



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

REMOÇÃO DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTE INDUSTRIAL DE EMPRESA METALMECÂNICA PRODUTORA DE AR CONDICIONADOS

Daniele Ribeiro – daniribeiro74@gmail.com – Midea Carrier/ UFRGS

Midea – Springer Carrier Ltda. Av. Guilherme Schel, 10.100 – CEP: 92420-000 – Bairro: São Luís - Canoas - RS

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

Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – PPGE3M - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Setor 6 - Prédio 43819 - Sala 205. CEP: 91501-970 – Porto Alegre – RS

Resumo: A contaminação dos recursos hídricos devido ao despejo de compostos químicos não removidos por técnicas convencionais de tratamento de efluentes é um fator de risco ambiental para o setor metal mecânico. Na produção de condicionadores de ar, os processos envolvendo o aço, galvanização, tratamento de superfície e a pintura eletrostática, resultam na geração do efluente industrial com significativa carga orgânica e de metais. O atendimento ao padrão de descarga em relação ao parâmetro Demanda Química de Oxigênio (DQO) tem sido o maior desafio para o atendimento do padrão de emissão exigido pelo órgão ambiental. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar em laboratório a eficiência de processos complementares ao tratamento convencional do efluente industrial por coagulação/floculação. Estudou-se o tratamento prévio por aeração do efluente em um sistema recirculação fechado com aeração via Venturi com e sem a adição de carvão ativado em pó (CAP). Avaliou-se também a adição de carvão ativado granulado (CAG) como uma etapa complementar ao processo físico-químico. Verificou-se que a aeração prévia bem como o uso de CAG em colunas como etapa de polimento final do efluente resultou em ganhos significativos na eficiência global de remoção de DQO. Contudo, a adição CAP na etapa de aeração via Venturi, numa concentração de 0,5 g/L, promoveu um ganho de 12% na eficiência de remoção da carga orgânica. Estes resultados mostraram-se essenciais para a continuidade do estudo em escala industrial.

Palavras-chave: DQO, Metal mecânica, Efluente industrial, Adsorção, Carvão ativado

REMOVAL OF ORGANIC LOAD FROM AN AIR CONDITIONAIR METALMECHANICAL COMPANY BEARING EFFLUENT

Abstract: Contamination of water resources due to the discharge of chemical compounds not removed by conventional effluent treatment techniques is an environmental risk factor of the mechanical metal sector. In air conditioner production, processes involving steel; galvanization, surface treatment and electrostatic painting result in the generation of industrial effluent with significant organic and metal load. The compliance with the discharge standard in relation to the Chemical Oxygen Demand (COD) parameter has been the greatest challenge to attend with regard to the emission standard required by the environmental agency. Thus, the objective of this study was to evaluate, in the laboratory scale, complementary processes to the conventional treatment of the industrial effluent by coagulation/

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

flocculation. Effluent pretreatment was studied by aeration in a Venturi closed recirculation system with and without the addition of activated carbon powder (ACP). Addition of granulated activated carbon (ACG) as a complementary step to the physico-chemical process was also evaluated. The aeration step as well as the use of ACG in columns as a polishing of the effluent did not result in a significant gain in the overall COD removal efficiency. However, the ACP addition in the Venturi aeration step at a concentration of 0.5 g/L resulted in an increase of 12% in the organic load removal efficiency. These results were essential for the continuity of the study on an industrial scale.

Key words: COD, Metal mechanics, Industrial effluent, Adsorption, Activated carbon

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Indústrias do setor metalmeccânico geram grandes volumes de águas, muitas vezes contaminadas por resíduos sólidos, poeiras, produtos químicos, águas oleosas e íons tóxicos provenientes do processo produtivo (HARTINGER, 1994). O alto volume de efluentes gerados torna necessário o desenvolvimento de técnicas que visem à remoção, ao controle de emissão, à recuperação ou à eliminação desses poluentes, a fim de que as atividades industriais não interfiram no equilíbrio ambiental.

A produção de equipamentos eletroeletrônicos, incluindo de ar condicionados, tem como base estrutural o aço que é usado no processo de manufatura através de chapas galvanizadas. Estas recebem o revestimento de conversão, chamado de tratamento de superfície, tratamento anticorrosivo e preparatório para a aplicação da tinta em pó. O revestimento de conversão é uma camada inorgânica formada sobre a superfície de um metal a partir da imersão ou aspersão de uma solução aquosa contendo os íons que se deseja precipitar sobre a superfície. Durante este processo, a camada de óxido natural na superfície do metal é dissolvida e os demais íons da solução iniciam o crescimento do revestimento de conversão (STROMBERG, 2006).

