalmente pela presença de substâncias arrastadas dos banhos durante o processo, como os metais pesados zinco, cromo e ferro, e os sais de cromato, bicromato, cloreto e sulfato (BERNARDES et al., 2000).

A presença destas substâncias nas águas residuárias do processo galvânico concedem características físico-químicas, que podem ser quantificadas por intermédio da determinação dos seguintes parâmetros: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido (OD), pH, cor, turbidez, sólidos sedimentáveis (SS), condutividade e óleos e graxas (PACHECO, 2002).

De maneira geral, as determinações isoladas das substâncias químicas presentes nos banhos e dos parâmetros físico-químicos apresentados, são considerados como limitantes ao descarte dos efluentes líquidos, exigindo que sejam constantemente monitorados.

A resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, estabelecendo as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Na Tabela 1 são apresentados os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela CONAMA nº 430/2011 para os principais parâmetros encontrados em efluentes provenientes de indústrias de galvanoplastia a fogo.

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes para os parâmetros relacionados aos contaminantes mais comuns em galvânicas.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Fonte: Resolução CONAMA nº 430/2011.

Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

Os banhos de desengraxe alcalino e de enxágue subsequente possuem características básicas em função do uso de bases fortes, tais como hidróxido de sódio e carbonato de sódio, as quais concedem valores de pH elevados aos banhos. Usualmente os teores de metais nestes banhos são baixos, ocorrendo a presença de óleos e graxas e tensoativos, que promovem a elevação da cor, turbidez e DQO.

Em contrapartida, as águas residuárias geradas nos banhos de decapagem ácida possuem baixos valores de pH, motivado pelo uso dos ácidos clorídrico e sulfúrico. A limpeza superficial causada por estes ácidos ocasiona a dissolução, das películas de óxido de ferro existentes nas peças de aço e das camadas de revestimento de zinco em aços galvanizados (BRAILE, 1993; CARRILLO ABAD et al., 2014), promovendo a solubilização nos banhos dos íons ferro e zinco, respectivamente. A presença destes metais dissolvidos nos banhos em conjunto dos ácidos, promove a elevação dos parâmetros, condutividade, cor, turbidez e DQO nos efluentes de descarte.

A presença dos metais ferro e zinco também pode ser observada nos efluentes dos banhos de resfriamento, subsequente ao banho de zinco fundido, nos quais eventuais óxidos destes metais, formados na superfície da peça, são removidos. Como este banho utiliza apenas água, o pH dos efluentes de descarte dos banhos de resfriamento é brando, mais próximo da neutralidade.

Os efluentes gerados na fluxagem e na passivação contém a presença dos sais utilizados no preparo dos banhos, os quais promovem uma leve queda de pH, abaixo da faixa de neutralidade. Os banhos de passivação contem ácido crômico, elevando assim o caráter ácido e com o metal cromo disponível na forma hexavalente, demandando assim tratamento específico para redução do estado de oxidação do metal (PASQUALINI, 2004).

Nos trabalhos de Galvis e Murcia (2003), a caracterização dos efluentes galvânicos coletados no tanque de equalização apresentou os seguintes valores: 28.500 mg/L de ferro, 9,5 mg/L de zinco, 3.720 mg/L de sulfatos, 6.603 mg/L de sólidos totais, 209 mg/L de DQO e pH = 4,1. Campos (2012) avaliou o tratamento de efluentes de indústrias de tratamento de superfície prévios à pintura industrial para fins de reuso e os efluentes antes do tratamento apresentaram altos teores de DQO

e sólidos totais, de 6.500 mg/L e 12.065 mg/L, respectivamente. Efluentes de diversas empresas do setor galvânico, localizadas no estado de Minas Gerais, foram coletados e caracterizados por Pereira Neto et al. (2005). Os efluentes provenientes de processo de galvanização a fogo continham cerca de 90.000 mg/L de ferro total, 35.000 mg/L de zinco e quantidades menores de Al, Ni e Cu, em meio ácido clorídrico (pH 0,6).

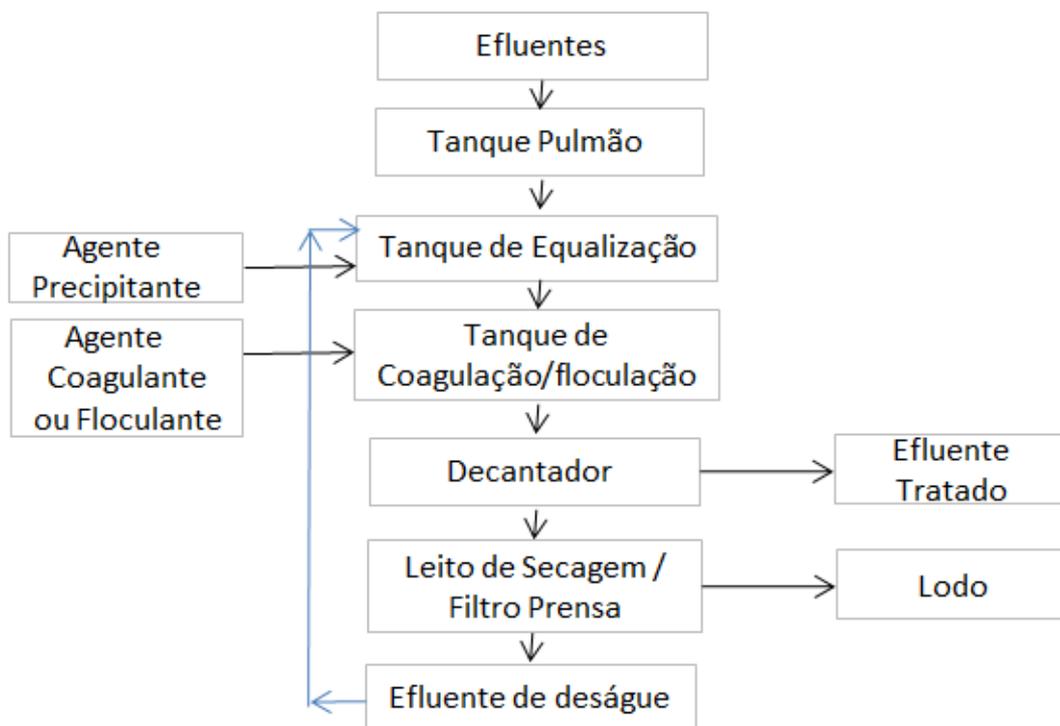
A contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados e efluentes com altos índices de cor, turbidez e DQO, se tornou, nas últimas décadas, objetivo de interesse dos órgãos ambientais responsáveis. Há uma forte demanda de tecnologias de tratamento mais econômicas e mais eficientes para remoção desses poluentes, sendo estas tecnologias uma prioridade na pesquisa e na legislação ambiental atual (VAZ, 2009; LOBATO et al., 2015).

2.3 Processos de tratamento de efluentes líquidos de galvanização a fogo

O processo convencional de tratamento dos efluentes galvânicos para remoção das substâncias tóxicas presentes, é composto principalmente por cinco etapas: equalização, neutralização, coagulação/floculação, decantação e adensamento em leito de secagem ou filtro prensa.

Dependendo do porte e do volume de efluentes gerados por uma empresa galvânica, pode-se optar pela instalação de estações de tratamento de efluentes compactas, multifuncionais, automatizadas ou semiautomatizadas (PINTO, 2012), que podem operar em processos contínuos ou por batelada. No entanto, independentemente do tipo de estação de tratamento ou do processo, as etapas de tratamento dos efluentes por precipitação química permanecem os mesmos. A Figura 3 apresenta um fluxograma representativo do tratamento físico-químico, por precipitação química, geralmente empregado para tratamento de efluentes do processo de galvanização a fogo e a seguir estão descritas as etapas envolvidas.

Figura 3 - Fluxograma do processo de tratamento de efluentes líquidos gerados na galvanização a fogo.



Fonte: o autor (2016).

2.3.1 Equalização

Na equalização, ocorre a homogeneização dos efluentes galvânicos, consistindo de um tanque no qual a mistura é promovida pelo fenômeno de convecção forçada, que pode ser promovida por aeração ou agitação mecânica, evitando assim a deposição de sólidos nos fundos (CAMMAROTA, 2011).

A equalização do efluente tem como objetivos controlar as variações nas características dos efluentes, visando melhores condições nos processos seguintes; evitar carga excessiva nos sistemas de tratamento; manter alimentação contínua, distribuição da quantidade de poluentes; e redução dos picos de concentrações dos compostos e das oscilações do pH no tratamento físico-químico (DEZOTTI, 2008, KURNIAWAN et. al., 2006).

É comum a utilização de tanques pulmão para armazenamento temporário dos efluentes com maior carga poluidora, geralmente os banhos brutos saturados de desengraxante alcalino e de decapagem ácida, permitindo assim o descarte controlado

ao tanque de equalização, de modo a evitar que o tratamento seja prejudicado por excesso de carga poluidora.

Além disso, é comum nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) das indústrias galvanicas, a realização de dosagem do agente alcalinizante no próprio tanque de equalização, fazendo com que um único tanque sejam realizadas duas operações unitárias, equalização e neutralização.

2.3.2 Ajuste de pH

Na equalização é realizado o ajuste de pH, que consiste na adição do agente alcalinizante para alcançar a faixa de pH considerada ótima para coagulação/floculação e/ou precipitação química. Nesta etapa, são realizadas medições para identificar se o efluente foi neutralizado até a faixa de pH desejada.

Caso a faixa de pH ideal seja ultrapassada, motivada pela dosagem excessiva de reagente alcalinizante, é realizada dosagem de solução ácida para promover a diminuição até que se atinja o nível de neutralidade desejado.

A adição do agente alcalinizante, além de regular o pH, ocasiona a precipitação química dos metais que estavam dissolvidos na forma iônica no efluente, de modo que estes passem para forma sólida.

No processo de tratamento convencional de efluentes galvanicos por precipitação química, realizado nas indústrias galvanicas, o agente alcalinizante utilizado é a cal hidratada ou hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 . Na literatura, existem diversos trabalhos de autores que tem avaliado a eficiência de tratamento de efluentes galvanicos por precipitação química utilizando o hidróxido de cálcio como agente alcalinizante (GALVIS e MURCIA, 2003, MELLA, 2013).

Em outros estudos, Weihermann et al. (2015) realizaram experimentos de tratamento de efluentes galvanicos por precipitação química com a utilização de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), como agentes alcalinizantes. Outro agente alcalinizante que pode ser utilizado no tratamento de efluentes galvanicos é carbonato de sódio (Na_2CO_3). Além dessas, existem algumas opções de álcalis que podem ser utilizadas no processo de tratamento dos efluentes, para atuar como de agentes alcalinizantes.

