



PROPRIEDADES INTERFACIAIS E TRATAMENTO DE UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE GRAFITE DESCARTADA POR UMA FORJARIA

Renan Fernando Tresoldi Thiesen – renan.ftt@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia
CEP: 91509-900 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Bruna Pinho dos Santos – brunapinhods@hotmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Viviana Nedel Reckziegel – viviananedel@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ivo André Homrich Schneider – ivo.andre@ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo: *O objetivo deste estudo foi caracterizar e tratar um efluente contendo partículas coloidais de grafite oriundo de indústria de forjamento. A suspensão foi analisada em termos da sua composição química e, mais especificamente, em termos de distribuição de tamanho de partículas, potencial zeta, ângulo de contato e hidrofobicidade. Os resultados mostraram que o efluente apresenta uma alta concentração de sólidos, constituído por partículas de grafite na faixa granulométrica entre 1,9 e 13,6 µm. O efluente foi tratado por coagulação/floculação com diferentes dosagens de poli-alumínio cloreto (PAC) e um floculante catiônico. Os melhores resultados foram obtidos com 360 mg Al³⁺/L e 25 mg/L do polímero catiônico. A separação sólida-líquido foi realizada com sucesso por sedimentação. O tratamento reduziu substancialmente a carga de poluentes, superando a 90% de eficiência para a maioria dos parâmetros de qualidade da água. O lodo gerado é composto principalmente por partículas de grafite com propriedades muito similares do grafite puro, havendo um grande potencial para reciclagem.*

Palavras-chave: Forjaria, Tratamento de efluentes, Grafite, Coagulação, Floculação

Abstract: *The objective of this study was to characterize and to treat a graphite bearing wastewater from a forgery industry. The suspension was analysed in terms of its chemical composition and, more specifically, particle size distribution, zeta potential, contact angle, and hydrophobicity. The results showed that the effluent has a very high content of suspended solids, mostly graphite particles within the range of 1.9 a 13.6 µm. The effluent was treated by coagulation/flocculation with different dosages of poly-aluminium chloride and a cationic flocculant. Best result was attained with 360 mg Al³⁺/L and 25 mg/L of the cationic polymer. Solid liquid separation was successfully attained by gravity settling. The treatment reduced substantially the pollutants load, exceeding 90% efficiency for most water quality parameters. The sludge generated is composed mainly by graphite particles with properties very similar to pure graphite, having a great potential for recycling.*

Keywords: forgery, wastewater treatment, graphite, coagulation, flocculation



1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

Em 2015, surgiu a possibilidade de uma alteração no processo: substituição do lubrificante grafitado à base de óleo por um similar à base de água. Essa mudança altera significativamente a composição do efluente da forjaria. Sabe-se, porém, que o efluente em questão consiste em uma suspensão de partículas muito finas de grafite em água. Apresenta ainda surfactantes e outros componentes oriundos da formulação do lubrificante e das etapas de lavagens de equipamentos e instalações. Dada a ausência de bibliografia referente ao tratamento de efluentes semelhantes, desenvolveu-se o presente estudo. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar física e quimicamente um efluente de uma forjaria industriais, operando com lubrificante base água, a fim de definir um procedimento de tratamento que seja eficaz e que possa ser empregado em escala real.

2. METODOLOGIA

2.1 Amostragem

As amostras do efluente foram coletadas na saída da prensa que opera com lubrificante base água, de modo a se obter amostras com o mínimo possível de contaminação com óleos hidráulicos e outras substâncias não relacionadas à operação da prensa. Amostragem foi do tipo composta, realizada aleatoriamente durante os três turnos de produção, totalizando 5 litros de efluente. Três amostras do efluente base água foram caracterizadas quimicamente, conforme mostrado a seguir. Dessas três amostras, uma foi selecionada para que se caracterizassem também a tensão superficial e algumas propriedades das partículas como distribuição granulométrica, potencial zeta e hidrofobicidade. A amostra escolhida foi selecionada por não apresentar contaminações por óleo



visíveis, estando mais próxima do cenário futuro onde todas as prensas da empresa operarão com o lubrificante em base água.

