

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL - CAMPUS FELIZ

JOELMIR LUIS JAHN

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA REUSO DE
EFLUENTE DE DESENGRAXE EM UMA INDÚSTRIA
METALÚGICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cunha da Rosa

FELIZ

2022

JOELMIR LUIS JAHN

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA REUSO DE
EFLUENTE DE DESENGRAXE EM UMA INDÚSTRIA
METALÚGICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Alessandra Smaniotto

Prof. Me. Eduardo Echevengúá Barcellos

ORIENTADOR

Prof. Dr. Francisco Cunha da Rosa

Feliz, 12 de julho de 2022.

RESUMO

As indústrias metalúrgicas possuem um alto índice de impactos ambientais, desde a extração da matéria prima até seu produto final. Durante o processo produtivo geram diversos tipos de contaminantes. Grande parte dessas indústrias necessita empregar nas peças produzidas um processo de tratamento de superfície, o que também implica um pré-tratamento de superfície, que geralmente é constituído por etapas de desengraxe, decapagem, fosfatização e passivação. Todas essas etapas servem para garantir uma peça livre de contaminantes, como óleos e graxas ou poeiras em sua superfície, visando boa aderência para a etapa seguinte de revestimento, pintura no caso em questão. Diante disso, o presente estudo de caso buscou principalmente desenvolver um método de tratamento que viabilize o reuso de efluentes gerados no processo de desengraxe do setor de metalurgia de uma empresa na Serra Gaúcha. Com isso, acredita-se em consequências positivas tanto para a empresa, com a redução de custos relacionados a insumos e à destinação dos seus efluentes, quanto para o meio ambiente, com a redução do volume de efluentes gerados. Para isso, primeiramente foi realizada uma caracterização físico-química do desengraxante e do efluente em diferentes condições na indústria, para que os resultados encontrados servissem de base para a construção de um método de tratamento e reuso do efluente. Com esses resultados, foram adaptados, desenvolvidos e avaliados neste estudo de caso dois métodos que envolvem etapas prévias de coagulação e floculação do efluente de desengraxe, sendo o primeiro método concluído com uma adsorção por meio de carvão ativado e o segundo finalizado através do método *Fenton*. Seus resultados foram comparados em relação a parâmetros físico-químicos e ensaios para reuso, sendo que a primeira proposta mostrou-se a mais promissora quando se consideraram os custos para a implantação.

Palavras-chave: Desengraxante. Efluentes. Reuso. Metalurgia.

ABSTRACT

The metallurgical industries have a high rate of environmental impacts, from the extraction of raw material to its final product. During the production process they generate different types of contaminants. Most of these industries need to employ a surface treatment process on the parts produced, which also implies a surface pre-treatment, which usually consists of degreasing, pickling, phosphatization and passivation steps. All these steps serve to guarantee a piece free of contaminants, such as oils and grease or dust on its surface, aiming at good adhesion for the next step of coating, painting in this case. Therefore, the present case study mainly seeks to develop a treatment method that enables the reuse of effluents generated in the degreasing process of the metallurgy sector of a company in the Serra Gaúcha. With this, we believe in positive consequences both for the company, with the reduction of costs related to inputs and the destination of its effluents, and for the environment, with the reduction of the volume of effluents generated. For this, firstly, a physical-chemical characterization of the degreaser and the effluent was carried out under different conditions in the industry, so that the results found would serve as a basis for the construction of a method of treatment and reuse of the effluent. With these results, two methods that involve previous coagulation and flocculation stages of the degreasing effluent were adapted, developed and evaluated in this case study. The first method being completed with a filtration with activated carbon and the second finished through the Fenton method. Their results were compared in relation to physical-chemical parameters and tests for reuse. In this case, the first proposal proved to be the most promising when considering the costs for the implementation

Keywords: Degreaser. Effluents. Reuse. Metallurgy.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de limite no banho para desengraxe de peças metalúrgicas.....	7
Tabela 2. Valores limites de descartes de efluentes industriais em corpos receptores de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011.....	9
Tabela 3. Imagens de referência para o ensaio de aderência.	28
Tabela 4. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo nas amostras identificadas como 1, 2a e 3a, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).....	29
Tabela 5. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo nas amostras identificadas como 2b e 3b, comparando com as amostras 2a e 3a, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).	34
Tabela 6. Dosagens avaliadas.	40
Tabela 7. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo na amostra 2b, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).	42
Tabela 8. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo na amostra 3b, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).	43
Tabela 9. Custo mensal de reagentes para tratamento atual do efluente de desengraxe.	48
Tabela 10. Custo mensal de reagentes para tratamento de desengraxante pelo método Fenton.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagens dos equipamentos utilizados durante a execução deste projeto, sendo em a) Fotômetro Spectroquant® Nova 60A e em b) Bloco digestor modelo AT-525.	16
Figura 2. Imagem da Mufla LF 2312 utilizada durante a execução desse projeto.	17
Figura 3. Imagem dos equipamentos utilizados durante a execução desse projeto, sendo em a) balança analítica e em b) estufa de secagem.	17
Figura 4. Equipamento para medida de pH (pHmetro) utilizado durante a execução do trabalho.	18
Figura 5. Imagem do conjunto de filtração utilizado durante a execução desse projeto.	19
Figura 6. Imagem dos equipamentos utilizados durante a execução desse projeto, sendo em a) conjunto de destilação e em b) cone <i>Imoff</i> .	20
Figura 7. Imagem do kit para análise de aderência de pintura	21
Figura 8. Imagens das amostras antes e depois do tratamento de coagulação, floculação e carvão ativado, sendo em a) Amostra 2b: b) Amostra 3b: c) Amostra 2b tratada: d) Amostra 3b tratada e) Protótipo de filtro de carvão ativado de fluxo descendente	33
Figura 9. Efluente sendo tratado, sendo em a) amostra 2b: b) amostra 3b	39
Figura 10. Imagens relacionadas ao método Fenton, sendo em a) esquematização do método e em b) as imagens das etapas realizadas nas sete avaliações.	41
Figura 11. Amostras antes e depois da remoção do lodo, sendo em a) amostra 3b com lodo: b) amostra 3b sem lodo: c) Amostra 2b com lodo: d) Amostra 2b sem lodo.	41

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACOES

DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estaco de Tratamento de Efluentes
TOG	Teor de óleos e graxas
SS	Sólidos sedimentáveis
ST	Sólidos totais

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE FIGURAS	VI
SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES	VII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo geral.....	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
1.2 Justificativa	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Setor metalúrgico	5
2.2 Desengraxantes na indústria metalúrgica	6
2.3 Efluentes gerados no processo de desengraxe dos metais.....	7
2.4 Parâmetros de controle físico-químico de efluentes	10
2.5 Reuso de efluentes	12
3 METODOLOGIA	15
3.1 Amostras.....	15
3.2 Materiais e reagentes	15
3.2.1 Materiais	16
3.2.2 Reagentes	21
3.3 Métodos	22
3.3.1 Análises preliminares realizadas	22
3.3.2 Avaliação e desenvolvimento de método para tratamento do efluente	25
3.3.3 Metodologia para avaliação do reuso do efluente	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Ensaios preliminares.....	29

4.2 Resultados obtidos após os tratamentos propostos	30
4.2.1 Coagulação, floculação e adsorção (Método 1).....	32
4.2.2 Coagulação, floculação e Fenton (Método 2)	38
4.3 Análise de custos para implantação	48
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial e produtivo vem gerando consequências que antigamente não eram pensadas em termos ambientais. Com o aumento das atividades industriais, os impactos ambientais tendem a crescer, contribuindo para a degradação do meio ambiente, prejudicando o ecossistema (ROSENBLOOM, 2001; HOFFMAN, 2001). Como estratégia organizacional, as empresas vêm implementando medidas socioeconômicas que incluem a preocupação ambiental com o desenvolvimento sustentável por meio de práticas ecologicamente corretas. Sendo assim as inovações visam melhorar o processo produtivo, reduzindo custos, consumo de insumos e energia, sendo imprescindível para a competitividade e a saúde financeira da empresa.

O setor de tratamento de efluentes em todo o mundo, inclusive em países em desenvolvimento como o Brasil, está em constante crescimento com novos investimentos, melhorando o resultado final, juntamente com seu custo, pois há um apelo mundial para a redução do uso de água, além de que seu custo estar cada vez mais elevado e leis cada vez mais rígidas (LUZ, 2008).

As indústrias metalúrgicas produzem quantidades elevadas de efluentes nos seus diversos processos produtivos, gerando vários tipos de resíduos e efluentes com contaminantes para o meio ambiente, onde várias medidas estão sendo implantadas para a redução desses impactos que vão desde a conscientização das indústrias até a implementação de legislações ambientais mais severas (MOORS *et al.*, 2005).

As empresas metalúrgicas que realizam tratamento de superfície, como revestimento metálicos, precisam realizar um pré-tratamento nas peças, que compõem em desengraxe, decapagem, condicionamento de camada, fosfatização e passivação, com o propósito de remover impurezas presentes na superfície que possam prejudicar as etapas seguintes da produção (ABTS, 1993).

Estas impurezas geralmente são constituídas de óleo, graxas, lubrificantes ou poeiras e estes saturam os banhos de desengraxe, que de tempos em tempos devem ser descartados e são enviados à estação de tratamento de efluentes (ABTS, 1993).

Portanto, a partir da grande quantidade de efluentes gerados pelas indústrias metalúrgicas e de suas características, faz-se necessário o desenvolvimento de

métodos de tratamento desses efluentes para que se possa prever uma destinação correta e, se possível, o tratamento e minimização do volume de efluentes gerados.

Tendo em vista a reutilização de efluentes com alta carga de poluentes, foi proposto neste estudo de caso dois métodos de tratamentos alternativos, o de adsorção com carvão ativado e pelo método Fenton.

1.1 OBJETIVOS

A seguir será descrito o objetivo geral deste trabalho de conclusão, bem como serão elencados os objetivos específicos do projeto.

1.1.1 Objetivo geral

Através de um estudo de caso, desenvolver uma metodologia para a correção de um efluente industrial oriundo do setor de desengraxe de peças, visando seu reuso no mesmo setor.

1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos espera-se:

- Caracterizar desengraxantes e efluentes de desengraxe da indústria metalúrgica através de parâmetros físico-químicos;
- Desenvolver metodologia para tratamento de efluente de setor metalúrgico em estudo de caso;
- Minimizar a geração de efluentes do setor de desengraxe de peças em uma indústria metalúrgica;
- Avaliar a possibilidade de reuso do efluente tratado dentro do mesmo setor.

1.2 JUSTIFICATIVA

Ao ser descartado incorretamente, o efluente de desengraxe de peças metalúrgicas gera graves problemas ambientais, como a diminuição da fotossíntese realizada pelas algas devido a espumas geradas sobre os corpos receptores até

contaminação de animais e de plantas ribeirinhas (CHERNICHARO, 2008). Como visto ainda, o setor metalúrgico costuma ser responsável por percentuais consideráveis de volume de efluentes gerados em bacias hidrográficas próximas a este tipo de indústria (GÓMEZ *et al.*, 2017).

Atualmente, a empresa alvo deste estudo de caso realiza o descarte do desengraxante de duas maneiras, sendo a primeira através do encaminhamento desses efluentes para uma empresa terceirizada (modalidade *off-site*). Através desse modelo, é pago em torno de R\$ 300,00 por m³ de efluente descartado. A segunda forma se dá pelo tratamento na ETE, que possui um custo de tratamento menor do que a empresa terceirizada. Porém, quando realizado o descarte desse efluente tratado no reator aeróbio, acabam ocorrendo muitos distúrbios por causa da má eficiência do tratamento e do sedimentador secundário já estar atuando em seu limite. Resultando assim em um descarte fracionado desse efluente, causando transtornos na ETE. Entre os problemas atualmente observados para tratamento na planta de ETE disponível, observam-se limitação da quantidade de efluente da indústria que se consegue tratar durante o período em que se acondiciona o efluente de desengraxe, o surgimento de espumas e o aumento da turbidez na saída do efluente.

Dessa forma, minimizar a geração desse efluente de desengraxe e/ou estabelecer um tratamento preliminar do efluente de desengraxe nesta empresa é muito importante, tanto no que se refere a redução de custos associados à destinação do efluente, quanto ao que se refere à redução de seu impacto ao meio ambiente. Além disso, uma vez que o reuso para desengraxe se torne possível após tratamento a ser desenvolvido, acredita-se que o consumo de desengraxante novo pode ser reduzido consideravelmente, o que também é um anseio da empresa pelo custo elevado do produto. Haja vista que atualmente estima-se que são gastos em torno de R\$ 5.000,00 reais por mês com a aquisição de desengraxante novo pela empresa em questão e que o volume de efluente de desengraxe descartado é em torno de 5 m³ por mês.

Sendo assim, o tratamento adequado de efluentes como o mencionado, associado ao seu possível reuso, ganha uma importância muito grande a qualquer indústria do setor metalúrgico. Pois, além de preservar os recursos hídricos com um método eficiente de correção e reuso desses efluentes de desengraxe, acredita-se

que as empresas tendem a lucrar também com redução de custos para a destinação do efluente, com redução de custos na aquisição do produto desengraxante novo e pela redução de passivo ambiental, que acaba por gerar ações positivas ao setor de marketing.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura procurou-se dar ênfase ao setor metalúrgico, ao uso de desengraxantes na indústria metalúrgica, aos parâmetros de controle físico-químico de efluentes para seu posterior reuso, aos efluentes gerados no processo de desengraxe dos metais e ao reuso de efluentes.

2.1 SETOR METALÚRGICO

A indústria metalúrgica tem como sua principal atividade a transformação de metais que servirão tanto para matéria prima como para produzir peças de outros tipos de produtos. Seu princípio é o de derretimento de metais ferrosos e não ferrosos, sendo destinada à mistura de metais com outros minérios (SILVA,2021).

A metalúrgica engloba um amplo campo, produzindo vários tipos de metais, como cobre, alumínio, titânio, ferro entre outros. Os metais ferrosos são produzidos com liga de ferro e carbono ou outros elementos químicos, como cromo, boro, cobre e outros de acordo com a propriedade que se deseja. Esses metais são utilizados para produção de painéis, utensílios domésticos, ferro estrutural para construção civil e também na indústria alimentícia para produção de latas de armazenamento por exemplo (JUNIOR, 2006).

O Rio Grande do Sul é responsável pelo quarto maior PIB do Brasil, com destaque para o setor primário, já o setor secundário está tendo um crescimento econômico, onde se destaca o setor metalomecânico, com seus principais parques industriais na serra gaúcha e grande Porto Alegre, que comporta a região metropolitana (GULLO, 2020). As indústrias metalúrgicas e siderúrgicas possuem um importante papel no desenvolvimento industrial, pois são a base de diversas outras indústrias. Segundo o Ministério da Economia, (2012) o setor metalúrgico representa muito no cenário econômico brasileiro, com produções ligadas à metalurgia, usinagem e produtos manufaturados metálicos, sendo alicerce de outras atividades importantes para o país, como a indústria automobilística, a construção civil e os bens de capital.