A utilização soluções ácidas de hexafluorzirconio para a formação da camada de conversão surgiu no início do século XXI, chamado de nanocerâmico, e tornou-se um processo alternativo e ambientalmente melhor (VELDIER, 2006). Hoje existem várias formulações comerciais de revestimentos nanocerâmicos para aplicação industrial, tais como, Henkel e Klintex.

O processo nanocerâmico utiliza produtos compostos de sais alcalinos, tensoativos e sequestrantes que são aplicados por aspersão à água na superfície metálica com objetivo de agir como desengraxante de óleo e sujidades provenientes das operações de manufatura ou oleamento de usina, obtendo-se, assim, uma superfície limpa, que facilita a formação da camada de conversão anticorrosiva.

A utilização de soluções para a formação da camada de conversão resulta na geração de um fluido concentrado em metais, carga orgânica, sujidades além dos próprios produtos químicos usados no tratamento, que é descartado dos tanques do tratamento de superfície quando estes não atendem mais especificações de qualidade do produto (Figura 1). Esse efluente, proveniente do tratamento de superfície, e é enviado através de tubulação para a Estação de Tratamento de Efluentes.

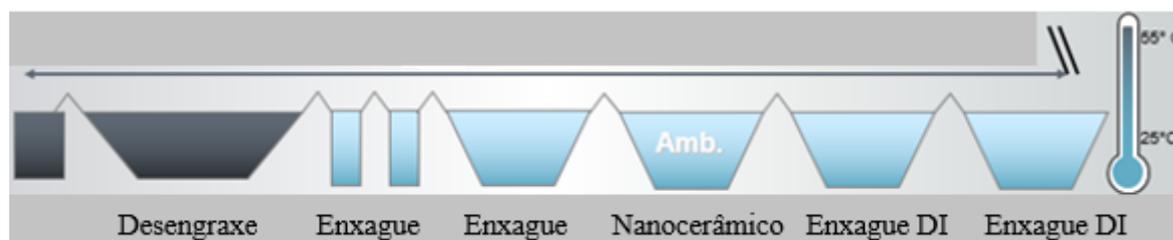


Figura 1– Etapas envolvendo o tratamento de superfície de chapas metálicas.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



A remoção dos metais ocorre de maneira eficiente durante o tratamento convencional do efluente industrial por duas razões. Primeiro, a quantidade de metais removidos das chapas metálicas durante o tratamento de superfície é baixa, visto que a matéria prima é proveniente de chapas tratadas (galvanizadas). Segundo, o processo de tratamento por coagulação e floculação mostra-se efetivo na remoção de metais.

Por outro lado, a carga orgânica deste efluente industrial oscila muito com o volume de produção e com o tempo de armazenamento da água utilizado no tratamento de superfície. Isso porque com a redução do consumo de água através do reaproveitamento de parte da água no processo industrial, houve uma diminuição drástica de descarte e, conseqüentemente, ocorreu o aumento da concentração da carga orgânica no efluente final. Contudo, essa carga orgânica tem sido o principal entrave em relação ao descarte de efluente dentro dos limites legais.

A adsorção através do carvão ativado, adsorvente comercial de fácil acesso e aquisição, tem sido tradicionalmente aplicado a remoção de odor, gosto e coloração da água, assim com sua alta capacidade de adsorção tem apresentado versatilidade no campo da utilização em tratamento de efluentes. A maioria dos estudos usando o carvão ativo para remoção de poluente utiliza a forma granular em função de sua forma adaptável para o contato contínuo e por não necessitar da separação entre o carvão e o fluido ao contrário do que ocorre na forma em pó (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; WORCH, 2012).