2.2. Análises

As concentrações médias de poluentes no efluente foram obtidas através das análises de pH, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl, sólidos suspensos, sulfetos, alumínio, boro, chumbo, cobre, ferro, níquel, zinco, óleos e graxas. Os parâmetros escolhidos para análise foram aqueles cujo controle e monitoramento são exigidos pela LO da empresa. As análises seguiram as metodologias descritas no Standard Methods for Water and Wastewater Analysis (SMWW) (APHA, 2012).

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

O potencial zeta do efluente foi medido com o equipamento *Zetasizer NanoZS (red badge)*, modelo ZEN3600 - *Malvern*®. As medições de potencial zeta foram feitas seguindo a metodologia sugerida pelo fabricante do aparelho, diluindo amostras do efluente de concentração de sólidos totais conhecidas em uma solução de KNO₃ com concentração de 10⁻³ M. Essa solução teve seu potencial zeta medido nas faixas de pH de 2 a 10, com o pH ajustado com a adição de soluções HNO₃ e KOH.

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

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

2.3. Estudos de coagulação-floculação

A amostra de efluente enviada pela empresa foi submetida a tratamentos físico-químicos. O agente coagulante escolhido para o tratamento foi o Aguafloc P BR, fornecido pela Quimisa S/A, um coagulante à base de poli-alumínio cloreto (PAC) com 90 g/L de Al.

A escolha do PAC para o tratamento foi baseada no fato de que esse tipo de agente coagulante funciona em uma faixa de pH maior que outros sais de alumínio, como o sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), além de ser menos ácido que coagulantes semelhantes à base de ferro, demandando quantidades menores de produtos alcalinos para o ajuste do pH pós-tratamento. Outra vantagem do PAC, quando comparado com o sulfato de alumínio, é a ausência de sulfato residual no efluente tratado; pois quantidades muito elevadas de sulfato em águas residuais podem resultar na formação de ácido sulfídrico (H₂S), associado a problemas de odor e de corrosão (GEBBIE, 2001).

Optou-se por adicionar uma etapa de floculação após a de coagulação de modo que se aumentasse o tamanho dos flocos gerados bem como a velocidade de sedimentação destes. O polímero escolhido para essa etapa foi um de carga catiônica, o Nalco 9909, fornecido pela Nalco Water, por ter apresentado formação de flocos mais apreciável que polímeros similares de carga aniônica.

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



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

As variáveis analisadas nesta etapa foram fundamentalmente a concentração de PAC e do floculante catiônico. A eficiência de tratamento foi determinada comparando-se os parâmetros de qualidade da água previstos na LO, antes e depois do tratamento. O volume de lodo gerado foi medido de acordo com a NBR 10561:1988.

2.4. Caracterização do lodo gerado

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

Essas medidas foram realizadas com os seguintes equipamentos e metodologias:

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as concentrações dos poluentes de três amostras do efluente de forjaria base água. Observa-se uma grande variabilidade dos parâmetros medidos entre as amostras, resultante da mistura do lubrificante usado com águas de lavagem da prensa, peças, matrizes e o piso da forjaria, além de fontes de contaminação imprevisíveis, como vazamentos de óleos hidráulicos. O volume de água empregado nessas atividades varia, o que acarreta nas oscilações na composição do efluente estudado. Segundo dados da empresa, a vazão diária média de efluente gerado é de 3,6 m³/dia, com uma média mensal de 105 m³, considerando flutuações na produção.

Tabela 1 – Concentração média de poluentes no efluente bruto proveniente do processo de forjamento.