A empresa em estudo trabalha com o aço em formas de chapas, barras, tubos e arrames. Para a produção dessas chapas e tubos, ocorre a laminação a frio em que se utilizam óleos de laminação, os quais servem como lubrificantes e refrigerantes. Ao

término do processo, forma-se uma fina camada desse óleo nas peças (ALVARENGA, 2011).

Assim sendo, antes da pintura nesses tipos de peças na indústria metalúrgica, as mesmas devem passar por um pré-tratamento de desengraxe, decapagem, fosfatização e ou desengraxantes alcalinos, a fim de remover esses óleos e graxas (ABTS, 1993). Sem a correta limpeza das peças, será inevitável a corrosão ou deslocamento de tinta, o que poderá resultar em passivo econômico e ambiental (CALLISTER, 1991; WOLYNEC, 2003).

2.2 DESENGRAXANTES NA INDÚSTRIA METALÚRGICA

Nos artigos pesquisados não foram encontradas metodologias quantitativas para avaliação econômica das estações de tratamento de efluentes (ETE), também não foram encontrados artigos que apresentam cálculos de retorno de investimentos em equipamentos e pesquisas para o reuso do efluente. Segundo Silvestre e Silva Neto, (2014) se as empresas pudessem quantificar o retorno do investimento, elas estariam mais dispostas a aprovar a adoção do reuso dos efluentes.

Segundo a ABTS (1993), o desengraxante antecede todas as etapas do pré-tratamento de superfície, agindo na limpeza de óleos, graxas lubrificantes e partículas sólidas (poeira por exemplo) que esses óleos fixam nas peças.

Os desengraxantes geralmente são formados por: uma base mineral (fosfatos, carbonatos, silicatos, hidróxidos e potássio); tensoativos, principalmente aniônicos solúveis em água, mas também não iônicos, como os etoxilados, e antiespumantes (ALMEIDA, 2000).

Em relação às características físico-químicas dos desengraxantes, podemos citar parâmetros que geralmente podem ser controlados como pH, teor de óleos e graxas (TOG), teores de sólidos, cor e turbidez por exemplo. O pH geralmente se encontra na faixa de 10,00 a 12,50. Porém, podem ser encontrados com pH menores, sendo que sua escolha dependerá do tipo de processo e contaminante que se deseja remover (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE, 1993).

Ao longo do uso do banho de desengraxe, ele vai agregando contaminantes oriundos das peças lavadas, tais como TOG, sólidos, tanto suspensos como sedimentáveis, demanda química de oxigênio (DQO), cor e turbidez. Quando esses

valores se elevam aos valores de referência listados na Tabela 1, necessita-se assim a troca do banho (BEM, 2008).

Tabela 1. Valores de limite no banho para desengraxe de peças metalúrgicas.

Parâmetros	Limite na empresa	Limite na literatura
pH	entre 10,00 e 12,50	13
TOG, g.L ⁻¹	10	15

Fonte: Autor, 2022.

Diante da necessidade explícita do uso de desengraxantes no setor metalúrgico, percebe-se uma relação desse uso com os efluentes gerados a partir desse processo. Isso será discutido no próximo capítulo.

2.3 EFLUENTES GERADOS NO PROCESSO DE DESENGRAXE DOS METAIS

Corbett e Pan (2002) afirmam que muitas empresas não possuem registros ou sequer contabilizam seus custos ambientais. Atitudes assim contribuem para uma ideia errônea de que investimento em atividades ambientais aumentam o custo das instituições (PORTER e LINDE, 1995).

Os efluentes gerados pela atividade metalúrgica são em maior volume representados pelos processos de produção e limpeza de peças e maquinários visando a remoção de resíduos como graxas e óleos, demandando o referido uso e reutilização de banhos de desengraxantes, que após acabam sendo descartados. Em um estudo de 2017 a respeito da contribuição em quantidade de efluentes descartados na bacia hidrográfica Taquari-Antas (RS), foi estimado que o setor metalúrgico contribui com cerca de 28,71% do efluente descartado na referida bacia (GÓMEZ *et al.*, 2017).

De acordo com Espinoza-Quiñones *et al.* (2009), o custo do tratamento convencional de efluentes em geral, somado ao custo da disposição do lodo gerado nesse processo, era de aproximadamente R\$ 86,73/ m³ em 2009. Os autores ressaltam que o processo convencional gera um volume maior de lodo, aumentando assim o custo final.

Para o tratamento de desengraxante, se usa convencionalmente o processo físico-químico em que primeiramente se deve desestabilizar as emulsões variando o seu pH e em seguida, com a adição de coagulantes, ocorrerá a neutralização das cargas, repelindo as gotas. Após, ocorre a etapa de floculação, que irá juntar essas gotas, formando flocos que se separarão da fase oleosa por gravidade, no processo de decantação (VAZ, 2009; VIANA, 2001).

Segundo Livinalli *et al.* (2018), nem sempre o sistema tradicional de tratamento de efluentes irá conseguir eliminar todos os tipos de contaminantes, sendo necessário a utilização de outros métodos que se tornaram mais caros.

O processo de tratamento por osmose inversa por exemplo tem apresentado resultados significativos, removendo altas cargas de contaminantes, reduzindo cargas de sais, além de ótimos resultados para a reutilização desse efluente. Outro método é a microfiltração, que pode proporcionar a redução do teor de sólidos totais (ST) e turbidez dos efluentes (LIVINALLI *et al.* 2018).

Pelo fato dos desengraxantes terem em sua composição sais, Sousa (2014) utilizou o tratamento de osmose inversa para o reuso desse efluente, chegando a 97% de remoção destes sais, e ainda removendo partículas sólidas. Já, para Neto (2019) o melhor método de tratamento de desengraxante para reuso se deu com o emprego de osmose inversa com duas membranas, no qual pode se repetir o processo pela mesma membrana, ou colocar mais uma membrana em série.

Portanto, fica clara a necessidade de tratamento, por vezes com custo elevado, para este tipo de efluente antes de seu descarte. Pois, o descarte incorreto do mesmo com elevado TOG pode provocar danos aos organismos aquáticos, diminuição da fotossíntese realizada pelas algas, contaminação de animais e plantas ribeirinhas (CHERNICHARO, 2008).

Devido às elevadas concentrações de surfactantes existente na formulação dos desengraxantes observam-se com frequência espumas em rios, que afetam propriedades físico-químicas da água, podendo perdurar no meio ambiente por longos períodos (CSERHÁTI, 2002).

Segundo o Grupo Opersan (2021), durante o processo de desengraxe pode haver o lixiviamento de metais como cromo, níquel, manganês, chumbo, cádmio, zinco

e cobre. Esses efluentes necessitam de tratamento especial antes de serem descartados pois podem comprometer a flora, fauna e a saúde humana.

A resolução número 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regula a proteção aos recursos hídricos em relação à gestão do lançamento de efluentes em corpos d'água, entre outras questões, orientando as empresas quanto aos padrões de descarte desses efluentes. Nesse sentido, alguns valores de referência para essa resolução são indicados na **Tabela 2** (CONAMA, 2011).

Tabela 2. Valores limites de descartes de efluentes industriais em corpos receptores de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011.

Parâmetros	Valores de referência
pH	Entre 5 a 9
Temperatura	< 40 °C
SS	< 1 ml L ⁻¹
TOG	< 20 mg L ⁻¹
DBO	Remoção mínima de 60%
Materiais flutuantes	Ausentes
Ferro dissolvido	< 15 mg L ⁻¹
Nitrogênio amoniacal total	< 20 mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado de (CONAMA, 2011).

Para a preservação ambiental, as empresas encaminham seus efluentes gerados no processo industrial para a ETE, visando o tratamento desse efluentes chegando aos padrões de lançamento estabelecidos em legislações, esse processo é conhecido como tratamento de fim de tubo (MIERWZA, 2002).

Entretanto, segundo Mierwza (2002), esse tratamento de fim de tubo, não é atualmente adequado, devido as complexidades dos processos industriais, o aumento das industrias e suas produções atreladas ao maior consumo de água, gerando apelos da população às práticas ambientais menos nocivas. Além disso, as legislações tornam-se cada vez mais rígidas, gerando um movimento natural de busca das

empresas para o desenvolvimento de estratégias para o reuso de seus efluentes. Para a tomada de decisão quanto às estratégias de tratamento de efluentes para reuso, necessita-se a avaliação criteriosa de parâmetros físico-químicos como os que seguem.

2.4 PARÂMETROS DE CONTROLE FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTES

Segundo Ribeiro (2015) e Casagrande (2011), para ter um bom processo de desengraxe na metalurgia, devemos controlar no banho os parâmetros de condutividade, DQO, pH, sólidos sedimentáveis (SS), ST, TOG, surfactantes, DBO e turbidez.

A condutividade é expressa pela quantidade de eletricidade transferida através de uma unidade de área, num gradiente de potencial e intervalo de tempo. É determinada em uma célula condutométrica, sendo expressa geralmente em $\mu S\ cm^{-1}$. Em uma solução ela acaba sendo um somatório dos diferentes íons presentes e é um bom indicativo da contaminação do efluente, mesmo que não se trate de uma medida específica (GONÇALVES, 2016).

A demanda bioquímica de oxigênio é definida pela quantidade de oxigênio, em *mg*, necessária para decompor a matéria orgânica presente por *L* de amostra, pela ação de micro-organismos. A análise deve ser feita em 5 dias a uma temperatura controlada de 20° C, onde é feito o valor inicial de oxigênio dissolvido menos o final, atribuindo-se a essa medida o nome de DBO₅ padrão (NUVOLARI, 2003).

Por sua vez, a DQO é a medida de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica através de agentes químicos oxidantes fortes, como o dicromato de potássio ou o permanganato de potássio. Esse parâmetro pode ser medido através de volumetria de oxi-redução (permanganimetria) ou pode ser determinado através de espectrofotometria na faixa visível. A relação DQO/DBO₅ permite definir qual o melhor processo de tratamento a ser utilizado. Se o resultado desta razão for menor ou igual a um, o tratamento recomendado é biológico. Se for maior que um, recomenda-se tratar o efluente com a utilização de agentes químicos (SPERLING, 2005).

Outro parâmetro controlado para efluentes industriais é o pH, que é definido como a medida do potencial de hidrogênio de uma determinada amostra, sendo medido em uma escala logarítmica que vai de 0 (zero) a 14, cujo aumento de uma

unidade de pH representa um aumento de dez vezes da quantidade de íons de hidrogênio presentes na amostra. Sua medida instrumental se dá a partir de um potenciômetro equipado com um eletrodo de membrana de vidro, que responde seletivamente à atividade dos íons hidrogênio em solução (MOTA, 2003).

O teor de SS presentes na amostra é definido como a quantidade de sólidos que sedimenta sob a ação da gravidade durante um período de uma hora, mantida em repouso em um cone Imhoff (SANT'ANNA JR., 2010). Por outro lado, toda matéria que permanece como resíduo após evaporação, em temperatura de 103°C a 105°C, é denominado de ST, estes geralmente compostos por materiais flutuantes, materiais coloidais e material em solução (BRAILE, 1979). A determinação desses dois parâmetros em efluentes está diretamente relacionado com a turbidez e cor aparente do efluente.

Outro parâmetro que pode ser controlado em efluentes de desengraxante é o teor de surfactantes. Essa medida é realizada através da determinação da mudança de cor frente a uma solução padrão de corante azul de metileno (10^{-5} a 10^{-8} mol L⁻¹) (TCHOBANOGLIOUS, 1991). Esse parâmetro deve ser controlado, pois seu aumento contribui para o aumento da DQO (ROSA, 2011).

A turbidez em efluentes é causada pela presença de sólidos suspensos e de materiais coloidais no meio líquido. A presença desses materiais provoca um aspecto indesejável ao efluente. Para sua determinação, podem ser empregadas as técnicas instrumentais de nefelometria ou turbidimetria, sendo o resultado expresso em unidades nefelométricas de turbidez (NTU) (METCALF; EDDY, 2016).

O método número 5520 do livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BRIDGEWATER, 2017) é empregado para determinação de TOG em efluentes. Esse método se aplica a lipídios vegetais e animais e hidrocarbonetos minerais capazes de serem solubilizados em solvente (éter etílico por exemplo). Esse parâmetro deve ser controlado pois com o aumento de sua concentração pode ocorrer a saponificação do desengraxante (CASAGRANDE, 2011).

Como visto, todos esses parâmetros são importantes para a tomada de decisões frente ao tratamento, reuso ou descarte dos efluentes gerados. Diferentes técnicas podem ser aplicadas no tratamento de efluentes, onde essas irão permitir ter maior ou menor eficácia, onde será verificado seus parâmetros a fim de se ter seu

melhor destino, podendo ser reutilizado no processo e até na recuperação de alguns produtos químicos (BRESAOLA JUNIOR, 2008).

2.5 REUSO DE EFLUENTES

Segundo a empresa Opersan (2019), nos últimos 15 anos a prática do reuso começou a se intensificar graças às novas tecnologias de tratamento e a redução de custos que essa prática gera. Indústrias de médio porte podem ter redução de até 50% de consumo de água potável.

O reuso vem sendo utilizado de forma crescente no Brasil, alavancado pelo reflexo econômico, associado a implementação da lei 9.433 de 1997, que implanta a Política Nacional de Recursos Hídricos e outorga a cobrança pelo uso destes recursos (RODRIGUES, 2005).

Nesse sentido, Menegotto (2019) tratou efluentes com teores elevados de DQO e TOG, visando posterior reuso. Neste trabalho, a autora propôs o tratamento dos efluentes por meio de tratamento preliminar em caixa separadora de óleos e graxas em sistema pseudocontínuo, seguido de tratamento primário, que envolveu as etapas de coagulação, floculação e filtração. Para o tratamento primário foi adicionado cloreto de polialumínio como coagulante e um polímero aniônico como agente floculante. A caracterização dos efluentes antes e após tratamento foi realizada com o controle dos parâmetros: temperatura, pH, turbidez, TOG, DQO, DBO, condutividade e sólidos dissolvidos.

Em outro estudo com efluentes de característica físico-química similar ao avaliado neste trabalho, Silva (2018) propôs a utilização de cinzas de casca de arroz no tratamento de óleos e graxas. Nesse trabalho, as referidas cinzas foram utilizadas como material adsorvente para a remoção dos contaminantes, dado o baixo custo de manutenção e operação, a facilidade de operação e a simplicidade no dimensionamento das instalações, quando comparado a métodos convencionais.

Outros estudos estão sendo realizados para melhorar o tratamento de efluentes, garantindo qualidade dos processos, reduzindo riscos à saúde de colaboradores e aos equipamentos em que esses efluentes serão reutilizados. Segundo Rodrigues (2012), entre os estudos atualmente empregados, o uso de membrana poliamida para osmose reversa, vem se destacando, devido a eficiência

da remoção de contaminantes, assim como redução de áreas para sua instalação. Por outro lado, Neto (2019) utiliza a adsorção com carvão ativado, após o tratamento físico-químico do desengraxante, obtendo resultados satisfatórios para o reuso do efluente no desengraxe.