Assim, há necessidade de processos complementares ao tratamento convencional do efluente industrial por coagulação/floculação. O uso de processos anteriores ou posteriores ao tratamento convencional do efluente surgem como alternativas potenciais para a melhoria da eficiência da ETE como um todo. Assim, neste trabalho, estudou-se o tratamento prévio por aeração do efluente em um sistema recirculação fechada com aeração via venturi com e sem a adição de carvão ativado em pó (CAP). Avaliou-se também o estudo da adição de carvão ativado granulado (CAG) como uma etapa complementar ao processo físico-químico. A remoção da carga orgânica foi monitorada através dos parâmetros de DQO e DBO.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes adicionados aos experimentos foram os mesmos utilizados no tratamento do efluente industrial. Na Tabela 1 estão listados os reagentes com suas composições e marcas.

Tabela 1 – Composição dos reagentes

Reagente	Composição	Marca
Antiespumante (Emulsão)	Polidimetil Siloxano 40%p Água 60%	Quimatex
Coagulante (PAC)	Policloreto de Alumínio ácido clorídrico e óxido de alumínio=24%p Água 76%p	Quimatex
Polímero Aniônico (Polímero solúvel em água)	Poliacrilamida	Quimatex
Carvão ativado em pó (CAP)	Carvão ativado	Matryx
Carvão ativado granulado (CAG)	Carvão ativado	Matryx

Realização



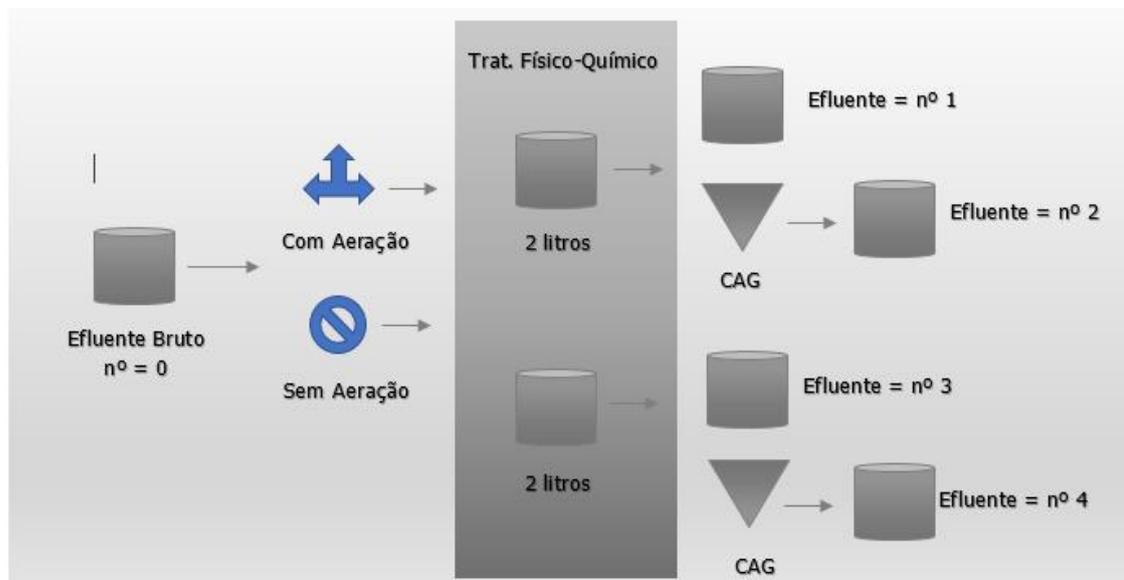
Correalização



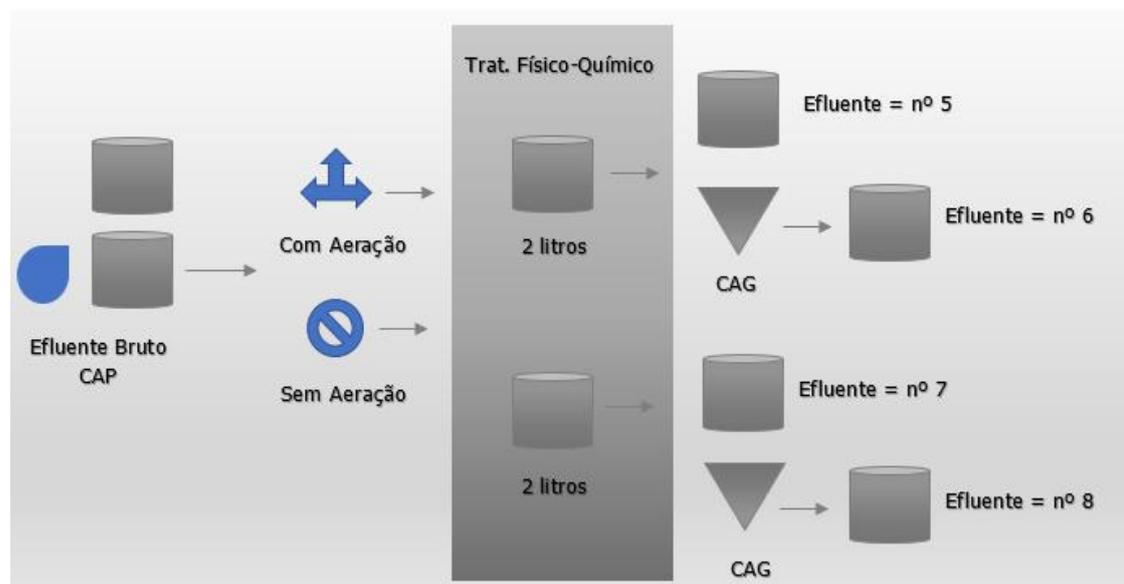
Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