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	CONSEMA n° 128/2006
DBO ₅ (mg/L)	9100	2090	6120	5770	≤ 110
DQO (mg/L)	24650	5660	16583	15631	≤ 330
Fósforo total (mg/L)	27,85	3,35	2	11,07	≤ 3,0
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	1292	1166	295	918	≤ 10
Sólidos suspensos (mg/L)	3080	550	7870	3833	≤ 125
Sulfetos (mg/L)	0,82	3,20	< LQ*	2,01	≤ 0,2
Alumínio (mg/L)	33,40	33,65	163,10	76,72	≤ 10
Boro (mg/L)	248,45	17,05	50,60	105,37	≤ 5,0
Chumbo (mg/L)	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	≤ 0,2
Cobre (mg/L)	2,70	0,15	1,25	1,37	≤ 0,5
Ferro (mg/L)	115,6	62,75	37,10	71,82	≤ 10
Níquel (mg/L)	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	≤ 1,0

Zinco (mg/L)	0,80	1,20	1,35	1,12	$\leq 2,0$
Óleos e graxas (mg/L)	160	312	300	257	≤ 10
pH	10,17	8,11	9,66	9,31	6,0 – 9,0

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

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

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

A Figura 1 mostra o aspecto visual da amostra 3 da Tabela 1 (coletada no dia 23 de fevereiro de 2016), selecionada para a caracterização e estudos de tratamento de efluentes.

Figura 1 – Amostra do efluente bruto do lubrificante base água usado nas demais etapas de caracterização.



Essa amostra de efluente foi escolhida para o resto do processo de caracterização pois apresentou valores de DBO, DQO, boro, entre outros, mais próximos da média do efluente base água mostrada na Tabela 1.

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

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

as propriedades dos particulados, o que neste trabalho foi feito em termos de distribuição granulométrica, propriedades eletrocinéticas e hidrofobicidade.

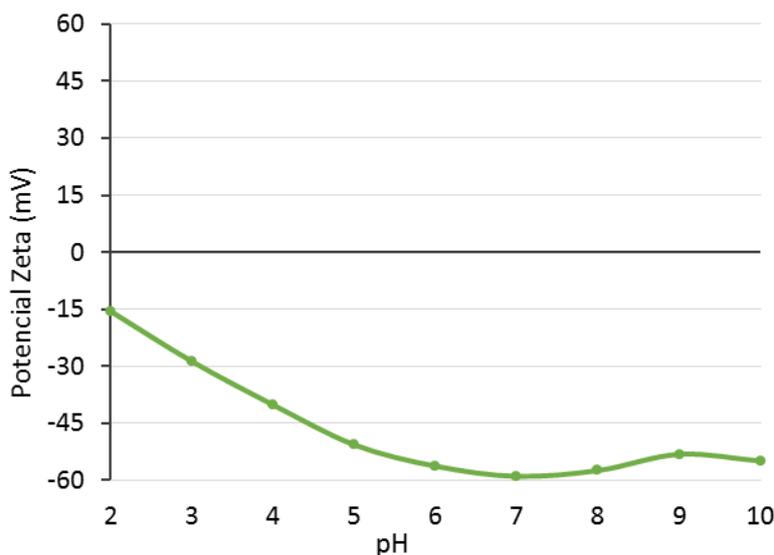
A Tabela 2 apresenta os resultados da análise granulométrica. Pode-se observar que 80% das partículas possuem tamanho na faixa granulométrica compreendida entre 1,9 e 13,6 μm . O D_{50} (diâmetro onde 50% das partículas passam) foi determinada em 5,9 μm e $D_{\text{médio}}$ (pela difração de Fraunhofer) da ordem de 7,0 μm .

Tabela 2 – Distribuição granulométrica dos coloides presentes na amostra do efluente.