Segundo Tadini *et al.* (2016) o carvão ativado é um dos adsorventes com maior número de aplicações e, geralmente, é utilizado para a adsorção de componentes originados de soluções aquosas ou de gases úmidos. Sua elevada capacidade de adsorção, deve-se ao fato de ser um material carbonáceo composto de uma vasta gama de poros.

As membranas por outro lado, segundo Cheryan (1998), agem como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de determinados componentes, e impedindo a passagem de outros, separando principalmente partículas sólidas de pequenos diâmetros, como compostos iônicos, vírus, bactérias e gases.

Em outro estudo, voltado para o tratamento de efluentes, Gonçalves (2016) utiliza o método *Fenton* para obter a degradação de compostos orgânicos, obtendo como principais vantagens a redução do lodo gerado e redução de DQO, cor e turbidez. Esse método consiste em um processo oxidativo avançado da matéria orgânica presente por ação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), originados pela reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íon ferroso (Fe^{2+}).

Assim sendo, as tecnologias atualmente disponíveis para se tentar alcançar uma melhor qualidade dos parâmetros para o efluente de reuso podem ser físicas, químicas e eventualmente biológicas (METCALF; EDDY, 2016). A escolha de uma ou a combinação entre duas ou mais técnicas, vai depender do potencial de cada técnica, dos mecanismos envolvidos na redução do contaminante de interesse e da qualidade do efluente de reuso que se deseja (Mierzwa, 2005). Complementarmente, Junior e Pawlowsky (2007) afirmam que na obtenção de efluentes para o reuso, precisa ser considerado primeiramente as atividades em que se pode utilizar o efluente disponível, a quantidade de água exigida e os parâmetros de qualidade que devem ser avaliados para o reuso.

Adicionalmente, convém enfatizar que programas ambientais melhoram a imagem de uma empresa, contribuindo ainda para a redução de custos. Por isso, em seus estudos, Karagozoolu e Lindell (1997) comprovaram associações positivas da

inovação ambiental com a vantagem competitiva e do desempenho ambiental com o ganho financeiro das empresas.

Por esse caminho, a agencia de pesquisa Union + Webster (2019) verificou em suas pesquisas que 87% da população brasileira declara ter preferência por adquirir produtos de empresas sustentáveis e 70% menciona não se importar em pagar mais caro a empresas que prezam pela natureza.

Portanto, diante desta revisão a respeito de métodos disponíveis para tratamento de efluentes com valores elevados de DQO e TOG, que possam viabilizar sua minimização e reuso, acredita-se que dois ou mais tratamentos possam ser combinados para o desenvolvimento de um método consistente que possibilite o reuso de efluentes do setor de desengraxe da metalurgia.

3 METODOLOGIA

Este estudo de caso foi embasado em uma revisão bibliográfica com foco na caracterização de efluentes da indústria metalúrgica, analisando seus impactos econômicos e ambientais, os parâmetros que devem ser controlados e as metodologias disponíveis para tratamento de efluentes com elevado TOG e DQO. Após essa revisão, visou-se o desenvolvimento de uma metodologia de tratamento do efluente originado no setor de desengraxe de uma indústria metalúrgica que possibilite seu reuso.

Para tanto, neste trabalho foram realizados os seguintes passos para a obtenção de uma metodologia que viabilize tal reuso.

3.1 AMOSTRAS

Como se trata de um estudo de caso onde se propõe o reuso do efluente oriundo do desengraxe de peças no mesmo processo, foram separadas três amostras:

- 1) Amostra 1: Alíquota do banho novo normalmente utilizado na indústria com produto desengraxante a 2% em solução aquosa, para avaliação físico-química inicial;
- 2) Amostra 2: Duas alíquotas do banho desengraxante reutilizado ao longo de dois meses, uma amostra (2a) para avaliação físico-química inicial e outra (2b) para o desenvolvimento das estratégias de tratamento e reuso;
- 3) Amostra 3: Duas alíquotas do efluente que é destinado ao descarte. Uma alíquota (3a) para avaliação físico-química inicial e outra (3b) para o desenvolvimento das estratégias de tratamento e reuso se possível.

Durante o desenvolvimento do trabalho, os métodos de tratamento de efluentes propostos serão avaliados nas amostras identificadas como 2b e 3b, visando-se a identificação de viabilidade de reuso das mesmas para desengraxe por mais tempo.

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

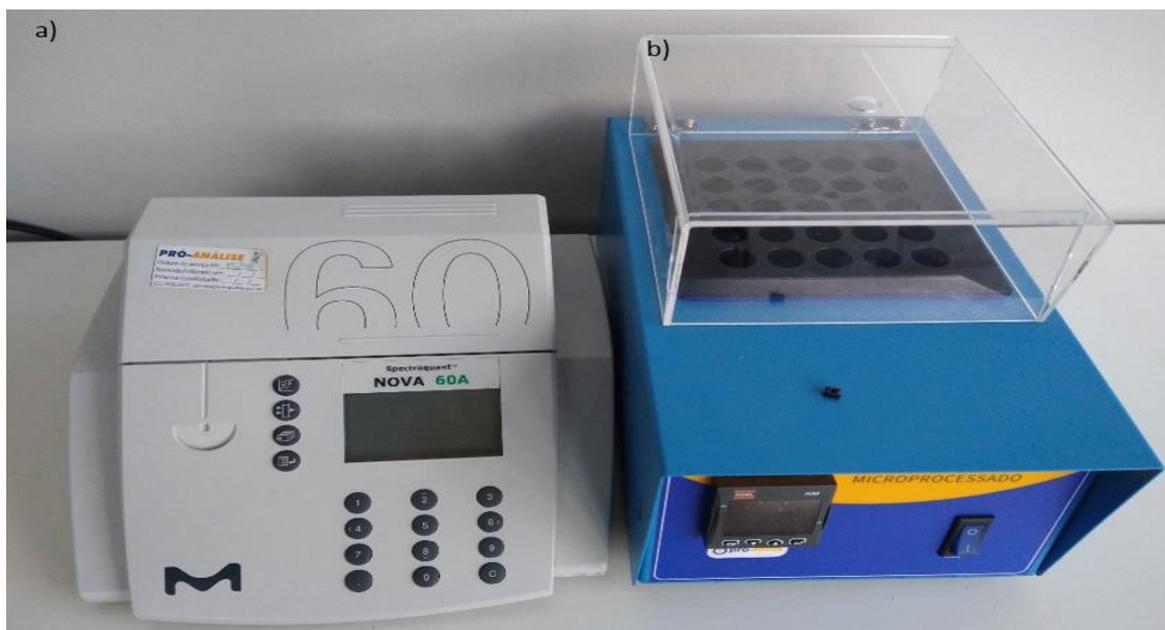
Todos os testes foram realizados na empresa em questão, utilizando sua estrutura de laboratório bem como as metodologias de ensaio já utilizadas pela empresa.

3.2.1 Materiais

Para as determinações de DQO, turbidez e surfactantes foi utilizado um fotômetro (Figura 1a) modelo Spectroquant® Nova 60A (Merck, Alemanha), equipado com lâmpada tungstênio-halogênio em feixe simples, 12 filtros de comprimento de onda na faixa de 340 a 820 nm e células de vidro com diâmetro interno de 16 mm para amostras e soluções de referência.

O bloco digestor microprocessado (Figura 1b) modelo AT- 525 (Alfakit, Brasil), com capacidade de processar até 25 amostras simultâneas, equipado com programação de temperatura e tempo foi utilizado para realizar a digestão das amostras para as análises posteriores de DQO e turbidez.

Figura 1. Imagens dos equipamentos utilizados durante a execução deste projeto, sendo em a) Fotômetro Spectroquant® Nova 60A e em b) Bloco digestor modelo AT-525.



Fonte: Autor, 2022.

Para a análise de ST, utilizou-se uma mufla (Figura 2) modelo LF 2312 (Jung, Brasil), equipada com isolamento térmico, controlador de tempo e temperatura em mostrador digital.

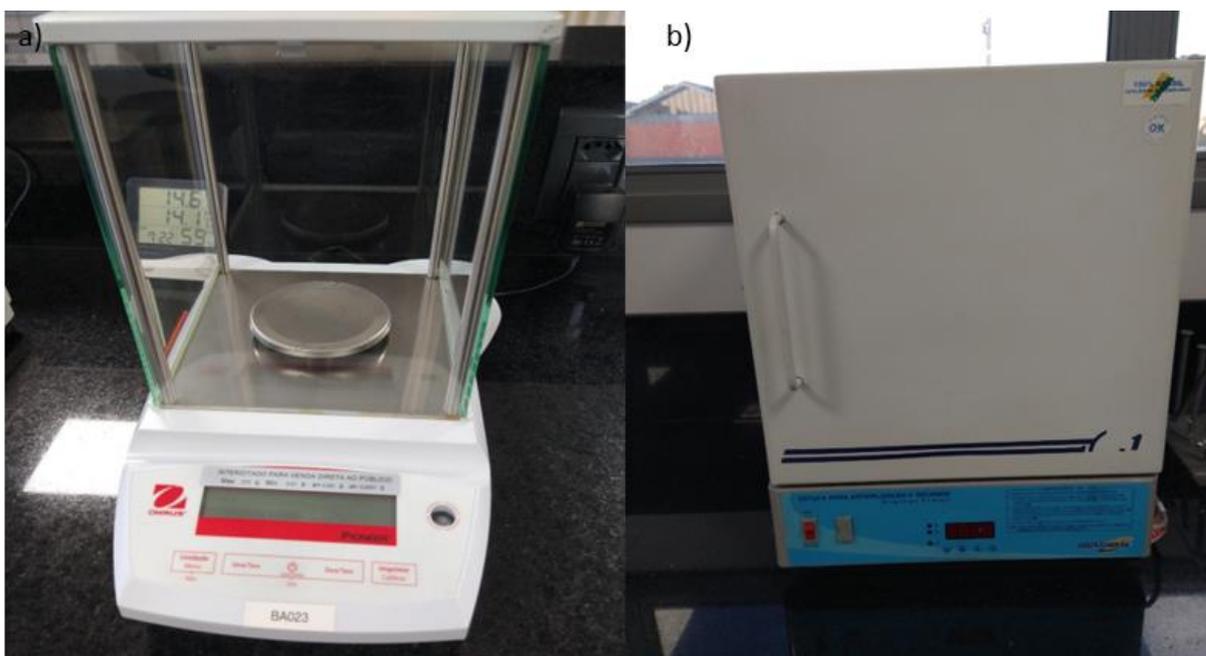
Figura 2. Imagem da Mufla LF 2312 utilizada durante a execução desse projeto.



Fonte: Autor, 2022

A balança analítica (Figura 3a) modelo PA214P (Ohaus, China) equipada com interface RS 232, capacidade máxima de 210 g, foi utilizada para análises de ST e de TOG. A estufa de secagem (Figura 3b) modelo Bio SED 150L (7Lab, Brasil), também foi utilizada para as análises de TOG.

Figura 3. Imagem dos equipamentos utilizados durante a execução desse projeto, sendo em a) balança analítica e em b) estufa de secagem.



Fonte: Autor, 2022

Para as determinações de pH utilizou-se o pHmetro (Figura 4) modelo AK103 (Akso, Taiwan), que possui compensação de temperatura automática, equipado com eletrodo de temperatura e um eletrodo combinado de pH.

Figura 4. Equipamento para medida de pH (pHmetro) utilizado durante a execução do trabalho.

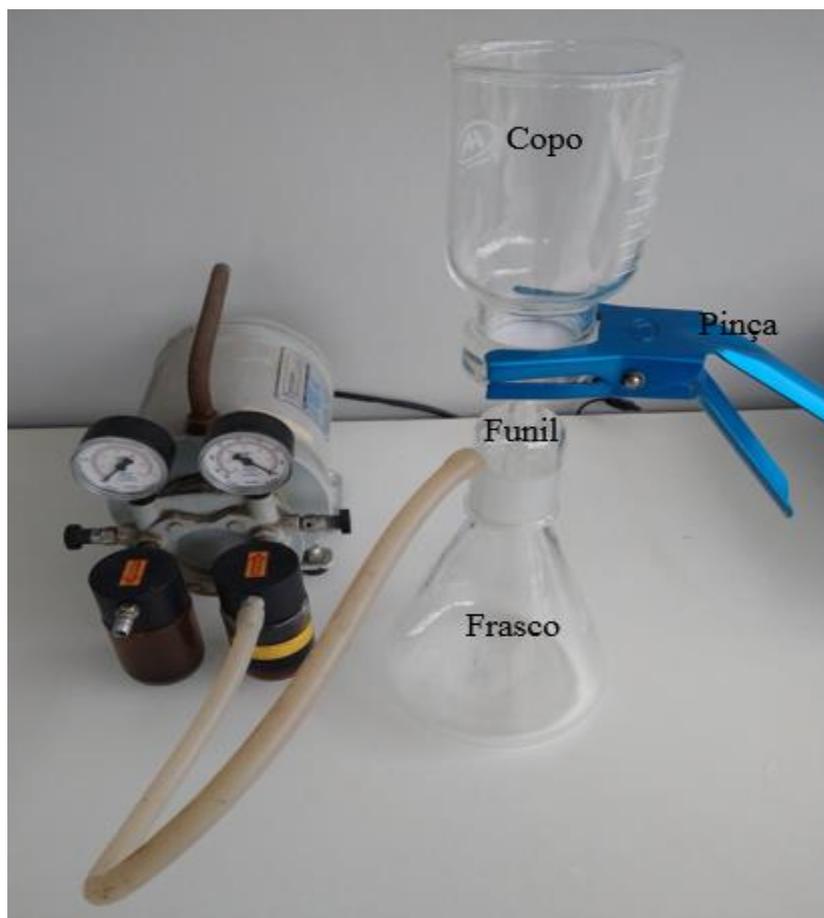


Fonte: Autor, 2022

A chapa de aquecimento, modelo 752A (Fisaton, Brasil), equipada com motor de indução com rolamento e mancal, regulador de rotação, temperatura controlada por termostato, com potência de 600 W, foi utilizada na metodologia para a determinação do TOG.

Para realizar a análise de ST também foi utilizado um conjunto de filtração (**Figura 5.** Imagem do conjunto de filtração utilizado durante a execução desse projeto. Figura 5) composto por um funil de porosidade 2, um copo com capacidade de 250 mL, um frasco com capacidade de 1 L e uma pinça de alumínio.