Vale a pena destacar que, além da diferença de preço destes produtos no mercado, haverá diferença na espécie química ligada ao metal dissolvido no

efluente. No caso do uso de hidróxidos de cálcio ou de sódio, os íons metálicos de ferro e zinco dissolvidos nos efluentes, passam para forma sólida, em suspensão, como hidróxidos de ferro e zinco. Da mesma forma, no caso de uso de carbonato de sódio como agente alcalinizante, haverá precipitação dos metais nas formas de carbonatos de ferro e zinco.

2.3.3 Floculação

No tratamento de efluentes, o processo da coagulação e floculação tem por utilidade a retirada das substâncias coloidais, ou melhor, o material sólido em suspensão. No caso dos efluentes galvânicos, os materiais em suspensão são os metais que estavam dissolvidos na forma iônica, e passaram para forma sólida, em suspensão, depois da adição do agente alcalinizante.

Este processo é acelerado com a adição de coagulantes químicos como cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] ou de polieletrólitos, que proporcionam a aglomeração das partículas sólidas, que posteriormente são separadas por decantação, gerando o resíduo sólido.

Ritcher e Netto (2003) destacam que, a coagulação e floculação são palavras que possuem sentido semelhante, pois as duas referem-se ao processo integral de aglomeração das partículas. Sendo, a coagulação o processo em que o agente coagulante é adicionado à água, reduz as forças que tendem a manter separadas as superfícies em suspensão; e a floculação, é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar.

O processo de coagulação eficiente é realizado por meio de agitação intensa (mistura rápida) para que ocorram interações entre o coagulante e o efluente (DI BERNADO e DANTAS, 2005). A convecção, forçada pela agitação do banho, pode ser obtida através de agitadores mecânicos ou por aeração através de difusores de ar comprimido.

Ainda, conforme Silva e Carvalho (2010), a coagulação ou floculação, consiste na adição de produtos químicos que causam a aglutinação e o agrupamento das partículas a serem removidas, com isto o peso específico destas partículas fica maior que da água provocando a separação do resíduo sólido do líquido, ou seja, nesta fase, o lodo é separado da água e as partículas do lodo são sedimentadas em flocos, no processo subsequente (decantação).

2.3.4 Decantação

Esse processo ocorre nos tanques de decantação em que os efluentes fluem vagarosamente, permitindo que os sólidos em suspensão, que apresentam densidade maior do que a do líquido circundante sedimentem gradualmente no fundo (SILVA e CARVALHO, 2010), ou seja, a decantação ou sedimentação do lodo que é promovida por meio da formação dos flocos que ganham massa e tendem a sedimentar devido à força da gravidade.

A sedimentação dos metais em suspensão proporciona a clarificação do sobrenadante pela separação das fases líquida e sólida. Quanto maior for a velocidade de sedimentação, menor será o tempo necessário para a clarificação da água. E quanto maior o tamanho dos flocos mais facilmente o fenômeno de decantação é pronunciado (METCALF e EDDY, 2003).

No caso das indústrias galvanicas, os metais ferro e zinco, que estavam dissolvidos na forma iônica nos efluentes, ficam em suspensão pela adição do agente alcalinizante, floculam pela adição do agente coagulante/floculante, e depois tendem a precipitar para o fundo do tanque, no processo de decantação, gerando o resíduo sólido denominado lodo.

Eventualmente, quando a neutralização não ocorre na faixa ideal de pH, apenas uma parte dos metais ficam suspensos, sendo que outra parte destes permanecem dissolvidos. Este fenômeno implica na decantação parcial dos metais e substâncias dos efluentes galvanicos, interferindo no processo de clarificação por precipitação química.

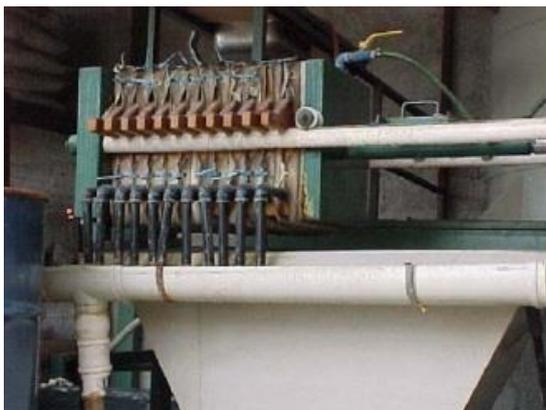
É comum nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) das indústrias galvanicas, em processos por batelada, a realização das operações unitárias de floculação e decantação ocorrerem em um único tanque, através do desligamento da agitação, no processo de decantação. Neste caso, duas tubulações de saída são instaladas no tanque, uma mais ao fundo para descartar o sólido sedimentado e outra mais centralizada para descarte do sobrenadante clarificado, que corresponde ao efluente tratado.

2.3.5 Adensamento,

Os sólidos sedimentados na etapa de decantação são enviados para a etapa seguinte do tratamento, chamada de adensamento do lodo. Este processo consiste no deságue do lodo, ou na remoção da água existente dos sólidos sedimentados, promovendo desta forma a concentração dos sólidos sedimentados ou precipitados.

De acordo com Ponte (2000), para a maioria das aplicações, o desaguamento do lodo proveniente do tratamento de efluentes galvânicos é feito em filtros-prensa convencionais, conforme mostrado na Figura 4. Em contrapartida, existem outras tecnologias disponíveis, como leitos de secagem e adensadores de lodo por centrifugação.

Figura 4 - Filtro-prensa utilizado no deságue do lodo galvânico.



Fonte: PINTO (2012).

2.4 Lodo galvânico

Conforme descrito anteriormente, tradicionalmente, a forma de tratamento de efluentes galvânicos por precipitação química é a mais utilizada pelas indústrias de tratamento de superfície. Porém, promove a geração de grandes quantidades de lodo galvânico (VEIT, 2006). Em função disto, diversos estudos tem buscado desenvolver novas tecnologias que possibilitem o reuso do lodo galvânico evitando assim sua disposição em aterros e desperdício de matérias primas.

2.4.1 Característica e Composição Química do Lodo

De acordo com os valores citados em literatura, o teor de umidade do lodo galvânico, depois de realizado o processo de deságue, é elevado, valor médio de 60% (PUGAS, 2007; ALVES e SEO, 2015). Essa massa de água presente no lodo galvânico representa para a empresa excesso de custos de armazenamento, transporte e disposição final.

O lodo gerado na estação de tratamento de efluentes de processo de galvanização a fogo é normalmente classificado como Resíduo Não Inerte-Classe II A, segundo a classificação NBR 10.004 da ABNT (ABNT, 2004), devido à presença de metais em altas concentrações, tais como ferro, zinco e cromo, nas análises de extrato solubilizado.

Motivado pela adoção da cal hidratada $[Ca(OH)_2]$ como agente alcalinizante pela maioria das indústrias galvânicas, no processo convencional de tratamento de efluentes por precipitação química, os íons metálicos de ferro e zinco dissolvidos nos efluentes galvânicos, passam para forma sólida e sedimentam como hidróxidos de ferro e zinco, sendo esta a forma química destes metais no lodo galvânico.

Pinto et al. (2011) avaliaram o lodo gerado no processo de galvanização a fogo e concluíram que o teor de zinco contido era 18% (peso seco), enquanto que o teor de ferro era 64%, além de comprovar que o lodo praticamente não apresentava materiais orgânicos, resultados obtidos por análises de termogravimetria (TG) e de espectrometria na região infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Chen et al. (2009), em seus experimentos, encontraram 450 g/Kg de zinco em base seca no lodo galvânico.

2.4.2 Destinação Final

A prática mais comum das indústrias galvânicas é enviar o lodo galvânico para aterros industriais. De acordo com Alves e Seo (2015), o custo para envio e destinação final de uma tonelada de lodo galvânico a aterro industrial pode chegar a R\$ 550,00.

O gerenciamento destes resíduos pelas indústrias de galvanização é de extrema importância, desde o aspecto primário quanto ao uso racional dos insumos, como água e energia e outros, e o reuso e reciclagem dos produtos secundários.

Ainda, depois de esgotadas as possibilidades de reaproveitamento e redução na geração de resíduos, estes devem ser encaminhados para tratamento e destinação final adequado (NASCIMENTO, 2012).

A realidade das indústrias galvanicas brasileiras mostra que muito pouco está sendo feito para gerenciar estes resíduos sólidos e evitar que os mesmos sejam destinados aos aterros industriais, deixando por resolver a questão do passivo ambiental criado pelo lodo galvanico.

Em contrapartida, há muitos estudos para melhoria, tanto da qualidade dos efluentes líquidos, quanto para o coprocessamento dos resíduos sólidos, sendo que podem ser utilizados como matérias-primas para diversos produtos cerâmicos, como cimento, cerâmica vermelha, fritas e vidros a base de silicato e pigmentos (NASCIMENTO, 2006; MATTOS, 2011; BALATON et al., 2002; BOSE et al., 2008; CHEN et al., 2009; ARSENOVIC et al., 2012).

Outros trabalhos buscam a recuperação dos metais como zinco e cobre dos lodos galvanicos por meio de técnicas como, extração por emulsão (DIBAN et al., 2011), tratamentos eletrocinéticos (LIU et al., 2008), tratamento pirometalúrgico e hidrometalúrgico (ROSSINI e BERNARDES, 2006) e precipitação seletiva (SAMPAIO et al., 2008).

2.4.2.1 Uso na Agricultura

De acordo com Andrade (2015), a aplicação em solo de lodo de ETE de aterro industrial pode ter efeitos positivos, dado o potencial corretivo e fertilizante desses materiais, proporcionando a redução na aplicação de insumos minerais e melhoria da qualidade do solo.

A absorção dos metais pesados contidos no lodo galvanico foi testada nos estudos de Bose et al. (2008) para o cultivo de plantas de ervilha. O lodo utilizado foi proveniente de indústrias localizadas em Wazirpur na Índia, que utilizam o processo de tratamento convencional, utilizando a cal hidratada como agente precipitante. Os resultados apresentados pelos autores revelaram que as plantas cultivadas foram bem adaptadas a todos os experimentos realizados. Lopes et al. (2004) avaliou uso do lodo gerado empregando a cal hidratada no tratamento do efluente de uma indústria de zincagem de peças metálicas, no cultivo de crisântemo. O lodo continha elevados teores de Zn, Fe e Cd e foi utilizado em mistura com um substrato

comercial. A adição de lodo no substrato na proporção 0,38 g/L promoveu um pequeno incremento na altura e na massa seca da planta, quando comparado ao cultivo sem adição de lodo. Este comportamento indicou que o lodo industrial de galvanoplastia pode fornecer micronutrientes à cultura, porém em elevadas concentrações, a queda de produção da planta ficou evidenciada.