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

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

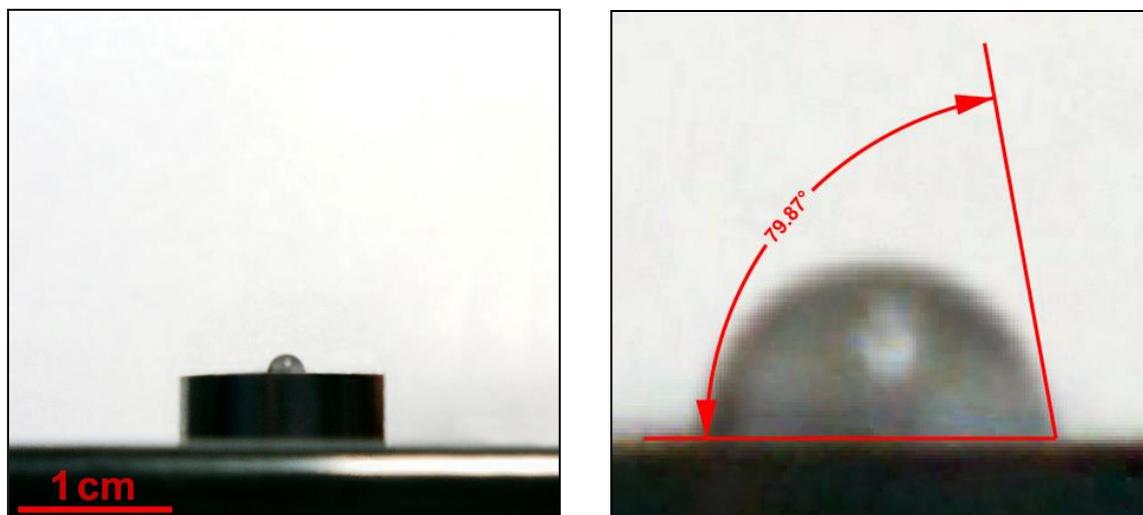
Figura 2 – Valores de potencial zeta medidos na amostra para pH's de 2 a 10.



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

A hidrofobicidade das partículas do efluente bruto foi determinada com a análise do ângulo de contato. A Figura 3 mostra o cilindro gerado após compressão dos sólidos filtrados do efluente bruto com a gota d'água e o resultado da análise de ângulo de contato.

Figura 3 – Gota d'água sobre a superfície do cilindro de sólidos do efluente bruto e ângulo de contato estimado.



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

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

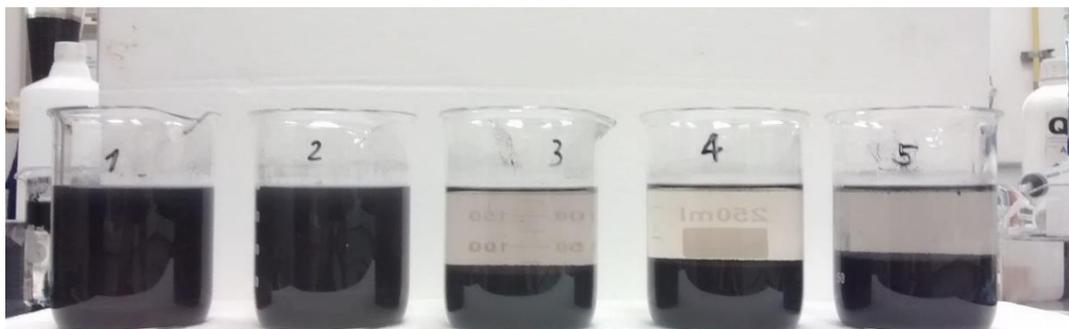
Estudos preliminares demonstraram que as partículas suspensas do efluente não sedimentam e não flutam (nem mesmo com a adição de microbolhas) naturalmente. Apresentam-se como um suspensão estável. Necessitam, assim, da adição de agentes coagulantes para a desestabilização da suspensão.

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

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

A Figura 4 mostra o resultado do processo de coagulação com as diferentes quantidades de PAC. O período de decantação após a adição do coagulante foi de 30 minutos.