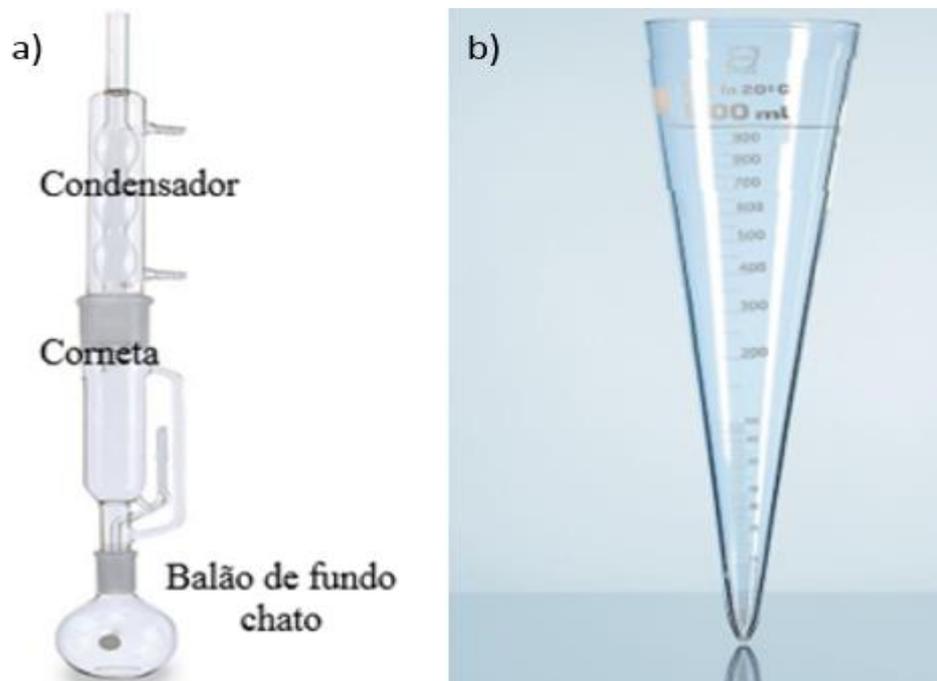
Figura 5. Imagem do conjunto de filtração utilizado durante a execução desse projeto.



Fonte: Autor, 2022

Ainda, para a realização da análise de TOG foi utilizado um conjunto de destilação (Figura 6a) do tipo extrator Soxhlet, conjunto inteiramente de vidro borosilicato, formado por três peças, a corneta, o condensador e o balão. Um funil de decantação, em forma de pêra, possui tampão e torneira em vidro, com capacidade de 60 a 2000 mL foi também empregado para as análises de TOG. Já, o cone *Imoff* (Figura 6b), em formato conico, com capacidade para 1000 mL, foi empregado na metodologia para as análise de SS.

Figura 6. Imagem dos equipamentos utilizados durante a execução desse projeto, sendo em a) conjunto de destilação e em b) cone *Imoff*.



Fonte: a) Adaptado loja netlab, 2022; b) Laborglas, 2022

Para análises de TOG e ST foram utilizados ainda, dessecador equipado com sílica gel, sendo que para a determinação de ST foram empregadas também cápsulas de porcelana e membrana de fibra de vidro.

Para as transferências de volumes de amostras e reagentes foram empregadas vidrarias gerais de laboratório, tais como pipetas, béqueres e provetas. Sendo que para a determinação da alcalinidade do desengraxante também foram empregados os aparatos de tradicionais das técnicas volumétricas.

Para o desenvolvimento dos métodos de propostos ao tratamento dos efluentes identificados como amostras 2b e 3b, foram utilizadas vidrarias comuns de laboratório e quando necessário foi empregado um equipamento de teste do jarro, equipado com 3 jarros em acrílico de 2 L e dosador analógico de velocidade (Policontrol, Brasil).

Para os testes de aderência nas peças desengraxados foi utilizado o kit para análise de aderência modelo 107 Elcometer F10713348-2 (Elcometer, Reino Unido) (Figura 7). Esse kit é composto por lâmina de seis gumes com distância de 2 mm, um pincel de cerdas macias, uma fita adesiva semitransparente e filamentos, que possui 25 mm de largura e 0,2 mm de espessura e uma lupa com aumento de sete vezes.

Figura 7. Imagem do kit para análise de aderência de pintura



Fonte: Autor, 2022

3.2.2 Reagentes

Para a determinação da DQO foi utilizado o kit de DQO Spectroquant® COD Cell Test Ref. 14541 (Merck, Alemanha) e para a análise de surfactantes foi utilizado o kit de surfactantes aniônicos Spectroquant® COD Cell Test Ref. 02552 (Merck, Alemanha). Ainda, para a determinação de TOG, foi empregado éter etílico PA (Merck, Alemanha) e para a determinação da alcalinidade do desengraxante foram utilizados o indicador vermelho de metila (Dinâmica, Brasil) e a solução previamente padronizada de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ (Dinâmica, Brasil).

Por outro lado, para o tratamento de coagulação e floculação, foram utilizados policloreto de alumínio de nome comercial PAC 18% (GZ Química, Brasil), aluminato de sódio de nome comercial GZ Alca Floc (GZ Química, Brasil), polímero aniônico solúvel em água de nome comercial GZ POLIACQUA A 100 (GZ Química, Brasil). Já, para a metodologia envolvendo adsorção, foi utilizado carvão ativado granulado grão 8X30 densidade 0,50-0,05 gr cm⁻³, máximo de 10% de umidade (SAITA do Brasil, Brasil).

Nos ensaios com método *Fenton* foram utilizados os reagentes peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 50% PA e sulfato de ferro II heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) PA. Para

as correções de pH utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio 50% (GZ Química, Brasil) e o composto químico inorgânico com pH ácido denominado Clarus Aquamax AE-31 (Clarus Technology do Brasil LTDA, Brasil), composto por éster de ácido sulfúrico, éster de ácido glutárico, dimetil adipato e ácido dodecilbenzenosulfônico.

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Análises preliminares realizadas

A partir deste item serão apresentadas as metodologias envolvidas na etapa preliminar de avaliação dos parâmetros controlados nas amostras 1, 2a e 3a mencionadas no item 3.1 deste trabalho.

3.3.1.1 Determinação de TOG

Adaptado de APHA/AWWA/WEF (2012), método 5520 B, para realização desta análise transferiu-se 100 mL da amostra no funil de decantação juntamente com 100 mL de éter etílico adicionado na sequência. Após, o funil de decantação foi fechado e agitado manualmente durante 1 min, com alívios de pressão em intervalos de tempo arbitrários. Ao final, voltou-se a fechá-lo e o funil foi deixado em repouso por 12 h para que houvesse separação bem definida entre as fases.

A fase aquosa mais densa foi descartada e a fase contendo o extrato de óleos e graxas com éter etílico foi transferida para um balão volumétrico de fundo chato de 500 mL, previamente seco e pesado em balança analítica, sendo a massa do balão anotada e identificada como M_1 .

Em uma capela de exaustão, foi montado um sistema de destilação com a chapa de aquecimento e condensador (identificados no item 3.2.1 deste trabalho), iniciando-se o processo de destilação do extrato obtido. Esse procedimento é considerado concluído quando todo éter presente na amostra foi destilado. Para completar a secagem do remanescente, contendo óleos e graxas, o balão de fundo chato foi submetido a aquecimento controlado em estufa (90 °C), durante 1 h. Após este período, o balão de fundo chato com a amostra foi levado para resfriamento em um dessecador por 30 min. Por fim, esse balão contendo a amostra foi pesado, sendo

a massa anotada e identificada como M_2 . O TOG foi então determinado através da *Equação 1* e o resultado é expresso em mg L^{-1} .

$$\text{TOG} = \frac{(M_2 - M_1) * 1000}{100} \quad \text{Equação 1}$$

Fonte: Adaptado de APHA/AWWA/WEF (2012).

3.3.1.2 Determinação da alcalinidade do desengraxante

Adaptado de SurTec 275 (2021), para a determinação desse parâmetro foi coletado em um béquer de 100 mL a amostra para ser filtrada em um filtro faixa preta (Filtração rápida, usado na filtração de ácido silícico, sulfetos precipitados por meio ácido ou alcalino, hidróxidos dos grupos ferrosos com gramatura de 80 G/m²). Em seguida, foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL, 10 mL de água deionizada e 10 mL da amostra filtrada. A essa mistura adicionou-se aproximadamente três gotas de indicador vermelho de metila. A bureta foi carregada com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ como solução padrão e procedeu-se a titulação da amostra, até a viragem da coloração amarela para levemente violeta. A concentração de desengraxante é então determinada através da Equação 2 e o resultado foi expresso em % (v v⁻¹).

$$C_{\text{Desengraxante}} = V, \text{ ml (gasto de HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}\text{) x } 0,52 \text{ (fator)} \quad \text{Equação 2}$$

Fonte: Adaptado de SurTec 275 (2021).

3.3.1.3 Determinação de ST

Adaptado de SABESP (1999), primeiramente foi preparada uma capsula de porcelana com uma membrana de fibra de vidro submetida a aquecimento em forno tipo mufla a 550°C por 15 minutos. Após, a cápsula foi colocada no dessecador por 30 min para atingir a temperatura ambiente e em seguida foi pesada, sendo registrada como P_1 .

Na sequência foi montado o conjunto de filtração a vácuo, com a membrana previamente preparada, para filtrar 100 mL da amostra. A membrana foi colocada novamente na capsula de porcelana e encaminhada para a mufla onde ficou por 1 hora sob a temperatura de 103-105°C. Após esse período, a capsula de porcelana

foi levada para o resfriamento no dessecador, onde permaneceu por aproximadamente 30 min. Para determinar o P₂, o conjunto (cápsula + membrana + resíduo) foi pesado. A concentração de ST é então determinada através da Equação 3 abaixo e o resultado é expresso em mg L⁻¹.

$$ST = \frac{(P_2 - P_1) * 1000 * 1000}{V \text{ da amostra}}$$

Equação 3

Fonte: Adaptado de SABESP (1999).

3.3.1.4 Sólidos sedimentáveis

Também adaptado de SABESP (1999), para determinar a quantidade de SS foi colocado 1 L da amostra em um cone *Inhoff* e deixado em repouso durante uma hora. Após esse período foi realizado a leitura do valor de sólidos sedimentados expresso em mL L⁻¹.

3.3.1.5 Demanda química de oxigênio

Empregando-se o método pré-configurado no fotômetro Spectroquant® Nova 60A (Merck), para análise de DQO foi utilizado o fotômetro com emprego do método 14541 do manual do equipamento. Esse método consiste em adicionar 3 mL da amostra em um tubo de reação do kit de reagente para análise de DQO, colocando-se em seguida esse tubo de reação no bloco digestor por 2 h a 148°C. Após esse tempo foi deixado o tubo de reação esfriar em temperatura ambiente por 10 min e em seguida realizada a leitura de DQO no fotômetro. O equipamento possui rastreabilidade através de código de barras na cubeta, o que dispensa a procura manual do número da análise. A concentração final é expressa em concentração de O₂ a mg L⁻¹.

3.3.1.6 Surfactantes

Para a análise de surfactantes, também se utilizou o método pré-configurado no fotômetro Spectroquant® Nova 60A (Merck), em que se utiliza um fotômetro com o emprego do método identificado como 02552 do manual do equipamento. Esse método consiste em adicionar 5 ml da amostra em um tubo de reação do kit de reagente para análise de surfactante aniônico, em seguida adicionando-se duas gotas

do reagente T-1k do mesmo kit. Após 10 min de reação, colocou-se o tubo no fotômetro para medida. A concentração é expressa em mg L⁻¹.

3.3.1.7 Turbidez

Também utilizando-se o método pré-configurado no fotômetro Spectroquant® Nova 60A (Merck), para a análise de turbidez foi utilizado o fotômetro, onde foi seguido o método do manual do equipamento. Para tal, a amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo de 50 mm e introduzida no fotômetro. A partir disso, selecionou-se o método de número 77, que mede a turbidez em unidades FAU.

3.3.1.8 Medida de pH

Para a determinação de pH empregando-se potenciometria com eletrodo de membrana de vidro, primeiramente foi realizada a calibração do equipamento com o uso de soluções tampão nos valores de pH de 4,00 e 7,00. A seguir, o pH de todas as amostras deste ensaio preliminar foi medido, sem necessidade de diluição das mesmas.

3.3.2 Avaliação e desenvolvimento de método para tratamento do efluente

Aqui serão discutidas as metodologias realizadas neste trabalho de conclusão de curso, que serão avaliadas nas amostras identificadas como 2b e 3b no item 3.1.

Como mencionado na revisão da literatura, existem diversos tipos de tratamentos para o descarte ou reuso de efluentes. Os quais podem envolver procedimentos físicos como adsorção em carvão ativado, filtração por membranas, troca iônica, destilação, coagulação, floculação e sedimentação e/ou tratamentos químicos com dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, oxidação com ozônio, eletrólise (METCLF; EDDY, 2016) e o já mencionado processo Fenton (ALUIZ, 2019).

Diante das alternativas revisadas na literatura, nesse estudo pretende-se avaliar duas proposições que levam em conta aspectos como simplicidade de implementação, disponibilidade de materiais e reagentes na empresa e custos de implementação. Para tanto, o primeiro método que foi desenvolvido e avaliado para o estudo de caso envolveu a combinação do tratamento por coagulação/floculação, seguido de adsorção com carvão ativado (Método 1).

Adaptado de Neto (2019) e de Ribeiro (2019), para o processo inicial de coagulação/floculação, 4 L das amostras 2b e 3b foram colocados em béqueres de vidro de 5 L, sendo agitadas com auxílio de um equipamento de teste do jarro, sob velocidade constante de 85 rpm (rápida). Nessa amostra, sob agitação rápida, foi adicionado aluminato de sódio e em seguida PAC 18%. Após 5 min sob agitação reduzida a 30 rpm para a mistura lenta, foi adicionado o polímero aniônico. Na sequência o agitador foi desligado para se obter a precipitação dos flocos. Após 20 min, o sobrenadante foi transferido para outro béquer e foi submetido ao processo de adsorção em um filtro de carvão ativado, a partir do qual obtém-se definitivamente o efluente tratado para posterior ensaio de reuso e avaliação dos mesmos parâmetros físico-químicos já avaliados nas amostras de referência (amostras 1, 2a e 3a), os tempos e velocidades aqui utilizados já são utilizados para testes de coagulação e floculação pela empresa em questão.

O outro método proposto para fins de estudo comparativo (Método 2) foi adaptado de Aluiz (2019). Este método consistiu novamente na combinação coagulação/floculação, porém seguida por processo *Fenton*. O ensaio de coagulação/floculação seguiu o mesmo procedimento anterior. Porém, com os sobrenadantes obtidos, foi empregado o método *Fenton*, que consistiu na adição de H_2O_2 e sulfato ferroso. Foram avaliadas diferentes concentrações de solução de H_2O_2 (125 a 875 mL L⁻¹) e solução sulfato ferroso (170 a 1200 mL L⁻¹). Para a realização do processo *Fenton*, o pH do sobrenadante separado precisa ser controlado e quando necessário realiza-se a correção para que se mantenha entre 2,50 – 4,00. O ajuste de pH foi realizado com adição de solução de ácido sulfúrico. Ao final, para que se fossem realizados os ensaios de reuso e a avaliação dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado, o efluente tratado ainda passou por uma correção do pH para a faixa de 6,00 a 9,00 (similar ao da amostra 1), através da adição de solução de hidróxido de sódio 50%.