Uma das opções de matérias-primas disponíveis no mercado agrícola e com potencial de uso são os materiais secundários, caracterizados como subprodutos industriais. Na Instrução Normativa nº 05 de 2007 do MAPA (BRASIL, 2007a), são definidas as especificações dos fertilizantes minerais simples, de modo que é possível incluir estes materiais secundários como insumos na produção de fertilizantes, como escórias silicatadas geradas na produção de ferro e aço e borra de fosfato de ferro e zinco oriunda do tratamento de superfície de chapa metálica com ácido fosfórico e zinco. A inclusão destes materiais como insumos na produção de fertilizantes passou a ser considerada desde que seja apresentada manifestação do órgão ambiental estadual aprovando seu uso e mediante registro do material secundário como fertilizante no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

É importante ressaltar que os subprodutos industriais disponíveis no mercado como matérias-primas devem ser avaliados quanto aos teores de contaminantes presentes (As, Cd, Cr, Pb e Hg) que podem ser inseridos no sistema solo-planta podendo oferecer riscos ambientais. Estes contaminantes contidos no lodo, não só limitam o seu uso no mercado agrícola, como na destinação para a indústria de ração animal e indústria de tintas; mercados estes, que também poderiam ser alternativas de destino destes materiais secundários, porém são de difícil licenciamento para coprocessamento junto ao órgão ambiental, devido à inexistência de legislação que os autorize.

Na Tabela 2 está apresentado o Anexo I da Instrução Normativa nº 27 de 2006 do MAPA (BRASIL, 2006) com os limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.

O uso desse material como fertilizante mineral, de forma controlada, pode contribuir para a redução do volume de resíduos enviados para os aterros, além de permitir a reutilização dos recursos naturais contidos neste resíduo. Assim, as

empresas que adotarem tais práticas podem reduzir custos, agregar valor aos seus resíduos industriais, e tornar seu processo de produção mais rentável e competitivo.

Tabela 2 - Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.

Metal Pesado	Valor admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante	
	Coluna A P ₂ O ₅	Coluna B Somatório da garantia de micronutrientes	Coluna C Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes	Coluna D Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes
Arsênio (As)	2,00	500,00	250,00	4000,00
Cádmio (Cd)	4,00	15,00	57,00	450,00
Chumbo (Pb)	20,00	750,00	1000,00	10000,00
Cromo (Cr)	40,00	500,00		-
Mercúrio (Hg)	0,05	10,00		-

Fonte: BRASIL (2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Visando o reaproveitamento de zinco como fertilizante mineral simples para uso na agricultura, neste trabalho, foi avaliado um tratamento alternativo por precipitação química de efluentes gerados em diferentes etapas do processo de galvanização a fogo. Foram realizados ensaios empregando a soda barrilha como agente precipitante alternativo de tratamento e os resultados foram comparados com a cal hidratada, usualmente empregada nas ETE's de empresas galvanicas.

3.1 Amostragem e caracterização das amostras de efluente do processo galvanico

3.1.1 Amostragem do efluente gerado em diferentes etapas do processo galvanico

Foram coletadas em bombonas amostras de efluentes oriundos das etapas de decapagem ácida, desengraxe alcalino e resfriamento de peças metálicas do processo industrial de uma empresa de galvanização a fogo e enviadas para a Univille, Joinville/SC. As amostras foram mantidas sob refrigeração para evitar alterações nas suas características e propriedades antes dos ensaios. A amostragem e o armazenamento das amostras de efluentes foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 9898 (ABNT, 1987). Ao todo foram amostrados 200 litros de efluente oriundo da etapa de decapagem ácida, 100 litros de efluente oriundo da etapa de desengraxe alcalino e 200 litros de efluente oriundo da etapa de resfriamento.

No processo industrial da empresa são gerados mensalmente aproximadamente 50 m³ de efluente da decapagem ácida, 25 m³ de efluente da etapa de desengraxe alcalino e 25 m³ de efluente da etapa de resfriamento.

3.1.2 Caracterização físico-química das amostras de efluentes do processo de galvanização a fogo

As amostras de efluentes das etapas de decapagem ácida, desengraxe alcalino e resfriamento foram, primeiramente, submetidas às análises físico-químicas para determinação dos parâmetros pH e metais ferro e zinco, conforme descritas a seguir, visando avaliar suas características para então serem submetidas aos ensaios de tratamento por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha.

- pH

Foi medido empregando pHmetro, modelo PHS-3B, marca PHTEK, previamente calibrado em pH 4 e posteriormente com pH 7 com solução tampão.

- Ferro Dissolvido

Foi determinado em Espectrofotômetro, modelo DR4000, marca HACH, empregando o kit de análise FerroVer Iron Reagent, marca HACH, faixa de análise de até 3 mg Ferro/L.

Primeiro, foram realizadas diluições das amostras de efluente para enquadramento na faixa limite de determinação do equipamento. Em seguida, foram separados 10 mL de amostra diluída, para tarar o aparelho e no restante foi adicionado o reagente FerroVer. A solução foi então agitada por 30 s e deixada em repouso por 3 min.

A leitura foi realizada no espectrofotômetro com o código 2165, referente ao método 8008 do Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

- Zinco Total

Foi determinado em Espectrofotômetro, modelo DR4000, marca HACH, empregando o kit de análise ZincoVer 5 Reagent.

Assim como para o ferro, primeiro, foram realizadas diluições das amostras de efluente e separados 10 mL destas para zeragem do aparelho. No restante, foi adicionado o reagente ZincoVer e a solução foi agitada por 30 s. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de Ciclohexano na solução, que foi agitada por 30 s e aguardados 3 min para ocorrer a reação.

A leitura foi realizada no espectrofotômetro com o código 3805, referente ao método 8009 do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Em função dos diferentes teores de zinco e ferro das amostras de efluentes, foram realizadas diferentes diluições para as análises desses parâmetros no espectrofotômetro.

3.2 Tratamento das amostras de efluentes de diferentes etapas do processo galvanico por precipitação química

3.2.1 Tratamento do efluente da etapa de decapagem ácida

Visando obter lodo com altos teores de zinco a partir do processo alternativo de tratamento por precipitação química empregando soda barrilha, inicialmente, foram realizados ensaios preliminares com amostras de efluente bruto da etapa de decapagem ácida da empresa galvanica. Os resultados destes ensaios foram comparados com os obtidos pelo processo convencional empregando cal hidratada como agente precipitante nas mesmas condições operacionais.

Para os ensaios foram preparadas uma suspensão de cal hidratada, com Ca(OH)_2 , >90% de pureza, marca Cobrascal, fornecedor Buschle e Lepper; uma solução de soda barrilha, com Carbonato de Sódio Anidro PA, Na_2CO_3 , marca Vetec; e uma solução de floculante com polímero aniônico (Hydrofloc 1000, marca Houghton).

Os agentes precipitantes foram dosados nas amostras de efluentes (1 litro) até se obter o pH adequado para a precipitação dos metais ferro e zinco (pH na faixa de 7 a 9). A precipitação química foi realizada em béquer de 2 litros, sob agitação rápida e constante, empregando agitador magnético. A dosagem do agente floculante foi de 40 mg/L, e realizada sob agitação lenta.

3.2.2 Tratamento da mistura de efluentes das etapas de decapagem ácida e desengraxe alcalino

Em função da dificuldade em se elevar o pH do efluente da etapa de decapagem ácida para a faixa de pH de precipitação dos metais ferro e zinco,

somente com os agentes precipitantes, conforme descrito no item anterior, foi realizada a mistura do efluente da decapagem ácida ($\text{pH} < 1$) com efluente da etapa de desengraxe alcalino ($\text{pH} 9$). Essa mistura foi efetuada visando aplicar menor quantidade de agente precipitante para elevar o pH do efluente da decapagem ácida e também em função de ser prática comum nas ETE's de empresas galvânicas.

A adição do efluente do desengraxe alcalino foi realizada até ocorrer aumento no valor do pH do efluente ácido para que fosse possível a adição das soluções de cal hidratada e soda barrilha e então ocorrer a precipitação dos metais. As concentrações das soluções empregadas dos agentes precipitantes, cal hidratada e soda barrilha, foram as mesmas usadas nos ensaios anteriores.

3.2.3 Tratamento da mistura de efluentes da decapagem ácida e do banho de resfriamento

Inicialmente, foram realizados ensaios preliminares de precipitação química com cal hidratada e soda barrilha de misturas dos efluentes da decapagem ácida e do resfriamento, nas seguintes proporções (v/v): 5/95, 15/85 e 20/80, visando verificar a melhor mistura em função de se obter lodo com altos teores de zinco.

Os ensaios foram realizados em equipamento Teste de Jarros, adicionando-se os agentes precipitantes com concentração de 200 g/L às amostras das misturas de efluentes (volume de 1,5 L em cada Jarro) até atingir $\text{pH} 7$, sob agitação rápida, a 120 rpm e por 5 min. A dosagem de floculante, com concentração de 0,5 mL/L, variou para as diferentes misturas de efluentes, de 40 a 90 mL, em função da concentração adequada para a sedimentação mais rápida dos flocos formados. A floculação foi sob agitação lenta, a 15 rpm, por 15 min.

Nestes ensaios, foram avaliados os volumes dos agentes precipitantes dosados, a eficiência na remoção do metal zinco e o volume de lodo gerado em cone Imhoff.

Em função disto, os ensaios foram efetuados em Teste de Jarros (Figura 5) para esta mistura sob várias condições operacionais, conforme descrito a seguir.

Para os ensaios em Teste de Jarros, foram preparados 60 litros da mistura 20/80, os quais foram em seguida armazenados em bombonas. Foram utilizadas suspensão de cal hidratada de 200 g/L e solução de soda barrilha com concentração de 350 g/L.

Para a floculação após a precipitação química, foi preparada uma solução de floculante adicionando-se 0,25 g do polímero aniônico em 500 mL de água em um béquer sob agitação constante, obtendo-se concentração de 0,5 mg/L.

Figura 5 - Equipamento (Teste de Jarros) empregado para os ensaios de precipitação química.