O experimento foi desenvolvido com o efluente oriundo da Estação de Tratamento de Efluentes e estabilizado em pH 9,0. Este efluente industrial bruto recebeu a adição de 0,25 g/L de antiespumante e permaneceu por duas horas no tanque de homogeneização. O planejamento experimental está delineado na Figura 2.



Primeiro conjunto (sem tratamento prévio com CAP)



Segundo conjunto (com tratamento prévio com CAP)

Figura 2 – Planejamento experimental.

No primeiro conjunto, sem adição de CAP, foram coletadas duas amostras: uma sem aeração e outra após a aeração. O processo de aeração foi conduzido em um volume de 48 L e se deu



pela recirculação por duas horas do efluente. O sistema era composto por um tambor de 200 L, onde uma bomba promovia uma vazão de 90 litros/hora em circuito fechado onde estava acoplada na tubulação um injetor Venturi de $\frac{3}{4}$ " (Figura 3). Dois litros do efluente, com aeração e sem aeração, receberam o tratamento físico químico tradicional (coagulante e polímero) proporcionalmente as quantidades dosadas em escala industrial que são de 30 g/L de coagulante PAC e 0,35 g/L de polímero aniônico. Parte deste efluente foi considerado tratado, quando parte ainda foi tratado pela percolação (3 vezes) em uma coluna com 30 g de carvão ativado granulado (CAG).

No segundo conjunto, com adição de CAP, o processo de aeração recebeu 0,45 g/L de CAP em pó no sistema de aeração. O processo de aeração também foi conduzido em um volume de 48 L e se deu por duas horas. Da mesma forma, dois litros do efluente, com aeração e sem aeração, receberam o tratamento físico químico tradicional (coagulante e polímero) em laboratório proporcionalmente as quantidades dosadas em escala industrial. Parte deste efluente foi considerado tratado, quando parte ainda foi submetido a percolação (3 vezes) em uma coluna com 30 g de carvão ativado granulado (CAG).

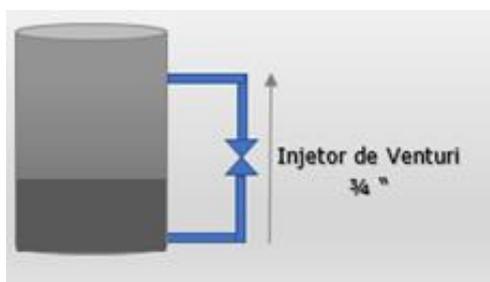


Figura 3- Sistema de aeração.

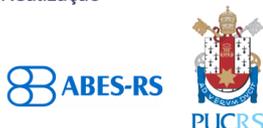
As amostras foram então assim denominadas, após os experimentos de laboratório:

- Amostra 0 – efluente bruto
- Amostra 1 – efluente tratado por coagulação/floculação (atual prática industrial)
- Amostra 2 – efluente tratado por coagulação/floculação e CAG
- Amostra 3 – efluente aerado e tratado por coagulação/floculação
- Amostra 4 – efluente aerado, tratado por coagulação/floculação e CAG
- Amostra 5 – efluente tratado por CAP e coagulação/floculação
- Amostra 6 – efluente tratado por CAP, coagulação/floculação e CAG
- Amostra 7 – efluente aerado com CAP, tratado por coagulação/floculação
- Amostra 8 – efluente aerado com CAP, tratado por coagulação/floculação e CAG