3.3.3 Metodologia para avaliação do reuso do efluente

Para analisar a aplicabilidade do reuso dos efluentes após os métodos propostos no item 3.3.2, as alíquotas dos efluentes tratados em diferentes condições foram submetidas ao teste de aderência a pintura.

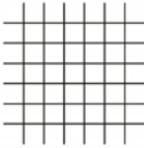
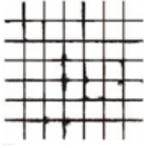
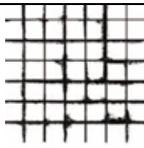
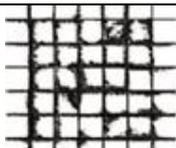
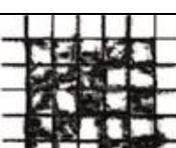
Esse ensaio envolveu a lavagem de peças com o efluente tratado em cada condição avaliada como melhor em cada método testado. Após, as referidas peças foram encaminhadas para o setor de pintura, onde passaram pelos testes de aderência da tinta. Para comparação dos resultados, o mesmo procedimento foi realizado com o emprego do desengraxante novo (amostra 1) e do banho desengraxante após dois meses de uso não tratado (amostra 2a).

Para montar o banho de lavagem, foi utilizado 1 L do efluente tratado (ou das amostras de referência 1 e 2a), com a adição do desengraxante de nome comercial SurTec 275 para correção da alcalinidade, visando ficar com a mesma concentração desse na amostra 1. Esse banho foi aquecido a 60°C na chapa de aquecimento, iniciando em seguida a lavagem manual das peças, que simula o procedimento utilizado em escala industrial na empresa.

Após, as peças secas em temperatura ambiente eram encaminhadas para a pintura eletrostática a pó. Após a cura da tinta, realizava-se o teste de aderência segundo a norma da ABNT NBR 11003, realizada pelo método de gradeamento, utilizando-se o kit para análise de aderência (Figura 7) onde eram feitos cortes na diagonal e transversal, sobrepondo os mesmos. Após, passava-se levemente o pincel para remover todo material solto. Na área de encontro destes cortes, era colocada a fita adesiva. Ao pressionar essa fita nas áreas de corte, a mesma era removida após 2 min, puxando-se de maneira firme e contínua em ângulo mais próximo de 180°. Essa avaliação é visual, utilizando-se uma lupa para melhor observação. Os resultados são expressos seguindo os códigos (Gr 0; Gr 1, Gr2; Gr3 e Gr4) da Tabela 3. As amostras aceitas, eram as que atingiram os códigos Gr 0, Gr 1 e Gr2.

Ao final das avaliações, os resultados para os efluentes tratados nas condições consideradas melhores foram comparadas aos resultados obtidos para os mesmos ensaios com o banho de desengraxante novo (amostra 1) e com o banho de desengraxe reutilizado até o final de 2 meses (amostra 2a).

Tabela 3. Imagens de referência para o ensaio de aderência.

Códigos	Figura
Gr 0	
Gr 1	
Gr 2	
Códigos	Figura
Gr 3	
Gr 4	

Fonte. Adaptado de ABNT, 2009

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados respectivamente os resultados dos ensaios físico-químicos das amostras antes do tratamento, que serviram para nortear as estratégias a serem adotadas para o trabalho de reuso do efluente, e os resultados obtidos a partir dos dois métodos propostos para tratamento e posterior reuso dos efluentes de desengraxe.

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Como mencionado na metodologia, para nortear as estratégias de tratamento do efluente para reuso como desengraxante, uma série de parâmetros, apresentados na Tabela 4, foram avaliados para as amostras 1 (banho novo), 2a (Após dois meses de uso e 3 (banho descartado), identificadas assim no item 3.1 deste estudo.

Tabela 4. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo nas amostras identificadas como 1, 2a e 3a, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).

Parâmetros	Amostra 1		Amostra 2a		Amostra 3a	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Alcalinidade do desengraxante, %	1,98	0,01	2,53	0,09	2,87	0,05
pH	10,07	0,05	10,57	0,09	10,73	0,17
DQO, mg L⁻¹	4070	27	15749	90	22538	71
SS, ml L⁻¹	<LD	0,0	<LD	0,0	0,47	0,09
ST, mg L⁻¹	0,10	0,00	0,44	0,03	420	0,05
Turbidez, FAU	2,87	0,12	23,77	1,07	71,33	2,36
TOG, g L⁻¹	<LD	0	3,91	0,04	5,32	0,09
Surfactante, mg L⁻¹	1,71	0,02	2,03	0,05	2,26	0,05

Fonte: Autor, 2022.

Com base nos resultados expressos na Tabela 4, é possível observar que todos os parâmetros tiveram um aumento ao longo do uso, isso ocorre principalmente em função de que o banho de desengraxe vai agregando contaminantes ao longo do tempo. Parâmetros como DQO, SS, ST e turbidez apresentam crescimentos mais elevados inclusive, o que demonstra serem os principais aspectos a serem atacados para uma previsão de aumento do tempo de reuso do banho.

Ao longo do uso do desengraxante, naturalmente a concentração de óleos e graxas (TOG) se eleva por conta da camada de óleo presente nas peças, sendo esse outro parâmetro que precisa ser atacado para ampliar o tempo de reuso.

Tal como também observado por Casagrande (2011), a elevação na concentração de sólidos está possivelmente associada a poeiras, fumos e limalhas, advindas das soldas e cortes das peças. Outro fator que pode causar o aumento da concentração de ST, é o fato da amostra ter sido coletada na linha que são lavados os cabos de fibra, os quais apresentam muita poeira do lixamento.

A DQO, por sua vez, já apresenta um valor elevado na amostra inicial, o que naturalmente está associado à composição orgânica do desengraxante. Entretanto, este é possivelmente o parâmetro que requer maior atenção para a proposta de correção e reuso deste trabalho, uma vez que ao término do uso (Amostra 3a) o resultado obtido é próximo de 500% em relação ao inicial (Amostra 1).

Como visto, outro parâmetro que vai aumentando consideravelmente ao longo do uso é da turbidez. Isso ocorre por causa dos SS e do TOG que vão aumentando ao longo do uso, tal como observado também por Ribeiro (2015).

Desse modo, diante dos resultados preliminares indicados acima, expõe-se no próximo capítulo os resultados e impactos esperados ao emprego do método a ser desenvolvido neste estudo.

4.2 RESULTADOS OBTIDOS APÓS OS TRATAMENTOS PROPOSTOS

Conforme pode ser observado na Tabela 4, tal como esperado, ocorreu o aumento de diversos parâmetros ao longo do uso do desengraxante, sobretudo por

se tratar de um sistema fechado, onde são lavadas grandes quantidades de peças por dia na indústria alvo deste estudo de caso.

Nessa indústria, o TOG é normalmente o parâmetro levado em consideração para o descarte do banho, pois o uso prolongado do desengraxante que está sendo analisado acaba provocando a saturação de gorduras não transformadas. Isso possivelmente gera perda de eficiência no processo desengraxe, mesmo estando dentro dos limites aceitos de concentração (7 g L^{-1}) determinado pela empresa.

Como vários dos outros parâmetros que se elevaram, possivelmente estão associados ao TOG, tais como DQO e turbidez por exemplo, acredita-se que uma medida para reduzir óleos e graxas deva ser um primeiro tratamento do efluente para que se viabilize seu reuso por mais tempo.

Nesse sentido, verificou-se na literatura que em valores de pH mais baixos ($< 3,00$, por exemplo) se favorece a desemulsificação dos óleos e graxas em meios aquosos, por redução das forças elétricas com a quebra de dupla camada elétrica (SAWAIN et al, 2009; RATTANAPAN et al, 2011). Desse modo, com base em Gonçalves (2016), acredita-se que a inserção de uma etapa de acidificação do desengraxante pode auxiliar na quebra da emulsão presente no efluente e com isso aumentar o volume precipitado. Assim sendo, com uma breve etapa posterior de separação do precipitado indesejável, pode ser feito o estudo da viabilidade em se reutilizar o sobrenadante como desengraxante por mais tempo. Além disso, por se envolver um processo de precipitação, é possível que o material sólido (também elevado) possa ser eliminado mais facilmente, gerando menos passivos para a estação de tratamento já existente.

Pesquisas no âmbito de reutilizar o desengraxante após o tratamento sugerem o acoplamento de mais de uma metodologia para se obter parâmetros dentro do aceitável para o reuso. Em ambos os estudos, Ribeiro (2015) e Zelinski (2018) sugerem a adsorção em carvão ativado como estratégia de tratamento de efluentes para o posterior reuso destes. Já Reis (2018) e Aluiz (2019), sugerem o método *Fenton* de tratamento para o mesmo objetivo.

Por isso, diante do exposto aqui, optou-se pelo desenvolvimento e avaliação dos métodos acima mencionados no item 3.3.2, para que se atinja o objetivo deste trabalho de conclusão de curso. Para controle do melhor método que pode ser

empregado neste estudo de caso, serão levados em consideração a comparação com os parâmetros físico-químicos pré-avaliados e apresentados na Tabela 4, assim como o custo e o tempo de retorno do investimento para uma mudança representativa no reuso e destinação deste tipo de efluente.

Além disso, conforme previsto por Silva (2009), verificou-se que outros parâmetros são relevantes a serem avaliados, tais como os ensaios para a verificação da eficiência do desengraxante nas peças, já mencionados no item 3.3.3 (aderência de pintura).

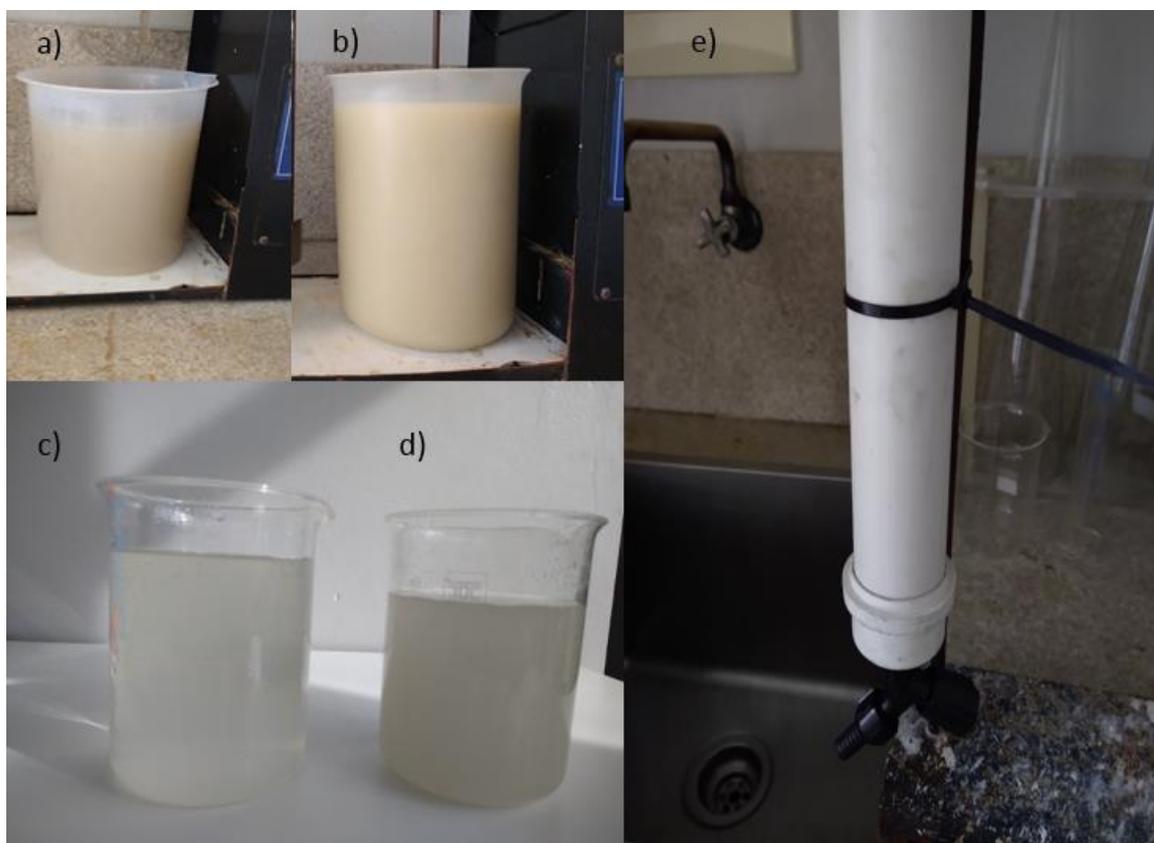
Desse modo, com base no supracitado nesse capítulo, abaixo expressam-se os resultados dos dois métodos propostos nesse trabalho para tratamento e possível reuso do referido efluente de desengraxante de peças.

4.2.1 Coagulação, floculação e adsorção (Método 1)

Como previsto na metodologia, a primeira etapa desse método consistiu na separação de 4 L da amostra 3b (Figura 8b) em um béquer plástico de 5 L. Em seguida, a amostra foi submetida a agitação rápida em um *Jar Test*, verificando-se inicialmente o pH da amostra (pH = 10,73). Em função desse valor, adicionou-se a solução ácida para correção do pH (entre 2,00 e 4,00). Como previsto, esse ajuste possibilitou a desemulsificação de óleos e graxas. Após 5 min de mistura, foi adicionado aluminato de sódio, até que o pH da mistura atingisse a faixa de 8,00 a 10,00. Passados mais 5 min de agitação, foi então adicionado o PAC 18% até que o pH se ajustasse para a faixa dos 6,5 a 7,5, dentro de mais 5 min de agitação. Ao final desse período, reduziu-se a velocidade de agitação e adicionou-se o polímero para a definitiva formação dos flocos. Desse modo, após 2 min de agitação lenta, desligou-se a agitação e deixou-se a amostra em repouso durante 1 h para a precipitação do lodo gerado.

Após esse período, retirou-se 2 L do sobrenadante e colocou-se em um protótipo de filtro de carvão ativado de fluxo descendente (Figura 8e) para realizar a filtração do mesmo. Como planejado, esse procedimento supramencionado também foi empregado para a amostra 2b (Figura 8a), com o aspecto obtido após esse tratamento sendo apresentado na Figura 8e e na Figura 8d.

Figura 8. Imagens das amostras antes e depois do tratamento de coagulação, floculação e carvão ativado, sendo em a) Amostra 2b: b) Amostra 3b: c) Amostra 2b tratada: d) Amostra 3b tratada e) Protótipo de filtro de carvão ativado de fluxo descendente



Fonte: Autor, 2022

A partir dos tratamentos obtidos, procedeu-se à etapa de verificação da eficiência do tratamento, com a comparação dos parâmetros físico-químicos e dos testes nas peças.