Fonte: MULTITEC.

Os ensaios de precipitação química foram realizados em triplicata em Teste de Jarros, adicionando-se ao efluente (1,5 L) quantidades de agente precipitante (cal hidratada ou soda barrilha) até atingir o pH desejado.

Os valores de pH testados para cada agente precipitante foram 7, 8 e 9. A adição dos agentes precipitantes foi efetuada sob agitação rápida, a 80 rpm, por 5 min. Após isso, foi adicionada a solução de polímero aniônico nas amostras precipitadas, sob agitação lenta, a 30 rpm, por 10 min. As dosagens de floculante testadas foram de 210 e 270 mL.

Decorrido o tempo de floculação, foi desligado o sistema de agitação e deixado o efluente decantar por 20 min.

O lodo gerado com cada agente precipitante foi separado para posterior caracterização.

3.2.3.1 Caracterização do efluente tratado (sobrenadante)

As amostras geradas no término dos experimentos de precipitação química da mistura de efluente 20/80, nas diferentes condições operacionais empregadas, foram homogeneizadas e transferidas para o cone Imhoff, para análise do teor de

sólidos sedimentáveis, sendo seu volume quantificado (em mL/L), seguindo metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Os teores de ferro e zinco do efluente (sobrenadante) após decantação foram determinados seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente. A eficiência do tratamento na remoção desses metais foi determinada como segue:

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

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

Para avaliar a eficiência da precipitação química com soda barrilha na remoção de outros contaminantes, além de ferro e zinco, as amostras de efluente tratado (sobrenadante) obtidas na melhor condição de tratamento (pH7), foram caracterizadas por análise físico-químicas para determinação dos seguintes parâmetros: cor, turbidez, condutividade elétrica e metais alumínio, níquel, cádmio, chumbo e cobre, conforme descritas a seguir. Estes ensaios foram realizados seguindo os procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Esses parâmetros também foram comparados com os limites padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos descritos na Resolução CONAMA 430/2011.

- Cor

A cor aparente foi determinada pelo método de comparação visual da cor das amostras de efluentes com a de uma solução padrão composta por uma mistura aquosa de cloroplatinato de cobalto, cloreto de cobalto e ácido hidrocloreto. O aparelho utilizado foi o Colorímetro, modelo CR300s, marca Minolta. As análises foram realizadas inserindo os tubos com as amostras de efluente e padrão em acessório específico do aparelho e posicionando o canhão de leitura nesse acessório. O padrão foi sucessivamente diluído até igualar a cor. O valor foi expresso em mg de Pt/L de efluente.

- Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada 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). Foi utilizado o Turbidímetro, modelo 2100Q, marca HACH, o qual foi previamente calibrado com o auxílio de padrões comerciais. Antes da análise, a amostra foi agitada para o desaparecimento das bolhas e então inserida no turbidímetro para leitura.

- Condutividade elétrica

Foram determinados em Condutivímetro, digital de laboratório, modelo DM-3P, marca Digimed. A leitura foi realizada inserindo a célula de medida de condutividade elétrica na amostra.

- Metais

Foram determinados em espectrofotômetro, modelo Spectroquant NOVA 60, marca Merck, com célula de 50 mm, empregando o kit de análise 043 para o alumínio, 018 para o níquel, 183 para o cádmio, 160 para o chumbo e 027 para o cobre.

3.2.3.2 Caracterização do lodo gerado

As amostras de lodo gerado no tratamento da mistura de efluentes 20/80 foram filtradas em filtro a vácuo, secas em estufa por 1 hora, a 105 °C e seu peso foi determinado por gravimetria, de acordo com procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Após a determinação do peso, as amostras de lodo foram mantidas em estufa, a 105 °C, até obter peso constante, garantindo que o material estivesse com a menor umidade possível (próxima a zero). Estas amostras foram enviadas para laboratório terceirizado localizado em Curitiba/PR para determinação dos teores de zinco, ferro, chumbo, cádmio e arsênio em massa seca.

Nas determinações dos metais contidos no lodo, em massa seca, foi utilizada metodologia descrita na Instrução Normativa - IN nº 28/2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2007) e EPA (1985), fundamentada

na extração por digestão ácida dos metais contidos nas amostras, com posterior quantificação, por espectrometria de absorção atômica com o equipamento AA 3100 da marca PerkinElmer.

3.3 Viabilidade econômica do tratamento convencional e do tratamento alternativo

Visando avaliar a viabilidade econômica da substituição da cal hidratada pela soda barrilha na precipitação química do efluente do processo de galvanização a fogo, foram levantados e comparados os custos relacionados aos dois processos de tratamento, levando em consideração o consumo dos reagentes, volume de lodo gerado e disposição do mesmo em aterro industrial.

Inicialmente, foram realizados os cálculos de massa de lodo gerado com umidade, uma vez que a maioria das indústrias de galvanização não realiza sua secagem para o descarte em aterros. Foi então considerado que o lodo seco corresponde a 40%, pois segundo Pugas (2007) e Alves e Seo (2015), o teor de umidade do lodo galvânico é de aproximadamente 60%, depois de realizado o deságue.

De acordo com Alves e Seo (2015), o custo para envio e destinação final de uma tonelada de lodo galvânico a aterro industrial pode chegar a R\$ 550,00. O valor determinado por Alves e Seo (2015) foi convertido em dólares americanos na cotação atual, o que corresponde a US\$ 170,28.

O valor comercial por tonelada de hidróxido de cálcio e do carbonato de sódio utilizado nos experimentos foi de US\$ 86,69 e US\$ 105,26, respectivamente. Os valores utilizados foram transformados em dólar americano por grama.

Geralmente, as empresas de óxidos pagam para as empresas galvânicas em torno de US\$ 123,84 por percentual de zinco contido em uma tonelada do lodo a partir de análise em base seca. Desta forma, foi inserido no cálculo o valor que seria recebido pela empresa geradora nos experimentos realizados com a soda barrilha, tendo como base 14% de concentração de zinco.

O custo total foi calculado somando o valor gasto para o agente precipitante e o custo para descarte, posteriormente foi subtraído o valor da venda do lodo, sendo que esse valor seria uma forma de receita para a empresa. O custo total foi gerado em dólar americano. O custo total de cada experimento foi determinado como segue:

$$\text{Custo total} = \text{VPU} + \text{CD} - \text{VVL}$$

VPU: Valor do precipitante utilizado

CD: Custo para descarte

VVL: Valor de venda do lodo

Finalmente, foram realizados os cálculos de variação dos custos dos experimentos realizados com a cal hidratada em comparação aos mesmos experimentos realizados com a soda barrilha. Os mesmos cálculos foram realizados nos experimentos com a soda barrilha e comparados com os resultados obtidos nos experimentos do processo convencional. Esses resultados foram gerados em dólar americano.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do tratamento por precipitação química do efluente da decapagem ácida

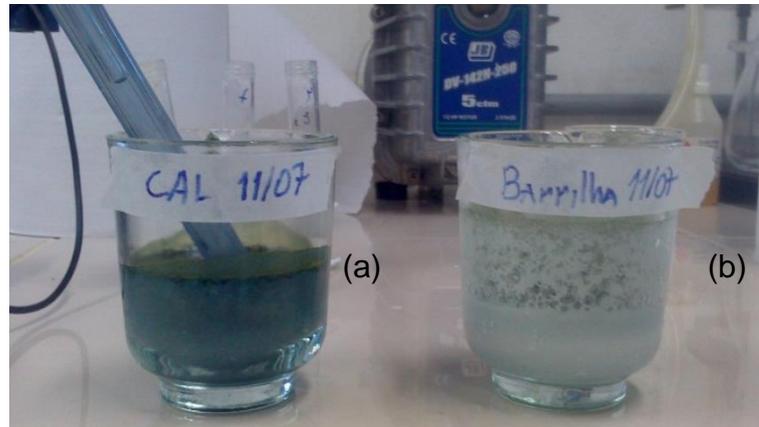
Em função da alta variabilidade das características físico-químicas dos efluentes galvânicos equalizados, conforme observado nos trabalhos de Vaz, (2009), neste trabalho, optou-se por separar os efluentes, considerando suas características a partir da fonte de geração.

No caso da indústria galvânica, como o efluente da decapagem ácida, geralmente, apresenta altos valores de metais zinco e ferro, neste trabalho, primeiro, foram realizados ensaios visando à precipitação química com cal hidratada e soda barrilha nas amostras deste efluente, coletado no tanque de decapagem ácida antes da sua troca no processo, ou seja, logo antes do seu descarte.

Para o tratamento, foram adicionadas soluções dos agentes precipitantes, cal hidratada e soda barrilha, em diferentes concentrações, porém, um aumento da concentração destas não ocasionou aumento significativo no valor de pH e, conseqüentemente, não ocorreu a precipitação química efetiva dos metais ferro e zinco. O sobrenadante apresentou turbidez relacionada com material ainda não removido e sedimentado, mesmo após longo tempo de sedimentação. Isto ocorreu devido ao efluente ácido apresentar pH muito baixo, menor que 1, exigindo grande volume de agente precipitante, saturando o mesmo e dificultando a precipitação química.

Na Figura 6 está apresentada foto das amostras de efluente tratadas com cal hidratada e soda barrilha, a partir da qual podem ser observados os problemas descritos anteriormente.

Figura 6 - Foto das amostras de efluente de decapagem ácida tratadas com (a) cal hidratada e (b) soda barrilha.



Fonte: o autor (2016).

O lodo gerado nesse processo de tratamento do efluente ácido bruto diretamente com os agentes precipitantes poderia ser aproveitado, pois apresentaria quantidades significativas de ferro e zinco precipitado. Porém, a dificuldade no tratamento do efluente ácido bruto inviabiliza o processo.

4.2 Avaliação do tratamento por precipitação química da mistura do efluente da decapagem ácida e do desengraxe alcalino

Foi realizada a mistura do efluente da decapagem ácida ($\text{pH} < 1$) com efluente do desengraxe alcalino ($\text{pH} = 9$) até ocorrer aumento no valor do pH do efluente ácido para que fosse possível a adição das soluções de cal hidratada e soda barrilha e, então, a precipitação dos metais. A proporção da mistura dos efluentes que resultou em aumento de pH foi de 99 mL de desengraxante alcalino e 1 mL de efluente da decapagem ácida, resultando em efluente final com pH 5,0 e com baixo teor de zinco. A adição de dos agentes precipitantes nessa mistura não ocasionou aumento do pH para precipitação dos metais.