A quantidade de adsorvente, CAP, adicionado ao processo de tratamento é de extrema relevância porque o CAP gera diretamente um aumento na produção de sólidos no sistema de tratamento, devendo ser considerado quanto ao seu impacto nas atividades e nas operações associadas ao seu gerenciamento. Assim, em uma nova amostra de efluente industrial, foram colocadas as quantidades de CAP: 0,0 g/L, 0,25 g/L, 0,50 g/L, 1,0 g/L e 1,5 g/L de CAP. Os frascos das amostras 10 a 13 ficaram agitado por um período de uma hora conforme o tempo de agitação do tratamento de efluente em escala industrial. As amostras foram assim denominadas:

- Amostra 9 – efluente bruto
- Amostra 10 – efluente bruto tratado com 0,25 g/L de CAP e por coagulação/floculação
- Amostra 11 – efluente bruto tratado com 0,50 g/L de CAP e por coagulação/floculação
- Amostra 12 – efluente bruto tratado com 1,00 g/L de CAP e por coagulação/floculação
- Amostra 13 – efluente bruto tratado com 1,50 g/L de CAP e por coagulação/floculação

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

Mantendo as dosagens dos reagentes conforme estudo em laboratório (0,25 g/L de antiespumante, 30 g/L de coagulante PAC e 0,35 g/L de polímero aniônico), seguiu-se o tratamento do efluente industrial (conforme Figura 4), com objetivo de validar os dados obtidos. A amostra 14 foi analisada em relação a DQO, DBO, metais (Al, Zn, Cu, Cr, Ni, fósforo), fenol, surfactantes, nitrogênio, óleos e graxas e sulfatos. A amostra foi assim denominada:
Amostra 14 – efluente industrial tratado com 0,45 g/L de CAP e por coagulação/floculação

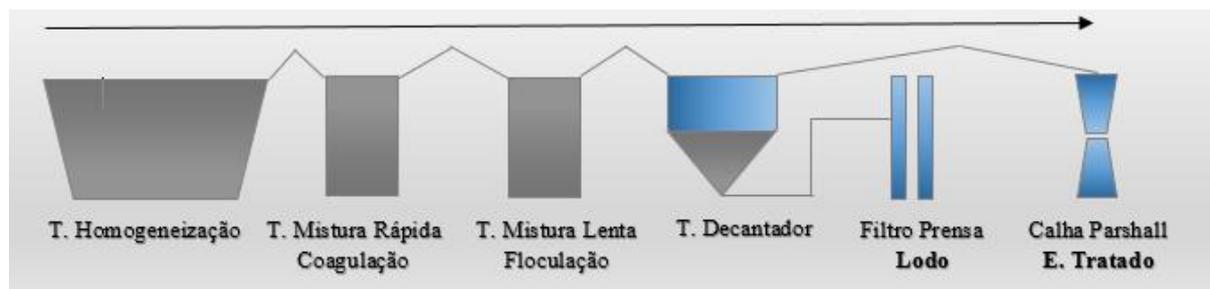


Figura 4 – Tratamento do efluente industrial

Amostras de um litro de efluente industrial bruto foram coletadas e armazenadas em recipientes próprios para as análises de DQO e/ou DBO e mantidas refrigeradas até o término dos experimentos.

Os efluentes tratados, em todas as situações, foram filtrados e secados a 60°C até peso constante para quantificação da massa de lodo gerada. As amostras líquidas foram armazenadas em recipientes próprios para as análises de DQO e/ou DBO, mantidas refrigeradas e enviadas para análise conforme metodologia do Standard Methods 22ª Edição (RICE et al, 2012) em laboratório credenciado pelo órgão ambiental do estado do RS e acreditado na norma ISO 17025:2005 (Tabela 2).

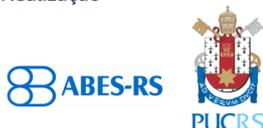
Tabela 2 – Metodologias de análises.

Parâmetro	Método SMWW
Alumínio, Chumbo, Cobre, Cromo, Fósforo, Zinco e Níquel	3030I e 3120B/ EPA, 3015A e 6010C
DQO	5220 D
Fenol	5530 C
Nitrogênio Amoniacal e Total	4500-Norg B e C Método Colorimétrico 18ª Ed. e 4500-NH3 B e C
Óleos e Graxas mineral	5520-C
Surfactantes	5540 C
Sulfeto	4500-S2- D

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 resume os resultados obtidos nos estudos em laboratório.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Tabela 3. Resultados do planejamento experimental.

Amostra	pH	DQO (mg/L)	Ef. DQO (%)	DBO (mg/L)	Ef. DBO (%)	Relação DQO/DBO	Massa de lodo gerada (g/L)
0	9,1	579	0	194	0	2,98	0,00
1	9,2	328	43	109	78	3,00	0,30
2	9,2	202	65	69	66	2,93	0,29
3	9,2	361	38	120	81	3,01	0,15
4	9,2	349	40	116	80	3,00	0,16
5	9,2	269	54	86	72	3,12	0,56
6	9,2	288	50	96	74	2,99	0,52
7	9,2	281	51	80	73	3,51	0,25
8	9,2	243	58	78	70	3,12	0,24

Analisando os resultados da contribuição da aeração (amostras nº 1 e 2 versus nº 3 e 4) sem CAP, verifica-se que não houve uma contribuição significativa em relação a redução de DQO. Contudo, a adição de CAP no processo de aeração resultou na remoção (amostras nº 3 e 4 versus nº 7 e 8) resultou numa redução da DQO;

O uso do injetor de venturi, quando analisado como equipamento, proporcionou uma mistura eficiente de ar no líquido durante o experimento visto que as amostras após aeração apresentaram muitas microbolhas de ar no líquido. Observou-se também a mudança de cor do efluente de cinza para bege claro levando a acreditar que ocorreu a oxidação de algum contaminante. Desta forma, o injetor de venturi por ser considerado como uma peça com custo relativamente baixo quando comparado com um aerador mecânico e pode ser uma alternativa barata e eficaz.

A filtração como etapa de polimento com CAG nas amostras nº 2, 4, 6 e 8 mostraram um pequeno incremento na remoção da carga orgânica (DQO), mas o valor foi considerado desprezível quando se analisou a rapidez da saturação deste carvão versus custo. Assim, o uso do CAP como processo prévio ao tratamento por coagulação/floculação mostrou-se mais promissor (Figura 5).

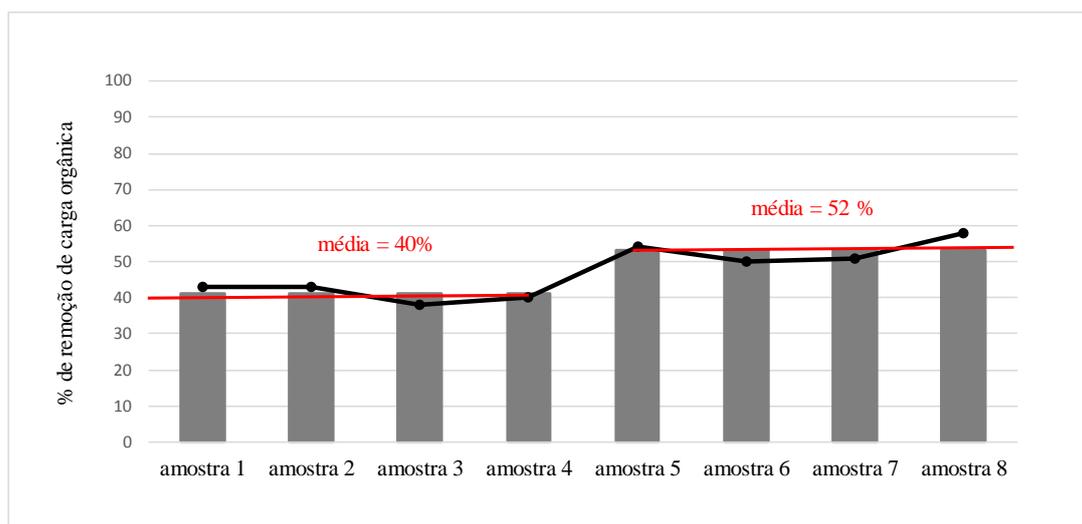


Figura 5 – Conjunto de experimento realizados em laboratório, mostrando que o uso de CAP associado ao processo de aeração (amostras nº 5 a 8) aumentou a remoção de carga orgânica.

A remoção da carga orgânica representada pela redução de DQO percentual mostrou-se evidente nos resultados deste experimento comprovando a teoria da adsorção e validando o CAP com



o adsorvente adequado para remoção de contaminantes deste processo. Contudo, não se pode desconsiderar a geração de lodo do efluente industrial. A adição de CAP aumentou a massa de lodo gerado (Tabela 3). Considerando uma massa de lodo de $0,56 \text{ kg/m}^3$ e o volume médio de efluente tratado de $113 \text{ m}^3/\text{semana}$, há uma geração de 63 kg de lodo por semana.

Devido ao uso do CAP como forma de redução de DQO, estudou-se o efeito da concentração da CAP na redução de DQO (Tabela 4). A quantidade de carvão ativado em pó adicionado ao efluente foi proporcional a remoção da carga orgânica, ou seja, quanto maior a quantidade de CAP, maior foi a remoção de DQO. No entanto quando passou -se de $0,25 \text{ g/L}$ para $0,5 \text{ g/L}$ obteve-se o maior percentual de remoção (20%).

Tabela 4 – Remoção de DQO em função da quantidade de CAP

Nº Amostra	Etapa da Amostra	DQO (mg/L)	Eficiência DQO (%)	Tempo (hora)
9	Efluente bruto	487	0	0
10	Efluente bruto com 0,25 g de CAP	327	33	1
11	Efluente bruto com 0,5 g de CAP	230	53	1
12	Efluente bruto com 1,0 g de CAP	203	58	1
13	Efluente bruto com 1,5 g de CAP	164	66	1

Após a realização dos experimentos em laboratório, seguiu-se com as mesmas dosagens de reagentes na própria estação de tratamento de efluente industrial. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Pode-se observar que todos os parâmetros atingiram o padrão de emissão exigido na licença de operação.

Tabela 5 – Análise do efluente final – amostra 14 (Escala Industrial)

Parâmetro	Unidade	Resultado	Limite Máx. de Emissão
Alumínio	mg/L	1,03	10
Chumbo	mg/L	< 0,006	0,2
Cobre	mg/L	0,04	0,5
Cromo	mg/L	< 0,009	0,5
DQO	mg/L	249,17	330
Fenol	mg/L	< 0,04	0,1
Fósforo	mg/L	0,2	4
Níquel	mg/L	< 0,01	1
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	< 5	20
Nitrogênio total	mg/L	< 5	20
Óleos e Graxas mineral	mg/L	< 10	10
Surfactantes	mg/L	0,3	2
Sulfeto	mg/L	0,103	1
Zinco	mg/L	0,05	2
Temperatura	°C	24,3	40
pH		8,43	6 a 9

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

- O pré-tratamento do efluente por aeração via sistema de bombeamento e constrição Venturi não proporcionou resultados significativos em termos de remoção de carga orgânica.
- O sistema de aeração via sistema bombeamento e constrição via Venturi foi eficiente para a mistura de CAP, com um ganho de 12% na remoção de DQO a uma dosagem de CAP de 0,5 g/L.
- O sistema de polimento final através da adsorção do CAG por filtração proporcionou apenas uma pequena redução na concentração de DQO; ainda, observou-se a rápida saturação, incluindo custos ao sistema.
- Houve uma geração de lodo em torno de 0,56 kg/m³, valor importante, mas não limitante no estudo.
- Com a adição de 0,5 g/L de CAP obteve-se o maior percentual de remoção de carga orgânica visto que o custo do carvão é fator determinante neste estudo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Midea Carrier e a UFRGS pelo apoio para o desenvolvimento do presente trabalho.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HARTINGER, L. **Hanbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry**. ASTM International, v.1, 1994.

RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.. (Eds) **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22th Edition. Washington: American Public Health Association, 2005.

STROMBERG, C. et al. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. **Electrochimica Acta**, v.52, p.804 -815, 2006.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. (Eds) Metacalf & Eddy. **Wastewater Engineer: Treatment and Reuse**. 4th Edition. New York: McGraw Hill Book Company, 2012.

VERDIER, S., et al. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coating. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.2955 -2964, 2006.

WORCH, E. **Adsorption Technologies in Water Treatment. Fundamentals, Processes and Modelling**. Berlin/Boston: The Gruyter, 2012.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375