4.2.1.1 Resultados físico-químicos

Após o processo de filtragem as amostras foram submetidas as análises físico-químicas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo nas amostras identificadas como 2b e 3b, comparando com as amostras 2a e 3a, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).

Parâmetros	Amostra 2a		Amostra 2b		Amostra 3a		Amostra 3b	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Alcalinidade do desengraxante, %	2,53	0,09	0,06	0,03	2,87	0,05	0,06	0,05
pH	10,57	0,09	7,23	0,34	10,73	0,17	7,56	0,43
DQO, mg L⁻¹	15749	90	3149	151	22538	71	4620	122
SS, ml L⁻¹	ND*	0,0	ND*	0	0,47	0,09	ND*	0
ST, mg L⁻¹	0,44	0,03	0,12	0,08	420	0,05	41	0,1
Turbidez, FAU	23,77	1,07	21	3,56	71,33	2,36	28	2,82
TOG, g L⁻¹	3,91	0,04	0,1	0,06	5,32	0,09	0,12	0,04
Surfactantes	2,03	0,05	0,51	0,16	2,26	0,05	0,68	0,12

Fonte: Autor, 2022

Comparando os resultados das análises após tratamento (Amostras b) com as preliminares (Amostras a), é possível observar que houve a redução em praticamente todos os parâmetros analisados, com destaque para DQO, em que foi obtida uma redução de aproximadamente 80% no valor de DQO em relação tanto ao efluente de 2 meses (amostra 2), como ao de 3 meses de uso (amostra 3).

De acordo com De Souza *et al* (2021), são consideradas adequadas as reduções de DQO entre 75 e 90%. Neste caso, como observado, houve uma redução de aproximadamente 80% em ambas as amostras (2 e 3). Para a turbidez, segundo os mesmos autores, o método proposto deveria apresentar uma redução de 3 a 68%. No estudo em questão, comparando-se exclusivamente as médias, chegou-se a uma redução de 11,5% para a amostra 2b (tratada), em relação à 2a (antes do tratamento), e de 60,7% para a amostra 3b (tratada), em relação à 3a (não tratada).

Para todas as comparações de resultados a seguir utilizou-se o teste *t* de Student para a comparação entre duas médias, sendo considerada ausência de

diferença significativa quando t calculado é menor ou igual ao valor de t tabelado para um intervalo de confiança de 95%, sempre considerando 4 graus de liberdade ($GL = n_1 + n_2 - 2$), o obtidos a partir da comparação de dois resultados em triplicata ($n_1 = 3$ e $n_2 = 3$). Ou seja, adotou-se para todos os testes o valor de t crítico de 2,78.

Na comparação de resultados entre as amostras tratadas (2b e 3b), foi possível perceber que os parâmetros alcalinidade, pH e concentração de surfactantes não apresentam diferenças significativas (respectivamente $t = 0,00$; $t = 1,28$ e $t = 1,80$). Entretanto, também foi possível observar que os resultados desses três parâmetros são inferiores e apresentam diferenças significativas quando comparados aos resultados dos mesmos parâmetros obtidos para as amostras anteriores ao tratamento (1, 2a e 3a). A partir disso, é possível inferir que o ajuste da concentração do surfactante para a faixa entre 1,71 e 2,03 mg L⁻¹ nos efluentes tratados pode ser suficiente para que esses três parâmetros se tornem equivalentes aos valores existentes nas amostras 1 e 2a, as quais são utilizadas normalmente para o banho de desengraxe atualmente nessa indústria.

Quanto ao parâmetro DQO, percebe-se que os valores obtidos em ambas as amostras tratadas (2b e 3b) são próximos ao valor normal para o banho de desengraxe inicial na indústria alvo deste estudo (amostra 1) e são significativamente menores aos valores obtidos nas amostras não tratadas (2a e 3a) (respectivamente $t = 153,26$ e $t = 269,28$). Isso demonstra que o tratamento foi eficiente em ambos os casos para a redução da DQO ao ponto de torná-las similares ao banho original, o que pode possibilitar a extensão de seu reuso por mais do que um mês, como hoje já ocorre com a amostra 2a.

Outro parâmetro considerado, para SS obteve-se em ambas as amostras tratadas (2b e 3b) valores comparáveis aos do banho original (amostra 1). Para ST, observa-se que a amostra tratada 2b também não apresenta diferença significativa para o valor encontrado na amostra 1 ($t = 0,53$), porém, o mesmo não foi observado para amostra 3b ($t = 867,62$), ainda que o resultado de ST para essa amostra seja significativamente inferior ao obtido na amostra não tratada 3a ($t = 7191,02$). Com isso, acredita-se que esse teor de ST possa ser minimizado na amostra 3b em estudos futuros, pois assim como verificado para a turbidez, esse parâmetro também pode ter sido afetado pela ausência de retrolavagem no filtro de carvão.

Por fim, em relação ao TOG observou-se que os resultados para ambas as amostras tratadas 2b e 3b houve uma redução das médias de aproximadamente 97% em relação às não tratadas 2a e 3a, o que demonstra a ampliação do tempo de reuso com relação a esse parâmetro em ambos os casos.

Diante da avaliação exclusiva das variações dos parâmetros físico-químicos, acredita-se que a correção proposta de alcalinidade, pH e surfactantes após o tratamento pode ser possível estender por tempo considerável o reuso desses efluentes (2b e 3b) no banho de desengraxe. Visto que ambas as amostras tratadas apresentam características físico-químicas melhores que amostra não tratada 2a, a qual já é normalmente reutilizada pela empresa por pelo menos mais um mês. Como mencionado, é possível que o ajuste dos três parâmetros possa ser realizado apenas com a correção na concentração de surfactante a um nível comparável com as amostras 1 e 2a, uma vez que o surfactante utilizado apresenta caráter alcalino em solução (pH = 13,50).

Entretanto, apenas os parâmetros físico-químicos não podem ser os únicos balizadores dessa decisão. Por esse motivo, também foram realizados testes de reuso dos referidos efluentes tratados nas peças a serem desengraxadas.

4.2.1.2 Testes de aderência para reuso

Para realizar os testes de reuso dos efluentes tratados (2b e 3b), separou-se 1 L das amostras 2b e 3b e as mesmas foram utilizadas para o desengraxe da produção de pazinhas metálicas (imagens no Quadro 1). Para a comparação dos resultados, as peças pintadas após os banhos com 2b e 3b foram comparadas com a pintada após banho com a amostra 1.

Portanto, diante da proposta descrita no item 4.2.1.2, nos referidos volumes das amostras 2b e 3b foram adicionados 20 mL do desengraxante SurTec 275. Esses novos banhos foram colocados sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética até que fosse atingida a temperatura de 60°C. Após essa etapa, iniciava-se o processo de lavagem manual das peças, sempre seguindo os mesmos critérios aplicados normalmente na indústria.

Após a lavagem, as peças foram encaminhadas ao setor de pintura onde passaram pela estufa de secagem, seguido por cabine de pintura eletrostática e em

seguida para cura da tinta em estufa. Por fim, foi realizado o teste de aderência da tinta como pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1. Imagens dos resultados dos testes de aderência da tinta após peças desengraxadas nas seguintes situações: banho com amostra 1, banho com a amostra 2a, banho com amostra 2b e banho com amostra 3b.

<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 1. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr0.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 2a. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr1.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 2b após coagulação, floculação e adsorção. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr1.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 3b após coagulação, floculação e adsorção. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr1.</p>	

Fonte: Autor, 2022.

Diante dos resultados de aderência apresentados acima e com base nos limites aceitos apresentados na Tabela 3 (item 3.3.3) deste estudo, foi possível observar que os efluentes tratados por coagulação, floculação e adsorção (amostras 2b e 2c), podem ser reutilizados no processo de desengraxe sem comprometer a qualidade da pintura nas peças, quando se envolve a correção de concentração de desengraxante aqui mencionada.

Devido ao tempo para a conclusão deste estudo, não foi possível a execução de um ensaio de tempo para a previsão da ampliação de meses de reuso após o tratamento. Entretanto, devido aos níveis de parâmetros físico-químicos obtidos, juntamente com estes resultados de aderência, é possível afirmar que, após o tratamento realizado, ambas as amostras tratadas (2b e 3b) podem ser reutilizadas por pelo menos mais um mês antes de seu efetivo descarte, uma vez que apresentaram condições melhores que as do banho não tratado, o qual já é normalmente utilizado por mais um mês na referida indústria (amostra 2a).

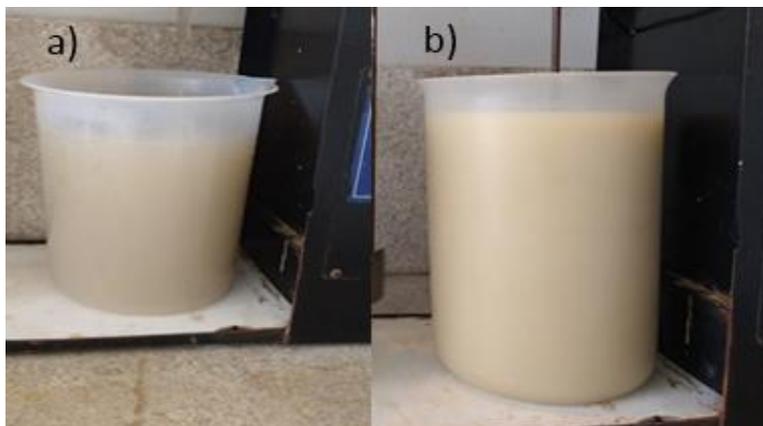
4.2.2 Coagulação, floculação e Fenton (Método 2)

De modo similar ao método anterior, a primeira etapa desse método consistiu na separação de 4 L da amostra 3b em um béquer de plástico de 5 L. Em seguida a amostra foi submetida a agitação rápida no *Jar Test*, verificando-se inicialmente o seu pH. Como o mesmo estava em 10,73, foi adicionada a solução ácida até se atingir a faixa de 2,00 a 4,00 para a desemulsificação do óleo. Após 5 min de mistura, foi adicionado aluminado de sódio até que o pH atingisse a faixa de 8,00 a 10,00. Após 5 min de agitação, adicionou-se então o PAC 18%, até o pH ficar na faixa dos 6,50 a 7,50. Ao final de 5 min sob agitação, reduziu-se a velocidade da mesma e adicionou-se o polímero para a formação dos flocos. Manteve-se a agitação lenta por mais 2 min e o agitador foi desligado, deixando-se a mistura em repouso durante 1 hora para a precipitação do lodo gerado (Figura 9).

O mesmo procedimento foi repetido para a amostra 2b, aquela correspondente ao banho utilizado por dois meses. Desse modo, na sequência dessas etapas, as amostras foram submetidas ao método *Fenton* que será discutido em subtítulos a seguir.

Após esse tratamento de coagulação e floculação, se obteve um novo valor de DQO na qual será utilizado para determinar as dosagens de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Figura 9. Efluente sendo tratado, sendo em a) amostra 2b: b) amostra 3b



Fonte: Autor, 2022.

4.2.2.1 Relação entre peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso

De acordo com Rodriguez (2013), as concentrações dos reagentes de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso a serem adicionados no tratamento podem ser encontradas a partir de uma relação com a DQO do efluente bruto a ser tratado, conforme expresso na Equação 4, sendo que o valor resultante dessa equação, será a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser utilizada em mL para cada litro de efluente a ser tratado.

$$H_2O_2 \frac{mL}{L} = \frac{DQO \left[\frac{mgO_2}{L} \right]}{141,2 \left[\frac{mgO_2}{mLH_2O_2} \right]} \quad \text{Equação 4}$$

Fonte: Adaptado de Reis, 2018.

Tendo uma nova DQO de 13702 e 17620 mg/L, com base na Equação 4, obteve-se um resultado de 97 e 124,8 mL de H_2O_2 para cada litro de efluente. Desse modo, para o teste em bancada foram utilizados 200 mL da amostra para cada testagem dos reagentes. Por isso, utilizou-se 19,4 e 24,96 mL de H_2O_2 . Já para o preparo da solução de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram necessários aproximadamente 139 g do reagente para o preparo de 1 L de solução aquosa, a fim de que se obtivesse o equivalente a aproximadamente 28 g L^{-1} de Fe^{2+} em solução.

A relação em massa do peróxido de hidrogênio com o íon ferroso (Fe^{2+}) foi de 1:15, conforme previsto por Reis (2018). Logo, a partir da solução de peróxido de hidrogênio utilizada (50% em massa e $1,15 \text{ g mL}^{-1}$) foi possível estimar que aproximadamente 19,4 e 24,96 mL dessa solução proporcionam o equivalente a 11,15 e 14,35 g de H_2O_2 , enquanto 26,5 e 34 mL da solução preparada de Fe^{2+} a 0,5 mol/L proporcionam o equivalente a 0,744 e 0,957 g desse íon. A mistura desses volumes de solução, portanto, irá prover uma solução com proporção de massa de aproximadamente 1:15 ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$).

4.2.2.2 Avaliação da dosagem

Foram realizados sete sistemas experimentais mostrados na Tabela 6. Cada condição envolveu múltiplos inteiros dos volumes iniciais propostos para cada solução. A evolução das condições foi comparada pelos mesmos parâmetros físico-químicos avaliados até o momento e serão apresentados no próximo item.

Tabela 6. Dosagens avaliadas.

Sistema	Solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mL		Solução de H_2O_2 50%, mL	
	Amostra 2b	Amostra 3b	Amostra 2b	Amostra 3b
T1	26,5	34	20	25
T2	53	68	40	50
T3	79,5	102	60	75
T4	106	136	80	100
T5	132,5	170	100	125
T6	159	204	120	150
T7	185,5	238	140	175

Fonte: Autor, 2022

Para essas avaliações, primeiramente foi adicionada a solução de sulfato ferroso e na sequência o ácido sulfúrico para que o pH permaneça entre 2,00 e 3,00.

Após, adiciona-se a alíquota da solução de peróxido de hidrogênio. A decomposição do peróxido ocorre nessa faixa de pH, mediante a atuação de Fe^{2+} (Figura 10).