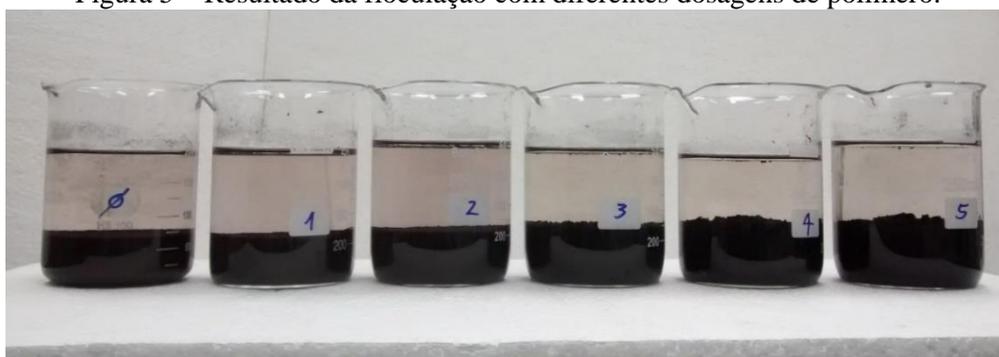
Figura 4 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de PAC.



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

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

Figura 5 – Resultado da flocculação com diferentes dosagens de polímero.



Observou-se que, a partir da dosagem de 30 mg/L, a flocculação e subsequente decantação foi muito mais rápida e eficiente. A partir disso, realizou-se um novo teste com 25 mg/L do mesmo flocculante, a fim de se verificar se uma dosagem intermediária também produziria flocos apreciáveis. Concluiu-se que com 25 mg/L de polímero o floco formado já foi suficientemente pesado, ocasionando uma taxa de decantação muito semelhante à das dosagens maiores. Dessa maneira, a dosagem definitiva escolhida foi de 25 mg/L de polímero catiônico para flocculação de 1 L de efluente. Logo após a adição do polímero e encerramento da agitação, observou-se um regime de sedimentação



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

O efluente tratado seguindo o roteiro definido acima foi filtrado e analisado quimicamente para determinação dos parâmetros de qualidade da água. Os resultados, juntamente com os valores do efluente bruto, a eficiência de remoção e os padrões a serem atendidos na LO, estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros do efluente bruto, tratado e eficiência de remoção do tratamento definido.

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

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

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

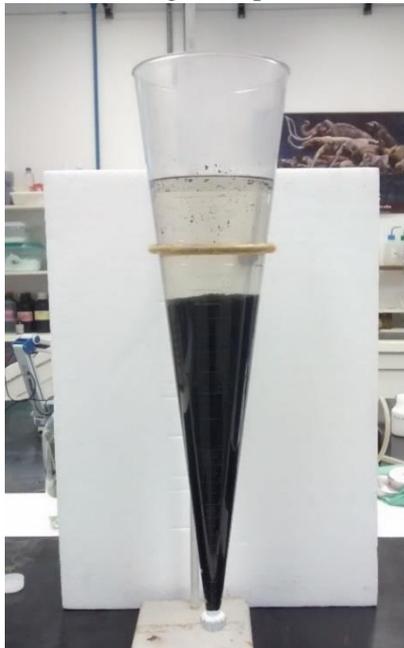
*** A LO não estabelece parâmetro para o lançamento de Pb, porém o teor final no efluente é menor que o limite estabelecido pela Resolução CONSEMA nº 128/2006.

De modo geral, o tratamento apresentou uma elevada eficiência. Todavia, percebe-se que os parâmetros DQO, DBO₅, nitrogênio e boro ainda não estão nos níveis exigidos pela LO da empresa. Uma segunda etapa de tratamento é necessária. Processos biológicos, como a lagoa aerada já existente na empresa, poderiam auxiliar na remoção de DBO, parte da DQO e do nitrogênio.

Algumas considerações sobre o lodo gerado também merecem ser discutidas. Após a desestabilização com 360 mg Al/L e de 25 mg/L de polímero, mediu-se o volume sedimentado no Cone de Imhoff (Figura 6). A simples sedimentação por 1 hora gerou 450 mL de lodo por litro de efluente tratado (55% do volume de efluente clarificado) e quando o período é prolongado para 24 horas, o volume passa para 400 mL (60% do volume de efluente clarificado).

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

Figura 6 – Volume de lodo sedimentado gerado por litro de efluente tratado no cone de Imhoff.