Ainda, na tentativa de aumentar o pH da mistura dos dois efluentes, foram empregadas cal hidratada e soda barrilha na forma sólida. Com isso, o pH foi aumentado de 5 para 7 no máximo. No entanto, no tratamento com soda barrilha houve formação de muita espuma e no tratamento com cal hidratada a mistura ficou

muito espessa. Nesta condição, mesmo com adição de polímero, não houve decantação dos flocos formados e parte do agente precipitante não solubilizou, ocorrendo saturação da solução no fundo do jarro. Estes fatores inviabilizaram o processo proposto.

A dificuldade em alterar o pH com a adição do efluente do banho de desengraxe alcalino pode ser devido à presença dos diferentes compostos presentes na sua composição, que inibem o processo de precipitação química, como os tensoativos e solventes orgânicos.

Em função destes resultados, foi realizada mistura do efluente da decapagem ácida com efluente da etapa de resfriamento.

4.3 Avaliação do tratamento por precipitação química da mistura do efluente da decapagem ácida e do resfriamento

4.3.1 Definição da melhor proporção para mistura de efluentes da decapagem ácida e do resfriamento

Foi realizada a mistura do efluente da decapagem ácida e do banho de resfriamento para verificar a melhor condição para o tratamento do efluente, com o intuito de obter a maior concentração de zinco no lodo gerado após o tratamento. Pela dificuldade em concretizar o tratamento nos experimentos anteriores, foi realizada a mistura variando a proporção do efluente da decapagem ácida começando com apenas 5%. Os experimentos foram realizados com 5%, 15%, 20% e 25% do efluente da decapagem ácida, sendo que o tratamento se mostrou inviável nos tratamentos realizados com concentração acima dos 20%.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados do tratamento por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha, em pH 7, das misturas em diferentes proporções de efluentes da decapagem ácida e do banho de resfriamento.

Tabela 3 - Resultados da precipitação química empregando cal hidratada (1) e soda barrilha (2), em pH 7, da mistura de efluentes da decapagem ácida e do banho de resfriamento em diferentes proporções.

Mistura Efluente (D/R)	Agente Precipitante	pH inicial mistura	VP (mL)	VF (mL)	Zn (mg/L)		% Remoção Zn	Volume Lodo (mL/L)
					Efluente bruto	Efluente tratado		
5/95	Barrilha	1	55	40	822	0,42	99,9	108,3
	Cal	1	40	40	822	2,78	99,6	398,15
15/85	Barrilha	0,55	160	90	501	0,4	99,9	53,62
	Cal	0,55	100	70	501	1,5	99,7	533,33
20/80	Barrilha	0,51	210	70	1314	0,65	99,9	129,03
	Cal	0,51	120	70	1314	1,65	99,9	562,96

D/R: Decapagem/Resfriamento

VP: Volume de precipitante empregado no tratamento

VF: Volume de floculante

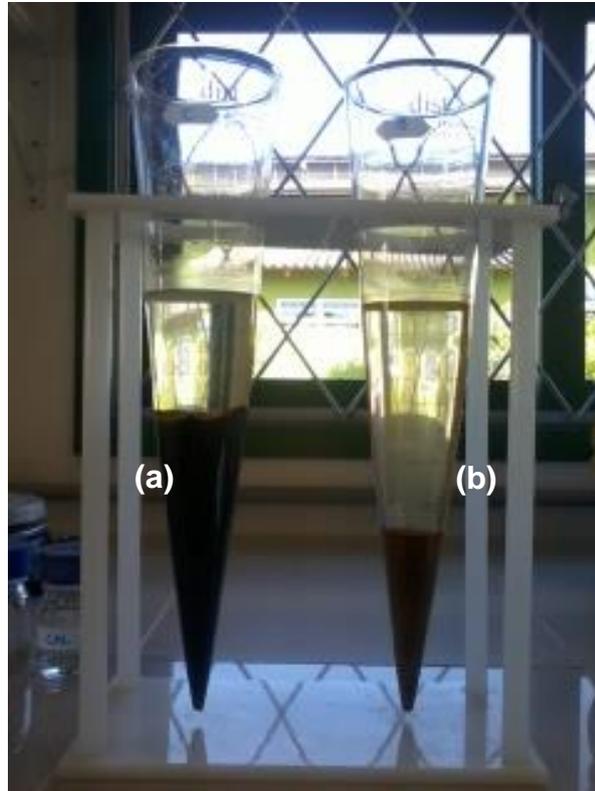
Fonte: o autor (2016).

Verifica-se, pela Tabela 3, que a precipitação química com cal hidratada e soda barrilha das misturas de efluentes da decapagem ácida e do resfriamento, em pH 7, ocasionou altas eficiências de remoção de zinco, maiores que 99%, ou seja, quase todo zinco foi dissolvido no efluente foi precipitado na forma de lodo.

Foi utilizado maior volume de soda barrilha para a precipitação química em pH 7 e obteve-se menor volume de lodo gerado quando comparado com o uso da cal hidratada para todas as misturas de efluentes avaliadas. Como as remoções de ferro e zinco foram muito próximas usando os dois agentes precipitantes, espera-se que no lodo gerado empregando soda barrilha tenha maior concentração destes metais em relação ao lodo gerado empregando cal hidratada. Quanto maior o volume de efluente da decapagem ácida na mistura com o efluente do resfriamento, maior será a concentração de zinco no lodo gerado. A partir destes resultados, verificou-se que a mistura 20/80 apresentou os melhores resultados de precipitação química.

A Figura 7 apresenta as amostras de efluentes (mistura 5/95) tratadas por precipitação com cal hidratada e soda barrilha. Conforme Tabela 3, verifica-se maior volume de lodo para a cal hidratada.

Figura 7 - Foto das amostras de efluente (mistura 5/95) após tratamento por precipitação com cal hidratada (a) e soda barrilha (b) em pH 7.



Fonte: o autor (2016).

A concentração de zinco nos efluentes das misturas tratadas (sobrenadante) apresentaram concentração abaixo dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, conforme Resolução CONAMA 430/2011, que é de 5 mg/L, evidenciando a eficiência do tratamento com soda barrilha.

4.3.2 Avaliação do tratamento da mistura 20/80 (efluentes decapagem ácida/resfriamento)

Para estes ensaios, a amostra de efluente bruto da etapa de resfriamento apresentou pH 4,32 e o da etapa de decapagem ácida pH < 0. A mistura de efluente da decapagem ácida (20%) e do banho de resfriamento (80%) resultou em pH 0,51, com teores de zinco de 1860 mg/L e de ferro de 9500 mg/L.

Nas Tabelas 4 e 5 estão apresentados os resultados do tratamento por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha, respectivamente, da mistura de efluentes 20/80.

Tabela 4 - Precipitação química empregando cal hidratada da mistura de efluentes 20/80.

Cal Hidratada										
pH final	MP (g)	VP (mL)	VF (mL)	Zn (mg/L) Efluente tratado	% Remoção Zn	Fe (mg/L) Efluente tratado	% Remoção Fe	Volume Lodo (mL/L)	Massa Lodo (g)	% Zn Lodo
7,0	82,5	330	210	2,90	99,8	1680	82,3	450	3,97	8,05
7,0	82,5	330	270	2,70	99,8	2540	73,3	460	6,80	9,01
8,0	99,3	398	210	1,16	99,9	300	96,8	513	7,46	7,05
8,0	101,3	405	270	1,15	99,9	409	95,7	535	6,4	6,65
9,0	97,5	391	210	0,94	99,9	23,05	99,8	500	7,69	6,93
9,0	105,6	423	270	1,01	99,9	8,9	99,9	507	9,02	6,96
10	108,7	435	210	0,75	99,9	3,1	99,9	500	10,08	7,09

MP: Massa de agente precipitante empregada no tratamento

VP: Volume de agente precipitante

VF: Volume de Floculante

Fonte: o autor (2016).

Tabela 5 - Precipitação química empregando soda barrilha da mistura de efluentes 20/80.

Soda Barrilha										
pH final	MP (g)	VP (mL)	VF (mL)	Zn (mg/L) Efluente Tratado	% Remoção Zn	Fe (mg/L) Efluente Tratado	% Remoção Fe	Volume Lodo (mL/L)	Massa Lodo (g)	% Zn Lodo
7,0	124,2	355	210	1,80	99,9	3,8	99,9	140	2,61	14,44
7,0	124,2	355	270	2,00	99,8	2,6	99,9	125	2,76	14,84
8,0	130,0	372	210	0,50	99,9	2,4	99,9	340	3,32	13,96
8,0	130,0	372	270	1,50	99,9	2,7	99,9	320	3,66	13,60
9,0	140,8	403	210	1,35	99,9	2,7	99,9	258	4,09	14,08
9,0	145,2	415	270	2,8	99,9	6,05	99,9	285	3,55	13,51

MP: Massa de agente precipitante empregada no tratamento

VP: Volume de agente precipitante

VF: Volume de Floculante.

Fonte: o autor (2016).

Dos resultados das Tabelas 4 e 5, verifica-se que a precipitação química com cal hidratada e soda barrilha da mistura de efluentes nos diferentes pH's testados ocasionou altas eficiências de remoção de zinco, maior que 99%, ou seja, quase todo o zinco presente no efluente foi precipitado na forma de lodo.

Tanto na precipitação química com cal hidratada quanto com soda barrilha, a concentração de zinco no efluente tratado ficou abaixo dos limites definidos pela Resolução CONAMA 430/2011 para lançamentos de efluentes em corpos hídricos, que é de 5 mg/L.

Maiores eficiências de remoção de ferro, para todos os pH's testados, foram observadas para a precipitação química com soda barrilha. A concentração de ferro, após tratamento, nestes casos, ficou abaixo do limite descrito na Resolução CONAMA 430/2011, de 15 mg/L. No entanto, para cal hidratada, eficiências de remoção de ferro mais altas e cumprimento da legislação foram verificados para precipitação química em pH mais altos, acima de 9, e ainda com dosagem maior de floculante.

Os volumes de suspensão de cal hidratada e solução de soda barrilha adicionados para alcançar o pH desejado nos ensaios foram muito próximos, embora a massa bruta de soda barrilha usada tenha sido ligeiramente maior. Porém, observa-se que o volume e a massa de lodo gerado no tratamento foram maiores, quase o dobro, empregando a cal hidratada. Por outro lado, foi encontrado maior teor de zinco, em torno de 50% a mais, nas amostras tratadas por soda barrilha. Isto pode ser explicado em função da soda barrilha ocasionar a formação de um lodo mais compactado.