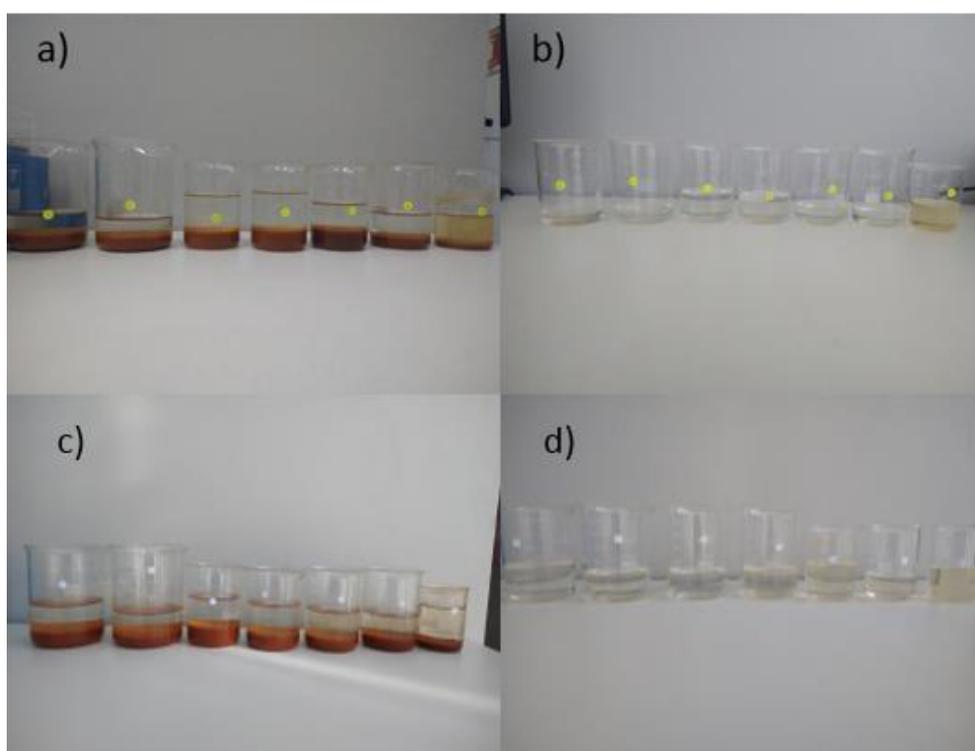
Figura 10. Imagens relacionadas ao método Fenton, sendo em a) esquematização do método e em b) as imagens das etapas realizadas nas sete avaliações.



Fonte: Autor, 2022.

Após três horas de reação, foi adicionado hidróxido de sódio até o pH atingir a faixa de 8,00 a 10,00, a fim de encerrar a ação do sulfato ferroso, provocando a precipitação de ferro a hidróxido férrico, extinguindo a ação de Fe^{2+} como catalisador. Na **Figura 11** são apresentadas imagens das amostras pós método Fenton antes e depois da remoção do lodo, vertendo o sobrenadante para outro becker.

Figura 11. Amostras antes e depois da remoção do lodo, sendo em a) amostra 3b com lodo: b) amostra 3b sem lodo: c) Amostra 2b com lodo: d) Amostra 2b sem lodo.



Fonte: Autor, 2022.

4.2.2.3 Resultados físico-químicos

Após o método proposto de coagulação, floculação e *Fenton*, as amostras foram submetidas às mesmas análises físico-químicas observadas. Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos para a amostra 2b (tratada após dois meses de reuso).

Tabela 7. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo na amostra 2b, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).

Parâmetros	T1		T2		T3		T4		T5		T6		T7	
	Média	SD												
Alcalinidade do desengraxante, %	0,15	0,1	0,11	0,1	0,12	0	0,06	0,3	0,18	0,2	0,12	0,5	0,24	0,3
pH	9,87	2,6	9,46	1,9	9,12	1,5	8,76	1,1	8,97	1,4	9,52	2,1	10,1	2
DQO, mg L⁻¹	3780	6,66	2047	4,53	1890	4,78	1417	3,12	1181	3,36	1024	3,94	1339	4,45
SS, ml L⁻¹	<LD													
ST, mg L⁻¹	0,09	0,04	0,07	0,02	0,07	0,05	0,07	0,0	0,06	0,08	0,06	0,04	0,07	0,09
Turbidez, FAU	12,20	0,94	3,45	0,01	3,00	0,00	3,00	0,00	2,40	0,00	2,50	0,00	2,50	0,01
TOG, g L⁻¹	<LD													
Surfactantes	1,08	0,08	0,43	0,01	0,81	0,01	0,41	0,01	0,33	0,01	0,54	0,01	0,45	0,03

Fonte: Autor, 2022

Já, na Tabela 8, são apresentados os resultados para o efluente tratado após três meses de uso (amostra 3b).

Tabela 8. Resultados obtidos para os respectivos parâmetros identificados abaixo na amostra 3b, sempre considerando três medidas por parâmetro (n = 3).

Parâmetros	T1		T2		T3		T4		T5		T6		T7	
	Média	SD												
Alcalinidade do desengraxante, %	0,18	0	0,13	0,1	0,07	0	0,02	0	0,42	0,1	0,17	0	0,02	0
pH	9,03	1,3	10,3	1,2	8,23	1,4	8,97	1,1	9,36	1,2	8,83	1,4	9,35	1,2
DQO, mg L⁻¹	5320	5,03	2840	2,52	2574	5,69	2104	2,52	1734	1,53	1464	4,51	1822	5,51
SS, ml L⁻¹	<LD	0,00												
ST, mg L⁻¹	81,00	5,57	65,00	3,06	60,00	2,52	60,00	10,4	55,00	8,74	60,00	4,04	60,00	4,00
Turbidez, FAU	33,00	1,15	10,00	0,58	9,00	0,00	9,00	0,00	8,00	0,00	9,00	0,00	8,00	0,58
TOG, g L⁻¹	<LD	0,00												
Surfactantes	1,20	0,12	0,47	0,01	0,93	0,02	0,45	0,02	0,37	0,02	0,60	0,01	0,48	0,03

Fonte: Autor, 2022.

Como pode ser observado na comparação dos resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 com aqueles apresentados para as amostras de referência (Tabela 4), o método proposto aqui também proveu melhoras significativas em praticamente todos os parâmetros avaliados. A comparação de médias em todos os dados aqui discutidos sempre foi feita a partir de testes *t* com intervalo de confiança de 95%, tal como para o método anterior.

Nesse sentido, percebe-se aqui que a os parâmetros alcalinidade e concentração de surfactantes, já a partir da condição T1, são significativamente inferiores para ambas as amostras (2b e 3b) em relação a todas as amostras apresentadas na Tabela 4 (amostras 1, 2a e 3a). Neste método de tratamento porém, ao contrário do que ocorreu no método proposto anteriormente, percebe-se que o pH foi mantido em valores similares aos da Tabela 4. Isso ocorreu porque o emprego do método *Fenton* provocou a necessidade de ajuste do pH ao final do processo, empregando-se solução de NaOH como informado. Dessa forma, assim como para o método anterior, aqui também pode se fazer necessária a correção na concentração de surfactantes para uma maior eficiência do reuso no banho de desengraxante.

A avaliação dos resultados para ambas amostras também permitiu se verificar que a dosagem em T1 já é suficiente para que os valores de DQO sejam reduzidos a valores comparáveis aos da amostra 1, sendo que as reduções desse parâmetro em ambas as amostras são significativas a partir de T2.

Os valores obtidos em os testes pelo método Fenton, resultaram em valores de DQO, TOG e surfactantes menores que da amostra 1 com exceção da DQO da amostra 3b no T1 que ficou acima. Apesar da turbidez ter ficado em todos os testes acima do valor encontrado para a amostra 1, eles resultaram em amostras cristalinas, com exceção do T1, como pode ser observado na Figura 11b. Dificultando o aceite da condição para a amostra 3 em T1 por não atingir os parâmetros de DQO e turbidez.

Em relação ao teor de sólidos, percebeu-se que SS para as amostras 2b e 3b já são reduzidos a valores comparáveis aos da amostra 1 já em T1, o que também ocorre com a amostra 2b para o parâmetro ST. Entretanto, também para ST, percebe-se que a amostra 3b apresentou uma queda menos acentuada quando comparada com a média obtida na mesma amostra não tratada (3a) e na comparação do mesmo parâmetro método proposto com adsorção, sendo que essa condição mais elevada aqui permaneceu ao longo de T1 até T7. Para essa mesma amostra (3b), também foi possível observar comportamento similar para a turbidez.

Como o método *Fenton* se baseia na remoção de DQO, pode-se observar que há uma máxima de redução de DQO em T6 para ambas as amostras, o que indica que adições superiores de reagentes começam a deixar residuais de H_2O_2 que irão contribuir para o aumento da DQO, caso que pode ser observado em T7 para ambos os casos.

Nos testes realizados se obteve uma redução de DQO para ambas as amostras (2b e 3b) superior a 90%. Valores esses comparáveis aos observados por Reis (2018), que obteve reduções de DQO de 82,16 %, e de De Sousa et al (2021), que obtiveram reduções de 96% de DQO, em amostras com DQO inicial similar às desse estudo.

Com essa redução obtida de DQO, TOG e turbidez, os efluentes tratados (amostras 2b e 3b) adquiriram condições tanto para o reuso no banho por pelo menos mais um mês, quanto para o posterior descarte no tratamento biológico. Este tratamento biológico já presente na indústria alvo ficava comprometido pela alta carga de DQO que é normalmente descartada (vide amostra 3a), pois no processo atual de

tratamento só provê uma redução de 13% de DQO e com uma turbidez elevada (aproximadamente 17619 mg L⁻¹ e 45 FAU).

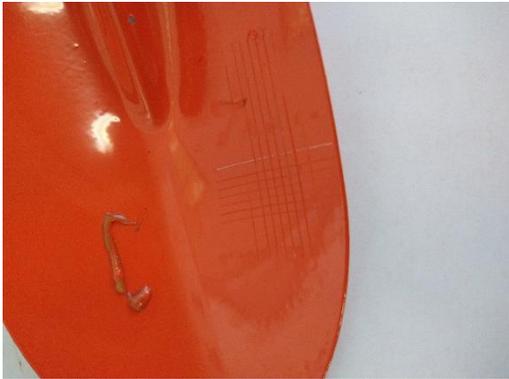
4.2.2.4 Testes de aderência para reuso

Para realizar os testes de reuso do efluente, foram então realizados o tratamento de coagulação e floculação de 4 L de cada uma das amostras 2b e 3b. Dessas, foram retiradas alíquotas de 2 L, e as mesmas foram submetidas ao tratamento do método *Fenton*, em duas condições escolhidas, as dosagens T2 e T6. A dosagem T2 foi escolhida pelo fato de ser a primeira a apresentar resultados de DQO inferiores aos da amostra 1 e a T6 por ser o de máxima redução de DQO. As alíquotas de reagentes seguiram as mesmas proporções iniciais, porém agora para 2 L de amostra.

Para realizar os testes de aderência, foram separados 1 L de cada uma das amostras 2b e 3b, tratadas em ambas as condições (T2 e T6), para o posterior banho de desengraxe das pazinhas metálicas (peças). Nas quatro amostras tratadas obtidas (2bT2, 2bT6, 3bT2 e 3bT6), adicionou-se 20 mL do desengraxante SurTec 275 e colocou-se sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética até o banho atingir temperatura de 60°C, para após iniciar-se o processo de lavagem manual das peças.

Após o processo de lavagem, as peças foram encaminhadas ao setor de pintura onde passaram pela estufa de secagem, após cabine de pintura eletrostática e em seguida na estufa de cura da tinta. Ao final, foi realizado o teste de aderência da tinta como pode ser observado no Quadro 2.

Quadro 2. Imagens dos resultados dos testes de aderência da tinta após peças desengraxadas nas seguintes situações: banho com amostra 1, banho com a amostra 2a, banho com amostra 2bT2, banho com amostra 2bT6, banho com amostra 3bT2 e banho com amostra 3bT6.

<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 1. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr0.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 2a. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr1.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 2b após coagulação, floculação e método <i>Fenton</i> T2. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr1.</p>	

<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 3b após coagulação, floculação e método <i>Fenton</i> T2. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr0.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 2b após coagulação, floculação e método <i>Fenton</i> T6. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr1.</p>	
<p>Peça pintada após banho desengraxante com a amostra 3b após coagulação, floculação e método <i>Fenton</i> T6. Neste teste, conforme a Tabela 3, a amostra foi aceita pois a análise se enquadra no Gr0.</p>	

Fonte: Autor, 2022

Conforme os ensaios apresentados acima, é possível verificar que em todas as condições escolhidas o efluente reutilizado foi eficiente para manter boa aderência à pintura, nunca ultrapassando a condição Gr1. Desse modo, assim como para o método seguido por adsorção, esse segundo método também proporcionou condições apropriadas para reuso de ambos os banhos (amostras 2 e 3) por pelo mais um mês, tanto em relação aos dados obtidos para as análises físico-químicas, quanto em relação aos testes de aderência.

Por questão de tempo, infelizmente não foi possível realizar um ensaio de número de meses que os efluentes tratados podem ser reutilizados sem novo tratamento, mas acredita-se que com as correções adequadas na concentração de surfactantes é possível estender esse prazo para além de um mês, tal como já mencionado.

Entretanto, para a definitiva implementação de um método de tratamento como os avaliados aqui, os custos para tal precisam ser considerados e serão discutidos no próximo capítulo.

4.3 ANÁLISE DE CUSTOS PARA IMPLANTAÇÃO

Para realizar o levantamento dos custos, primeiramente foi levado em consideração o gasto mensal atual da indústria em questão com o tratamento do efluente de desengraxante gerado mensalmente. Para tal, foi considerando um volume de $5 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$. Com o método atualmente empregado, se tem um gasto aproximado de R\$ 114,43 com os reagentes e dosagens apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Custo mensal de reagentes para tratamento atual do efluente de desengraxante.

Reagente	Quantidade, L	Custo, R\$ L ⁻¹	Custo total, R\$
PAC 18%	10	3,18	31,80
Alca Floc	15	3,15	47,25
Ácido	1,5	23,56	35,34
Polímero aniônico	0,002	17,98	0,04

Fonte: Autor, 2022

Para o método 1 proposto aqui (coagulação, floculação e adsorção em carvão ativado), visando-se a escala industrial, será necessária a aquisição de um filtro de carvão ativado, que poderá ser instalado no piso superior da atual ETE da indústria em questão. Isso permitirá o aproveitamento da bomba e tubulação já existentes no local. O custo estimado para a aquisição de um filtro com vazão de 1000 L h^{-1} é de R\$1.490,00. O volume de carvão ativado necessário para esse filtro proposto é de 20 kg, prevendo-se uma troca anual. Isso agrega um custo de R\$ 380,00 por ano. Desse modo, considerando-se apenas o custo adicional do filtro de carvão por ano e

dividindo-o por mês, isso indicaria um acréscimo mensal de R\$ 31,66 ao que já é gasto atualmente em reagentes. Portanto, somado ao que já é gasto, o método terá custo aproximado de R\$ 146,10. Aqui, portanto, não está considerado o ganho em relação ao reuso.

Atualmente todo o efluente industrial tratado na empresa em estudo, é direcionado ao aerador aeróbio, misturando com efluente sanitário que sai do reator UASB. Quando se tem descarte de desengraxante as vazões de entrada de efluente industrial tratado precisam ser reduzidas, aumentando o tempo de armazenamento em tanque pulmão.

Com a implementação de sistema com carvão ativado, esse tempo que hoje é de 5 dias passaria para 1 dia, não comprometendo o sistema biológico, pois após a filtração, o efluente seria destinado para tanques do tipo IBC de 1 m³ e encaminhado para a seção de desengraxe.

Esse efluente, por possuir resquícios de desengraxante, irá necessitar de um volume menor de desengraxante para sua correção de concentração, reduzindo o consumo de desengraxante.

Sendo que os parâmetros físico-químicos da amostra 3b após o tratamento do efluente apresentaram valores menores que da amostra 2a, estima-se que o banho possa ter mais dois meses de vida útil, passando de 3 para 5 meses seu descarte.

A economia anual, considerando-se somente a aquisição de desengraxante será de aproximadamente R\$ 3.098,00, o que representaria um retorno de investimento (*payback*) do investimento proposto em aproximadamente 7 meses, isso sem se considerar o menor volume efluente gerado.

Para o método Fenton não será necessária a aquisição de novos equipamentos. Desse modo, para levantamento de custo, foi levado em consideração as dosagens de T2, onde se obteve melhor condição com menor consumo de reagentes. O custo mensal estimado para tal será de R\$ 13.704,67 com os reagentes e dosagens e é detalhado na Tabela 10.

Tabela 10. Custo mensal de reagentes para tratamento de desengraxante pelo método Fenton.

Reagente	Quantidade, L	R\$/L	Total, R\$
PAC 18%	10	3,18	31,80
Alca Floc	15	3,15	47,25
Ácido	1,5	23,56	35,34
Polimero	0,002	17,98	0,04
Sulfato ferroso	57,62	108,3	6240,25
H ₂ O ₂	1500	4,9	7350,00

Fonte: Autor, 2022

Infelizmente pelos custos apresentados acima, pode-se observar que o método 2, envolvendo o método *Fenton*, torna-se inviável economicamente para a indústria na escala requerida, ainda que tenha proporcionado melhores resultados para os parâmetros físico-químicos durante a avaliação em escala de bancada. Esse elevado custo se dá principalmente pela elevada DQO do efluente inicial, o que influencia diretamente nas quantidades de reagentes que precisam ser empregadas.

O método utilizando carvão ativado poderá ser implantado na empresa, pois tem um baixo custo de implementação e de operação, reduzindo significativamente a DQO. Isso confere características para que efluente tratado (amostra 3b) possa ser tanto reutilizado diretamente no banho de desengraxe, como possa ser destinado para o processo de tratamento biológico já existente nessa indústria, sendo inicialmente tratado por processo biológico. Estima-se que tal proposta reduzirá em XX% o volume de efluente que atualmente descartado pela indústria através de empresa terceirizada contratada. Como visto, isso impacta positivamente tanto na redução de custos para a empresa, quanto na significativa redução da geração de efluentes nocivos ao meio ambiente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da proposta do trabalho, pode-se perceber que ambos os métodos propostos possibilitaram melhoras significativas em relação aos parâmetros físico-químicos avaliados, indicando valores pós-tratamentos equivalentes ao banho de desengraxe inicial (amostra 1) e em alguns casos ao banho normalmente reutilizado com dois meses de uso (amostra 2a). Isso, por si só, já mostra que ambos os métodos possibilitam o descarte de um efluente mais limpo e mais simples de ser tratado, o que já reduz muito o passivo ambiental da indústria alvo desse estudo.

No que se refere às possibilidades de reuso dos efluentes tratados, também ambos os métodos proporcionaram resultados muito bons para os testes de aderência de pintura das peças metálicas testadas. Por tanto, torna-se claro que com um pequeno ajuste no teor de surfactantes após qualquer dos tratamentos, o reuso é viável por pelo menos mais mês, visto que os resultados obtidos são comparáveis aos banhos não tratados e com dois meses de uso (amostra 2b).

Portanto, avaliando os dois processos pode se chegar à conclusão que a adsorção com carvão ativado e o método Fenton atingiram boas eficiências de remoção de poluentes, dando destaque ao método Fenton que no tratamento de amostras reais de efluentes brutos do setor de pintura, confirmaram a elevada eficiência desse método na redução da matéria orgânica, podendo-se assim constatar que é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluente.

Entretanto, quando se levam conta as estimativas de custos para implementação dos métodos na escala industrial estudada, o tratamento por adsorção com carvão ativado, apesar de se ter obtido valores de redução de poluentes um pouco inferiores ao método *Fenton*, torna-se uma alternativa mais viável economicamente e conseqüentemente mais atrativa para a indústria alvo. Entre as vantagens do método 1 sobre o 2, estão principalmente seu baixo custo de implantação e sua simplicidade de operação.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando maior aprofundamento nos assuntos, sugere-se para trabalhos futuros:

- Dimensionar um filtro para carvão ativado que se enquadre nas características do efluente a ser filtrado e nas características que se deseja obter após o processo de filtração;
- Avaliação do tempo de reuso dos efluentes tratados;
- Avaliação de materiais alternativos e reutilizados para serem utilizados em lugar ou junto do carvão ativado no filtro;
- Novos testes pelo método Fenton a fim de reduzir custos, e verificar tempo ideal de reação;
- Sistema de recuperação do ferro precipitado no lodo, visto que é um volume expressivo;
- Análise multielementar para comparação dos efluentes tratados pelos dois métodos.

REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, Evandro de Azevedo. Parâmetros de processo de pintura que influenciam a resistência à corrosão dos aços. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, volume 8, número 2, páginas 138-146, abril-junho, 2011.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association., 1912.
- ALUIZ, Valdirene et al. **Tratamento da água residuária da lavagem de veículos por coluna de sedimentação combinado com processo oxidativo avançado**. 2019. Dissertação (Mestrado em engenharia sanitária e ambiental) – Universidade estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.
- ASSOCIAÇÃO AMERICANA DE SAÚDE PÚBLICA (APHA); ASSOCIAÇÃO AMERICANA DE TRABALHOS DE ÁGUA (AWWA); FEDERAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DA ÁGUA (WEF). (2012) *Métodos padrão para o exame de água e águas residuais* 22. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 11003 Tintas — Determinação da aderência, 2009. Disponível em <https://vdocuments.com.br/abnt-nbr-11003-2010pdf.html>>. Acesso em 31 jan 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE. **Curso de Galvanoplastia**. São Paulo, 1993.
- BEM, P. P. T. **Minimização do efluente gerado em pré-tratamento de pintura automotiva**: um caso industrial. 2008. 211 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Mecânica) -Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2008. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/pt/document/read/15808455/minimizacao-do-efluente-gerado-em-pre-tratamento-de-pintura->>. Acesso em: 28 ago. 2021.
- BRAILE, Pedro Marcio. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. In: **Manual de tratamento de aguas residuarias industriais**. 1993. p. 764-764.
- BRESAOLA JUNIOR, R. Reuso de Águas Residuárias Geradas em Processos de Galvanoplastia. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/9870838-l-099-reuso-de-aguas-residuarias-geradas-em-processos-de-galvanoplastia.html>>. Acesso em: 1 de Jan de 2022.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering - An introduction**. 2. ed. New York: Jr John Wiley & Sons, 1991.
- CASAGRANDE, Francieli. **Tratamento físico-químico de efluentes de banhos de desengraxe**. 2011. Dissertação – Engenharia Química, UCS, Caxias do Sul, 2011.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos et. al. Processos de tratamento de esgotos: guia do profissional em treinamento. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (org.). – Brasília: Ministério das Cidades, 2008. 72 p. Nota: Realização do NUCASE – Núcleo Sudeste de Capacitação.

Brasil, Resolução CONAMA Nº 430, 13 de maio de 2011. Disponível em <https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf>. Acesso em: 13 de Jan de 2022.

CORBETT, C.J.; PAN, J.N. Evaluating environmental performance using statistical process control techniques. **European Journal of Operational Research**, volume 139, número 1, página 68-83, maio, 2002.

CSERHÁTI, Tibor; FORGÁCS, Esther; OROS, Gyula. Atividade biológica e impacto ambiental de tensoativos aniônicos. **Meio Ambiente internacional**, v. 28, n. 5, pág. 337-348, 2002.

DE SOUSA, Shara Sonally Oliveira et al. Comparação da eficiência dos tratamentos físico-químicos de efluente têxtil utilizando sulfato de alumínio, carvão ativado e o processo oxidativo avançado fenton (H2O2). **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 4, p. 412-425, 2021.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. **Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes**. *Water Science & Technology*, v. 60, p. 2173-2185, 2009.

FIEP, Agência. 87% dos consumidores brasileiros preferem comprar de empresas sustentáveis. Curitiba: FIEP 2019. Disponível em <<https://agenciafiep.com.br/2019/02/28/consumidores-preferem-empresas-sustentaveis/>>. Acesso em: 13 de Jan de 2022.

GÓMEZ, S. T. R.; SILVA FILHO, L. C. P.; PASSUELLO, A.C. Estimativa das cargas de efluentes industriais na bacia hidrográfica Taquari Antas. *Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre, n. 29, p. 94-117, mar. 2017.

GONÇALVES, Bárbara Rezende et al. **Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton**. 2016.

GULLO, Maria Carolina. Benefícios fiscais no RS: uma análise do setor metalomecânico. Caxias do Sul: UCS, 2020. Disponível em <https://fazenda.rs.gov.br/upload/1599677718_Anexo_3_Estudo_Metalomecanico_UCS_09_setembro_2020.pdf>. Acesso em: 28 de Dez de 2021.

HOFFMAN, A.J. *From Heresy to Dogma: An Institutional History of Corporate Environmentalism*, New Lexington Press. Stanford Business Books, San Francisco California, 2001.

JUNIOR, Airton Oenning; PAWLOWSKY, Uivald. Avaliação de tecnologias avançadas para o reuso de água em indústria metal-mecânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 12, Nº 3 p. 305-316, 2007.

LINDELL, Martin; KARAGOZOGLU, Necmi. Estratégias globais de empresas de pequeno e médio porte com uso intensivo de P&D nos Estados Unidos e na Escandinávia. **European Management Journal**, v. 15, n. 1, pág. 92-100, fevereiro, 1997.

LIVINALLI, N. F. et al. Estudo do emprego de uma membrana de osmose inversa na substituição de um trocador iônico em uma estação de tratamento de efluentes galvânicos. In **CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE**, Bento Gonçalves, 2018.

LUZ, C. Coagulantes e Floculantes. **Revista H2O água**, São Paulo, 8 ed. mai/jun 2008.

MENEGOTTO, Bruna Vaz. **Caracterização e proposta de tratamento de efluentes gerados por mecânicas automotivas**. 2019. Dissertação – Curso de engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre, RS: AMGH, 2016.

Ministério da Economia: Metalurgia e Siderurgia, 2016. Disponível em <<https://www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/assuntos/mdic/comercio-exterior/metarlurgia-e-siderurgia>> Acesso em: 27 de dezembro de 2021.

MOTA, Suetônio. **Introdução a engenharia ambiental**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: ABES, 2003.

NETO, Pâmela Nunes. **Estudo do reuso de efluente tratado no processo de pintura e-coat com o uso de carvão ativado e membrana de osmose inversa**. 2019. Dissertação – Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

NUVOLARI, Ariovaldo. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. 1.ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 2003.

OPERSAN, Soluções Ambientais. Efluentes da indústria metalúrgica: o impacto do tratamento ineficaz. São Paulo: Blog Grupo Opersan, 2021. Disponível em <<https://info.opersan.com.br/efluentes-da-industria-metalurgica-impacto-tratamento-ineficaz>>. Acesso em: 30 de dez de 2021.

PORTER, Michael; LINDE, Claas. Verde e competitivo: terminando o impasse. **A dinâmica da economia ecoeficiente: regulação ambiental e vantagem competitiva**, v. 33, 1995.

RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination* v. 280, n. 1-3, p. 370-377, 2011.

REIS, Carlene Estéfane Aguiar Lira. **Processo de oxidação avançada: Reação de Fenton no tratamento de efluentes industriais**. 2018. Dissertação de graduação – Engenharia Química, Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

RIBEIRO, Daniele. **Remoção de carga orgânica por coagulação e floculação e adsorção com carvão ativado em efluentes industriais de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados**. 2019. Dissertação de pós-graduação – Engenharia de minas, metalúrgica e de materiais, Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2019.

RIBEIRO, João Carlos et al. **Tratamento e reuso do efluente gerado em um processo de pintura industrial por eletrodeposição**. 2015. Dissertação de pós-graduação – Projeto e Processos de Fabricação, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2015.

RODRIGUES, Luana Di Beo. Reuso de água em sistemas aeroportuários utilizando o processo de ultrafiltração. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

RODRIGUES, Raquel dos Santos. **As dimensões legais e institucionais do reuso de água no Brasil: proposta de regulamentação do reuso no Brasil**. 2005. Tese de Mestrado – Engenharia Hidráulica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

ROSA, Luciene Gonçalves, SOUSA, José Tavares de, LIMA, Vera Antunes de, ARAUJO, Gilmara Henriques, SILVA, Luciana Maria Andrade da, LEITE, Valderi Duarte, **Caracterização de águas residuárias oriundas de empresas de lavagem de veículos e impactos ambientais**. *Ambi-Agua*, 2011. Vol. 6 (3), 333-345p.

ROSENBLOOM, S. Sustainability and automobility among the elderly an international assessment. *Transportation*, v. 28, n.4, pp. 375 –408, 2001.

SANT'ANNA JR., Geraldo Lippel. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2010, 418p.

SAWAIN, A.; TAWEEPRED, W.; PUETPAIBOON, U.; SUKSAROJ, C. The effect of pH on the stability of grease and oil in wastewater from biodiesel production process. The 10th Annual Conference of Thai Society of Agricultural Engineering – “International Conference on Innovations in Agricultural, Food and Renewable Energy Productions for Mankind” – Surasammanakhan, Suranaree University of Technology, Nakhon Rachasima, Thailand, 2009.

SILVA, Luciana. O que é indústria metalúrgica? Entenda o papel da tecnologia nesse setor! Florianópolis: Checklist Fácil, 2021. Disponível em <<https://blog-pt.checklistfacil.com/industria-metalurgica/>>. Acesso em: 27 de dez de 2021.

SILVA, Mariane Pimentel Felix da. **Utilização da cinza da casca do arroz no tratamento do teor de óleos e graxas de uma solução sintética de contaminante**. 2018. Dissertação – Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Mossoró, 2018.

SILVA. S. D. Pintura industrial com tintas líquidas. 3. ed. Santa Catarina. 2009.

SILVESTRE, B.S.; SILVA NETO, R. As inovações de produção mais limpa são a solução para pequenas operações de mineração em regiões pobres? O caso de Pádua no Brasil. **Jornal de Produção Mais Limpa**. v. 84, pág. 809-817, dezembro, 2014.

SOUZA, Mariana Espíndola de. **Estudo físico-químico do concentrado proveniente do processo de osmose reversa no tratamento de água para uso industrial**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Minas Gerais, MG: Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L. Metcalf and Eddy, Inc. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

TADINI, Carmen Cecília et. al. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

ZELINSKI, Ricardo. **Avaliação do emprego de processos de separação por membranas em um central de tratamento de efluentes galvânicos**. 2018. Dissertação de pós-graduação – Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.