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

A Figura 7a mostra o lodo gerado no processo de tratamento definido logo após passar por processo de filtração e a Figura 7b mostra o lodo após secagem em estufa a 60°C e destorroamento. O lodo gerado também foi submetido à análise de perda ao fogo. As análises foram realizadas em triplicata e a média foi de 97,3%

Figura 7 – Lodo gerado no tratamento do efluente estudado (a) imediatamente após filtração e (b) após secagem e destorroamento.



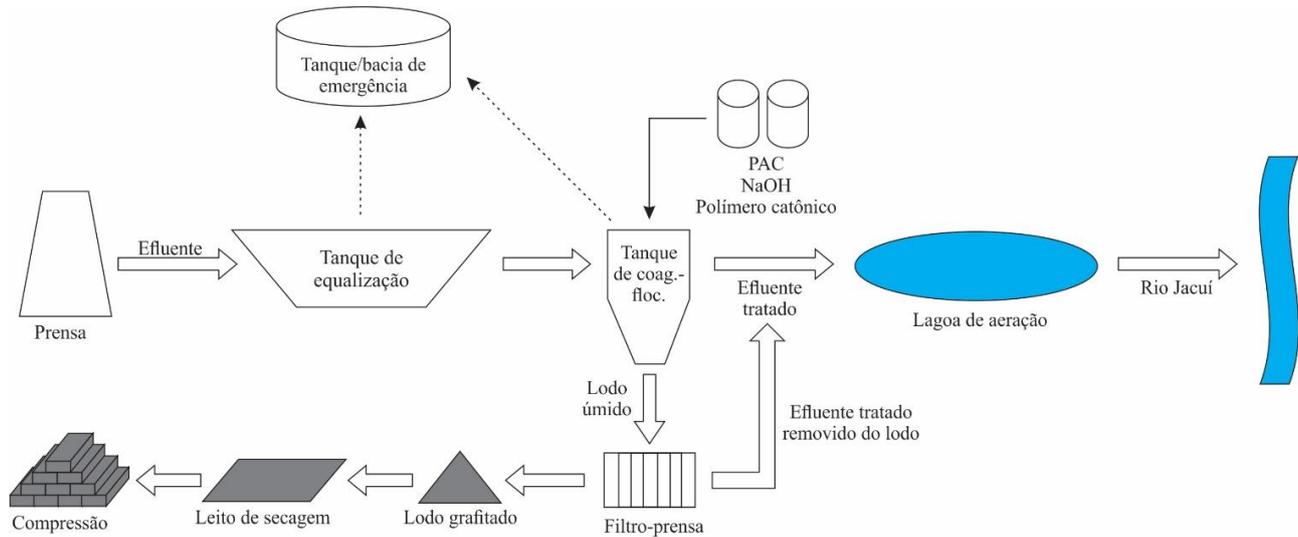
Percebe-se que a perda ao fogo é muito expressiva. Presume-se que esse material seja composto quase que totalmente por grafite, o que abre um leque de possibilidades para sua reutilização, como na produção de eletrodos de grafite, aplicação como lubrificante seco ou mesmo reintegração ao processo de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

O lodo seco e com granulometria abaixo de 149 μm apresentou massa específica de 0,36 g/cm^3 . Após o processo de prensagem a 100 MPa aplicado para produção dos discos de lodo usados nas análises de ângulo de contato, a massa específica do lodo passou para 1,78 g/cm^3 , dentro da faixa de 1,65 – 1,85 g/cm^3 , usual para blocos de grafite vendidos comercialmente (TENNRY CARBON, 2016; RAY CARBON, 2016). Esse aumento de quase 500% na massa específica do material sugere que a compactação do lodo pode configurar uma alternativa para diminuição de custos referentes a armazenamento e transporte desse material.