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros turbidez, cor, condutividade elétrica e metais Al, Ni, Cd, Pb e Cu dos efluentes bruto e tratado, para a melhor condição de tratamento da mistura 20/80 (em pH 7), e os limites destes parâmetros estabelecidos para lançamento de efluentes pela Resolução CONAMA nº 430/2011. O efluente tratado se refere ao experimento com a soda barrilha, em pH 7 e dosagem de floculante de 210 mL da solução.

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos dos efluentes bruto e tratado com soda barrilha (mistura 20/80, em pH 7) e limites estabelecidos para lançamento pela Resolução CONAMA 430/2011.

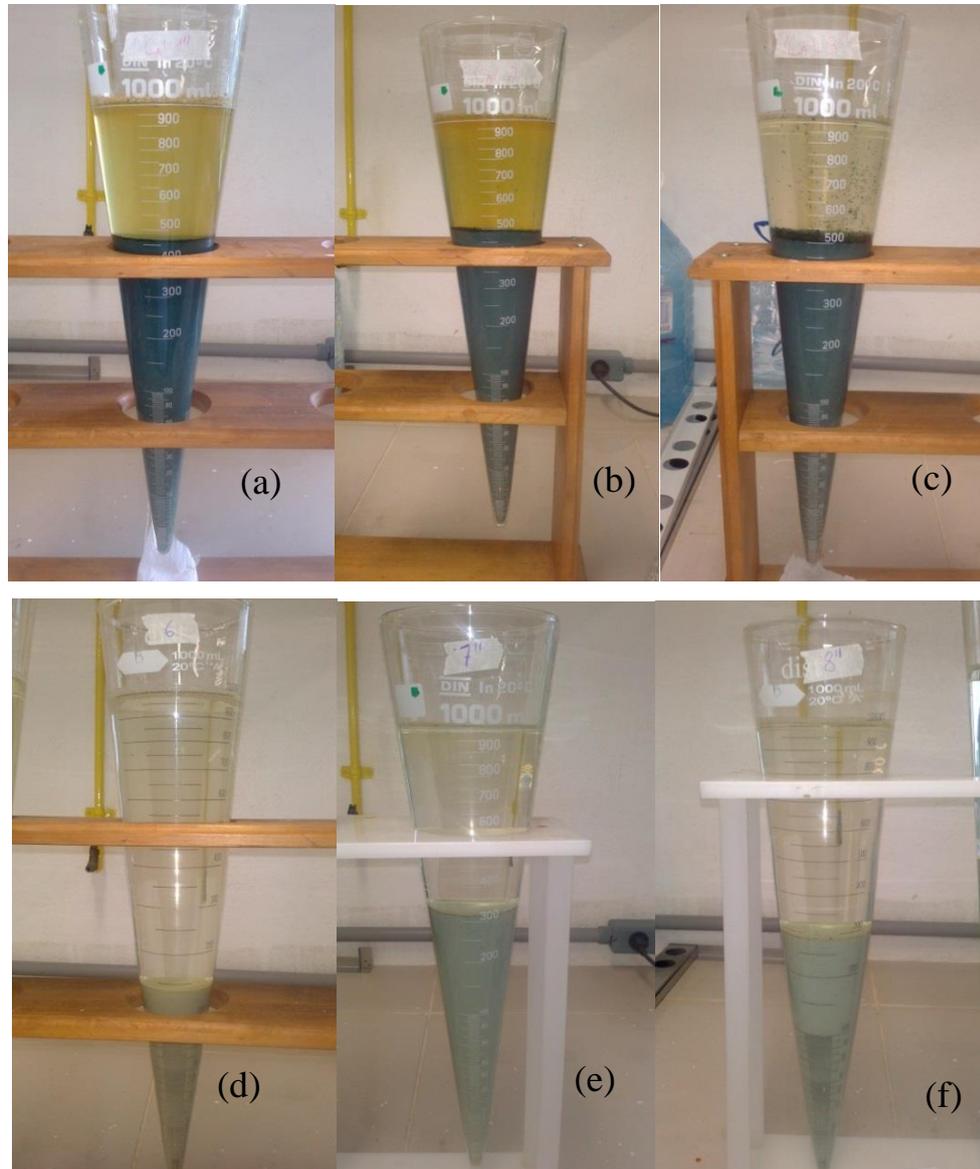
	Turbidez (NTU)	Cor (mgPt/L)	Condutividade (S/m)	Al (mg/L)	Ni (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)
Efluente Bruto	378	643,8	6890	2,220	Não detectado	1,117	0,899	1,50
Efluente tratado	4,97	27,0	97,8	0,086	Não detectado	0,013	0,01	0,04
CONAMA nº 430	-	-	-	-	2,0	0,2	0,5	1,0

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 é possível observar redução significativa nos parâmetros turbidez, cor, condutividade e metais do efluente (mistura 20/80) tratado, quando comparados aos do efluente bruto. Verifica-se também que os valores obtidos para os metais estão abaixo dos limites padrões de lançamento estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011, evidenciando a eficiência da precipitação química com soda barrilha, em pH 7, da mistura 20/80.

Para verificação visual da formação do precipitado (lodo), na Figura 8, estão apresentadas fotos das amostras de efluentes (mistura) em cone Imhoff após tratamento por precipitação com cal hidratada e soda barrilha. Observa-se, que a soda barrilha gera menor volume de lodo do que a cal hidratada para todos os pH's testados, conforme descrito anteriormente. Verifica-se ainda o sobrenadante (efluente tratado) mais clarificado com uso de soda barrilha.

Do ponto de vista de reaproveitamento do lodo como fertilizante mineral simples, observa-se que a soda barrilha torna-se uma alternativa viável para tratamento de efluente da etapa de decapagem ácida de processo de galvanização a fogo. Comparando-se com a cal hidratada, usualmente empregada nas ETE's, com a mesma dosagem (volume) de soda barrilha consegue-se gerar menor volume de lodo, com maior teor de zinco, e ainda efluente tratado dentro dos limites para lançamento em corpos hídricos com relação aos parâmetros de ferro e zinco.

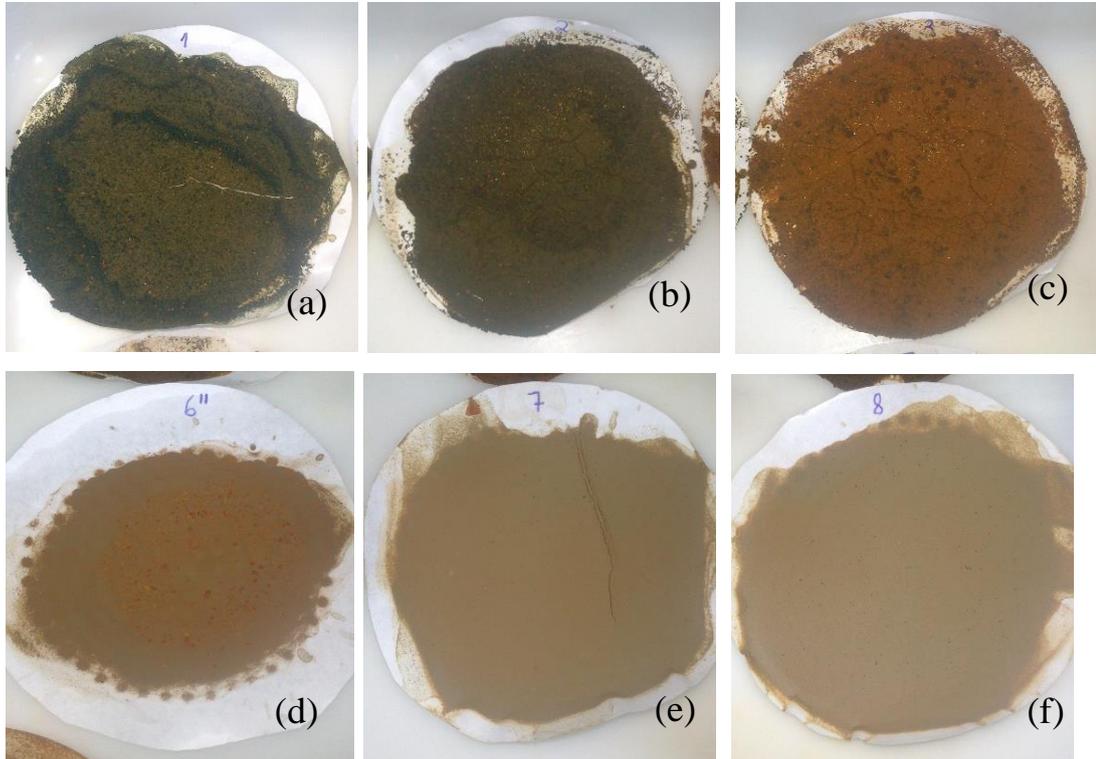
Figura 8 - Foto das amostras de efluente (mistura) em cone Imhoff após tratamento por precipitação com cal hidratada (a) pH 7, (b) pH 8 e (c) pH 9; e com soda barrilha (d) pH 7, (e) pH 8 e (f) pH 9.



Fonte: o autor (2016).

Na Figura 9 estão apresentadas fotos das amostras de lodo gerado na precipitação química com cal hidratada e soda barrilha em diferentes pH's, sendo as amostras obtidas após filtração em papel filtro. Verifica-se a soda barrilha (Figuras 9 - d, e, f) ocasiona coloração mais clara e com partículas mais finas que a cal hidratada (Figuras 9 - a, b, c), fato este que contribui com uma melhor compactação do lodo gerado, gerando menor volume do mesmo, conforme mostrado nas fotos da Figura 9.

Figura 9 - Foto das amostras de lodo (em papel filtro) gerado no tratamento por precipitação com cal hidratada (a) pH 7, (b) pH 8 e (c) pH 9; e com soda barrilha (d) pH 7, (e) pH 8 e (f) pH 9.



Fonte: o autor (2016).

Para uso do lodo como fertilizante mineral simples na agricultura, as concentrações de metais pesados devem estar abaixo dos limites descritos na Coluna D da Instrução Normativa Nº 27 de 2006 do MAPA (BRASIL, 2006). A Tabela 7 apresenta as concentrações dos metais zinco, ferro, cádmio, chumbo e arsênio, presentes nas amostras de lodo gerado na precipitação química com cal hidratada e soda barrilha da mistura de efluentes 20/80, em pH 7 e 9, visando avaliar a potencialidade de uso como nutriente em solo.

Tabela 7 - Concentrações dos metais presentes nas amostras de lodo gerado na precipitação química com cal hidratada e soda barrilha da mistura de efluentes 20/80.

Experimentos	Zinco Total (mg/kg)	Ferro (mg/kg)	Cádmio (mg/kg)	Chumbo (mg/kg)	Arsênio (mg/kg)
Cal Hidratada - pH 7	87.800	219.000	3	198	<1.000
Cal Hidratada - pH 9	73.700	170.200	3	152	<1.000
Soda Barrilha - pH 7	154.400	352.000	5	3.388	<1.000
Soda Barrilha - pH 9	133.300	307.000	6	3.011	<1.000
Coluna D - IN Nº 27 de 2006	-	-	450	10.000	4.000

Fonte: o autor (2016).

Verifica-se, na Tabela 7, que nas condições operacionais empregadas no tratamento da mistura de efluentes 20/80, com soda barrilha e cal hidratada, o lodo gerado apresentou concentrações dos metais abaixo das estipuladas na Instrução Normativa do MAPA, indicando sua potencialidade para uso como nutriente em solo. Nessa Instrução normativa, não são citados os limites máximos para os metais zinco e o ferro.

Pinto et al. (2011) avaliaram o lodo gerado no processo de galvanização a fogo e concluíram que o teor de zinco contido era 18% (massa seca), enquanto que o teor de ferro era 64%, além de comprovar que o lodo, praticamente, não apresentava materiais orgânicos, resultados obtidos por análises de termogravimetria (TG) e de espectrometria na região infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Chen et al. (2009), em seus experimentos, encontraram 450 g/kg de zinco em base seca no lodo galvânico.

Os resultados obtidos por Pinto et al. (2011) apresentam uma concentração de zinco 16% maior que o melhor resultado alcançado neste estudo, qual seja, lodo tratado com a soda barrilha com pH 7, que apresentou concentração de zinco de 154.400 mg/kg. Nos estudos de Chen et al. (2009), o lodo apresentou concentração de zinco 150% maior quando comparado aos resultados obtidos por Pinto et al. (2011) e, aproximadamente, 190% maior que o presente trabalho.

Nos estudos de Mattos (2011), empregando o lodo galvânico, com teor de zinco de 0% e 1%, na fabricação de fritas cerâmicas e vidros a base de silicato, os baixos teores de zinco não tiveram influência significativa nas propriedades destes materiais.

A prática mais comum das indústrias galvânicas é enviar o lodo galvânico para aterros industriais. De acordo com Alves e Seo (2014), o custo para envio e destinação final de uma tonelada de lodo galvânico a aterro industrial pode chegar a R\$ 550,00. Desta forma, quanto menor o peso do lodo gerado no tratamento dos efluentes no processo de galvanoplastia, menor será o custo de disposição para a empresa produtora.

O gerenciamento destes resíduos pelas indústrias de galvanização é de extrema importância, desde o aspecto primário quanto ao uso racional dos insumos, como água e energia e outros, e o reuso e reciclagem dos produtos secundários. Ainda, depois de esgotadas as possibilidades de reaproveitamento e redução na geração de resíduos, estes devem ser encaminhados para tratamento e destinação final adequado (NASCIMENTO, 2006).

Considerando que a empresa galvânica estudada gera 50 m³/mês de efluente da decapagem ácida e 25 m³/mês de efluente da etapa de resfriamento, que a mistura destes efluentes seria de 20/80 e que nas condições usadas na precipitação química com soda barrilha, seriam gerados aproximadamente 3 kg de lodo (com 14% de Zn) para cada 1,5 L de efluente tratado (mistura), seriam produzidos 14 kg/mês de zinco no lodo (em massa seca).

4.4 Avaliação da viabilidade econômica dos processos de tratamento realizados com a cal hidratada e com a soda barrilha

Para esta avaliação, o custo da cal hidratada utilizada foi de US\$ 86,69 a tonelada, da soda barrilha US\$ 105,26 a tonelada, o custo de venda do lodo na forma de carbonato foi de US\$ 123,84 para o ponto percentual de zinco em cada tonelada e o custo para o descarte foi de US\$ 170,28.

Nas Tabelas 8 e 9 estão apresentados os resultados da avaliação da viabilidade econômica para os tratamentos por precipitação química empregando cal hidratada e soda barrilha, respectivamente, da mistura de efluentes 20/80.

Tabela 8 - Resultados da avaliação da viabilidade econômica para os tratamentos por precipitação química empregando cal hidratada da mistura de efluentes 20/80.

Cal Hidratada									
pH final	MP (g)	VPU (US\$)	Massa Lodo (g)	% Zn Lodo	MLU (g)	CD (US\$)	VVL (US\$)	CT (US\$)	VCPA (%)
7	82,5	0,007151925	3,97	8,05	9,925	0,00169002	0	0,0088419	84
7	82,5	0,007151925	6,8	9,01	17	0,00289476	0	0,0100467	96
8	99,3	0,00860817	7,46	7,05	18,65	0,00317572	0	0,0117840	106
8	101,3	0,008781697	6,4	6,65	16	0,00272448	0	0,0115062	115
9	97,5	0,008452275	7,69	6,93	19,225	0,00327363	0	0,0117259	126
9	105,6	0,009154464	9,02	6,96	22,55	0,00383981	0	0,0129943	97
10	108,7	0,009423203	10,08	7,09	25,2	0,00429106	0	0,0137143	

MP: Massa de agente precipitante empregada no tratamento

VPU: Valor do precipitante utilizado

MLU: Massa de lodo úmido

CD: Custo para descarte

VVL: Valor de venda do lodo

CT: Custo total

VCPA: Variação comparada ao processo alternativo

Fonte: o autor (2016).

Tabela 9 - Resultados da avaliação da viabilidade econômica para os tratamentos por precipitação química empregando soda barrilha da mistura de efluentes 20/80.

Soda Barrilha									
pH final	MP (g)	VPU (US\$)	Massa Lodo (g)	% Zn Lodo	MLU (g)	CD (US\$)	VVL (US\$)	CT (US\$)	VCPC (%)
7	124,2	0,013073292	2,61	14,44	6,525	0	0,01166833	0,00140496	-529
7	124,2	0,013073292	2,76	14,84	6,9	0	0,01268072	0,00039257	-2459
8	130	0,013683800	3,32	13,96	8,3	0	0,01434909	-0,0006653	-1871
8	130	0,013683800	3,66	13,6	9,15	0	0,01541065	-0,0017268	-766
9	140,8	0,014820608	4,09	14,08	10,225	0	0,01782900	-0,000301	-490
9	145,2	0,015283752	3,55	13,51	8,875	0	0,01484857	0,00043518	-2886

MP: Massa de agente precipitante empregada no tratamento

VPU: Valor do precipitante utilizado

MLU: Massa de lodo úmido

CD: Custo para descarte

VVL: Valor de venda do lodo

CT: Custo total

VCPC: Variação comparada ao processo alternativo

Fonte: o autor (2016).

Dos resultados das Tabelas 8 e 9, verifica-se que os custos totais relacionados aos experimentos empregando a cal hidratada como agente precipitante apresentaram maior valor quando comparados aos obtidos com o tratamento alternativo com soda barrilha, sendo 104% em média maior.

Os custos totais relacionados aos experimentos empregando a cal hidratada como agente precipitante apresentaram um acréscimo conforme o aumento do pH, devido a maior quantidade de agente precipitante empregado e a maior massa de lodo úmido gerado. Os valores de venda do lodo não foram contabilizados nestes experimentos por não apresentar propriedades para uso como nutriente mineral.

Os experimentos empregando a soda barrilha como agente precipitante não apresentaram o mesmo comportamento, pois a variável valor de venda do lodo depende da porcentagem de Zn contido no lodo, ou seja, quanto maior a massa de lodo úmido combinado com alta concentração de Zn, maior será o valor descontado do custo total.

Três dos experimentos empregando a soda barrilha como agente precipitante, os experimentos com pH 8 e o experimento com pH 9 realizado com 210 ml de solução de floculante, apresentaram custo negativo, ou seja, geraram lucro para a empresa geradora do lodo.

Como observado nas análises de concentração de ferro, os experimentos com a cal hidratada só alcançaram os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011 para este parâmetro em pH mais alto, acima de 9, e ainda com dosagem maior de agente floculante. Para os ensaios com soda barrilha, a concentração de ferro, após tratamento, ficou abaixo do padrão estabelecido na Resolução CONAMA 430/2011 para todas as análises, ou seja, em pH mais baixo.

Além disso, a quantidade de lodo gerada nos experimentos realizados com soda barrilha é significativamente menor, na ordem de 45 %, frente a quantidade gerada quando utilizada cal hidratada, evidenciando a diminuição na quantidade de resíduo gerado.

CONCLUSÃO

Visando obter lodo com alto teor de zinco na forma de carbonato para uso como micronutriente em solo foram realizados ensaios de precipitação química em efluentes gerados em diferentes etapas do processo de galvanização a fogo com soda barrilha em substituição à cal hidratada. Em função do baixo pH do efluente da decapagem ácida, não foi possível o ajuste do mesmo para precipitação química dos metais somente com a adição dos agentes precipitantes cal hidratada e soda barrilha. Da mesma forma, a mistura do efluente da decapagem ácida com efluente do desengraxe alcalino, visando o ajuste do pH e menor adição de agente precipitante, não favoreceu a precipitação química, pois não ocasionou aumento significativo do pH, devido às substâncias presentes na composição do desengraxante usado pela empresa.

A mistura com efluente do banho de resfriamento proporcionou melhor ajuste do pH para a precipitação química tanto com cal hidratada como com soda barrilha. Assim como a cal hidratada, a soda barrilha ocasionou alta eficiência (maior que 99%) na remoção dos metais ferro e zinco quando aplicada na mistura de efluentes da decapagem ácida e banho de resfriamento na proporção definida, de 20 e 80%, respectivamente.

Tanto a cal hidratada quanto a soda barrilha ocasionaram altas eficiências de remoção dos parâmetros metais pesados nos efluentes tratados, atendendo os padrões para lançamento determinados pela Resolução CONAMA nº 43/2011.

Visando o aproveitamento de lodo como fonte de micronutrientes para solo, a precipitação química com soda barrilha torna-se uma alternativa viável no tratamento do efluente de galvanização a fogo em substituição a cal hidratada, devido principalmente, à redução de custos da empresa geradora do lodo, ao menor volume de lodo gerado e com maior teor de zinco, sendo este já na forma de carbonato. Em alguns experimentos com soda barrilha houve lucro.

O aproveitamento do lodo da ETE como nutriente mineral, irá proporcionar redução de impacto ambiental ocasionado pela disposição em aterros e com a extração e consumo de matéria-prima proveniente de fontes/reservas naturais, bem como, economia em função dos gastos com estes métodos usuais.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência do gradiente de velocidade no processo de floculação dos efluentes galvânicos.
- Avaliar o uso de outros agentes coagulantes na precipitação química com soda barrilha.
- Avaliar a utilização e eficiência do lodo gerado na precipitação química com soda barrilha como nutriente mineral em cultivos de plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 50, n. 1, p.121-126. 1993.

ALVES, L. C.; SEO, E. S. M. Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valorização econômica ambiental. *SCIELO*, v.19 n.14, 2014.

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 171, n. 1/3, p. 61-75, Nov. 2009.

ANDRADE, F. C.; ANDREZZA, R.; CAMARGO, F. A. O. Atividade microbiana em solo sob doses de lodo de estação de tratamento de efluentes de um aterro industrial. ISSN 0103-8478. *Ciência Rural*, Santa Maria, 2015.

APHA. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. Washington, 2005.

ARSENOVIC, M.; RADOJEVIC, Z.; STANKOVIC, S. Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in brick structure, *Construction and Building Materials*, v. 37, p. 7-14, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7013: Chapas e bobinas de aço revestidas pelo processo contínuo de imersão a quente – Requisitos gerais. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004:2004 Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BALATON, V. T.; GONSALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massa de cerâmica vermelha, *Revista Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.7, p.42-45, nov/dez, 2002.

BENVENUTI, T.; KRAPP, R.S.; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis, *Separation and Purification Technology*, v. 129, n. 29, p. 106-112, 2014.

BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K. Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica. Porto Alegre: SENAI, 2000. 63 p.

BOSE, S.; CHANDRAYAN, S.; RAI, V.; BHATTACHARYYA, A.K.; RAMANATHAN, A.L. Translocation of metals in pea plants grown on various amendment of electroplating industrial sludge, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4467-4475, 2008.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Diário Oficial da União* nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados e comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. *Diário Oficial da União* de 09/06/2006, Seção 1, Página 15-16.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 05, de 23 de Fevereiro de 2007. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. *Diário Oficial da União* de 01/03/2007a, Página 10.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 28, de 27 de Julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na coordenação-geral de apoio laboratorial – CGAL/DAS/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento. *Diário Oficial da União* de 31/07/2007b, Seção 1, Página 11.

CABRAL, E. R.; MANNHEIMER, W. *A Galvanização: Sua aplicação em equipamento elétrico: princípios e processos, normalização e controle de qualidade, aplicação e situação no Brasil / CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica*, 1979.

CAMMAROTA, M. C. Etapas de um tratamento de efluente. 2011. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/docentes/magalicammarota/2013/eqb485.pdf> Acesso em: 17 jun. 2016.

CAMPANHER, C. G. Otimização experimental em processo de galvanização de arames de camada pesada. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS-RS, 2009. Dissertação (Mestrado).

CAPRARESCU, S.; RADU, A-L.; PURCAR, V.; IANCHIS, R.; SARBU, A. GHIUREA, M.; NICOLAE, C.; MODROGAN, C.; VAIREANU, D-I.; PÉRICHAUD, A.; EBRASU, D-I. Adsorbents/ion exchangers-PVA blend membranes: Preparation, characterization

and performance for the removal of Zn²⁺ by electro dialysis, *Applied Surface Science*, v. 329, p. 65-75, 2015.

CARRILLO-ABAD, J.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; PÉREZ-HERRANZ, V. Treatment of spent pickling baths coming from hot dip galvanizing by means of an electrochemical membrane reactor, *Desalination*, v. 343, p. 38-47, 2014.

CHEN, Q.; ZHANG, L.; KE, Y.; HILLS, C.; KANG, Y. Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge, *Chemosphere* v. 74, p. 758-765, 2009.

CPRH, COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia. Recife: CPRH/GTZ, 2001.

DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2ª ed., v. 1. São Carlos: Rima, 2005.

EPA - United States Environmental Protection Agency. Environmental Pollution Control Alternatives – Reducing Water Pollution Control Costs in the Electroplating Industry. EPA 625/5-85/016, Washington, September 1985.

FERNANDES, J. N., KOBAYASHI, M., REIS, D. T. Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal, Congresso anual ABM: p. 414-419, 2000.

GALVIS, L. C. C.; MURCIA, L. M. Diseño de um sistema de neutralización de aguas residuales industriales em el processo de galvanizado. Universidade de La Sabana. Colombia, 2003.

GENG, S.; SUN, J.; GUO, L. Effect of sandblasting and subsequent acid pickling and passivation on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel, *Materials & Design*, v. 88, p. 1-7, 2015.

KUKLÍK, V.; KUDLÁČEK, J. Proper design principles for hot-dip galvanizing, *Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures*, p. 145-162, 2016.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.

LOBATO, N. C. C. VILLEGAS, E. A.; MANSUR, M. B. Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: A brief review, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 102, p. 49-57, 2015.

LOPES, L. F.; COSTA, C. S.; D'OLIVEIRA, P. S.; GIL, L. G. Utilização agrícola de lodo industrial como fonte de zinco na cultura do crisântemo, *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.22, n.3, p.620-623, jul-set 2004.

MARDER, A. R., The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Material Science, n. 45, p. 191-271, 2000.

MATTOS, C. S. Geração de resíduos sólidos de galvanoplastia em regiões densamente povoadas – avaliação, inertização e destinação. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2011.

MELLA, B. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS-RS, 2013.

METCALF; EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill Inc., 2003.

MULTITEC EQUIPAMENTOS PARA LABORATÓRIO. Disponível em: <http://www.multitecrs.com.br/produto.php?prod=22>.

MUXEL, A. A.; JESÚS, D. A.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. Silsesquioxane 3-n-Propylpyridinium Chloride: a new polymer for the potentiometric analysis of Cr(VI) in electroplating and leather industry wastes. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 18, n. 3, p. 572-576, 2007.

NBR ISO 12.235: Armazenamento de resíduos perigosos. Rio de Janeiro, 1992. 14 p.

NASCIMENTO, M. M. G. S. Reuso dos efluentes gerados no tratamento superficial preliminar à pintura automotiva. Dissertação (mestrado). Programa de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2012.

NASCIMENTO, T. C. F. Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria de galvanização. 2006. 230 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NOH, I; PARK, H. Acid concentration control for pickling line of cold rolling. 4th IFAC Workshop on mining, mineral and metal processing MMM 2015, Oulu, v. 48, n. 17, p. 39-41, Ago. 2015.

PACHECO, C. E. M. Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso. (2002) CETESB, São Paulo, 32 p. Disponível em: <http://modal.cetesb.sp.gov.br/portal/>. Acesso em: 10 de agosto de 2015.

PASQUALINI, A. Estudo de caso aplicado a galvanoplastia. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2004.

PEREIRA NETO, A.; BRETZ, J. S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. Engenharia Sanitária e ambiental, v. 13, n. 3, p. 263-270, 2008.

PERINI, S. J. B.; SOUZA, H. C. M.; MOLIN, M. L.; PERINI, B. L. B.; SELLIN, N. Avaliação dos processos de precipitação química de efluente galvânico com hidróxido de cálcio e carbonato de sódio. COBEQ, 2014, Florianópolis-SC.

PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; SACZK, A. A.; OLIVEIRA, J. E.; FLUMIGNAN, D. L. Caracterização de resíduo de lodo galvânico. Analítica Latin América, 2011, São Paulo-SP.

PINTO, F. M. Resíduo de lodo galvânico: Caracterização, tratamento e recuperação. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Lavras. UFLA, Lavras-MG, 2012.

PNRS – POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010.

PONTE, H. A. Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia. Curitiba: UFPR, 2000. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2015.

PONTE, H. A. Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia. Evento de Extensão, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

PUGAS, M. S. Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduos de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

QUEIROZ, F. M. Caracterização eletroquímica, química e morfológica de aço "galvannealed" comercial. Dissertação (Mestrado). Tecnologia Nuclear – Materiais, IPEN/USP, 2003.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. Tratamento de água: tecnologia atualizada. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, SP, 2003.

ROBERGE, P., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, p. 788 (2000).

ROSSINI, G.; BERNARDES, A.M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment, Journal of Hazardous Materials, v. 131, p. 210-216, 2006.

SAMPAIO, R.M.M.; TIMMERS, R.A.; XU, Y.; KEESMAN, K.J.; LENS, P.N.L. Selective precipitation of Cu from Zn in a controlled continuously stirred tank reactor, Journal of Hazardous Materials, v. 165, p. 256-265, 2008.

SCATOLIN, F. Estudo dos parâmetros operacionais de cromatização de arames galvanizados. Trabalho de diplomação do curso de Engenharia de Materiais - UFRGS, 2005.

SILVA, D. O., CARVALHO, A. R. P. Tratamento de efluentes. Disponível em: http://www.kurita.com.br/adm/download/Etapas_do_Tratamento_de_Efluentes.pdf
Acesso em: 17 jun. 2016.

SILVA, V. P.; PANNONI, F. D. Estruturas de aço para edifícios: Aspectos tecnológicos e de concepção. Blucher, 2010.

SHIBLI, S. M. A., MANU, R.; Process and performance improvement of hot dip zinc coating by dispersed nickel in the under layer, *Surface and Coatings Technology*, v. 197, n. 1, p.103-108, 2005.

SHIBLI, S. M. A.; MEENA, B. N.; REMYA, R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process, *Surface and Coatings Technology*, v. 262, n. 25, p. 210-215, 2015.

TEIXEIRA, R. N. P. Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de efluentes de indústria de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eletro-flotação-coagulação. Universidade Federal do Ceará. UFC-CE, 2015. Tese (Doutorado).

VAZ, L. G. L. Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente gerado na galvanoplastia. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo – PR, 2009.

VEIT, M. T. Estimação de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e Níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*. Universidade Estadual de Maringá. UEM, Maringá. PR, 2006. Tese (Doutorado).

WEIHERMANN, E.; MORAES, A. C.; VIGOLO, M; OLIVEIRA, K. A. S. H. P.; YOSHINO, J. I. Cloreto férrico e sulfato de alumínio: Importância dos coagulantes/floculantes no tratamento de efluentes galvânicos. *Revista de Extensão e Iniciação Científica UNISOCIESC-REIS*, v. 2, n. 1, 2015.