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

Na operação da forjaria com lubrificante em base água, a operação da estação de tratamento de efluentes pode ser simplificada. Sugere-se o recebimento do efluente em um tanque de equalização. O efluente seria então conduzido a um tanque para operação em batelada onde as operações de coagulação-floculação e sedimentação seriam conduzidas em sequência. Em virtude do baixo volume, um período de sedimentação poderia ser de um dia para outro, quando o clarificado seguiria para o tratamento biológico, juntamente com o clarificado do filtro prensa. O lodo recuperado no filtro-prensa passaria por operações de secagem (leito de secagem) e compressão. Por motivos de segurança, recomenda-se uma bacia de emergência para recebimento de variações atípicas do efluente e operações de tratamento malsucedidas. A Figura 8 ilustra, de forma esquemática, o sistema de tratamento proposto.

Figura 8 – Fluxograma mostrando o sistema de tratamento proposto.



4. CONCLUSÕES

- O efluente de forjaria base água apresenta uma alta concentração de sólidos suspensos (7870 mg/L), basicamente partículas de grafite na faixa granulométrica de 1,9 a 13,6 μm . O efluente apresenta ainda quantidades substanciais de óleos e graxas (300 mg/L), nitrogênio (295 mg/L), ferro (37,1 mg/L), alumínio (163,1 mg/L) e boro (50,6 mg/L). A carga orgânica é elevada, mas principalmente de natureza não biodegradável (DQO 16583 mg/L e DBO 6120 mg/L). Não atende, em todos esses quesitos, os valores de emissão previstos na licença de operação.
- O processo de tratamento do efluente deve iniciar pela remoção do material suspenso, que pode ser realizado por coagulação-floculação. A coagulação foi realizada com sucesso empregando uma concentração de 360 mg Al/L na forma de PAC, ajuste do pH para 6,5 e adição de 25 mg/L de polímero floculante (poliacrilamida catiônica). Os agregados sedimentam inicialmente em regime floculento (estágio inicial) mas com predomínio de regime zonal. O processo de sedimentação permite a clarificação de 60% do volume do efluente, sendo que os demais 40% correspondem ao material sólido espessado no período de estudo de 24 horas.
- Sugere-se que o tratamento do efluente possa ser simplificado e operado em batelada. Após equalização, um tanque seria suficiente para a adição e mistura de reagentes e separação sólido-líquido por sedimentação. O processo deve ser complementado por uma etapa de filtração, onde sugere-se um filtro prensa de placas e quadros.
- O tratamento proposto apresenta eficiências de remoção superiores a 90% para os parâmetros exigidos pela LO, com exceção de boro e nitrogênio, cuja eficiência foi de 22,5% e 45,8%, respectivamente. Contudo, os parâmetros DBO, DQO, nitrogênio e boro, com valores de 1650 mg/L, 610 mg/L, 160 mg/L e 39,2 mg/L, respectivamente, no efluente pós-tratamento ainda se apresentam acima dos limites da LO da empresa, sendo necessário etapas complementares.
- O lodo gerado apresenta uma alta concentração de grafite, presume-se que acima de 97%. Esse material, após desidratado e compactado, apresenta potencial de aplicação em setores diversos.
- Por fim, o estudo também demonstra os benefícios da substituição do lubrificante oleoso pelo em base água, os quais: simplificação do processo de tratamento, possibilidade de obtenção de um lodo rico em grafite e isento de contaminações por óleos.



Agradecimentos

Os autores agradecem a GKN, FAPERGS e UFRGS pela auxílio financeiro e infraestrutura necessária para o desenvolvimento do presente trabalho.

5. REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RYBICKA, E. H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. **Applied Geochemistry**, Volume 11, Issues 1–2, January–March 1996, Pages 3-9.

SCHAEFFER, L. **Considerações sobre o processo de forjamento a frio**. Forge Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.revistaforge.com.br/artigo-tecnico/consideracoes-sobre-o-processo-de-forjamento-a-frio/3027>>. Acesso em: 06 maio 2016.



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

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

WAKAMATSU, T., NUMATA, Y. Flotation of graphite. **Minerals Engineering**, Vol. 4, N^{os} 7-11, pág. 975-982, 1991.

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÕES