

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS**  
**METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M**

*VIVIANA NEDEL RECKZIEGEL*

**SUBSTITUIÇÃO DE LUBRIFICANTES GRAFÍTICOS OLEOSOS POR AQUOSOS**  
**EM FORJARIA E SEUS IMPACTOS NO EFLUENTE INDUSTRIAL**

Porto Alegre

2017

*VIVIANA NEDEL RECKZIEGEL*

**SUBSTITUIÇÃO DE LUBRIFICANTES GRAFÍTICOS OLEOSOS POR AQUOSOS  
EM FORJARIA E SEUS IMPACTOS NO EFLUENTE INDUSTRIAL**

*Tese realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.*

**Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider**

**Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Osório**

Porto Alegre

2017

**VIVIANA NEDEL RECKZIEGEL**

**SUBSTITUIÇÃO DE LUBRIFICANTES GRAFÍTCOS OLEOSOS POR AQUOSOS  
EM FORJARIA E SEUS IMPACTOS NO EFLUENTE INDUSTRIAL**

*Tese realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.*

**Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider**

**Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Osório**

**Aprovado em: 18 de maio de 2017.**

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dra. Andrea Moura Bernardes – UFRGS-PPGE3M**

**Dr. Clóvis Dutra Acosta (Gerdau)**

**Dr. Andrea Brasco Pampanelli (GKN)**

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Ivo Schneider, por toda disposição, paciência, dedicação e extrema competência em me apoiar e me orientar no crescimento técnico, profissional e pessoal.

Ao professor Eduardo Osório pela contribuição e sugestões.

Ao colega que se tornou amigo Renan Thiesen, por todo esforço, auxílio, conversas, isso tudo, foi fundamental para o desenvolvimento desse estudo.

A todos os professores do PPGE3M que contribuíram para o meu crescimento através do enriquecimento de conhecimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura e recursos disponibilizados.

A GKN do Brasil Ltda pela oportunidade de desenvolver esse projeto, permitir dedicação e recursos.

Aos meus colegas Fernando, Andrea, Douglas e Jenifer.

A todos os colegas do LTM, que me ajudaram em todos os momentos, em especial, Ramiro, Ivana, Ana, André, Cassiano, Profª Nara e Bia.

Ao meu marido Rossano, por estar sempre comigo me dando força e mostrar que juntos vamos muito longe.

As outras pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na elaboração desse trabalho, o meu agradecimento.

E, em especial, a quem devo tudo o que sou e conquistei, MEUS PAIS!

## RESUMO

Dentre as atividades realizadas pelas indústrias metalúrgicas, destaca-se o forjamento, onde o aço é processado em prensas sob altas temperaturas, resultando na conformação do mesmo no formato desejado. Durante o forjamento, é necessária a aplicação de um lubrificante sobre a peça a fim de reduzir o atrito metal-metal, possibilitando a remoção da peça forjada do interior da matriz. O lubrificante também tem a função de arrefecer, proteger e prolongar a vida útil das matrizes. O lubrificante à base de grafite, por possuir baixo custo, é o mais comum, sendo empregado em cerca de 80% das forjarias. Esses lubrificantes são, historicamente, produzidos em base óleo e, atualmente, também em base água. Após alguns ciclos no processo de conformação, esses lubrificantes são descartados e se juntam à água de lavagem de máquinas, matrizes, pisos e demais águas residuais, gerando um efluente de considerável complexidade que precisa ser tratado a fim de que sejam atendidos os parâmetros de emissões estabelecidos pela legislação. Neste contexto, o objetivo geral desta pesquisa foi desenvolver um tratamento para efluente oriundo da forjaria empregando lubrificantes gráfiticos em base água. Amostras de efluentes foram coletadas e caracterizadas em relação aos parâmetros previstos na licença de operação (LO) - pH, sólidos suspensos, sulfetos, DQO, DBO, P, N, Al, B, Pb, Cu, Fe, Ni, Zn e óleos e graxas. Estudos mais detalhados foram realizados em uma amostra, onde se mediram a tensão superficial, a distribuição granulométrica, o potencial zeta e o ângulo de contato entre as fases grafite/água/ar. Essa amostra foi submetida a estudos de tratamento de efluentes por coagulação-floculação seguido de sedimentação ou flotação por ar dissolvido para a remoção dos sólidos suspensos. O lodo gerado foi caracterizado em termos do teor de água e a fase sólida em relação a análise imediata, composição elementar, composição cristalina e poder calorífico. Os resultados demonstraram que o efluente de forjaria base água apresenta uma alta concentração de sólidos suspensos, basicamente partículas de grafite na faixa granulométrica de 1,9 a 13,6  $\mu\text{m}$ . O processo de tratamento do efluente deve iniciar pela remoção do material suspenso, que pode ser realizado por coagulação-floculação. A coagulação foi realizada com sucesso empregando uma concentração de 360 mg Al/L na forma de PAC e 25 mg/L de polímero floculante (poliacrilamida catiônica). Testes com coagulantes a base de ferro também foram realizados com resultados satisfatórios, mas apresentando coloração ao final do tratamento. A separação dos flocos pode ser realizada tanto por sedimentação como por FAD, entretanto a alta concentração de sólidos exige deste último uma alta taxa de reciclo e uma pressão de saturação elevada. O lodo gerado do

tratamento em laboratório, tanto PAC quanto cloreto férrico, apresenta teores de carbono acima de 70%. O material é enriquecido em grafite, o que abre um leque de possibilidades para sua destinação, que pode ser em: lubrificantes, eletrodos, material energético para cimenteiras e termoelétricas e síntese de diamantes. A análise elementar demonstrou um teor de cinzas de 20%, teor de matéria volátil de 8% e carbono fixo de 72%. O poder calorífico é da ordem de 6200 cal/g. Testes em escala industrial comprovaram a eficiência do tratamento por coagulação-floculação com PAC e polímero catiônico, seguido das etapas de sedimentação e filtração, com valores de eficiência de tratamento superiores a 90% para a maioria dos parâmetros previstos na licença de operação. Conclui-se que há benefícios operacionais, ambientais e econômicos na substituição do lubrificante de grafite base óleo pelo lubrificante base água, pois há a redução da carga poluidora, simplificação do processo de tratamento, economia em reagentes e a possibilidade de obtenção de um lodo rico em grafite.

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

## ABSTRACT

Among the activities performed by metallurgical industries, forging excels, where the steel is processed in presses using high temperatures, resulting in a conformation of the desired format. During forging, it is necessary to apply a lubricant over the part in order to reduce metal-to-metal friction, making it possible to remove the forged part from the inner die. Lubricant also has the function of cooling, protecting and prolonging the life of the dies. Because graphite based lubricant has the lowest cost, it is the most common lubricant, being used in about 80% of the forging. Historically, these lubricants have been produced on an oil-based basis and are now also produced in based water. After a few cycles in the forming process, these lubricants are disposed and are mixed to the water of washing the machines, dies, floors and other waste water. It generates an effluent of considerable complexity that needs to be treated in order to meet the emission parameters established by the agency laws. In this context, the objective of this research was to develop a treatment for the effluent from the forging using graphite water based lubricants. Samples of the effluent were collected and characterized in the parameters of the operating license (LO) - pH, suspended solids, sulfides, COD, BOD, P, N, Al, B, Pb, Cu, Fe, Ni, Zn and oils and greases. More detailed studies were carried out in one sample, where were measured surface tension, particle size distribution, the zeta potential and contact angle between the graphite / water / air phases. This sample was submitted to effluent treatment by coagulation-flocculation followed by sedimentation or flotation by dissolved air for the removal of suspended solids. The sludge generated was characterized in terms of the water content and the solid phase in immediate analysis, elemental composition, crystalline composition and calorific value. The results showed that the water based forging effluent presents a high concentration of suspended solids, basically graphite particles in the size range of 1.9 to 13.6  $\mu\text{m}$ . The treatment of the effluent should begin by the removal of the suspended material, which can be carried out by coagulation-flocculation. Coagulation was successfully performed using a concentration of 360 mg Al / L in PAC (aluminum polychloride) and 25 mg / L of flocculating polymer (cationic polyacrylamide). Tests with iron-based coagulants were also performed with satisfactory results, but presented coloration at the end of treatment. The separation of the suspension can be achieved either by sedimentation or by DAF (Dissolved Air Flotation). However the high concentration of solids requires a high recycle rate and a high saturation pressure. The sludge generated from the laboratory treatment, both PAC and ferric chloride, contained carbon

above 70%. The material is enriched in graphite, which opens a range of possibilities for its destination, which can be in: lubricants, electrodes, energy material for cement and thermoelectric and diamond synthesis. The elemental analysis showed an ash content of 20%, volatile material content of 8% and fixed carbon of 72%. The calorific value is of the order of 6200 cal/g. Industrial scale tests proved the efficiency of the coagulation-flocculation treatment with PAC and cationic polymer, followed by sedimentation and filtration steps, with efficiency values above 90% for most of the parameters provided in the operating license. It is concluded that there are operational, environmental and economic benefits in the substitution of oil-based graphite lubricant for water-based lubricant, as there is a reduction of the pollutant load, simplification of the treatment process, savings in reagents and the possibility of obtaining a graphite rich sludge

Keywords: Forging. Effluent Treatment. Coagulation. Flocculation. Graphite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de peças forjadas .....	22
Figura 2 – Ponta de Eixo e Tulipa são exemplos de peças forjadas pela empresa em Charqueadas.....	26
Figura 3 – Utilização de lubrificante na prensa e efluente resultante: a) Tanque de lubrificante; b) Prensa de forjamento c) Efluente gerado .....	27
Figura 4 – Fluxograma mostrando o tratamento do efluente quando aplicado lubrificante base óleo .....	28
Figura 5 – Representação das forjarias existentes .....	30
Figura 6 – Reciclagem de lubrificante base água .....	33
Figura 7 – Tratamento de lubrificante base água .....	34
Figura 8 – Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica .....	36
Figura 9 – Gráfico mostrando a interação elétrica resultante sobre dois coloides em função da distância entre eles.....	38
Figura 10 – Diagrama de solubilidade de espécies do ferro em água .....	40
Figura 11 – Diagrama de solubilidade de espécies do ferro em alumínio.....	40
Figura 12 – Representação esquemática das etapas de um processo de coagulação-floculação por neutralização de cargas e formação de pontes .....	43
Figura 13 – Representação estrutural (a) diamante (b) grafite .....	49
Figura 14 – Fluxograma da Metodologia .....	52
Figura 15 – Fluxograma mostrando o caminho do efluente e o ponto de amostragem.....	55
Figura 16 – Vaso saturador e célula de flotação utilizados nos ensaios.....	58
Figura 17 – a) Preparação de PAC e polímero para o teste em planta, b) tanque de quebra	

química .....	60
Figura 18 – Aspecto físico do efluente base óleo .....	71
Figura 19 – Amostra do efluente bruto do lubrificante base água usado nas demais etapas de caracterização .....	75
Figura 20 – Valores de potencial zeta medidos na amostra para pH's de 2 a 10 .....	76
Figura 21 – Gota d'água sobre a superfície do cilindro de sólidos do efluente bruto e ângulo de contato estimado .....	77
Figura 22 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de PAC .....	78
Figura 23 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero.....	79
Figura 24 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero.....	80
Figura 25 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de FeCl <sub>3</sub> no tempo de 30 minutos de decantação.....	81
Figura 26 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de FeCl <sub>3</sub> no tempo de 45 minutos de decantação.....	82
Figura 27 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero aniônico .....	82
Figura 28 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero, 20 mg/L de polímero e 30 mg/L de polímero, respectivamente .....	83
Figura 29 – Análise da hidrofobicidade .....	85
Figura 30 – Percentual de remoção de sólidos floculados em função da razão ar/sólidos.....	86
Figura 31 – Resultado do processo de FAD .....	87
Figura 32 – Volume de lodo sedimentado gerado por litro de efluente tratado no cone de Imhoff com PAC (a) e com FeCl <sub>3</sub> (b).....	88
Figura 33 – Lodo gerado no tratamento do efluente estudado: (a) úmido após filtração e (b) seco após secagem a 60°C .....	89
Figura 34 – Análise termogravimétrica do lodo de grafite gerado com o PAC e com o uso	

FeCl <sub>3</sub> .....	91
Figura 35 – Distribuição dos elementos presente no lodo gerado no tratamento por PAC.....	93
Figura 36 – Gráfico dos elementos presente no lodo gerado no tratamento por Cloreto férrico .....	93
Figura 37 – MEV PAC e FeCl <sub>3</sub> com aumento de 15000x .....	94
Figura 38 – Superfície do lodo PAC .....	94
Figura 39 – Superfície do lodo FeCl <sub>3</sub> .....	95
Figura 40 – Difratomogramas referentes às análises de DRX dos lodos PAC e FeCl <sub>3</sub> . O difratograma a) mostra o lodo PAC, b) mostra o lodo FECL <sub>3</sub> e c) mostra um padrão de difração do grafite natural cristalino.....	96
Figura 41 – Resultados Avaliação Nacional do Grafite.. .....	99
Figura 42 – TGA para avaliar o comportamento do lodo PAC, FeCl <sub>3</sub> e eletrodo de grafite..	100
Figura 43 – Fluxograma mostrando o sistema de tratamento proposto .....	103
Figura 44 – Planta em operação no dia do teste, tanque de 5m <sup>3</sup> utilizado para o teste em escala industrial .....	104
Figura 45 – Resultados do teste em escala industrial coletado diretamente no tanque de mistura .....	104
Figura 46 – Operação de filtragem (em filtro prensa de placas e quadros) do lodo no tratamento do efluente oriundo da operação de forjamento aplicando lubrificante base água .....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características gerais de lubrificantes empregados no processo de forjamento .....	25
Tabela 2 – Levantamento de forjarias com uso de lubrificantes grafíticos .....	31-32
Tabela 3 – Alguns equipamentos empregados em processos de separação sólido-líquido .....	47
Tabela 4 – Características do coagulante PAC fornecidas pelo fabricante Quimisa S/A .....	53
Tabela 5 – Características do coagulante FeCl <sub>3</sub> fornecidas pelo fabricante. Buschle & Lepper S.A .....	53
Tabela 6 – Polímeros testados no efluente de forjamento .....	54
Tabela 7 – Equipamentos que foram empregados no presente trabalho .....	54
Tabela 8 – Parâmetros químicos analisados e técnica empregada para sua determinação.....	61
Tabela 9 – Modelo do questionário para avaliação global dos tratamentos do efluente de forjamento.....	68
Tabela 10 – Características físico-químicas do lubrificante grafítico em base óleo utilizado no processo de forjamento. Fonte: empresa fabricante do lubrificante Fuchs .....	69
Tabela 11 – Concentração média e desvio padrão de poluentes no efluente bruto base óleo do processo de forjamento. n = 12.....	70
Tabela 12 – Características físico-químicas do lubrificante grafítico em base água utilizado no processo de forjamento. Fonte: empresa fabricante do lubrificante Henkel .....	71
Tabela 13 – Concentração média e desvio padrão de poluentes no efluente bruto base água do processo de forjamento. n = 12.....	72
Tabela 14 – Carga mensal média de poluentes presentes no efluente bruto base óleo e base água em kg/mês (n=12) .....	73

Tabela 15 – Concentração de poluentes na amostra de efluente bruto base água escolhida...	75
Tabela 16 – Distribuição granulométrica dos coloides presentes na amostra do efluente .....	76
Tabela 17 – Parâmetros do efluente bruto tratado com PAC e eficiência de remoção do tratamento definido.....	80
Tabela 18 – Parâmetros do efluente bruto tratado com Cloreto férrico e eficiência de remoção do tratamento definido.....	84
Tabela 19 – Teor médio de umidade e concentração de sólidos do lodo tratado com PAC e FeCl <sub>3</sub> gerado após filtração.....	89
Tabela 20 – Determinação da análise imediata dos lodos gerado no tratamento .....	90
Tabela 21 – Caracterização dos lodos gerados no tratamento de efluente de forjaria, tanto PAC como com FeCl <sub>3</sub> .....	92
Tabela 22 – Possibilidades de aproveitamento e reciclagem com o lodo de forjaria.....	102
Tabela 23 — Parâmetros do efluente bruto, tratado e eficiência de remoção do tratamento realizado em escala industrial .....	105
Tabela 24 – Concentração média e desvio padrão de poluentes no efluente bruto, base óleo e do efluente bruto, base água, do processo de forjamento. n = 12 .....	106
Tabela 25 – Determinação dos custos de tratamento de efluentes do efluente da forjaria base óleo e base água.....	108
Tabela 26 – Avaliação global do tratamento .....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas

**ASTM** – Associação Americana de Teste em Materiais

**DBO** - Demanda Bioquímica de Oxigênio

**DEMIN** - Departamento de Engenharia de Minas

**DQO** - Demanda Química de Oxigênio

**EDS** - Espectroscopia de Energia Dispersiva

**EPA** – Environmental Protection Agency

**FAD** – Flotação por Ar dissolvido

**FeCl<sub>3</sub>** - Cloreto Férrico

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** – Peróxido de Hidrogênio

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – Ácido Sulfúrico

**HNO<sub>3</sub>** – Ácido Nítrico

**ICP OES** - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado

**KOH** – Hidróxido de Potássio

**LACER** - Laboratório de Materiais Cerâmicos

**LO** – Licença de operação

**LTM** - Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**NBR** – Norma Brasileira Registrada

**PAC** – Poli cloreto de Alumínio/ Poli-alumínio cloreto

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	21
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
3.1 PROCESSO DE FORJAMENTO .....	22
3.2 LUBRIFICANTES NO PROCESSO DE FORJAMENTO .....	23
3.3 GERAÇÃO E TRATAMENTO DO EFLUENTE NA EMPRESA EM ESTUDO.....	26
3.4 ESTUDOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES GRAFÍTICOS DE FORJARIA.....	29
3.5 ESTABILIDADE DE COLOIDES .....	35
<b>3.5.1 A teoria da dupla camada elétrica (DCE)</b> .....	35
<b>3.5.2 Estabilidade de suspensões – Teoria DLVO e Teoria DLVO Estendida</b> .....	37
3.6 TRATAMENTO DE EFLUENTES EM SUSPENSÃO POR COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO .....	39
<b>3.6.1 Compressão da dupla camada elétrica</b> .....	41
<b>3.6.2 Neutralização de cargas</b> .....	41
<b>3.6.3 Aprisionamento ou varredura de coloides</b> .....	42
<b>3.6.4 Formação de pontes</b> .....	42
<b>3.6.5 Sedimentação discreta</b> .....	43
<b>3.6.6 Sedimentação floculenta</b> .....	43
<b>3.6.7 Sedimentação zonal</b> .....	44
3.7 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	44
<b>3.7.1 Sedimentação</b> .....	44

<b>3.7.2 Flotação</b> .....	45
<b>3.7.3 Filtração</b> .....	46
<b>3.7.4 Centrifugação</b> .....	46
3.8 SUSPENSÕES DE GRAFITE EM ÁGUA.....	48
3.9 APLICAÇÕES DE MATERIAIS CONTENDO GRAFITE .....	49
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	52
4.1 MATERIAIS .....	52
<b>4.1.1 Efluente de forjaria</b> .....	52
<i>4.1.1.1 Reagentes</i> .....	53
<b>4.1.2 Equipamentos</b> .....	54
4.2 MÉTODOS.....	55
<b>4.2.1 Amostragem</b> .....	55
<b>4.2.2 Caracterização do efluente bruto base óleo e base água</b> .....	56
<b>4.2.3 Estudos de coagulação e floculação em laboratório</b> .....	56
<b>4.2.4 Hidrofobicidade e Estudos de Flotação</b> .....	57
<b>4.2.5 Caracterização do lodo</b> .....	59
<b>4.2.6 Estudos em planta industrial</b> .....	59
<b>4.2.7 Métodos Analíticos e Instrumentais</b> .....	61
<i>4.2.7.1 Parâmetros químicos do efluente previstos na LO</i> .....	61
<i>4.2.7.2 Tensão superficial</i> .....	61
<i>4.2.7.3 Potencial zeta</i> .....	62
<i>4.2.7.4 Distribuição granulométrica</i> .....	62
<i>4.2.7.5 Ângulo de contato</i> .....	62

4.2.7.6 <i>Volume sedimentado</i> .....	62
4.2.7.7 <i>Análise imediata</i> .....	63
4.2.7.7.1 <i>Umidade</i> .....	63
4.2.7.7.2 <i>Teor de cinzas</i> .....	63
4.2.7.7.3 <i>Matéria volátil</i> .....	63
4.2.7.7.4 <i>Carbono fixo</i> .....	64
4.2.7.8 <i>Poder calorífico</i> .....	64
4.2.7.9 <i>Análise elementar</i> .....	64
4.2.7.10 <i>Difratometria de Raio-X</i> .....	65
4.2.7.11 <i>MEV-EDS</i> .....	65
4.2.7.12 <i>Análise termogravimétrica</i> .....	65
4.2.7.13 <i>Área superficial</i> .....	66
4.2.7.14 <i>Ensaio de solubilização e lixiviação</i> .....	66
4.2.7.15 <i>Ensaio de reaproveitamento Nacional do Grafite</i> .....	67
4.3 <b>AVALIAÇÃO DE CUSTOS E GLOBAL DO NOVO TRATAMENTO EM COMPARAÇÃO COM ATUAL</b> .....	67
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	69
5.1 <b>CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE DE FORJARIA ORIUNDO DA APLICAÇÃO DE LUBRIFICANTE GRAFÍTICO BASE ÓLEO</b> .....	69
5.2 <b>CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE DE FORJARIA ORIUNDO DA APLICAÇÃO DE LUBRIFICANTE GRAFÍTICO BASE ÁGUA</b> .....	72
5.3 <b>COMPARAÇÃO CARGA MENSAL MÉDIA DE POLUENTES EFLUENTE BASE ÓLEO X BASE ÁGUA</b> .....	73
5.4 <b>CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UMA AMOSTRA EFLUENTE BASE</b>	

ÁGUA.....	74
5.5 ESTUDOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO .....	78
<b>5.5.1 Estudos com poli-alumínio cloreto (PAC) .....</b>	<b>78</b>
<b>5.5.2 Estudos com cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) .....</b>	<b>81</b>
5.6 HIDROFOBICIDADE E VIABILIDADE DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD) .....	85
5.7 ANÁLISES DO LODO GERADO NO TRATAMENTO .....	88
5.8 ALTERNATIVAS DE DESTINAÇÃO PARA O LODO DE GRAFÍTICO DE FORJAMENTO.....	97
5.9 TRATAMENTO DO EFLUENTE BASE ÁGUA EM ESCALA INDUSTRIAL .....	103
5.10 PERCEPÇÃO OPERACIONAL E ECONÔMICA DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE FORJARIA .....	107
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>110</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS .....</b>	<b>113</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
<b>APÊNDICE A – Concentração de entrada efluente bruto base óleo (n=12).....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE B – Concentração de entrada efluente bruto base água (n = 12) .....</b>	<b>124</b>
<b>APÊNDICE C – Resultados de todos os testes de jarros realizados para definição da melhor dosagem de reagentes para o tratamento do efluente de forjaria.....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO A – Caracterização lodo base água segundo da NBR10004 (ABNT, 2004) ....</b>	<b>131</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Indústrias de base, como as do setor metalúrgico, têm elevado potencial poluidor (GRISON; ESCANDE; BITON, 2015). Dentre as atividades realizadas pelas indústrias desse setor, destaca-se o forjamento, onde o aço é processado em prensas, sob altas temperaturas, resultando sua conformação no formato desejado. Durante o forjamento, é necessário a aplicação de um lubrificante sobre a peça, a fim de reduzir o atrito metal-metal, visando possibilitar a remoção da peça forjada do interior da matriz bem como arrefecer, proteger e prolongar a vida útil das matrizes (SCHAEFFER, 2016; BEHRENS *et al.*, 2015; KALITA *et al.*, 2012; WEIDEL, *et al.*, 2010; ZHANG; SHAN; XU, 2009).

Os lubrificantes para conformação convencional dos metais são geralmente classificados em quatro categorias: grafíticos base óleo, grafíticos base água, sintéticos e base sólida. Em operações de forjamento, os lubrificantes à base de grafite, por possuírem menor custo e grande resistência à elevadas pressões e temperaturas, são os mais comuns, sendo empregados em cerca de 80% das forjarias. Esses lubrificantes são, historicamente, compostos por emulsão de grafite em base óleo e, mais recentemente, compostos pela suspensão de partículas de grafite em base água (BUCHNER, 2007). Após alguns ciclos no processo de conformação e forjamento, esses lubrificantes são descartados e se juntam à água de lavagem de máquinas, matrizes, pisos e demais águas residuais, gerando um efluente de considerável complexidade, que precisa ser tratado, a fim de que sejam atendidos os parâmetros de emissão, estabelecidos pela legislação.

Uma metalúrgica produtora de autopeças, situada na cidade de Charqueadas/RS, opera uma forjaria que, durante as duas últimas décadas, empregou lubrificantes grafíticos em base óleo. O tratamento do efluente resultante sempre foi complexo, requerendo elevadas dosagens de reagentes e o envolvimento de mão de obra. O processo se baseia na quebra da emulsão por meio da adição de grandes quantidades de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, seguido de neutralização com hidróxido de sódio, adição de polímero floculante e decantação. Além do elevado consumo de reagentes e da grande periculosidade apresenta baixa eficiência no atendimento aos parâmetros de tratamento.

Em 2015, surgiu a possibilidade de uma alteração no processo: substituição do lubrificante grafítico à base de óleo por um similar à base de água. Essa mudança altera, significativamente, a composição do efluente da forjaria. Sabe-se que o efluente em questão consiste em uma suspensão de partículas muito finas, de grafite em água, diferente da emulsão base óleo comumente tratada.

Nesse contexto, estudaram-se as características físico-químicas do efluente gerado, com o uso do lubrificante base óleo, em relação ao efluente gerado com lubrificante base água, de forma a determinar as vantagens, no campo ambiental, econômico e operacional, da troca do lubrificante. Avaliaram-se a concentração média de poluentes, carga poluidora, facilidade e custos operacionais no tratamento dos efluentes. Ainda, estudou-se como pode ser realizado o tratamento do efluente de forjaria base água. Esta rota foi desenvolvida buscando implementar melhorias operacionais, econômicas e ambientais, através da aplicação de reagentes de menor periculosidade, de menor custo e menos agressivos ao meio ambiente, mantendo a conformidade à legislação ambiental vigente.

Investigou-se também os reflexos nas características do lodo gerado, na estação de tratamento do efluentes, bem como o seu potencial descarte ou reaproveitamento. Em termos de composição, sabe-se que o lodo é rico em grafite. Estudos recentes demonstraram um grande potencial de uso de materiais ou resíduos contendo grafite (ZHANG *et al.*, 2013; GEIM; NOVOSELOV, 2007) e que serão abordados neste trabalho.

Cabe ressaltar que a literatura envolvendo o tratamento de efluentes de operações de forjamento ainda é bastante escassa. Igualmente, poucos estudos envolvendo resíduos grafiticos são descritos. Assim, essa pesquisa vai ao encontro de um dos principais desafios encontrados nas indústrias de base mecânica ou metalúrgica, observando o desempenho ambiental perante a evolução constante dos lubrificantes e produtos químicos utilizados na produção de seus componentes. O estudo foi conduzido inicialmente em laboratório e, posteriormente, em planta industrial. Acredita-se que pode ser adaptado e aplicado a outras operações que utilizam lubrificantes grafiticos base água.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral da tese de doutorado foi avaliar a substituição de lubrificantes grafíticos oleosos por aquosos em uma forjaria e o seu impacto no efluente industrial. Visou também desenvolver o tratamento do efluente de forjaria que emprega lubrificante em base água, incluindo a caracterização e destinação do lodo.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os efluentes de forjaria, tanto base óleo quanto base água, no que se refere a parâmetros físicos e químicos;
- Avaliar a redução da carga poluidora pela mudança do lubrificante;
- Em escala de laboratório, desenvolver um tratamento por coagulação/floculação com a definição de reagentes e a suas dosagens para o efluente de forjaria que emprega lubrificante base água;
- Estudar a viabilidade de separação dos sólidos suspensos por flotação por ar dissolvido (FAD) e sedimentação;
- Caracterizar qualitativamente e quantitativamente o lodo gerado e possíveis destinações;
- Propor um procedimento e avaliar o desempenho do tratamento do efluente em escala industrial;
- Realizar uma avaliação econômica sobre o tratamento do efluente base água em comparação com o efluente base óleo;
- Realizar uma avaliação global, envolvendo questões técnicas, operacionais e ambientais da nova rota de tratamento desenvolvida.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo faz-se uma revisão do processo de forjamento, dos lubrificantes utilizados, assim como a geração de efluentes e tipos de tratamentos para efluentes gráficos de forjaria. Também, devido à particularidade do efluente de forjamento, apresenta questões relacionadas à estabilidade dos coloides, tratamento de efluentes em suspensão por coagulação e floculação, conceitos de separação sólido-líquido e aplicações de materiais contendo grafite.

#### 3.1 PROCESSO DE FORJAMENTO

O processo de forjamento é um dos métodos empregados para transformar um material no seu estado bruto (geralmente metais ou ligas metálicas obtidas por processo de fundição) em uma peça com as propriedades mecânicas desejadas, permitindo seu uso nas mais variadas aplicações. O processo de conformação do aço é feito pelo processamento em prensas. A gama de aplicação das peças forjadas é muito vasta, abrangendo desde utensílios de uso diário, a componentes sofisticados usados nas indústrias automobilística, informática, aeroespacial, entre outras (FIGURA 1) (HAWRYLUK, 2016; LAVTAR *et al.*, 2011; LANGE *et al.*, 2007).

Figura 1 – Exemplos de peças forjadas



Fonte: RENITE, 2017

O processo de forjamento é vantajoso, pois melhora a resistência do metal, direcionando os seus grãos, ao longo das linhas de tensão em potencial. Apresenta, também, vantagens econômicas, pois nenhuma parte do metal trabalhado é desperdiçada (GRONOSTAJSKI; HAWRYLUK, 2008; GRONOSTAJSKI, *et al.*, 2014; POLA; GELFI, 2013). Entretanto, envolve a geração de emissões gasosas, efluentes e resíduos diversos, que apresentam riscos potenciais para a saúde dos trabalhadores e para o meio ambiente (ZHANG *et al.*, 2016).

Uma vez que a conformabilidade do material e os defeitos que formam, são diretamente afetados pela lubrificação, durante toda sua produção, a viabilidade e produtividade de um processo de forjamento dependem, fortemente, da lubrificação fornecida. (GROCHE *et al.*, 2015). Por isso, a grande importância da lubrificação, nesse processo.

### 3.2 LUBRIFICANTES NO PROCESSO DE FORJAMENTO

O processo de forjamento é sempre acompanhado pela geração de calor. Este calor é necessário para a deformação plástica e atrito, entre matriz e a peça, promovendo um campo complexo de mudança de temperatura. Devido à alta pressão e temperatura envolvidas no processo de forjamento, é necessário a definição adequada do lubrificante a ser utilizado, em cada processo de conformação. Esses lubrificantes devem permitir a fluidez do metal de forma que ocupe, perfeitamente, a matriz, protegendo as peças e as matrizes de corrosão, atrito e calor em excesso (RODRIGUEZ *et al.*, 2016; GRECHNIKOV; KHAIMOVICH; ALEXANDROV, 2016; JEONG *et al.*, 2001). Estudos de Lenhard Jr *et al.* (2006) mostram a importância da lubrificação no processo de forjamento a quente, evitando que ocorra um aumento excessivo da temperatura, o que pode danificar o molde da prensa e/ou alterar as propriedades físicas da peça forjada.

A atribuição de um lubrificante apropriado para um processo típico de forjamento, pode ser realizada, considerando os parâmetros tais como: pressão de contato, temperatura, velocidade de deslizamento, propriedade do material, rugosidade da superfície da ferramenta e da peça de trabalho (KAZUHITO; KAZUHITO, 2014; JAYADAS; PRABHAKARAN; AJITHKUMAR, 2007; HIROYUKI; YASUO, 2003).

Classificam-se os lubrificantes usados em forjarias em três grupos (SHUO, BHUSHANB, 2016; WAN-CHANG *et al.* 2015; SHENOY, 2013; POLOZINE; SCHAEFFER, 2005; CAPORALLI, 2003; ROSOCHOWSKA; BALEN DRA; CHODNIKIEWICZ, 2003).

- Lubrificantes contendo grafite (subdivididos em base óleo e base água): são os mais comumente usados. Seu componente básico é o grafite, um mineral não-metálico, capaz de promover as funções requeridas de um lubrificante;
- Lubrificantes sintéticos: são produtos à base de sais que, por não contarem com grafite em sua formulação, são aplicados apenas no forjamento de peças de baixa complexidade e de menores dimensões. Apresentam vantagens em relação aos lubrificantes grafíticos, no que se refere à limpeza de máquinas e peças e na complexidade do efluente gerado;
- Lubrificantes base sólida, contendo dissulfeto de molibdênio, nitreto de boro, vidro, mica e outras substâncias: são aplicados em forjados de peças de titânio e outras ligas específicas, das indústrias aeroespacial, de defesa, e nuclear.

Por outro lado, Shahnazar, Bagheri e Hamid (2016), Moura *et al.* (2015) e Ramezania e schmidb (2015) classificam os lubrificantes em quatro grandes grupos: como lubrificantes para conformação convencional dos metais: grafíticos base óleo, grafíticos base água, lubrificantes de base sintética e lubrificantes base sólida.

Os lubrificantes grafíticos, tanto em base óleo, quanto em base água, estão entre os mais populares do mundo, devido ao baixo custo (SHENOY, 2013). Os fatores que determinam sua qualidade são a pureza, tamanho de partícula e a presença de aditivos. Em geral, sua aplicação sobre a peça é feita em *sprays*, segundos antes da prensagem, para sua conformação. Após alguns ciclos, o lubrificante precisa ser descartado, gerando um efluente, que, conseqüentemente, precisa ser tratado.

A Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens associadas ao uso de cada tipo de lubrificante empregado em operações de forjamento (YOSHIHIRO, 2012).

Tabela 1 – Características gerais de lubrificantes empregados no processo de forjamento

<b>TIPO DE LUBRIFICANTE</b>	<b>VANTAGENS</b>	<b>DESVANTAGENS</b>
<b>Grafite em base óleo</b>	Aumenta a vida útil da matriz Aplicável em uma vasta gama de operações de forjaria	Geração de efluentes altamente poluidores e de difícil tratamento Emissão de pequena quantidade de fumaça Risco de acidente com reagentes
<b>Grafite em base água</b>	Aumenta a vida útil da matriz Não gera fumaça Menos agressivo ambientalmente Fácil diluição em água	Partículas de grafite podem ser emitidas, podendo danificar sistemas elétricos ou se acumular no chão de fábrica
<b>Óleo de máquina</b>	Mais barato	Menor vida útil da matriz Suja a matriz e a prensa Altamente poluidor
<b>Água + serragem</b>	Mais econômico Menos agressivo ambientalmente	Perigo de explosão devido a rápidas mudanças de fase Serve apenas para operações de forja mais simples
<b>Molibdênio, vidro, nitreto de boro, entre outros</b>	Aplicados em forjarias que trabalham com ligas específicas e em indústrias de ponta	Custo elevado
<b>Sintéticos</b>	Substituí 100% dos lubrificantes	Custo elevado, limitado a locais onde os tipos convencionais não podem ser utilizados.

Fonte: FORGING MAGAZINE, 2017

Os lubrificantes, base óleo são, muitas vezes, inflamáveis, e os resíduos derivados destes, normalmente, são classificados como perigosos. Pesquisas têm focado no uso de lubrificantes ambientalmente corretos (RAO; XIE, 2006; LOVELL *et al.*, 2006, MORISHITA, 2007; ZALAZNIKA *et al.*, 2016), na adição de quantidade mínimas para lubrificação (PHAM *et al.*, 2014) e, até mesmo, em evitar a necessidade de uso de lubrificantes. (GHIOTTI; BRUSCHI, 2011). Neste contexto, àqueles de base água têm propriedades ambientalmente menos nocivas que são atribuídos a baixa carga química, não toxicidade ou inflamabilidade. Além disso, atendem ao processo de forjamento, com propriedades de lubrificação comparáveis, ou mesmo melhores do que os lubrificantes com

base em óleos minerais. No passado, os de base água apresentavam um custo mais elevado, contudo atualmente o preço é competitivo com os equivalentes em base óleo.

Todos esses estudos e as crescentes restrições impostas pelas autoridades ambientais levam as empresas a considerar a questão e os impactos ambientais, como um fator vital, por isso a importância da definição e escolha do lubrificante a ser utilizado no processo, que cause menor impacto ambiental, ao fim do seu ciclo de vida.

### 3.3 GERAÇÃO E TRATAMENTO DO EFLUENTE NA EMPRESA EM ESTUDO

A empresa parceira no estudo, situada no município de Charqueadas, Rio Grande do Sul, transforma, mecanicamente, o aço através de forjamento a morno. O processo é caracterizado pelo aquecimento de tarugos de aço a 900°C, seguido de sua conformação mecânica, no formato da matriz pré-estabelecida. A empresa possui três prensas em operação. A Figura 2, mostra exemplos das peças produzidas.

Figura 2 – Ponta de Eixo e Tulipa são exemplos de peças forjadas pela empresa em Charqueadas



Fonte: FORGING MAGAZINE, 2017

O processo de lubrificação nas prensas é feito, na forma de “sprays”, sobre as peças, antes de sua moldagem, conforme descrito anteriormente. Após um determinado número de ciclos de aplicação, o lubrificante é descartado e se mistura com águas de lavagem de prensas, matrizes, peças e pisos da forjaria, seguindo, então, para uma estação de tratamento de efluentes. A Figura 3a mostra o tanque, onde o lubrificante é preparado e como é distribuído; a Figura 3b a prensa onde é feita a forja e a Figura 3c o aspecto do efluente gerado.

Figura 3 – Utilização de lubrificante na prensa e efluente resultante: (a) tanque de lubrificante; (b) prensa de forjamento (c) efluente gerado.



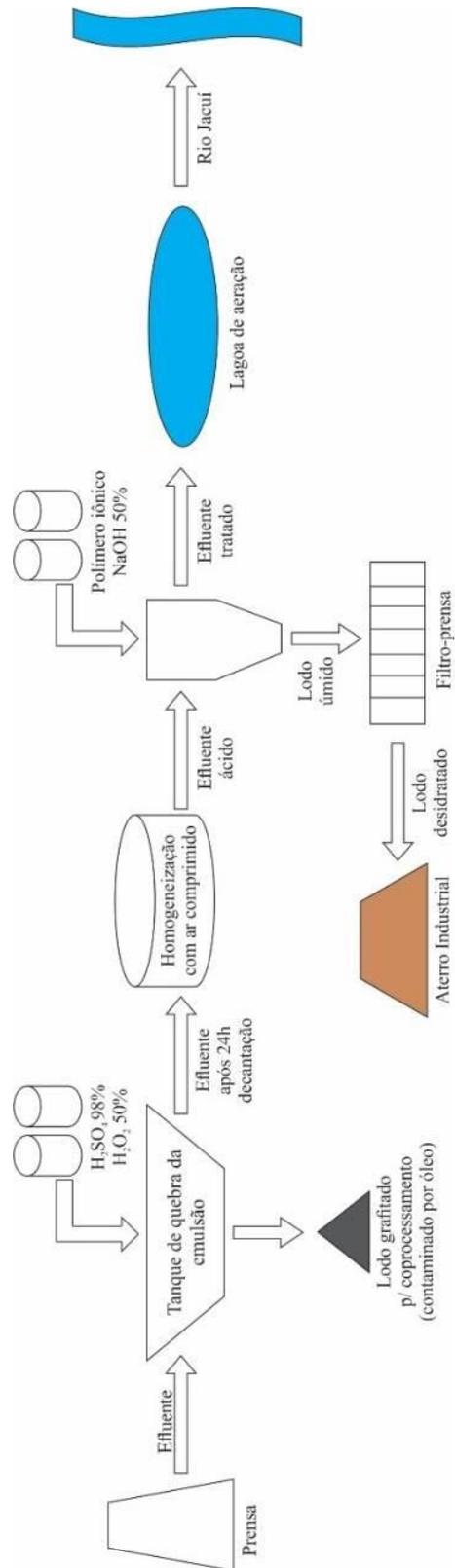
Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Nas últimas duas décadas, a Empresa vem utilizando lubrificante grafítico, em base óleo. O efluente gerado a partir desse lubrificante oleoso apresenta elevados níveis de DQO e metais, requerendo um tratamento agressivo, com grandes quantidades de produtos químicos perigosos, como o peróxido de hidrogênio e o ácido sulfúrico.

A primeira etapa do processo é um tratamento físico-químico, utilizando-se a acidificação do meio através da adição de  $H_2SO_4$  e  $H_2O_2$  como forma de quebrar a emulsão. Após esta reação, ocorre a retirada parcial do grafite decantado. O efluente restante passa por um processo de neutralização e floculação pela adição  $NaOH$  e polímero aniônico, o qual, após sedimentação, é encaminhado para filtragem, em filtro prensa. Após essas etapas, o efluente segue para tratamento biológico, em lagoas aeradas, sendo posteriormente descartado no Rio Jacuí.

A geração média mensal do efluente é de 105.000 litros, ou seja,  $3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$ . O tratamento físico-químico do efluente leva, em média, 48h desde o início do tratamento, até seu descarte na lagoa de aeração. A Figura 4 ilustra um esquema desse sistema de tratamento de efluente de forjaria base óleo.

Figura 4 – Fluxograma mostrando o tratamento do efluente quando aplicado lubrificante base óleo



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017.

A etapa de quebra de emulsão gera um lodo grafítico que é encaminhado para co-processamento, em fornos de clínquer. A etapa de decantação gera um lodo úmido, que é desidratado por um filtro prensa e encaminhado para um aterro de resíduos industriais perigosos. A geração total dos lodos é de 1,5 toneladas por dia.

Neste contexto, Empresas do setor de forjamento consideram substituir os lubrificantes a base de óleo. Dessa maneira, o foco desse estudo é caracterizar e comparar as características de efluentes de forjaria, quando se emprega lubrificantes grafíticos em base água e em base óleo, bem como desenvolver uma rota de tratamento para o efluente oriundo do forjamento, com lubrificante em base água. Este efluente e, conseqüentemente, os lodos de seu processo de tratamento, possuem características desconhecidas, exigindo adequação de reagentes e processos no tratamento, para então a aplicação, em escala real.

### 3.4 ESTUDOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES GRAFÍTICOS DE FORJARIA

Há uma carência de estudos e artigos científicos sobre o tema em questão. Sabe-se, todavia, devido ao volume e a complexidade, que o efluente de forjaria, oriundo de processos que empregam lubrificante base óleo, é um problema para as indústrias. Processos convencionais, como coagulação/floculação, adsorção, oxidativos e biológicos são parcialmente eficazes ou ineficazes.

A Agência de Proteção Ambiental (EPA, 1996) determinou que os principais poluentes de forjaria são: sólidos suspensos totais, óleos e graxas. Contudo, não identificou nenhum poluente específico, ou poluente não convencional, de grande preocupação, afirmando que devem ser realizados estudos específicos para esse tipo de processo. A EPA coletou a maioria dos dados através de pesquisas nas indústrias, pesquisas analíticas e programas de amostragem em efluentes.

A autora deste trabalho realizou um levantamento, abrangendo 11 forjarias da Empresa em estudo, ao redor do mundo (FIGURA 5). A Tabela 2 apresenta os principais lubrificantes utilizados, seu processo de tratamento e observações.

Figura 5 – Representação das forjarias existentes



Fonte: Empresa em estudo, 2016

Tabela 2 Levantamento de forjarias com uso de lubrificantes grafiticos

FORJARIA	LUBRIFICANTE	TRATAMENTO	COMENTÁRIOS
<b>Charqueadas (Brasil)</b>	Grafite base óleo e base água	Físico-químico	Presente pesquisa
<b>Sanford (EUA)</b>	Grafite base água	O efluente residual é filtrado e retorna ao processo. Ao fim da vida útil, é encaminhado para uma central de biorremediação.	O processo de filtração encontra problemas de entupimento e vazamentos.
<b>Celaya (México)</b>	Grafite base óleo	Regeneração do lubrificante base óleo em empresa terceirizada (100% de reuso)	Há uma pré-lubrificação com lubrificante base água, cujo tratamento é realizado em um equipamento de Ultrafiltração. Há problemas de entupimento de membranas.
<b>Legazpi (Espanha)</b>	Grafite base óleo e base água	Lubrificante base óleo é enviado para empresa terceirizada que readitiva e retorna a fábrica. O lubrificante base água é enviado a aterro de resíduos industriais.	NA
<b>Trier (Alemanha)</b>	Grafite base água	O lubrificante, ao ser descartado, é enviado para tanque subterrâneo onde passa por um <i>oil skimmer</i> , para remover o óleo e em seguida por peneiras para retirada de sólidos (1 mm). Após, o lubrificante é enviado para um tanque de agitação constante e misturado com lubrificante novo. Retornando à máquina.	NA
<b>Olêsnica (Polônia)</b>	Grafite base água	Não realizam tratamento. O fornecedor do lubrificante o recolhe e faz o tratamento externo, não retornando a empresa.	NA
<b>Oragadam (Índia)</b>	Grafite base água	O tratamento é realizado em etapas. Retira-se a fração oleosa sobrenadante em um <i>oil skimmer</i> . Adiciona-se o cloreto férrico como coagulante, hidróxido de cálcio para o ajuste de pH e polímero floculante. O lodo é	NA

desidratado em um filtro prensa.			
<b>Tochigi (Japão)</b>	Grafite base água	O lubrificante descartado é enviado para um reservatório e em seguida para um tanque submerso. O tanque submerso possui peneiras, filtros e um separador magnético.	O efluente contaminado é encaminhado para empresa terceirizada para descarte final. A reutilização está em fase de implementação.
<b>Shangai (China)</b>	Sintético (não contendo grafite)	Não realizam tratamento. O fornecedor do lubrificante o recolhe e faz o tratamento externo, não retornando a empresa.	NA
<b>Rayong (Tailândia)</b>	Grafite base água	Tratamento físico-químico. Adição de cloreto férrico como coagulante e hidróxido de sódio para ajuste do pH. O efluente tratado é enviado para a estação de tratamento central do município.	NA

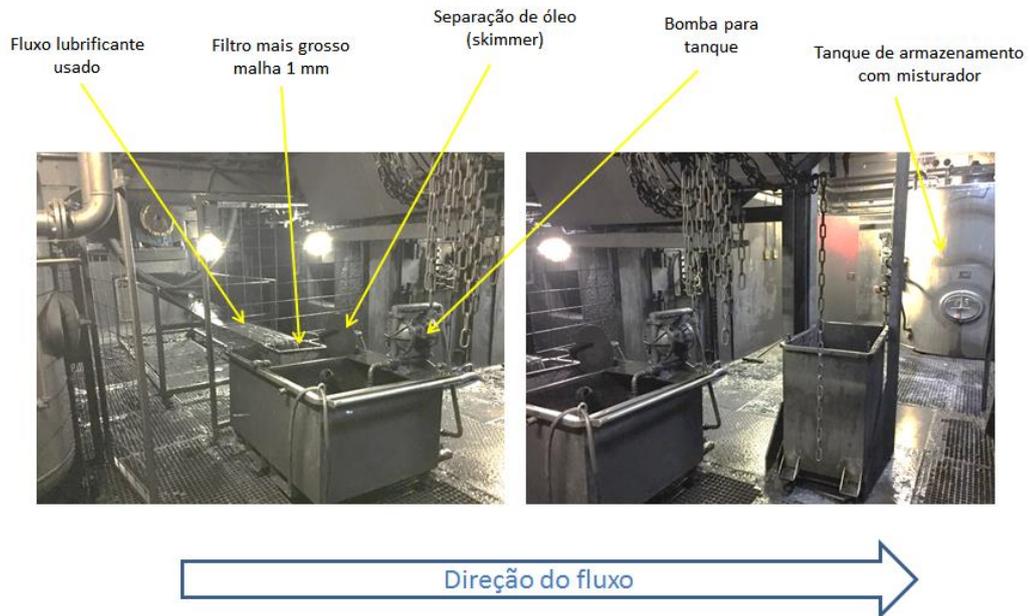
Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Analisando a tabela 2, em termos mundiais, o tratamento de efluentes de forjaria tem sido gerido de formas distintas. Entre 10 unidades de forjamento, 4 operam com lubrificante de grafite base óleo, 6 com lubrificante de grafite base água e 1 com lubrificante sintético, sem grafite. Há uma tendência de substituição do lubrificante base óleo, pelo base água, nas forjarias do grupo.

Dois tratamentos se destacam: primeiro a reciclagem do lubrificante base água na Unidade de Trier Alemanha, onde o lubrificante descartado é enviado para tanque subterrâneo onde passa por um *oil skimmer*, para remover o óleo e em seguida por peneiras, para retirada de sólidos maiores que 1 mm. Após, o lubrificante é enviado para um tanque de constante agitação e misturado com lubrificante novo. Com esse processo 100% do lubrificante é reutilizado, sempre retornando a máquina, conforme Figura 6.

Figura 6 – Reciclagem de lubrificante base água

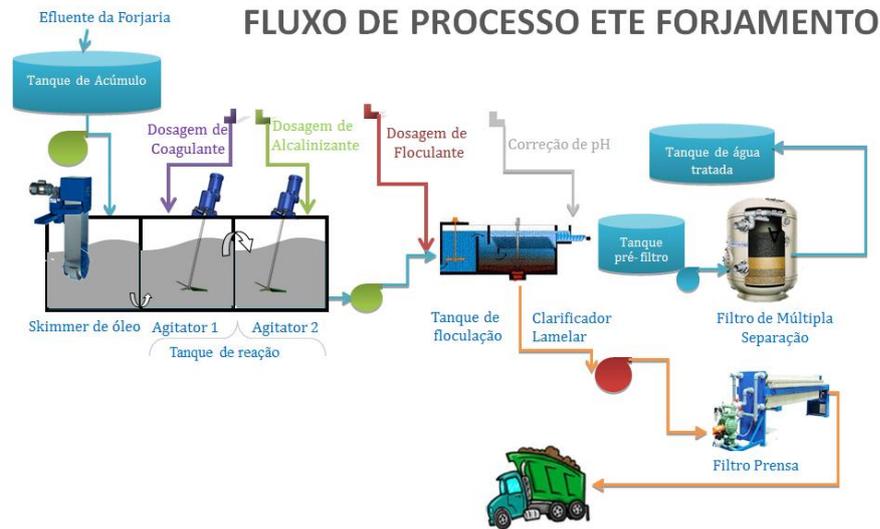
**Reciclagem de lubrificantes Forgemaster Press  
Visão Porão da prensa**



Fonte: Trier, Alemanha, 2016

O outro tratamento é o realizado na Índia, na fábrica de Oragadam, onde ocorre o tratamento do efluente de forjaria da seguinte forma: primeiramente um *oil skimmer*, para remoção do óleo, seguido da adição de coagulante (cloreto férrico) e hidróxido de cálcio, para ajuste de pH. A seguir, é adicionado polímero para floculação. Após o tratamento, o lodo é enviado para filtro prensa, conforme Figura 7.

Figura 7 – Tratamento de lubrificante base água



Fonte: Oragadam, Índia, 2016

Em termos de pesquisa, Borsa (2014) estudou a aplicabilidade da eletrocoagulação como meio de tratamento de um efluente bruto de forjaria, proveniente de lubrificante de forjaria oleoso. Os estudos foram realizados empregando aço comum e alumínio como material dos eletrodos. Os resultados apresentados nos experimentos mostraram que as aplicações de maiores densidades de corrente, resultaram em maiores taxas de remoção de DQO e COT, provavelmente, devido à maior quantidade de alumínio disponível para formar agentes coagulantes. O estudo em bancada mostrou que a eletrocoagulação é eficaz na remoção do grafite do efluente, sendo possível obter um efluente clarificado em todas as condições testadas e apresentando redução da DQO acima de 90%. Os parâmetros operacionais que proporcionaram os melhores resultados, foram distância entre os eletrodos de 10 mm, concentração de NaCl igual a 8 g/L e densidade de corrente de 188 mA/cm<sup>2</sup>. Porém, ao final desse estudo, o teste da planta piloto não obteve a mesma eficiência sendo descartada a opção de eletrocoagulação em vazões de efluentes acima de 100 m<sup>3</sup>/mês.

Devido às particularidades do efluente gerado após operações de forjamento com lubrificantes gráfiticos em base água, é importante o conhecimento de questões relacionadas a estabilidade de coloides e ao tratamento de efluentes com sólidos na forma de suspensões por coagulação e floculação, assuntos que serão tratados a seguir.

### 3.5 ESTABILIDADE DE COLOIDES

Os coloides, ou sistemas coloidais, são misturas em que as partículas dispersas têm um diâmetro compreendido entre 1 nanômetro e 1 micrômetro (VASCONCELOS; PEREIRA; FONSECA, 2005). Os tratamentos ditos como “físico-químicos”, geralmente, visam à remoção de impurezas, na forma coloidal do efluente. O mecanismo envolve a adição de substâncias químicas com a finalidade de agregar as partículas em suspensão, formando unidades de maior tamanho, que são passíveis de remoção via sedimentação, flotação ou filtração (METCALF; EDDY, 2003). Conceitos referentes à estabilidade e desestabilização de suspensões coloidais e tratamento físico-químico de efluentes por coagulação/floculação serão a seguir revisados.

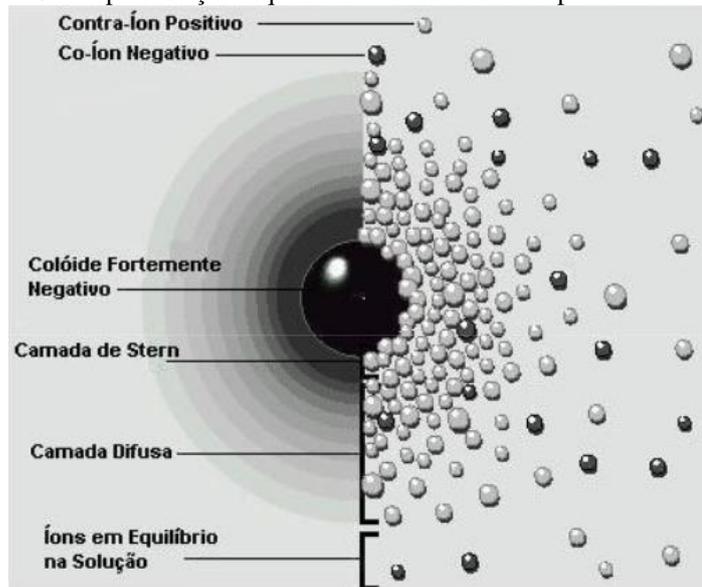
#### 3.5.1 A teoria da dupla camada elétrica (DCE)

As partículas coloidais possuem carga e, sendo assim, atraem uma grande quantidade dos íons de carga oposta presentes na solução, os contra-íons. Na maioria dos efluentes líquidos, os sólidos suspensos apresentam carga negativa. Como esses sólidos são extremamente pequenos, somente um número limitado de íons positivos é adsorvido ao seu redor, formando uma camada ao longo da superfície do coloide, denominada Camada de Stern. Íons positivos adicionais tentam aproximar-se do coloide, mas são repelidos pela Camada de Stern e pelos outros íons positivos que tentam a aproximação. Esse processo dá origem a um equilíbrio dinâmico e a uma camada difusa de contra-íons, cuja concentração diminui, enquanto a distância em relação ao coloide, aumenta. Similarmente, surge uma carência de íons negativos, chamados co-íons, já que estes são repelidos pela partícula negativamente carregada. A concentração desses íons negativos aumenta com a distância do coloide, conforme as forças repulsivas diminuem (BHATTACHARJEE; MASLIYAH, 2006; ADAMSON, 1990).

Definem-se, ainda, dentro da Camada de Stern, o Plano Interno de Helmholtz (PIH) e Plano Externo de Helmholtz (PEH). No PIH ocorre a adsorção específica de íons pelo mecanismo químico. A adsorção de co-íons, íons com a mesma carga da superfície, promove um aumento do potencial na dupla camada elétrica. A adsorção de contra-íons, geralmente mais comum, promove um decréscimo do potencial elétrico ou até mesmo reversão da carga da partícula. No PEH se adsorvem os íons pelo mecanismo físico ou eletrostático que, no máximo, promovem a neutralização do potencial do coloide (LYKLEMA, 1978).

Esse conjunto de camadas (camada de Stern e camada difusa) resulta na denominada dupla camada elétrica (DCE), conforme apresentado na Figura 8. A espessura da camada depende da concentração de íons, em solução. Soluções mais concentradas possuem mais íons para neutralizar a carga da partícula, resultando em uma dupla camada mais fina; soluções de menor concentração iônica têm menor número de íons positivos, resultando em uma dupla camada, mais espessa.

Figura 8 – Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica



Fonte: RAVINA, 1993

Como não é possível determinar o potencial elétrico da partícula, na prática, mede-se o potencial no plano de cisalhamento, entre uma partícula em movimento e o líquido circundante. O potencial nesse plano é definido como potencial zeta. A localização do plano de cisalhamento dentro da DCE tem sido adotada como muito próxima à Camada de Stern. O potencial zeta é uma ferramenta eficiente para o controle da coagulação, pois alterações no potencial zeta, correspondem à mudanças, na força de repulsão, entre os coloides (CHO *et al.* 2005; HUNTER, 1981).

Em meio aquoso, as partículas coloidais podem ter sua carga superficial determinada por (KITCHENER, 1978):

- a) Ionização de grupos superficiais. Exemplos: óxidos e hidróxidos;
- b) Ausências (ou substituições) de átomos na estrutura cristalina do sólido. Exemplos: Argilas Fe/Al/Mg;
- c) Adsorção específica de íons. Exemplo: íons determinadores de carga e íons adsorvidos quimicamente;

d) Solubilização diferenciada entre cátions e ânions. Exemplo: AgI, CaCO<sub>3</sub>, etc.

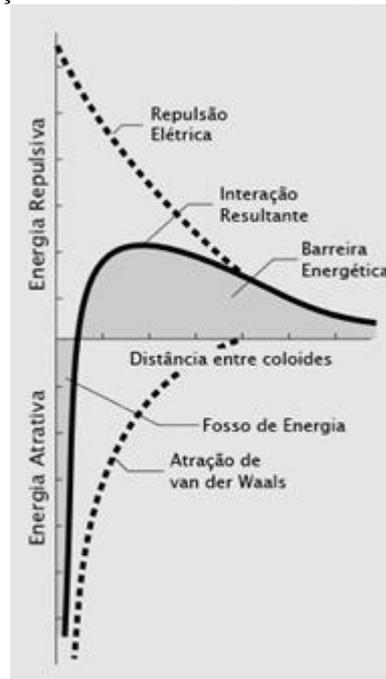
### 3.5.2 Estabilidade de suspensões – Teoria DLVO e Teoria DLVO Estendida

A teoria DLVO aborda a interação entre as partículas. Seu nome vem das iniciais dos nomes dos cientistas que desenvolveram o modelo (Dejarguin, Landau, Verwery e Overbeek). A referida teoria descreve a interação entre partículas, baseada na resultante das contribuições das forças eletrostáticas de repulsão (DCE) e de atração (van der Waals), explicando, por meio disso, porque alguns coloides se agregam, decantando, enquanto outros permanecem em suspensão. Para que uma suspensão coloidal seja estável, de acordo com a teoria DLVO, é preciso que as forças repulsivas geradas pela camada difusa sejam maiores, que as de atração de van der Waals (BIMAL, *et al.*, 2005; YOKOSAWA, 2002; FROLLINI, 2002; ADAMSON, 1990).

As forças de van der Waals são resultantes da interação entre os dipolos das moléculas individuais de cada coloide. Cada uma das moléculas de um coloide é atraída pelas moléculas de outro coloide, através de interações entre seus dipolos elétricos. A soma total dessas forças corresponde à força de atração de van der Waals.

Para distâncias maiores entre as partículas, predominam as forças repulsivas. Conforme a distância entre as partículas diminui, tanto as forças atrativas de van der Waals como as repulsivas da camada difusa, aumentam. Porém, quando as partículas estão suficientemente próximas, as forças atrativas passam a predominar sobre as repulsivas, fazendo com que as colisões naturais, entre coloides decorrentes do movimento Browniano, sejam suficientes para promover a agregação dos coloides em unidades maiores. Essas variações das forças, com a distância entre as partículas, são apresentadas, graficamente, na Figura 9. Quando a barreira energética decorrente da dupla camada elétrica é superada, ocorre o processo de coagulação (RAVINA, 1993).

Figura 9 – Gráfico mostrando a interação elétrica resultante sobre dois coloides em função da distância entre eles



Fonte: RAVINA, 1993

Experimentos baseados na teoria DLVO clássica, conseguiram explicar muitos dos fenômenos de interação partícula-partícula e partícula-soluto, como também evidenciaram a possibilidade de existência de forças adicionais, de hidratação (repulsiva) e hidrofóbica (atrativa), não previstas na teoria clássica. A inclusão da energia referente a essas forças, denominadas forças estruturais (uma referência à estrutura das moléculas de água na superfície das partículas), resultou na teoria DLVO estendida (LINS; ADAMIAN, 2000).

A origem das forças estruturais ainda não é bem compreendida, porém a explicação corrente, supõe que a presença de uma superfície, deve alterar a natureza do fluido, na região próxima, a ela. Essas forças surgem do ordenamento das moléculas do líquido, quando estão confinadas entre duas superfícies, podendo ser atrativas ou repulsivas. Em meio aquoso, a interação entre as do tipo hidrofílicas é repulsiva, e sua intensidade depende do grau de hidratação das mesmas. Entre superfícies hidrofóbicas, como é o caso das partículas de grafite, a interação é atrativa, e sua intensidade depende da hidrofobicidade destas.

### 3.6 TRATAMENTO DE EFLUENTES EM SUSPENSÃO POR COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

O objetivo das etapas de coagulação e floculação é aglomerar as partículas coloidais, em suspensão no efluente, finas e leves demais para remoção por sedimentação gravitacional natural (BRATBY, 2006).

Os termos coagulação e floculação são muitas vezes usados de maneira intercambiável e ambígua; porém, são, na verdade, dois processos distintos, que têm a mesma finalidade, a de agregar partículas em suspensão, possibilitando a sua remoção por processos como a sedimentação e a flotação. Neste trabalho, serão usadas as definições de Di Bernardo e Dantas, (2005), Metcalf e Eddy (2003) e Ravina (1993), descritas a seguir.

Coagulação é o processo de eliminação da barreira energética descrita pela teoria DLVO. Com a barreira eliminada, as partículas deixam de repelir-se, ficando mais suscetíveis à agregação, quando colidem. Esse processo também pode ser chamado de desestabilização coloidal. Um coagulante é uma espécie química adicionada para desencadear esse processo. A regra de Schulze-Hardy afirma que os coloides são coagulados com maior eficiência por íons de carga oposta, e número de carga mais elevado. Ela relaciona a eficácia relativa de coagulação de íons monovalentes, bivalentes e trivalentes, estabelecendo uma relação de 1:100:1000, respectivamente. Ou seja, um íon trivalente será, aproximadamente, 1000 vezes mais eficiente ou mais eficaz na desestabilização de um coloide do que um monovalente (ENGELHARDT, 2010).

Assim, empregam-se geralmente, na prática, sais de íons metálicos trivalentes. Exemplos de substâncias coagulantes: o sulfato de alumínio, cloreto férrico e o poli-alumínio cloreto. Sua preferência se deve tanto a seus bons resultados, quanto a sua disponibilidade e preço, relativamente baixos. Coagulantes férricos são usados em uma faixa de pH mais ampla, de 4,0 a 11,0. Um diagrama relacionado à solubilidade de hidróxido de ferro em função do pH é apresentado na Figura 10. Para coagulantes à base de sais de alumínio, a faixa de ação está entre os pH's 5,5 e 8,0 (BRATBY, 2006; ENGELHARDT, 2010). Um diagrama relacionando a solubilidade de espécies de alumínio em função do pH é apresentado na Figura 11.



uma etapa de coagulação, com a finalidade de incrementar, acelerar o processo de agregação e o crescimento de partículas. Polímeros orgânicos de alto peso molecular são as substâncias mais comumente empregadas como agentes floculantes, esses agentes podem variar em termos de carga (catiônico, aniônico, não iônicos), densidade de cargas e massa molecular. A definição do reagente, dosagem e pH do meio para tratamento geralmente é realizado em teste de bancada – Teste de Jarros (METCALF; EDDY, 2003).

Assim, os processos de coagulação e floculação podem ser realizados por quatro processos: (a) compressão da DCE e/ou camada difusa; (b) neutralização das cargas elétricas; (c) aprisionamento ou varredura; e (d) formação de pontes, os quais serão detalhados a seguir (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; RAVINA, 1993).

### **3.6.1 Compressão da dupla camada elétrica**

Esse processo envolve a adição de grandes quantidades de um eletrólito, que não se adsorve aos coloides. Isso aumenta a concentração iônica do efluente e comprime a dupla camada ao redor do coloide. A teoria DLVO afirma que isso reduz a barreira de energia repulsiva, porém, não neutraliza a carga do coloide. Quando um eletrólito simples, por exemplo, NaCl, que não tenha características de hidrólise ou adsorção, for adicionado a um sistema coloidal, ele provocará um aumento na densidade de cargas, na camada difusa, e diminuirá a repulsão eletrostática entre as partículas, levando a sua aglomeração. Em geral, essa não é uma técnica de coagulação muito prática, mas torna-se viável quando há disponibilidade de linhas de efluentes com íons de dupla ou tripla valência.

### **3.6.2 Neutralização de cargas**

Coagulantes inorgânicos, como certos sais metálicos, agem por meio da neutralização das cargas coloidais. Esse processo envolve a adsorção de íons de carga positiva na superfície do coloide, neutralizando sua carga negativa e reduzindo a barreira energética, resultando em uma carga total próxima a zero. Sozinha, entretanto, a neutralização não produz flocos significativos, porém, aumenta a eficiência de outros processos de coagulação-floculação quando realizada previamente a eles. Exemplos são íons  $H^+$ ,  $OH^-$  e outros íons determinantes de potencial. A neutralização de cargas é controlada através de medições do potencial zeta. Esse controle é importante, pois dosagens excessivamente altas do íon determinante de potencial podem reverter a carga dos coloides e colocá-los em dispersão novamente.

### 3.6.3 Aprisionamento ou varredura de coloides

Esse tipo de remoção de sólidos por coagulação requer a dosagem de quantidades elevadas de sais de ferro ou alumínio, que precipitam na forma de hidróxidos metálicos. Parte da carga pode ser neutralizada, entretanto, como a quantidade dosada é muito maior do que a necessária para isso, a vasta maioria dos sólidos é varrida da água ao ser aprisionada na matriz de hidróxidos metálicos que precipita. No caso de ser utilizado alumínio ou ferro, são formados  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sob determinadas condições de pH e concentração de íons. Os produtos da hidrólise envolvem as partículas coloidais, promovendo a coagulação com a formação de agregados maiores que os formados por mecanismos de adsorção e neutralização de cargas, que sedimentam ou flutam mais rapidamente.

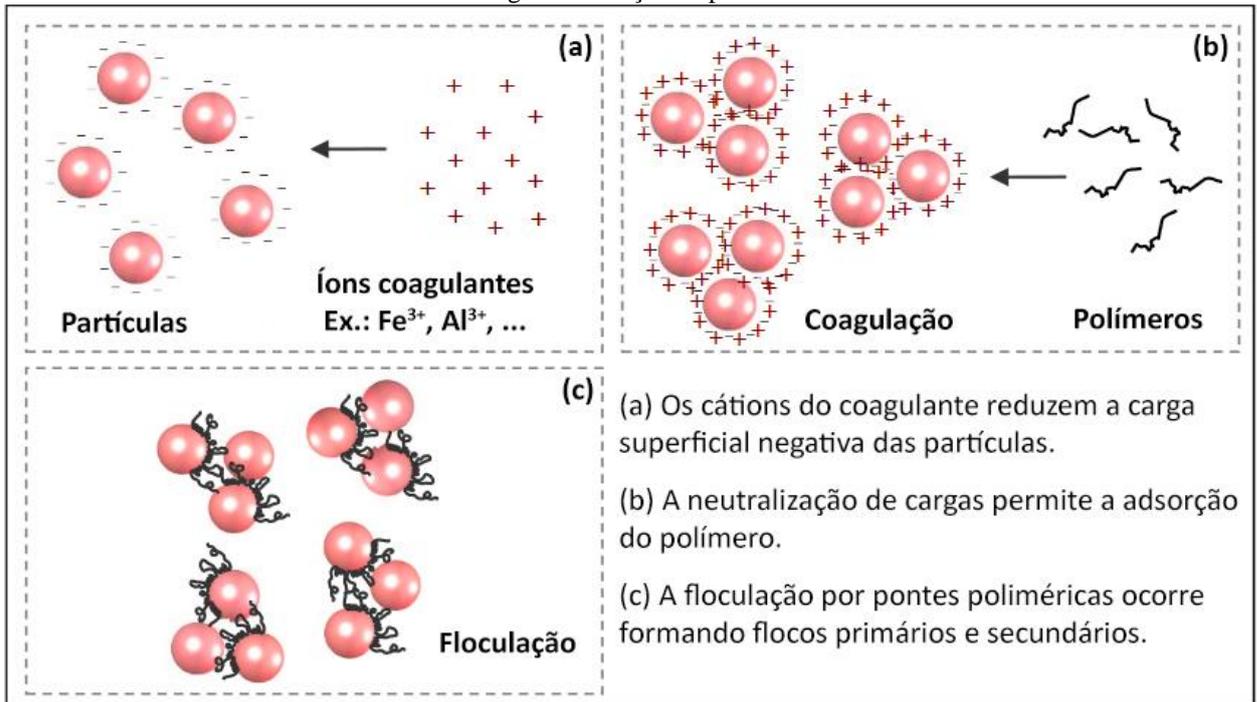
### 3.6.4 Formação de pontes

É o processo no qual o reagente forma “pontes” entre as partículas. Este mecanismo é bem estabelecido em sistemas que empregam polímeros, não iônicos, também é aplicado a sistemas, onde as partículas e polímeros apresentam cargas. Os estágios envolvidos nos mecanismos de pontes são: difusão do polímero na suspensão, adsorção na interface sólido-líquido, compressão do polímero adsorvido na interface e colisão entre as partículas e a formação de pontes.

É o mecanismo observado quando são utilizados polímeros de cadeias moleculares grandes (massa molar  $> 10^6$ ). Uma técnica comumente empregada é adicionar inicialmente uma dose de coagulante inorgânico metálico que neutraliza suas cargas e promove o efeito de aprisionamento na rede de hidróxidos metálicos. Em seguida, adiciona-se uma quantidade de polímeros orgânicos de alto peso molecular, iônico ou não, que agrupa as partículas coaguladas em flocos de mais rápida sedimentação (RAVINA, 1993).

A Figura 12 apresenta esquematicamente as etapas envolvidas na desestabilização de sistemas coloidais por coagulação-floculação.

Figura 12 – Representação esquemática das etapas de um processo de coagulação-floculação por neutralização de cargas e formação de pontes



Fonte: OLIVEIRA; RUBIO, 2011

Os agregados coagulados-floculados tendem a sedimentar em regimes que podem ser caracterizados como: sedimentação discreta, floculenta e zonal (METCALF; EDDY, 2003).

### 3.6.5 Sedimentação discreta

Em suspensões com baixas concentrações de sólidos, as partículas sedimentam, individualmente, sem agregação entre si. De maneira prática, a velocidade de sedimentação dos flocos pode ser determinada, em provetas, pela relação entre o descolamento vertical da partícula e o tempo necessário para que percorra essa distância.

### 3.6.6 Sedimentação floculenta

Ocorre quando os sólidos interagem entre si, agregando-se em unidades maiores e mais pesadas, gerando um aumento gradual de sua velocidade de sedimentação. Esse processo é acelerado conforme a concentração de partículas suspensas aumenta, porém, a partir de certa concentração de partículas suspensas no fluido, a sedimentação desacelera, tornando-se zonal.

### 3.6.7 Sedimentação zonal

A sedimentação zonal ocorre quando as partículas sedimentam, como uma massa única, principalmente, quando ocorre uma elevada concentração de sólidos suspensos. Percebe-se uma evidente interface de separação entre a fase sólida e a líquida.

Processos de coagulação-floculação são também sensíveis à diversas variáveis, tais como o tipo e a dosagem do coagulante, o pH do efluente, natureza e concentração dos poluentes em suspensão, temperatura, entre outros.

## 3.7 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Métodos baseados nos princípios da coagulação são largamente utilizados, devido ao seu amplo espectro de atuação e custos operacionais, relativamente baixos. São utilizados para remover sólidos em suspensão e dividem-se em duas classes: i) coagulação com sedimentação, onde as impurezas depositam-se no fundo do reator e o efluente tratado é retirado pela parte superior; e ii) coagulação com flotação, onde as impurezas são removidas, pela parte superior do reator e o efluente removido, pela parte inferior. A seleção do método é feita em função das características do efluente e parâmetros operacionais (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; CRESPILO; REZENDE, 2004).

Com os sólidos suspensos devidamente coagulados/floculados, a etapa seguinte em um tratamento físico-químico é a separação sólido-líquido, que tem por objetivo remover os sólidos agregados. Os processos de separação sólido-líquido mais comuns no tratamento de efluentes são: a sedimentação, flotação, filtração e a centrifugação.

### 3.7.1 Sedimentação

A sedimentação ou decantação é um processo unitário que emprega a força gravitacional na remoção de sólidos, através da deposição destes, no fundo de um tanque, ou bacia de contenção. É a técnica, geralmente, empregada nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais, por apresentar grande facilidade operacional e não demandar elevados insumos químicos e energéticos (VON SPERLING, 2005; SOLARI, 1981).

Alguns equipamentos empregados na sedimentação são:

- Lagoas de sedimentação;

- Decantadores circulares;
- Decantadores de lamelas;

### 3.7.2 Flotação

A FAD é uma técnica de separação de fases consagrada em diversos campos do saneamento, destacando-se como parte dos sistemas de tratamento de águas para consumo público, esgoto doméstico e águas residuárias gerados em diversos tipos de indústrias, tais como de papel e celulose, petrolífera, tintas, óleos vegetais e alimentícia em geral.

A flotação consiste no insuflamento de ar ou de água, com ar dissolvido, em sentido ascendente, em um líquido, com o intuito de fazer com que os sólidos presentes sejam capturados pelas bolhas de ar, e ascendam até a interface do efluente com o ar, onde serão, posteriormente, removidos. Em tratamento de efluentes pode apresentar vantagens em relação à sedimentação, sendo um processo de concentração de sólidos mais rápido do que a sedimentação, ocupando menor área útil, e gerando um lodo com menor teor de água.

Em nosso estudo, realizamos testes de flotação por ar dissolvido. Na flotação por ar dissolvido, o ar é injetado num fluido sob pressão. A quantidade de ar que pode dissolver-se em um fluido aumenta com o aumento da pressão. Quando a pressão é liberada, o ar sai da solução como microbolhas, que se ligam aos sólidos. Os agregados bolhas/sólidos vão para a superfície, onde são separados (WU, *et al.*; 2008, 2009; TSAI *et al.*, 2007; BRATBY J.; MARAIS, 1977).

Em vista de tais atributos, a flotação mereceu a atenção de diversos pesquisadores, os quais desenvolveram investigações a respeito dos diversos parâmetros que influem no processo, além de novas aplicações para o processo. Dentre tais estudiosos, pode-se citar: BRATBY (1982), ZABEL (1985) e EDZWALD (1992). Ainda, processos de flotação emergentes podem também ser considerados como (RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002):

- Flotação com restritores de fluxo;
- Flotação em coluna;
- Flotação centrífuga;
- Flotação a jato; e
- Flotação por ar cavitado.

### 3.7.3 Filtração

Filtração é um processo de separação de um material sólido do líquido, no qual este está inserido, por meio da passagem por algum material poroso, que retém os sólidos, e permite a passagem do líquido. O filtro pode ser de papel, tecido, algodão, areia, ou outro material poroso. Sendo um processo amplamente empregado no tratamento de águas e efluentes (JORDÃO, PESSOA, 2011; SPERLING, 2005; CHEREMISINOFF, 2002; BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Os sistemas de filtros mais empregados são:

- Filtro prensa de placas e quadros;
- Filtro a vácuo.

### 3.7.4 Centrifugação

A centrifugação é uma técnica de separação de misturas que se baseia no uso da força centrífuga no lugar da força gravitacional (HALLIDAY, 1999; NUSSENZVEIG, 1993; VOGEL, 1981). A força exercida sobre a mistura é grandemente aumentada, acelerando o processo de decantação. A centrifugação é amplamente usada em laboratório e no segmento industrial (CENTRIFUGES, 2013; LETKI, 2000), em praticamente todo tipo de separação de sólidos em suspensão em líquidos ou de líquidos imiscíveis entre si de densidades diferentes, como auxiliar de processos de secagem, remoção de agregados coloidais, quebra de emulsões, e purificação de matérias primas (ATIKINS, 2006). Pode ser empregado também no pré-tratamento de sistemas de filtração, evitando assim a saturação prematura dos filtros (MODERN, 1942). Também é um processo aplicado nas etapas de clarificação em plantas de tratamento de água residuais e esgotos (SMIL, 2005).

Os sistemas de centrífugas mais empregados são:

- Centrífuga de discos;
- Centrífuga de tambor;
- Centrífuga decantadora.

A Tabela 3 apresenta uma breve comparação entre os equipamentos mais comumente empregados industrialmente na separação sólido-líquido de efluentes.

Tabela 3 – Alguns equipamentos empregados em processos de separação sólido-líquido

EQUIPAMENTO	CARACTERÍSTICAS GERAIS	IMAGEM
<b>Decantador</b>	<p>Fácil operação</p> <p>Reduzido consumo energético</p> <p>Requer grandes áreas</p> <p>Processo lento</p> <p>Operação em batelada ou contínua</p>	
<b>Flotador (FAD)</b>	<p>Operação mais complexa</p> <p>Consumo de energia significativo</p> <p>Ocupa áreas menores</p> <p>Processo rápido</p> <p>Operação em batelada ou contínua</p>	
<b>Filtro-prensa</b>	<p>Operação mais complexa</p> <p>Consumo de energia significativo</p> <p>Estrutura mais compacta</p> <p>Processo rápido</p> <p>Opera somente em batelada</p>	
<b>Centrifugação</b>	<p>Fácil instalação e operação</p> <p>Menor umidade dos sólidos</p> <p>Estrutura mais compacta</p> <p>Eficiência de separação e clarificação</p> <p>Operação em batelada ou contínua</p>	

### 3.8 SUSPENSÕES DE GRAFITE EM ÁGUA

Os lubrificantes à base de grafite são compostos por partículas de grafite em pó (grafite coloidal) em meio a solventes, que evaporam logo após a aplicação. São recomendados para lubrificação e desmoldagem, geralmente em aplicações que necessitam de longa permanência do lubrificante. Apresentam resistência e eficácia em ambientes de altas temperaturas, suportando até 1000°C.

Essas suspensões de grafite base água são formuladas com lubrificantes sólidos micronizados, suspensos em fluidos especiais, sendo ideais para lubrificação a longo prazo. As propriedades da suspensão de grafite em água é promover a completa adesão do lubrificante aos componentes desejados, sendo passíveis de oferecerem lubricidade, em longos tempos de processo.

O grafite corresponde a uma das quatro formas alotrópicas do carbono. É um mineral hidrofóbico e, assim, em meio aquoso, apresenta dispersibilidade inferior a óxidos e outros materiais. A reduzida molhabilidade do grafite impede que haja uma adequada dispersão e homogeneização das partículas do material e pode comprometer o comportamento reológico de suspensões contendo essa matéria-prima (XU; SOMASUNDARAN, 1992; OTHMER *et al.*, 1964).

Diversos métodos de tratamento da superfície têm sido estudados com o objetivo de melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensão aquosa. Uma das técnicas utilizadas é o tratamento das partículas de grafite com gás flúor, sob pressão constante, tornando a superfície mais hidrofílica devido à ligação iônica C-F (CHONG, 1993). Outros métodos envolvem a adsorção de agentes ativos na superfície ou a cobertura da mesma por uma espécie hidrofílica. Ainda, no processo de dispersão, a fase líquida deve inicialmente, molhar a superfície externa do material e também substituir o ar contido no interior dos aglomerados de partículas. Tais aglomerados são, então, quebrados com auxílio de agitação mecânica, expondo a superfície de cada partícula, ao líquido. Dessa forma, as superfícies tornam-se disponíveis para a atuação dos aditivos, e consequente, estabilização (YAMAGUCHI; ZHANG, 2002).

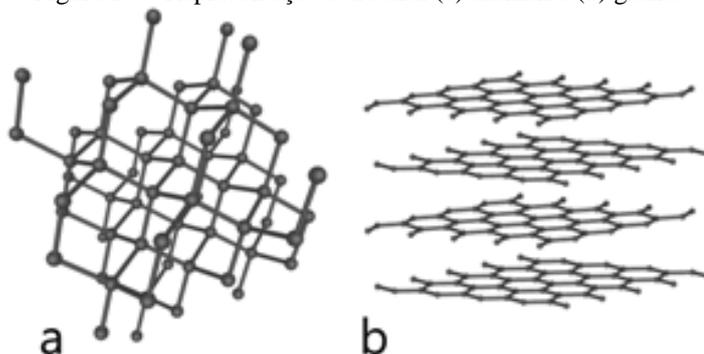
Esses procedimentos adotados para aumentar a dispersibilidade das partículas de grafite são necessários para que ele atue como lubrificante, apresentam efeito contrário ao desejado para o tratamento do efluente residual, cujo objetivo é desestabilização das partículas suspensas (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Nas estações de tratamento de efluentes, a

desestabilização de suspensões geralmente é realizada pelo processo de coagulação-floculação, que pode ser melhor compreendido no item 3.9.

### 3.9 APLICAÇÕES DE MATERIAIS CONTENDO GRAFITE

As duas formas alotrópicas mais conhecidas do carbono são o diamante e o grafite. No caso do grafite, o mineral é composto por infinitas camadas de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Em cada camada, chamada grafeno, um átomo de carbono se liga à 3 outros átomos, formando um arranjo planar de hexágonos fundidos. Os átomos se ligam covalentemente ao longo dos planos pelas forças de Van der Waals de plano para plano. No caso do diamante, os átomos formam entre si ligações muito fortes (chamadas ligações covalentes), cada átomo forma ligações covalentes com 4 outros átomos de carbono. Estas ligações têm uma disposição no espaço que pode ser descrita dizendo que estão direcionadas para o vértice de um tetraedro de que o carbono ocupasse o centro. Os átomos de carbono assim ligados formam uma rede tridimensional. (BHOWMICK; GEORGE; MATER, 2008, GRILL, 2003; CHEN et al., 2002; CAPANO *et al.*, 1996). Na Figura 13 podem ser vistos as duas estruturas (a) diamante (b) grafite.

Figura 13 – Representação estrutural (a) diamante (b) grafite



Fonte: CALDERÔN, 1981

A formação do diamante requer pressões bem maiores que aquelas necessárias para a formação do grafite. Formas alotrópicas mais raras têm sido encontradas em meteoritos ou sintetizadas em laboratórios.

Os diamantes sintéticos vêm sendo aplicados na indústria principalmente como ferramentas de corte, trituração, moagem, perfuração, camada anti-atrito para junções em motores automotivos e aeronáuticos, e protetor de superfícies em ambientes agressivos (KOOS *et al.*, 2006; KOHN, 2001). Segundo Baranauskas *et al.* (2006) a aplicação dos diamantes sintéticos poderá se estender à confecção de sensores ópticos e de temperatura,

dissipadores de calor, micro-chips, confecção de LED's, microeletrônica, próteses ósseas, telas de LCD, dentre outros. Cada técnica de produção do diamante produz materiais com características singulares, os quais podem melhor se adaptar a determinada aplicação.

O grafite pode ser natural ou sintético. O grafite natural, uma das formas alotrópicas do carbono encontradas na natureza, é originado de materiais carbonosos não expostos a ambientes oxidantes e também pode ser formado em ambientes altamente redutores, onde o hidrogênio reduz o CO<sub>2</sub>. Artificialmente é produzido a partir de materiais orgânicos (principalmente coque de petróleo ou o antracito) quando aquecidos a altas temperaturas (2500-3200°C), pressão e em ausência de oxigênio (JASKCZAK *et al.*, 2003; KIRBY; HAHN; ROTHROCK, 1972). Os processos de grafitação não mudaram em sua essência desde seu surgimento, no entanto, foram desenvolvidas técnicas visando aprimorar o processo de acordo com o tipo do manufaturado pretendido. Assim, enquanto o processo básico não teve mudanças radicais, a evolução decorreu de melhorias na tecnologia de produção e do uso de novas matérias primas.

As forças que ligam os planos de grafite entre si, do tipo van der Waals, são muito fracas comparadas com as forças que mantêm unidos os átomos de carbono em um mesmo plano. Como consequência, uma camada pode deslizar sobre outra facilmente, por isso é possível usá-lo como lubrificante e para fabricação de lápis. São nesses planos que o grafite pode ser clivado facilmente (CALDERÔN, 1981).

O grafite é um material amplamente usado em diversos setores da indústria por aliar propriedades como alta condutividade térmica e elétrica, dureza e resistência à oxidação. Principalmente na fabricação de diamantes, tijolos e aditivos para refratários, eletrodos de fusão, lubrificantes sólidos ou a base de óleo ou água, na produção de pilhas, de lápis, de cadinhos para fusão de metais, baterias, foguetes espaciais, moderador de reatores nucleares, usos médicos, ânodos, fibras de alta resistência à tensão mecânica, entre outros (CAI, *et al.*, 2014, SSUMAN *et al.*, 2005, AHAMED *et al.*, 2000).

Já na área de siderurgia, o grafite entra na formulação de refratários de MgO-C como um aditivo, melhorando assim sua condutividade térmica e reduzindo a molhabilidade da escória. Entretanto, a aplicação do grafite é limitada devido a sua tendência a oxidar quando exposto às altas temperaturas na presença de oxigênio, o que faz com que o refratário perca resistência mecânica, devido ao aumento da porosidade do material e acelerando o processo de deterioração (MANTELL, 1968).

Outro destino para materiais grafiticos são eletrodos à base de carbono por apresentarem como vantagens baixo custo e a possibilidade de preparação usando as diversas

formas em que este material se apresenta, como carbono vítreo, grafite pirolítico, pó de grafite, fibras de carbono, etc. (RIEDELA; BERTHOLDB; GUTHA, 2016; JIBRAEL; MUSTAFA.; 2016; KINOSHITA, 1988; ADAMS, 1969). Uma das formas de preparação de eletrodos de grafite consiste nos eletrodos compósitos que, segundo Tallman e Petersen, (1990), são constituídos de pelo menos uma fase condutora e pelo menos uma fase isolante, resultando em um material com propriedades diferentes dos originais. A fase condutora é o grafite e a fase isolante pode ser constituída de óleos minerais, no caso da pasta de carbono, ou ceras e polímeros, no caso de compósitos sólidos (RAMIREZ-GARCÍA *et al.*, 2002).

Um material derivado do grafite é o grafeno, que impulsiona uma grande revolução na indústria em virtude de suas propriedades únicas: é maleável, impermeável, e translúcido, mais resistente que o diamante e excelente condutor elétrico. A gama de produtos que podem se beneficiar do grafeno é vasta. O grafeno é um condutor elétrico 1000 vezes mais eficiente que o cobre e 100 vezes melhor que o silício. As baterias elétricas hoje feitas de nanofibras de carbono durariam três vezes mais se seus circuitos fossem de pó de grafeno (ZHANG *et al.*, 2013; GEIM; NOVOSELOV, 2007).

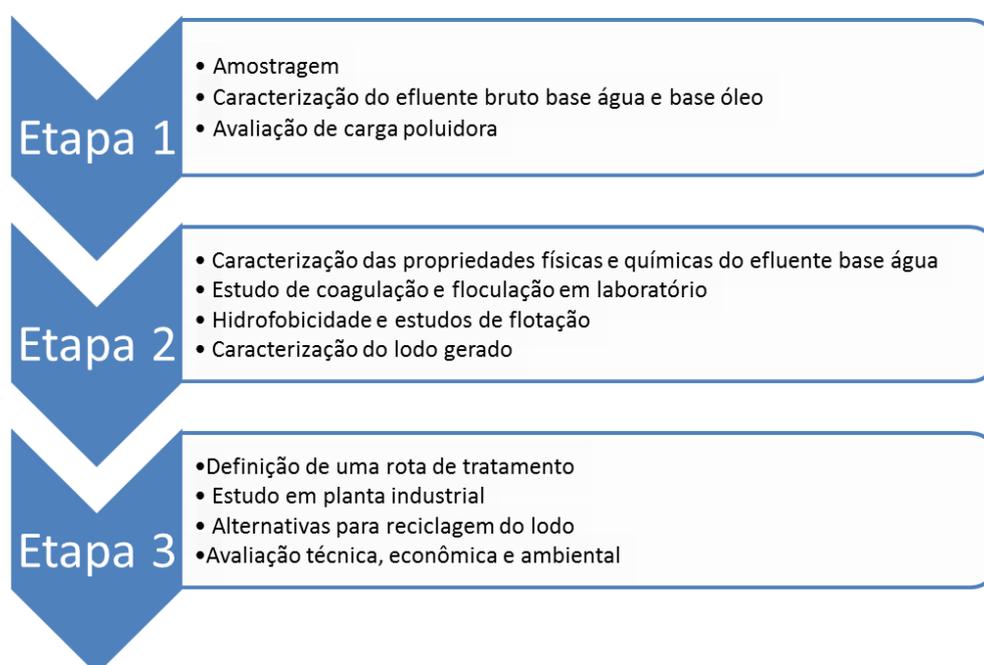
Algumas patentes de processos envolvendo grafite obtidas nos últimos anos indicam o contínuo estudo desse material (POLASKY, 2009; SILLEN, 2006; RODRIGUEZ 2004; KORTOVICH; SHAO, 2003). Entre essas patentes, destacam-se as seguintes: processo de preparação de materiais grafíticos magnéticos, espumas poliméricas contendo nano-grafite multifuncional disposto em camadas, processo para produção de ferro grafite compactado, sistema para grafitar corpos de carbono, processo de produção de artigos de grafite (DAIMER; GSCHWANDTNER; KALCHSCHMID, 2003; KORTOVICH, *et al.*, 2003; MINETTI; RODRIGUEZ, 2004; 2006; POLASKY *et al.*, 2005; 2009; SILLEN, 2006).

## 4 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta os materiais empregados no presente estudo, descrevendo informações sobre o efluente, equipamentos e reagentes utilizados. Também descreve os métodos utilizados para a determinação das características e tratamento do efluente, como também do lodo gerado, incluindo uma análise econômica e ambiental do processo.

A Figura 14 apresenta um fluxograma da metodologia de trabalho que foi empregada no presente estudo.

Figura 14 – Fluxograma da metodologia de trabalho.



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Efluente de Forjaria

A matéria-prima utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foram amostras de efluente de forjaria base óleo e base água, fornecida por uma metalúrgica produtora de autopeças, situada na cidade de Charqueadas, do Estado do Rio Grande do Sul.

#### 4.1.2 Reagentes

Os reagentes empregados na presente pesquisa foram:

- Agente alcalinizante: hidróxido de sódio 50% (marca Nuclear);
- Agentes acidificantes: ácido sulfúrico 98% (marca Quimicamar), ácido clorídrico P.A (marca Anidrol) e ácido nítrico P.A. (marca Neon);
- Coagulantes: poli-alumínio cloreto Aguafloc P. Br (marca Quimisa S/A), cloreto férrico (marca: Buschle & Lepper S.A);
- Polímeros: Procytec 100B – Aniônico (Marca Procytec), Nalco 9909 – Catiônico (marca: Nalco), Nalco 9901- Aniônico (marca: Nalco), QGS – Gelfloc (marca: QGS), Catiônico LTM (marca: Quimisa)
- Demais reagentes: nitrato de potássio P.A. (marca Nuclear), peróxido de hidrogênio 98% (marca Quimisa),

As especificações dos coagulantes e dos polímeros estão apresentadas nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 – Características do coagulante PAC fornecidas pelo fabricante Quimisa S/A

<b>PARÂMETROS</b>	<b>ESPECIFICAÇÕES</b>
<b>Nome comercial</b>	Aguafloc P BR
<b>Aspecto</b>	Amarelo a castanho
<b>pH</b>	3,0 – 5,0
<b>Teor médio de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	14 – 20
<b>Teor médio de Al (g/L)</b>	90

Tabela 5 – Características do coagulante FeCl<sub>3</sub> fornecidas pelo fabricante. Buschle & Lepper S.A

<b>PARÂMETROS</b>	<b>ESPECIFICAÇÕES</b>
<b>Nome comercial</b>	Cloreto férrico
<b>Aspecto</b>	Avermelhado marrom
<b>pH</b>	< 1,00, 100%
<b>Teor médio de FeCl<sub>3</sub> (%)</b>	38 – 40
<b>Teor médio de Fe (g/L)</b>	189

Tabela 6 – Polímeros testados no efluente de forjamento

<b>POLÍMERO</b>	<b>CARGA</b>	<b>PESO MOLECULAR</b>	<b>ESTADO FÍSICO</b>
<b>Procytec 100B</b>	Aniônico	Alto	Líquido
<b>Nalco 9909</b>	Catiônico	Alto	Sólido
<b>Nalco 9901</b>	Aniônico	Altíssimo	Sólido
<b>QGS – Gelfloc</b>	Catiônico	Alto	Sólido
<b>LTM - Quimisa</b>	Catiônico	Baixo	Sólido
<b>Procytec</b>	Catiônico	Alto	Sólido

#### 4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos que foram utilizados neste estudo estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Equipamentos que foram empregados no presente trabalho

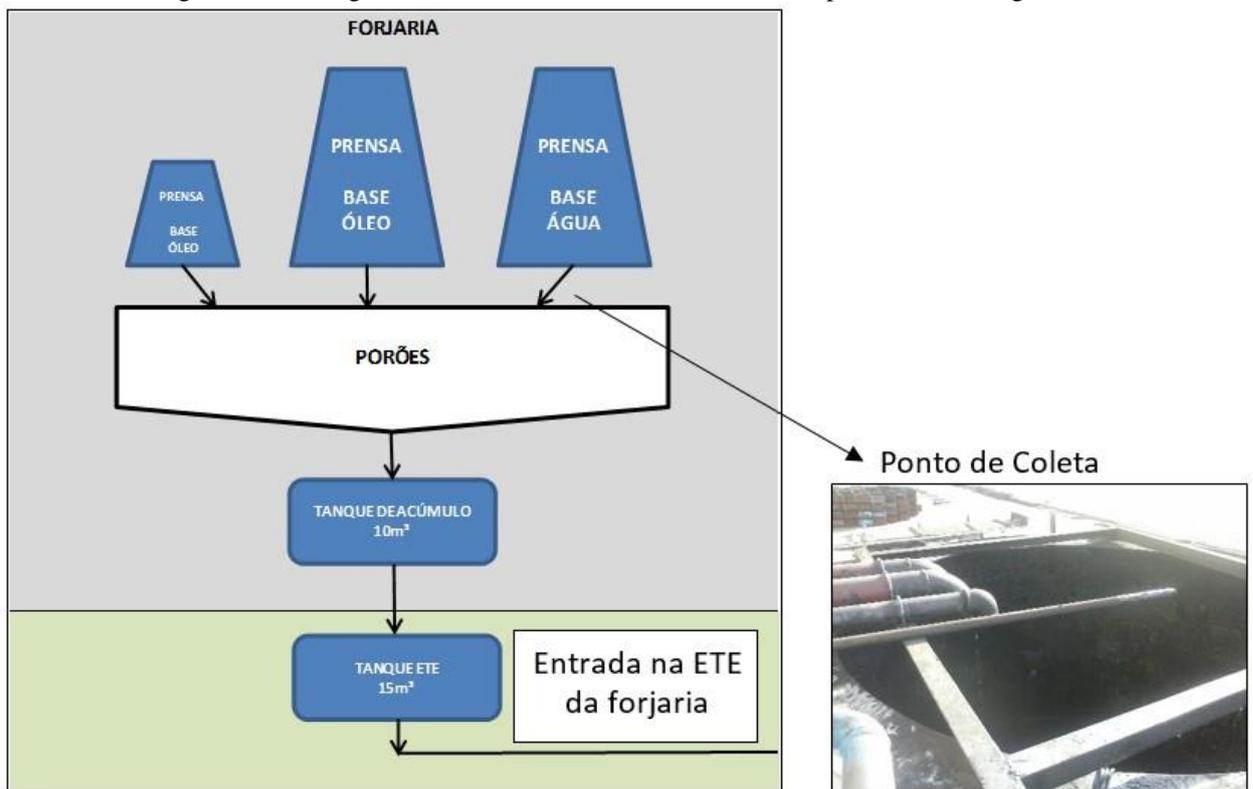
<b>EQUIPAMENTO</b>	<b>MARCA</b>	<b>MODELO</b>
pH-metro	PHTEK	PHS-3E
Chapa de aquecimento	Jung	400
Balança analítica	Bioscale	-
Agitador magnético	Tecnal	E085
Estufa	De Leo	009
Forno Mufla	Quimis	-
Bomba a calorimétrica	IKA	C2000 Basic.
Câmera fotográfica	Sony	NEX-3
Osmose reversa	Mac Clean	90APGE BUBE
Microscópio eletrônico de varredura	EVO MA10	Carl Zeiss
Tensiômetro	Kruss ®,	8451,
Analizador CHNS	Elementar	Vario Macro
Granulômetro a laser	Cilas	1180
Zetasizer NanoZS (red badge),	Malvern®.	ZEN3600
Termobalança	Netsch	SAT 409
Difratômetro de Raios-X	Siemens	D5000
Cone de Ihmoff	Proambiente	-
ICP-MS	Perkin Elmer Sciex	Elan DRC 1006 II
ICP-OES	Perkin Elmer Sciex	Optima 4300 DV

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Amostragem

As amostras do efluente foram coletadas na saída das prensas. Duas prensas da forjaria em estudo trabalhavam com lubrificante base óleo, e uma com lubrificante base água. A coleta foi realizado na prensa que só opera com o lubrificante base água sem a mistura com o efluente das demais prensas, como indicado na Figura 15. A amostragem seguiu os procedimentos descritos na NBR 9898 (1987) e foi realizada de forma composta com alíquotas aleatórias, coletadas durante os três turnos de produção, totalizando 25 litros de efluente.

Figura 15 – Fluxograma mostrando o caminho do efluente e o ponto de amostragem



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

#### 4.2.2 Caracterização do efluente bruto base óleo e base água

Doze amostras do efluente bruto, tanto base óleo como base água, foram coletadas, aleatoriamente, nos três turnos de produção entre agosto/2015 e maio/2016. Os parâmetros escolhidos para análise foram aqueles cujo controle e monitoramento são exigidos pela LO da empresa. Estes são: pH, DBO<sub>5</sub>, DQO, fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl, sólidos suspensos, sulfetos, alumínio, boro, chumbo, cobre, ferro, níquel, zinco, óleos e graxas.

Para o cálculo da carga de poluente foi utilizado a equação sugerida pela FEPAM, que considera a Resolução 430 de 13 de maio de 2011, cujo texto apresenta a carga poluidora como a quantidade de determinado poluente transportado ou lançado em um corpo de água receptor, expressa em unidade de massa por tempo. A fórmula do cálculo foi a seguinte:

$$\text{Carga (kg/mês)} = \text{vazão média (m}^3\text{/dia)} \times \text{Concentração média (mg/L)} \times 1 \times 10^{-3} \times 30 \text{ dias}$$

Os parâmetros analisados foram tratados, estatisticamente, para se obter a média e o desvio padrão.

#### 4.2.3 Estudos de coagulação e floculação em laboratório

Uma amostra do efluente base água foi estudada em relação ao tratamento físico-químico em teste de Jarros. Essa amostra foi selecionada para que se caracterizasse também a tensão superficial e algumas propriedades das partículas como distribuição granulométrica, potencial zeta e hidrofobicidade.

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

- alíquotas de 500 mL do efluente foram colocadas em béqueres de 600 mL, sob agitação de 400 rpm, durante 10 minutos, em um agitador magnético marca Fisatom, modelo 752;
- medição do pH;
- adição de coagulante Aguafloc P BR (PAC) com cerca de 90 mg Al/L ou do cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) com cerca de 170 g Fe/L;
- ajuste do pH para 6,5 com NaOH 50%;
- adição de polímero floculante catiônico ou aniônico a partir de uma solução de 1 g/L;
- após 5 segundos, redução da agitação para 100 rpm e agitação por mais 20 segundos;

- término da agitação e repouso por 10 min para sedimentação dos flocos;
- filtração do efluente para a remoção dos flocos em papel filtro qualitativo.

O ajuste do pH para 6,5 após a adição do PAC ou  $\text{FeCl}_3$  se fez necessário, pois é nesse pH que a maior parte do alumínio ou do ferro presente na solução precipita (vide o diagrama de espécies do alumínio e do ferro, Figuras 10 e 11), capturando mais sólidos através do efeito de varredura de coloides. As características dos coagulantes, conforme fabricante, estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. Optou-se também por adicionar uma etapa de floculação após a de coagulação, de modo que se aumentasse o tamanho dos flocos gerados, bem como a velocidade de sedimentação destes. Diversos polímeros foram testados a fim de definir qual a melhor carga e peso molecular, conforme visto na Tabela 6. O polímero escolhido para essa etapa foi um de carga catiônica, o Nalco 9909, fornecido pela Nalco Water, por ter apresentado formação de flocos mais apreciável que polímeros similares de carga aniônica. As variáveis analisadas nesta etapa foram, fundamentalmente, a concentração de coagulante e do floculante.

Foram observadas e anotadas a natureza e as características de decantabilidade dos flocos em termos qualitativos, ou seja, se a aparência se apresentava ótima, boa, ruim ou nula. Uma amostra que, depois da adição dos reagentes, apresentava somente uma fase, indicava uma coagulação nula, enquanto que uma coagulação ótima continha flocos bem formados, uma nítida separação de fases e o líquido plenamente clarificado. A menor dosagem de reagentes que forneceu boa remoção de turbidez e a separação entre as fases foi considerada como ideal.

A eficiência de tratamento foi determinada comparando-se os parâmetros de qualidade da água previstos na LO, antes e depois do tratamento. O volume de lodo gerado foi medido no Cone de Imhoff de acordo com a NBR 10561 (ABNT, 1988).

#### **4.2.4 Hidrofobicidade e Estudos de Flotação**

A hidrofobicidade das partículas no efluente foi medida, qualitativamente, pelo método de partição líquido-líquido. O procedimento consistiu em adicionar partes iguais de efluente e hexano em um funil de separação. O método foi aplicado para o efluente bruto e após a adição dos reagentes PAC e polímero catiônico nas condições otimizadas. A transferência, ou não, das partículas da fase aquosa (efluente) para a fase orgânica, foi realizada de forma visual.

Estudou-se também a viabilidade da remoção dos sólidos coagulados por meio de flotação por ar dissolvido. Os estudos de flotação foram conduzidos em uma célula de flotação de acrílico de 1 L, com um vaso saturador com volume de 1 L (Figura 16). Utilizou-se água de torneira saturada com ar atmosférico, a uma pressão constante de 390 kPa durante 30 minutos. Variou-se o volume de água injetada no sistema (simulando a taxa de reciclo) e, por consequência, a razão ar/sólidos do sistema a fim de verificar em quais condições a flotação dos sólidos tornava-se viável.

Figura 16 – Vaso saturador e célula de flotação utilizados nos ensaios



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Para determinação da razão ar/sólidos de cada ensaio, considerou-se a concentração de sólidos suspensos presentes na amostra de efluente e, para obtenção da massa de ar dissolvida injetada em cada ensaio, partiu-se do valor teórico fornecido pela Lei de Henry, em função da pressão de saturação e temperatura (390 kPa e 20°C), sujeito a um fator de correção de 0,8, referente à eficiência do saturador. A determinação do total de sólidos recuperados pela flotação foi feita visualmente, medindo-se os volumes flotados e não-flotados na célula de flotação, decorridos 30 minutos da injeção da água com ar dissolvido.

#### **4.2.5 Caracterização do lodo**

O lodo, gerado no tratamento realizado em laboratório, foi analisado qualitativamente e quantitativamente em relação ao volume no Cone de Imhoff; massa; teor de umidade, teor de cinzas; matéria volátil e carbono fixo; poder calorífico; análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloretos, fluoretos, fósforo total, alumínio, arsênio, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cromo, cobre, ferro, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, potássio, silício, sódio, zinco); difração de raios x; análise termogravimétrica; MEV e EDS; e periculosidade conforme a NBR 10.004.

#### **4.2.6 Estudos em planta industrial**

Um teste em planta foi realizado na empresa em estudo, para confirmar os resultados da rota de tratamento desenvolvida em laboratório. Foi realizado em um tanque de 5 m<sup>3</sup> (FIGURA 17), com agitação realizada por ar comprimido. Os reagentes foram preparados em bombonas e dosados a partir de bomba pneumática para o tanque. Após agitação, o efluente foi transferido para um tanque sedimentador de 7 m<sup>3</sup> e ficou 12 horas de repouso, sendo, então, enviado para o filtro-prensa. Empregaram-se os mesmos reagentes e as mesmas dosagens, definidas como mais eficientes nos testes prévios conduzidos em laboratório. Os efluentes bruto e tratado foram analisados em relação aos parâmetros previstos na Licença de Operação.

O acompanhamento do processo industrial foi realizado através de um estudo estatístico da eficiência do mesmo, com 12 amostras obtidas. Os parâmetros físico – químicos avaliados foram os da Licença de Operação citados no item 4.2.7.1. Os parâmetros estatísticos analisados foram: média, desvio padrão e eficiência.

Figura 17 – a) Preparação de PAC e polímero para o teste em planta, b) tanque de quebra de emulsão.



(a)

(b)

Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

## 4.2.7 Métodos Analíticos

### 4.2.7.1 Parâmetros químicos do efluente previstos na LO

As análises seguiram as metodologias descritas no “Standard Methods for Water and Wastewater Analysis” (SMWW) (APHA, 2012). Os parâmetros analisados e as técnicas específicas empregadas para cada um deles estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros químicos analisados e técnica empregada para sua determinação

<b>PARÂMETRO</b>	<b>TÉCNICA</b>
pH	pHmetro de bancada marca PHTEK, modelo PHS-3E
DBO <sub>5</sub>	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 5210-B
DQO	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 5220-B
Fósforo Total	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 4500-P-D
Nitrogênio Total Kjeldahl	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 4500 N org B/C
Sólidos Suspensos	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 2540 D/E
Sulfetos	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 4500-2-D
Alumínio	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Boro	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Chumbo	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Cobre	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Ferro	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Níquel	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Zinco	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. mét. 3030I e 3120B/EPA mét. 3015A e 6010C
Óleos e graxas	SMWW 22 <sup>a</sup> ed. método 5520-D/F

### 4.2.7.2 Tensão superficial

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

#### 4.2.7.3 Potencial zeta

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

#### 4.2.7.4 Distribuição granulométrica

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

#### 4.2.7.5 Ângulo de contato

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

#### 4.2.7.6 Volume sedimentado

A medida do volume de sólidos sedimentados no efluente foi realizada no Cone de Imhoff, conforme NBR 10561:1988. O efluente foi submetido ao tratamento definido e, após encerramento da agitação, um 1 Litro de amostra foi despejado em um Cone de Imhoff, onde ficou em repouso durante uma hora e após 24 horas. Após esses intervalos de tempo, o volume de lodo foi medido através da leitura na graduação do cone.

#### 4.2.7.7 *Análise imediata*

##### 4.2.7.7.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado conforme NBR 6457 (ABNT, 1986). As amostras foram homogeneizadas e, em seguida, uma massa de aproximadamente 1 g foi pesada em cadinho de alumínio. Após a pesagem, o cadinho foi colocado em estufa, à temperatura de 105 °C por 1 hora. Depois de arrefecidas à temperatura ambiente, em dessecador, foram submetidas a nova pesagem. A perda de massa, durante o ensaio, representa o teor de umidade. O teor de umidade foi usado para corrigir os valores de cinzas e matéria volátil para base seca.

##### 4.2.7.7.2 Teor de cinzas

Para a análise de cinzas/perda ao fogo foi utilizada a norma NBR 8289 (ABNT, 1983). Aproximadamente 1 g de amostra foi pesado em uma balança analítica e colocado em um cadinho de porcelana, previamente calcinado, o qual foi encaminhado para o forno-mufla, ainda frio. Após atingir a temperatura de 850°C, aguardou-se 1 hora. Na sequência, as amostras foram retiradas e colocadas em um dessecador. O resíduo remanescente, após a queima total da matéria orgânica é o teor de cinza (Cz, %). A massa perdida durante o ensaio é a perda, ao fogo (Pf, %).

##### 4.2.7.7.3 Matéria volátil

Para análise de matéria volátil foi utilizada a norma ASTM D3175-11. O procedimento consiste em levar 1 g de amostra em um cadinho de platina, com tampa, a um forno mufla, pré-aquecido a 950°, por 7 minutos. Após isso, deixou-se o cadinho resfriar até atingir a temperatura ambiente e pesa-se novamente a amostra.

#### 4.2.7.7.4 Carbono fixo

Foi calculado pela diferença entre 100% e a soma das porcentagens cinza e matéria volátil, em base seca.

#### 4.2.7.8 Poder calorífico

Realizado conforme norma ASTM D 2015 (2000), essa análise baseia-se na combustão de uma amostra, sob atmosfera de oxigênio, em uma Bomba adiabática calorimétrica. O procedimento consiste em colocar um cilindro, dentro de uma quantidade de água conhecida e com uma temperatura pré-definida. O valor real é então comparado com uma amostra de referência (ácido benzoico). Para otimizar o processo de combustão, o cilindro é preenchido com oxigênio puro (99,5%) em uma pressão de 30 bar. O valor do poder calorífico de uma determinada amostra é dado pelo cálculo do acréscimo da temperatura da água no interior da bomba, depois que a ignição da combustão da amostra ocorre dentro do cilindro. O equipamento utilizado nessa análise foi uma bomba Calorimétrica da marca IKA modelo C2000 Basic.

#### 4.2.7.9 Análise elementar

Os elementos C, H, N e S foram analisados no equipamento ELEMENTAR – CHNS que mede as concentrações via condutividade térmica. O equipamento se enquadra na seguinte norma: ASTM D 5373.

Os elementos metálicos, ambientalmente disponíveis, foram analisados em base seca (amostra seca a 80°C) com abertura de amostra por digestão ácida e aquecimento em chapa elétrica a 95°C +- 5°C, conforme procedimento EPA 3050 b (EPA, 1996a). A digestão de, aproximadamente, 1 g de amostra foi efetuada pela adição repetitiva de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> até o consumo completo da matéria orgânica, seguido da adição de HCl. A quantificação da concentração dos metais, no meio aquoso, foram feitas por espectrometria de emissão óptica, com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A quantificação de P e S foi realizada por digestão úmida nítrico-clorídrico e análise por ICP OES. As medidas de cloreto foram realizadas por extração, em água, e análise por titulometria (titulante: nitrato de prata). As análises de N foram efetuadas pelo método de

Kjeldahl. As mesmas foram realizadas no laboratório Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental S/S.

#### *4.2.7.10 Difractometria de Raio-X*

A difratometria de raios X é um método que auxilia na identificação da estrutura cristalina dos compostos. A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. Basicamente, o método de difração utilizado consiste na incidência de raios  $\alpha$  monocromáticos nos planos cristalinos da amostra. A caracterização das amostras por difração de raio  $\alpha$  X foi realizada com um Difratorômetro Siemens, Kristalloflex D500, utilizando a linha  $K\alpha$  do cobre, cujo comprimento de onda é de 1,5418 Å, filtrada com um monocromador de grafite. O tubo foi operado a 35 kV e 20A.

#### *4.2.7.11 MEV-EDS*

As amostras do lodo, proveniente do tratamento de efluente da forjaria, foram submetidas à análise pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) como também à análise elementar, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Modelo MEV EVO MA10 da marca Carl Zeiss, com uma tensão 10kV e Magnificação 15 kV, acoplado ao EDS Modelo X-Act da Oxford (Janela de 10mm, detector SDD) pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS.

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a morfologia do lodo, proveniente da forjaria. As imagens geradas por EDS foram obtidas por elétrons retroespalhados (backscattered electrons) usando um detector de estado sólido, imagens adicionais foram feitas com elétrons secundários usando um detector Everhardt-Thornley (ETSE). Para uma melhor identificação: imagens feitas a partir de elétrons secundários (SE) mostram mais detalhes na superfície, enquanto imagens de BSE mostram contraste de densidade (número atômico).

#### *4.2.7.12 Análise termogravimétrica*

Para a análise termogravimétrica, utilizou-se uma termobalança Netzsch STA 409PC pertencente ao Laboratório de Siderurgia da UFRGS. O equipamento consiste, basicamente, de um forno resistivo acoplado a uma balança analítica, com entrada inferior e saída superior

para o fluxo gasoso. A amostra foi colocada num cadinho, tipo prato, sustentado por um termopar, conectado ao braço da balança, o que permite registrar a variação de massa, em função do tempo e da temperatura. A massa da amostra ensaiada foi de aproximadamente 30 mg e a granulometria utilizada foi inferior a 0,075 mm. Foi realizado o teste de combustão isotérmica, no intervalo de temperatura entre 30 e 1000°C, numa vazão de 60 mL/min de ar. A amostra foi aquecida em N<sub>2</sub> a 60 mL/min até 1000°C. Nesse teste, a curva termogravimétrica permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorreu a queima e a perda de massa correspondente. A curva DTG, que é a derivada da curva de perda de massa ou taxa de reação (dm/dt) em função da temperatura, possibilita determinar, além das temperaturas de início (Ti) e final de combustão (Tf), a temperatura onde a taxa de reação (ou reatividade) é máxima (Tmax).

#### *4.2.7.13 Área superficial*

Área superficial foi analisada pelo método BET, (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) que em geral, utiliza equações de isotermas. A partir da equação de isoterma o número necessário de moléculas para formar uma monocamada, pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada) pode-se então calcular a área específica do material. Este método também permite uma avaliação da porosidade do material e foi analisado pela empresa Nacional do Grafite.

#### *4.2.7.14 Ensaios de solubilização e lixiviação*

Os ensaios de Lixiviação e Solubilização foram conduzidos, de acordo com as prescrições das Normas Técnicas BR 10.004, NBR 10.005 e NBR 10.006 (ABNT, 2004a; ABNT 2004b; e ABNT 2004c) e permitiu classificar o resíduo de acordo com a sua periculosidade. Os ensaios e as análises foram realizados no Laboratório Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental S/S.

#### 4.2.7.15 Ensaio de Reaproveitamento do grafite na empresa Nacional do Grafite

A empresa Nacional do Grafite realizou os seguintes testes nos lodos gerados no tratamento com cloreto férrico, PAC e no lodo gerado no teste em planta na estação de tratamento da empresa em estudo:

- Ensaio termoquímico: Carbono (Perda ao fogo) (%), Cinzas (%), Umidade (%), Teor de Enxofre (%), Teor de Nitrogênio (%);
- Ensaio químico: Al (%), As (ppm), Ba (ppm), Ca %, Cd (ppm), Co (ppm), Cr (ppm), Cu (ppm), Fe (%), Ge (ppm), Mg (ppm), Mn %, Mo (ppm), Ni (ppm), Pb (ppm), Sb (ppm), Si % , Ti (ppm), V (ppm);
- Ensaio físico: d10 LASER (microns), d50 LASER (microns), d90 LASER (microns), ASE - BET (m<sup>2</sup>/g), Lc (A), d002 (A), Fase Hexagonal (%), Fase Romboédrica (%).

A determinação das impurezas foi conduzida em Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma. Como metodologia, a amostra é calcinada, a cinza é misturada com um fundente (LiBO<sub>2</sub> e KI) e levada à fusão a 900°C para formar um composto solúvel, em seguida a pérola de fusão é dissolvida por HNO<sub>3</sub>, esse procedimento é utilizado para determinação do teor de cinza e elementos químicos. Para granulometria foi utilizado à difração a laser e queima para o teor de carbono. O enxofre e o nitrogênio foi de acordo com a Norma ASTM D5373 - 02 através do equipamento LECO.

### 4.3 AVALIAÇÃO DE CUSTOS E PERCEPÇÃO OPERACIONAL

Foi realizada uma avaliação de custos do processo de tratamento de efluentes de forjaria baseado nos custos de operação (produtos químicos e disposição de lodo), comparando a sistemática atual com a anterior.

Esta avaliação não levou em consideração custos com mão de obra e ou energia, devido a simplicidade de operação do processo, que se dá em tanques de quebra, adensador de lodo e filtro prensa, já existentes na empresa, com a supervisão dos operadores da Estação de Tratamento de Efluentes.

A percepção sobre a operação do tratamento tanto para o efluente base óleo, como para o base água, levou em consideração questões de: facilidade de tratamento, manuseio do lodo, destinação de resíduo, custo e opinião dos operadores. Foi utilizado o método da entrevista com 11 pessoas entre operadores e analistas envolvidos na área de meio ambiente e tratamento de efluentes. O modelo de questionário pode ser visto na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9 – Modelo do questionário para avaliação global dos tratamentos do efluente de forjamento

<b>AVALIAÇÃO GLOBAL DO TRATAMENTO</b>	<b>BASE ÓLEO</b>	<b>BASE ÁGUA</b>
Facilidade em realizar o tratamento?		
Necessidade de etapa posterior?		
Facilidade no manuseio do lodo?		
Qual a destinação do lodo?		
Custo (R\$/m <sup>3</sup> )?		
Avaliação final dos operadores sobre os tratamentos do efluente oriundo do uso do lubrificante de grafite base óleo e do efluente oriundo do uso do lubrificante de grafite base água.		

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas análises de caracterização dos efluentes de forjaria tanto base óleo como base água e a comparação da carga mensal. A seguir, são descritos os resultados dos estudos de coagulação e floculação no efluente grafítico base água e, de forma complementar, a análise do lodo gerado no tratamento do efluente. Por fim, são apresentados os resultados do tratamento em planta industrial bem como uma análise econômica, operacional e ambiental do processo implantado.

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE DE FORJARIA ORIUNDO DA APLICAÇÃO DE LUBRIFICANTE GRAFÍTICO BASE ÓLEO

A Tabela 10 mostra algumas das características físico-químicas do lubrificante base óleo. Pode-se observar que as partículas de grafite são de tamanho reduzido. Segundo o fabricante, o tamanho médio das partículas no base óleo varia de 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$  (com um máximo de 20  $\mu\text{m}$ ).

Tabela 10 – Características físico-químicas do lubrificante grafítico em base óleo utilizado no processo de forjamento. Fonte: empresa fabricante do lubrificante Fuchs

PARÂMETRO	CARACTERÍSTICA
Cor	Preta
Aparência	Fluido homogêneo e viscoso
Teor de grafite	>10%
pH da emulsão	> 10
Densidade à 20°C	1,05 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade cSt à 40°C.	2500 mPa.s
Tamanho médio das partículas	Entre 0,1 a 0,2, com máx. de 20 $\mu\text{m}$

Na operação, o lubrificante passa por uma diluição em água de 1:1. Após essa diluição, o lubrificante vai para os tanques de armazenagem das prensas. A seguir, essa emulsão lubrificante é lançada, na forma de spray, sobre as peças, segundos antes de sua conformação. Logo depois desse processo, o lubrificante é descartado e vai para tanques de acúmulo, onde é misturado com águas de lavagem da forjaria, até atingir um determinado volume, sendo então encaminhado à estação de tratamento de efluentes.

A Tabela 11 apresenta as concentrações médias e o desvio padrão dos poluentes de doze amostras do efluente de forjaria base óleo. Observa-se uma alta concentração, em todos

os parâmetros, inclusive de metais. O volume de água empregado, nessas atividades, varia, o que acarreta oscilações na composição do efluente estudado. No Anexo A é possível ver os valores de cada amostra estudada.

Tabela 11 – Concentração média e desvio padrão de poluentes no efluente bruto base óleo do processo de forjamento. n = 12

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO ENTRADA	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	175.894	125.480
DQO (mg/L)	441.905	288.477
Fósforo total (mg/L)	16	34
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	878	875
Sólidos suspensos (mg/L)	102.807	144.319
Sulfetos (mg/L)	4	5
Alumínio (mg/L)	134	131
Boro (mg/L)	24	23
Chumbo (mg/L)	1	1
Cobre (mg/L)	8	6
Ferro (mg/L)	652	603
Níquel (mg/L)	1	1
Zinco (mg/L)	6	5
Óleos e graxas (mg/L)	140.973	58.455

A Figura 18 apresenta o aspecto visual do efluente base óleo. O efluente é escuro, homogêneo e viscoso. Este tipo de efluente apresenta grande quantidade de material particulado. A limpeza dos recipientes onde é armazenado é difícil, sendo necessária a utilização de solventes.

Figura 18 – Aspecto físico do efluente base óleo



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE DE FORJARIA ORIUNDO DA APLICAÇÃO DE LUBRIFICANTE GRAFÍTICO BASE ÁGUA

Algumas das características físico-químicas do lubrificante base água estão apresentadas na Tabela 12. De acordo com o fabricante, as partículas de grafite têm diâmetro médio de 4  $\mu\text{m}$ . Partículas com granulometria tão baixa não são removidas da água sem a aplicação prévia de agentes coagulantes/floculantes.

Tabela 12 – Características físico-químicas do lubrificante grafítico em base água utilizado no processo de forjamento. Fonte: empresa fabricante do lubrificante Henkel

PARÂMETRO	CARACTERÍSTICA
Cor	Líquido cinza escuro
Aparência	Fluido homogêneo
Teor de grafite	$\geq 10\%$
pH da emulsão	$\geq 10$
Densidade à 20°C	1,1 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade cSt à 40°C.	1500 mPa.s
Tamanho médio das partículas	4 $\mu\text{m}$

Previamente ao seu uso, o lubrificante passa por uma diluição em água de 1:2 e é armazenado em tanques das prensas. Essa suspensão lubrificante é lançada na forma de spray sobre as peças, segundos antes de sua conformação. Após essa, o lubrificante é descartado e

vai para tanques de acúmulo, onde é misturado com águas de lavagem da forjaria, até atingir um determinado volume, sendo então, encaminhado à estação de tratamento de efluentes.

A Tabela 13 apresenta as concentrações médias e o desvio padrão dos parâmetros de qualidade de água de doze amostras do efluente de forjaria base água. Observa-se também uma grande variabilidade dos parâmetros analisados, resultante da mistura do lubrificante usado com águas de lavagem da prensa, peças, matrizes e o piso da forjaria, além de fontes de contaminação imprevisíveis, como vazamentos de óleos hidráulicos. No Anexo B é possível ver os valores de cada amostra analisada.

Tabela 13 – Concentração média e desvio padrão de poluentes no efluente bruto base água do processo de forjamento. n = 12

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO ENTRADA	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	24.246	20.551
DQO (mg/L)	66.225	55.764
Fósforo total (mg/L)	10	9
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	845	630
Sólidos suspensos (mg/L)	18.132	23.828
Sulfetos (mg/L)	1,2	2
Alumínio (mg/L)	64	41
Boro (mg/L)	76	75
Chumbo (mg/L)	0,9	0,2
Cobre (mg/L)	5,4	4
Ferro (mg/L)	251	201
Níquel (mg/L)	1,1	0,8
Zinco (mg/L)	10	15
Óleos e graxas (mg/L)	3.021	2.360

O efluente apresenta ainda uma alta concentração de sólidos suspensos, carga orgânica em termos de DBO e DQO, Nitrogênio total Kjeldahl e Óleos e graxas. O valor de 0,37 da razão DBO/DQO é considerado baixo, indicando que uma parcela significativa da matéria não é biodegradável (no caso, o grafite). A concentração de metais é menor, mas ainda expressiva em Ferro, Alumínio e Boro. Esses dados corroboram com a necessidade de uma etapa inicial físico-química, para remoção dos sólidos suspensos, metais de transição e parte da carga orgânica (fração suspensa).

### 5.3 COMPARAÇÃO CARGA MENSAL MÉDIA DE POLUENTES EFLUENTE BASE ÓLEO X BASE ÁGUA

Para um melhor entendimento das cargas mensais médias de poluentes, nos efluentes brutos de forjaria, a tabela 14 foi criada, a qual permite comparar os resultados das análises dos efluentes, tanto base óleo quanto base água. Segundo dados da empresa, a vazão diária média de efluente de forjamento é de 3,6 m<sup>3</sup>/dia, com uma média mensal de 105 m<sup>3</sup>, considerando flutuações na produção. Calculou-se, então, a carga mensal de poluentes presentes no efluente.

A Tabela 14 apresenta a carga poluidora média, considerando doze amostras do efluente de forjaria base água e do efluente base óleo, para fins de comparação. Observa-se que a carga de poluentes do efluente base óleo é mais elevada, na maioria dos parâmetros, principalmente em relação aos metais. Há também, nesse efluente, uma grande quantidade de óleos e estabilizantes de emulsões oleosas.

Tabela 14 – Carga mensal média de poluentes presentes no efluente bruto base óleo e base água em kg/mês (n=12)

PARÂMETRO	CARGA	
	Efluente Base Óleo	Efluente Base Água
DBO (kg/mês)	18.468,9	2.545,8
DQO (kg/mês)	46.400,1	6.953,7
Fósforo total (kg/mês)	1,7	1,1
Nitrogênio total Kjeldhal (kg/mês)	92,2	88,7
Sólidos Suspensos (kg/mês)	10.794,8	1.903,9
Sulfetos (kg/mês)	0,4	0,1
Alumínio (kg/mês)	14,1	6,7
Boro (kg/mês)	2,6	8,0
Chumbo (kg/mês)	0,1	0,1
Cobre (kg/mês)	0,8	0,6
Ferro (kg/mês)	68,4	26,4
Níquel (kg/mês)	0,1	0,1
Zinco (kg/mês)	0,6	1,0
Óleos e graxas totais (kg/mês)	14.802,1	317,2

Estudos por Gao *et al.* (2006), Teixeira, Schoroeter e Weingaertner (2006) e Simonnot e Croze (2007) mostram que a indústria metal-mecânica gera efluentes de elevada toxicidade, em especial à fauna aquática, classificando os efluentes oleosos entre os mais perigosos. Essa periculosidade se deve às características hidrofóbicas, biorefratárias e recalcitrantes associadas a certos compostos oleosos. Devido a sua hidrofobicidade, esses poluentes são facilmente adsorvidos na matéria orgânica presente na água e no solo, onde permanecem por longos períodos de tempo, devido a sua reduzida biodegradabilidade, transformando, assim, o solo e os sedimentos aquáticos em reservatórios desses compostos.

Ao comparar-se a composição de ambos efluentes em relação à carga de poluentes, pode-se verificar que o efluente base água apresenta somente 15% da carga poluidora, se considerarmos parâmetros como DBO, DQO, óleos e graxas e sólidos suspensos em comparação com o base óleo. O efluente base óleo é de difícil tratamento e necessita de reagentes químicos perigosos como peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, que exigem muito cuidado de manuseio. Além disso, o ambiente de trabalho apresenta grande sujeira, sendo necessário a utilização de solventes para limpeza. Levando-se em conta todos esses fatores, decidiu-se pela mudança do lubrificante. O primeiro passo foi a troca do lubrificante em uma das prensas para, em seguida, substituir-se em todas, com a geração de um novo efluente, grafítico base água, até então, com características desconhecidas.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UMA AMOSTRA DE EFLUENTE BASE ÁGUA

A Figura 19 mostra o aspecto visual de uma amostra do efluente base água selecionada para a caracterização físico - química e estudos de tratamento de efluentes. A Tabela 15 apresenta as concentrações de poluentes de interesse presentes na amostra selecionada.

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

Figura 19 – Amostra do efluente bruto do lubrificante base água usado nas demais etapas de caracterização



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Tabela 15 – Concentração de poluentes na amostra de efluente bruto base água escolhida

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra base água</b>
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	6.120
DQO (mg/L)	16.583
Fósforo total (mg/L)	2
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	295
Sólidos suspensos (mg/L)	7.870
Sulfetos (mg/L)	< LQ* <sup>1</sup>
Alumínio (mg/L)	163,1
Boro (mg/L)	50,6
Chumbo (mg/L)	< LQ*
Cobre (mg/L)	1,2
Ferro (mg/L)	37,1
Níquel (mg/L)	< LQ*
Zinco (mg/L)	1,3
Óleos e graxas (mg/L)	300
pH	9,6
Tensão superficial (mN/m)	59,7

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

<sup>1</sup> Valor medido ficou abaixo do limite de quantificação da técnica aplicada.

agentes coagulantes e floculantes. Neste contexto, é importante caracterizar as propriedades dos particulados, o que neste trabalho foi feito em termos de distribuição granulométrica, propriedades eletrocinéticas e hidrofobicidade.

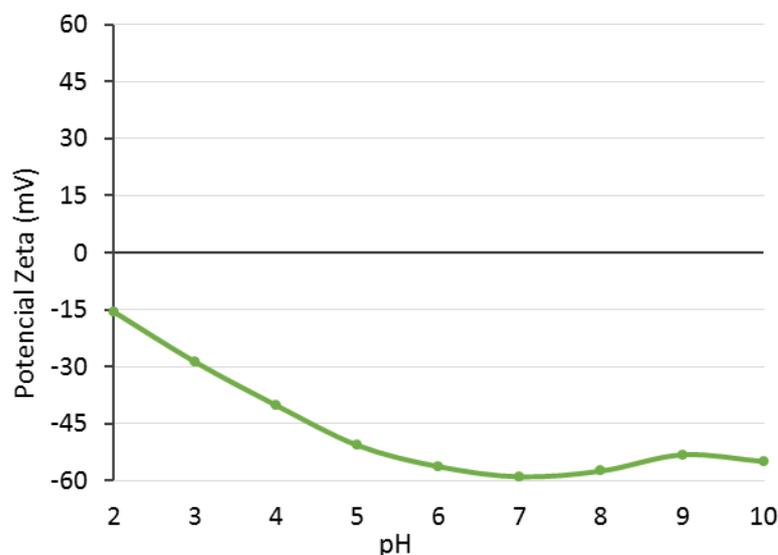
A Tabela 16 apresenta os resultados da análise granulométrica. Pode-se observar que 80% das partículas possuem tamanho na faixa granulométrica compreendida entre 1,9 e 13,6  $\mu\text{m}$ . O  $D_{50}$  (diâmetro onde 50% das partículas passam) foi determinada em 5,9  $\mu\text{m}$  e  $D_{\text{médio}}$  (pela difração de Fraunhofer) da ordem de 7,0  $\mu\text{m}$ , o que está de acordo com a granulometria das partículas de grafite presentes no lubrificante conforme dados fornecidos pelo fabricante (TABELA 16).

Tabela 16 – Distribuição granulométrica dos colóides presentes na amostra do efluente

DIÂMETRO	AMOSTRA BASE ÁGUA
$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	1,9
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	5,9
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	13,6
$D_{\text{médio}}$ ( $\mu\text{m}$ )	7,0

A Figura 20 mostra o potencial zeta das partículas de grafite em função do pH. Pode-se observar que as partículas são eletronegativas na faixa de pH medida, que variou de 2 a 10. O potencial zeta das partículas variou de -15 mV a -60 mV e ficaram mais eletronegativas conforme a alcalinidade do efluente aumentava.

Figura 20 – Valores de potencial zeta medidos na amostra para pH's de 2 a 10

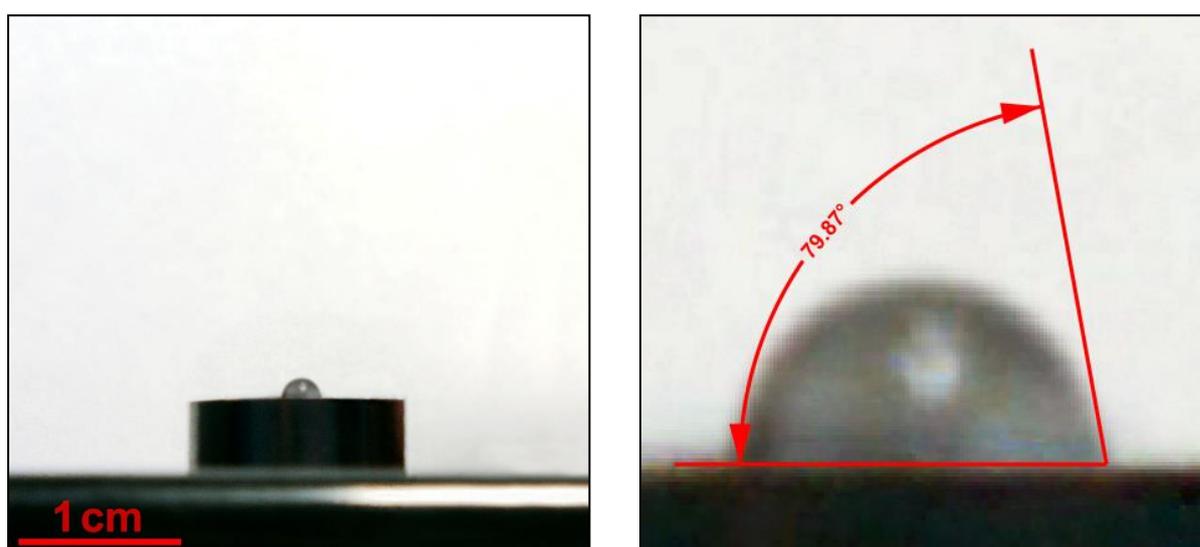


Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

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

A hidrofobicidade das partículas do efluente bruto foi determinada com a análise do ângulo de contato, seguindo a metodologia explicada no item 4.2.2. Na Figura 21 pode-se observar o cilindro gerado, após compressão dos sólidos filtrados do efluente bruto, com a gota d'água e o resultado da análise de ângulo de contato.

Figura 21 – Gota d'água sobre a superfície do cilindro de sólidos do efluente bruto e ângulo de contato estimado



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

O ângulo de contato aproximado foi de  $79,87^\circ$ , condizente com a mesma angulosidade do grafite puro. Eissler e Van Holde (1962) registraram valores de  $86,6^\circ$  e  $67,7^\circ$  para os ângulos de contato de avanço e recuo do grafite. Wakamatsu e Numata (1991) e Drzymala e Wheelock (1995) encontraram, respectivamente, valores de ângulo de contato estacionário de  $80^\circ$  e  $82^\circ$  para o grafite em água, mostrando que o valor obtido no presente estudo é compatível com os da literatura.

O grafite é considerado um mineral naturalmente hidrofóbico. Contudo, é possível que substâncias que alteram a hidrofobicidade natural do mesmo, estejam presentes no meio aquoso, pois é importante, no processo de forjamento, que as partículas de grafite encontrem-se em suspensão, no lubrificante. Cabe ainda observar, que, segundo Alghunaim, Kirdponpattara e Newby (2016), a técnica de compressão do pó, empregada para a análise de ângulo de contato, pode danificar os grãos, influenciando nos resultados obtidos.

## 5.5 ESTUDOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

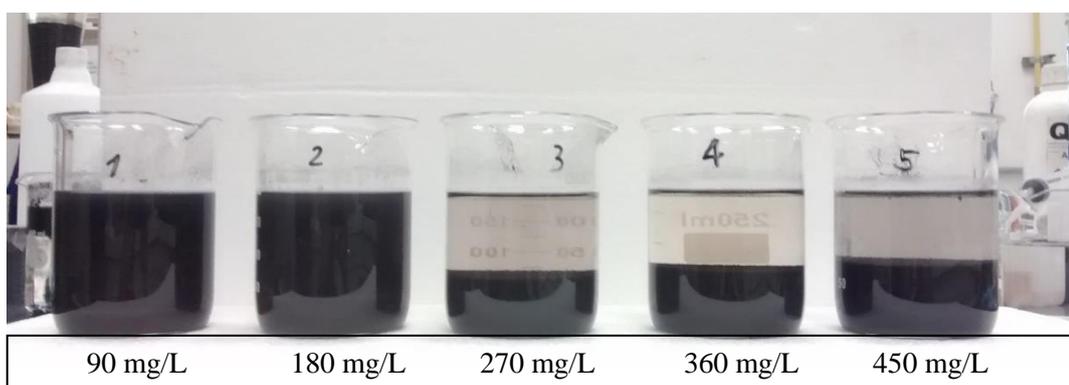
Estudos preliminares demonstraram que as partículas suspensas do efluente não sedimentam e não flutam (nem mesmo com a adição de microbolhas) naturalmente. Apresentam-se como uma suspensão estável. O valor observado de potencial zeta, citado no item 4.2.7.3, explica a estabilidade da suspensão, principalmente em pH neutro, pela repulsão eletrostática entre as partículas. Necessitam, assim, da adição de agentes coagulantes para a desestabilização da suspensão.

Ensaio prévios de coagulação-floculação foram realizados para adequação à nova situação. Buscou-se a melhor condição operacional que resultasse na melhor eficiência possível, considerando-se as características do efluente a ser tratado, com a aplicação de reagentes e controle dos parâmetros envolvidos no processo. O APÊNDICE C apresenta os resultados dos testes de coagulação-floculação aplicando diversos coagulantes e polímeros comerciais. Os coagulantes que apresentaram melhores resultados foram o poli-alumínio cloreto (PAC) e o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), que serão detalhados a seguir.

### 5.5.1 Estudos com poli-alumínio cloreto (PAC)

Realizaram-se testes de coagulação do efluente com cinco dosagens diferentes de coagulante Aguafloc P BR (PAC): 1, 2, 3, 4 e 5 mL de PAC (com 90 g Al/L) por litro de efluente, correspondendo a uma dosagem de 90, 180, 270, 360 e 450 mg de Al por L de amostra. A Figura 22 mostra o resultado do processo de coagulação com as diferentes quantidades de PAC. O período de decantação, após a adição do coagulante, foi de 30 minutos.

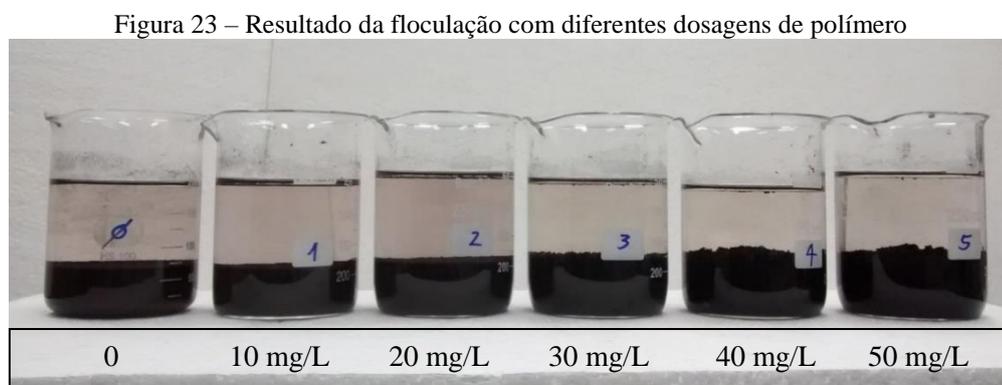
Figura 22 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de PAC



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

As dosagens de 90 e 180 mg Al/L não foram suficientes para a formação apreciável de coágulos. Com doses a partir de 270 mg Al/L, já ocorre uma visível remoção de sólidos suspensos. A dosagem escolhida em definitivo foi a de 360 mg Al/L por ter apresentado uma melhor clarificação do efluente. Nesta medida, após a adição de PAC, o pH do efluente caiu de 9,6 para 4,5. Em seguida, o pH foi elevado a aproximadamente 6,5, de modo a se obter a máxima precipitação de alumínio, de acordo com o que mostra o diagrama de espécies (FIGURA 11).

A adição de polímeros flocculantes é usada em muitos tratamentos físico-químicos, pois agrega os coágulos já existentes, acelerando o processo de decantação. Aplicou-se um polímero catiônico, marca Nalco, preparado a uma concentração de 1 g/L (1000 ppm). A determinação da dosagem ótima foi feita de maneira semelhante à de PAC. As dosagens de flocculante testadas foram de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de polímero por litro de efluente já tratado com 360 mg Al/L e pH ajustado para 6,5. A Figura 23 mostra os resultados do processo de flocculação com as diferentes dosagens de polímero e uma amostra sem polímero, apenas com PAC, com tempo de decantação de uma hora.



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Observou-se que, a partir da dosagem de 30 mg/L, a flocculação e subsequente decantação foi rápida e eficiente. A partir disso, realizou-se um novo teste com 25 mg/L do mesmo flocculante, a fim de se verificar se uma dosagem intermediária também produziria flocos apreciáveis. A Figura 24 mostra os flocos formados com as quantidades de 20, 25 e 30 mg/L de flocculante, com um tempo de decantação de cinco minutos.

Figura 24 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero catiônico



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Concluiu-se que, com 25 mg/L de polímero, o floco formado já está suficientemente pesado, ocasionando uma taxa de decantação muito semelhante àquelas dosagens maiores. Dessa maneira, a quantidade definitiva e selecionada foi de 25 mg/L de polímero catiônico para floculação de 1 L de efluente. Logo após a adição do polímero e encerramento da agitação, observou-se um regime de sedimentação flocculento que, em seguida, adquiriu características de um regime de sedimentação zonal (METCALF; EDDY, 2003).

O efluente tratado, seguindo o roteiro definido acima, foi filtrado e analisado, quimicamente, para determinação dos parâmetros de qualidade da água. Os resultados, juntamente com os valores do efluente bruto, a eficiência de remoção e os padrões a serem atendidos na LO, estão listados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros do efluente bruto tratado com PAC e eficiência de remoção do tratamento definido

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

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

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

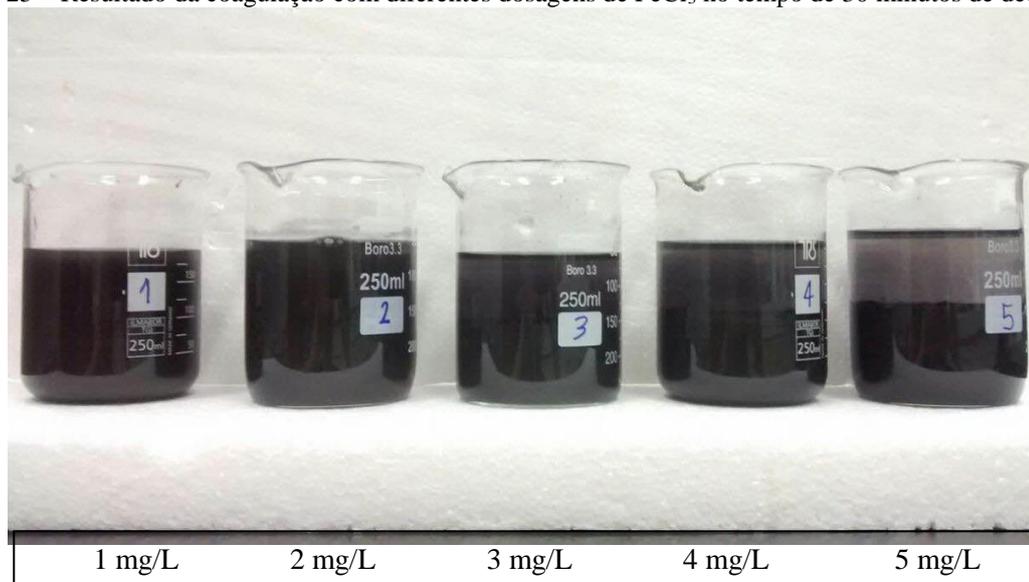
De modo geral, o tratamento apresentou uma elevada eficiência. Todavia, percebe-se que os parâmetros DQO, DBO<sub>5</sub>, nitrogênio e boro ainda não estão aos níveis exigidos pela LO da empresa. É necessária uma segunda etapa de tratamento. Processos biológicos, como a lagoa aerada, já existente na empresa, podem auxiliar na remoção de DBO, parte da DQO e do nitrogênio.

### 5.5.2 Estudos com cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>)

Foram realizados ensaios de coagulação do efluente em oito dosagens diferentes de Cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mL da marca Buschle & Lepper SA (com 189 g Fe/L) por litro de efluente, correspondendo a uma quantidade de 189, 378, 567, 756, 945, 1134, 1323 e 1512 mg de Fe por L de amostra.

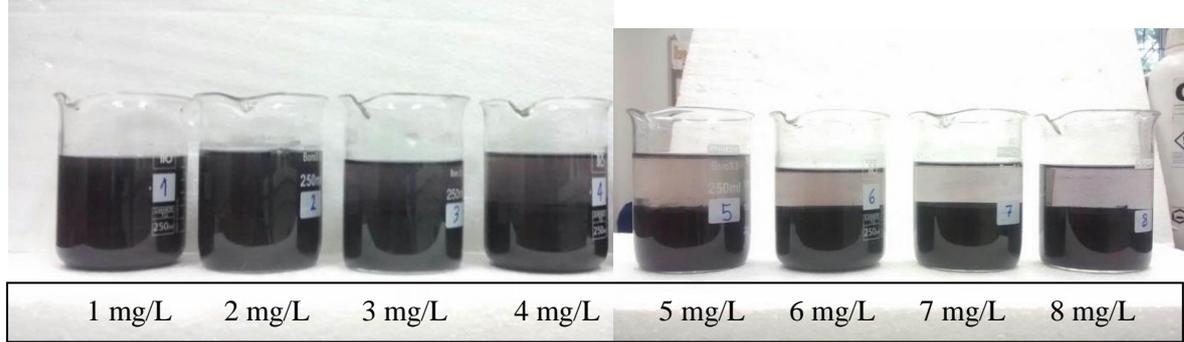
As Figuras 25 e 26 mostram o resultado do processo de coagulação com as diferentes quantidades de FeCl<sub>3</sub> nos diferentes tempos. O período de decantação, após a adição do coagulante, foi de 30 minutos e 45 minutos, sendo que este último apresentou os melhores resultados de clarificação.

Figura 25 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de FeCl<sub>3</sub> no tempo de 30 minutos de decantação



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Figura 26 – Resultado da coagulação com diferentes dosagens de  $\text{FeCl}_3$  no tempo de 45 minutos de decantação

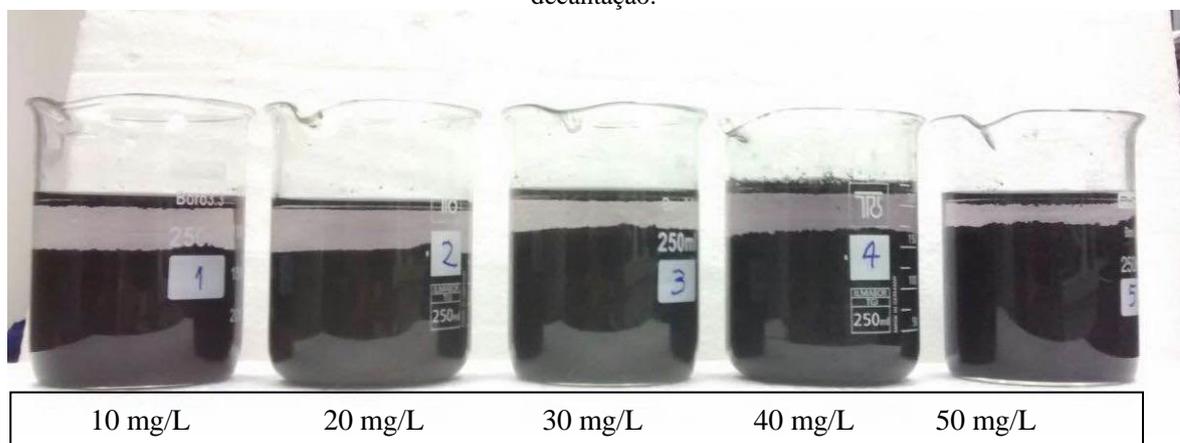


Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

As dosagens de 189, 378, 567 e 756 mg Fe/L não foram suficientes para a formação apreciável de coágulos. Com doses a partir de 945 mg Fe/L, já ocorre uma visível remoção de sólidos suspensos. A dosagem escolhida em definitivo foi a 7 mL/L de  $\text{FeCl}_3$ , ou seja, de 1323 mg Fe/L por ter apresentado melhor clarificação do efluente. Nesta dosagem, após a adição de  $\text{FeCl}_3$ , o pH do efluente caiu de 9,6 para 3,4. Em seguida, o pH foi elevado a aproximadamente 6,5, uma vez que o padrão para descarte é 6 a 9, segundo a Licença de Operação.

Após a etapa de coagulação, aplicou-se um polímero aniônico da marca Procytec, preparado a uma concentração de 1 g/L. A determinação do polímero foi similar aos testes anteriores de PAC. As dosagens de floculante testadas foram de 10, 20, 30, 40 e 50 mg de polímero por litro de efluente já tratado com 7 mL/L de  $\text{FeCl}_3$ , (1323 mg Fe/L) e pH ajustado para 6,5. A Figura 27 mostra os resultados do processo de floculação com as diferentes dosagens de polímero, com tempo de decantação de uma hora.

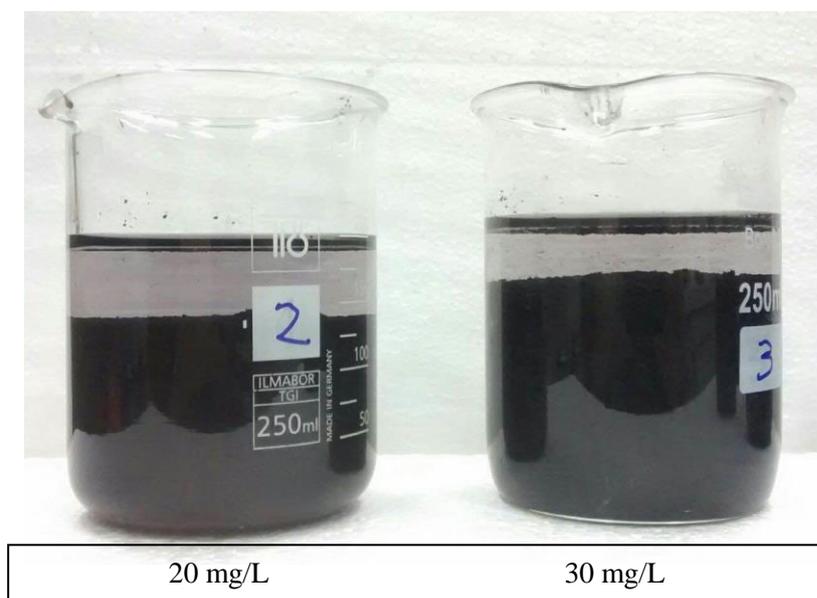
Figura 27 – Resultado da floculação com diferentes dosagens de polímero aniônico, com tempo de 1 hora de decantação.



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Observou-se que, a partir da dosagem de 30 mg/L, similar aos testes anteriores com outro polímero, a floculação e subsequente decantação foi instantânea e eficiente. A dosagem que apresentou melhor resultado foi de 30 mg/L, onde os flocos formados apresentavam-se com maior tamanho e peso. A Figura 28 mostra os flocos formados com as dosagens de 20 e 30 mg/L de flocculante, com um tempo de decantação de cinco minutos.

Figura 28 – Resultado da floculação com as dosagens de 20 mg/L e 30 mg/L de polímero no tempo de 05 minutos de decantação, respectivamente



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Concluiu-se que com 30 mg/L de polímero, o floco formado já foi suficientemente pesado, ocasionando uma taxa de decantação muito semelhante àquelas dosagens maiores. Dessa maneira, a dosagem escolhida foi de 30 mg/L de polímero aniônico para floculação de 1 L de efluente.

O efluente tratado, seguindo o roteiro definido acima, foi filtrado e analisado, quimicamente, para determinação dos parâmetros de qualidade da água. Os resultados, juntamente com os valores do efluente bruto, a eficiência de remoção, e os padrões, a serem atendidos na LO, estão listados na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros do efluente bruto tratado com Cloreto férrico e eficiência de remoção do tratamento definido

<b>Parâmetro</b>	<b>Bruto</b>	<b>Tratado</b>	<b>Padrão LO</b>	<b>Eficiência (%)</b>
DBO (mg/L)	6120	355	<= 110	94,2
DQO (mg/L)	16583	964	<= 330	94,2
Fósforo total (mg/L)	2	< LQ	<= 3,0	100*
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	295	94,1	<= 10	68,1
Sólidos Suspensos (mg/L)	7870	17	<= 125	99,8
Sulfetos (mg/L)	< LQ	< LQ	-	100*
Alumínio (mg/L)	163,1	0,411	-	99,8
Boro (mg/L)	50,6	28,7	<= 5,0	43,3
Chumbo (mg/L)	< LQ	< LQ	-	-
Cobre (mg/L)	1,25	0,064	<= 0,5	94,8
Ferro (mg/L)	37,1	0,516	<= 10	98,6
Níquel (mg/L)	< LQ	0,026	<= 1,0	**
Zinco (mg/L)	1,35	0,053	<= 2,0	96,1
Óleos e graxas (mg/L)	300	12	<= 10	96
pH	9,63	6,40	6,0 – 9,0	-

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

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

O estudo com cloreto férrico mostrou resultados muito similares com o coagulante à base de alumínio, apresentando uma redução substancial de vários poluentes. Todavia, percebe-se que os parâmetros DQO, DBO<sub>5</sub>, nitrogênio e boro ainda não estão nos níveis exigidos pela LO da empresa. Uma segunda etapa de tratamento é necessária.

Mesmo que ambos coagulantes tenham apresentado uma boa eficiência em termos de eficiência de remoção de poluentes, o coagulante férrico exigiu dosagens mais elevadas, inclusive do polímero, quando comparado ao PAC. Além disso, no tratamento com FeCl<sub>3</sub>, verificou-se no clarificado o aparecimento de uma coloração amarelada, que mostrou ser de difícil remoção. A presença de coloração residual em efluentes tratado com cloreto férrico tem sido reportado também a outros setores, como galvanoplastia (BRESAOLA JÚNIO, 2000) e esgoto sanitário (CARRARA *et al.*, 2007).

## 5.6 HIDROFOBICIDADE E VIABILIDADE DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

Estudos de flotação de uma suspensão aquosa de grafite, sem reagentes, não tiveram êxito. Apesar da hidrofobicidade natural, resultados mal sucedidos de flotação sem reagentes também foram obtidos por Drzymala e Wheelock (1995). Procurou-se, então, avaliar a hidrofobicidade destes sólidos e a flotação após adição de PAC e floculante nas condições ideais.

Assim, a hidrofobicidade das partículas do efluente bruto e tratado foi medida, qualitativamente, através da mistura de partes iguais de efluente e hexano, em um funil de separação, conforme mostrado nas figuras a seguir. A Figura 29a mostra o resultado da mistura para o efluente bruto. Percebe-se que parte dos sólidos se mostrou hidrofóbica, ficando dissolvida na camada superior de hexano, enquanto que outra parte apresentou comportamento hidrofílico, ficando suspensa na água do efluente, parte inferior do funil. O mesmo ensaio foi realizado após a adição dos reagentes PAC e polímero catiônico nas condições otimizadas. Conforme mostrado na Figura 29b, os sólidos do efluente, agora floculados, apresentam comportamento hidrofóbico, concentrando-se totalmente na fase apolar, composta pelo hexano.

Figura 29 – Análise da hidrofobicidade



a) Efluente bruto.



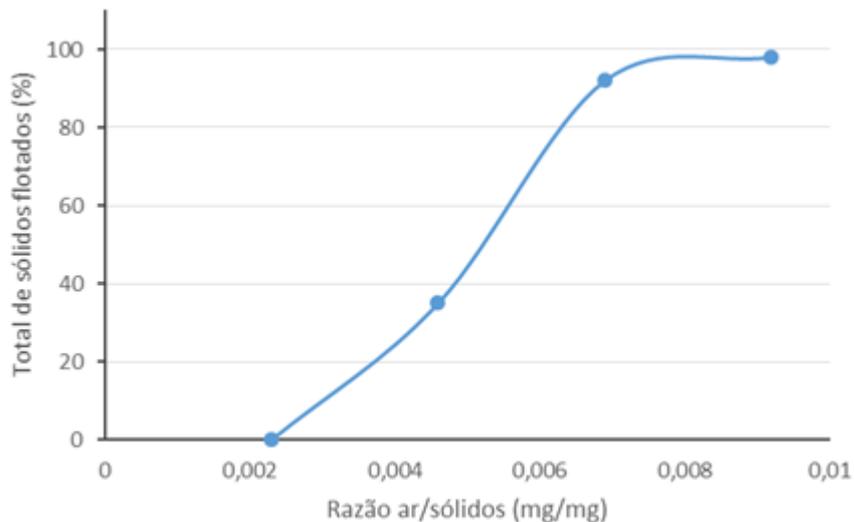
b) Efluente após coagulação-floculação.

Esse resultado era esperado uma vez que o objetivo de um processo de coagulação-floculação é a precipitação dos sólidos em suspensão. Uma consequência desse processo é o aumento da hidrofobicidade dos coloides, diminuindo sua afinidade pela água, fazendo que se agreguem, formando coágulos e flocos. Com o aumento da hidrofobicidade observado nos sólidos resultante do tratamento desenvolvido, passou a ser possível um estudo de remoção dos sólidos por flotação.

Estudos de flotação foram conduzidos com e sem reagentes. Amostras de 350 mL de efluente foram tratadas de acordo com o método desenvolvido e, a seguir, submetidas à flotação por ar dissolvido em água, que foi submetida a uma pressão de saturação de 390 kPa durante 30 minutos. Variou-se o volume de água, com ar dissolvido, injetado nas seguintes proporções do volume inicial do efluente: 25, 50, 75 e 100%.

Com base no valor teórico, pela Lei de Henry, da massa de ar dissolvida por litro de água em função da pressão do saturador e da temperatura (20°C), na concentração de sólidos suspensos do efluente, calcularam-se as razões ar/sólidos em cada cenário. A Figura 30 mostra um gráfico que relaciona o percentual de sólidos removidos com a razão ar/sólidos em cada um dos quatro ensaios de flotação.

Figura 30 – Percentual de remoção de sólidos floculados em função da razão ar/sólidos



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Esses resultados indicam que a flotação do efluente tratado é uma alternativa possível para a remoção dos sólidos após tratamento (FIGURA 31). Porém, a elevada quantidade de sólidos faz com que seja necessário uma taxa de recirculação acima de 75%, o que não é usual

no processo de FAD, cujo índice raramente ultrapassa 50% (SOLARI, 1981). O aumento da pressão de saturação também pode ser uma alternativa para aumentar a massa de ar injetada, contudo, as pressões usuais de saturação não ultrapassam 490 kPa. Ambas opções, alta taxa de recirculação e altas pressões de saturação, envolvem gastos de energia significativos. Essa dificuldade é decorrente da alta quantidade de sólidos sedimentáveis, que na amostra chegou a aproximadamente 17,1 g/L presentes no efluente gráfítico base água.

Figura 31 – Resultado do processo de FAD



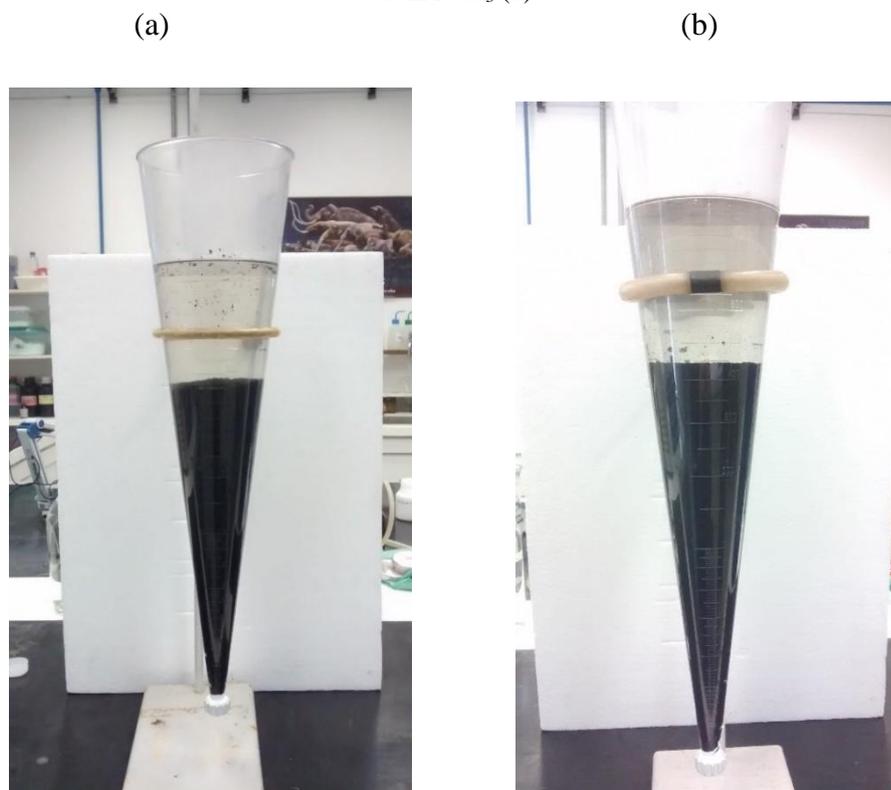
Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Nestas condições, o processo praticamente fica inviabilizado. Neste contexto, optou-se pela sedimentação, seguida da filtração, como processos de separação sólido-líquido, para as partículas desestabilizadas com PAC e polímero floculante.

## 5.7 ANÁLISES DO LODO GERADO NO TRATAMENTO

Após a desestabilização com 360 mg Al/L na forma de PAC e de 25 mg/L de polímero catiônico, mediu-se o volume sedimentado no Cone de Imhoff (Figura 32). A simples sedimentação por 1 hora gerou 450 mL de lodo por litro de efluente tratado (55% do volume de efluente na forma clarificada) e quando o período foi prolongado para 24 horas, o volume passou para 400 mL (60% do volume de efluente na forma clarificada). Resultados muito similares foram obtidos com o uso de 945 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  e 40 mg/L de polímero aniônico.

Figura 32 – Volume de lodo sedimentado gerado por litro de efluente tratado no cone de Imhoff com PAC (a) e com  $\text{FeCl}_3$  (b)



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

O tratamento com PAC gerou uma massa de lodo 17,1 g/L de efluente tratado (1,7% m/V) e o tratamento com  $\text{FeCl}_3$  gerou uma massa de 20,3 g/L de efluente tratado (2,03% m/V).

Verificou-se que o lodo continha elevada quantidade de água, o que dificulta e encarece sua disposição. Assim, uma etapa de filtração é fundamental. A medida do teor de umidade, ou de sólidos, após processo de filtração em papel filtro é apresentada na Tabela 19.

Após o processo de filtração, o teor médio de sólidos chegou a 10,8% (m/m) para o PAC e 12,1 % (m/m) para o FeCl<sub>3</sub>, análise essa realizada em triplicata.

Tabela 19 – Teor médio de umidade e concentração de sólidos do lodo tratado com PAC e FeCl<sub>3</sub> gerado após filtração

AMOSTRA	TEOR DE UMIDADE (%)	CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS (%)
PAC	89,2	10,8
FeCl <sub>3</sub>	88,9	12,1

A Figura 33a ilustra o lodo gerado no processo de tratamento com PAC, após passar pela filtração e a Figura 33b mostra o lodo, depois de secagem em estufa a 60°C e destorroamento. Presume-se que esse material seja composto de material grafítico, devido a caracterização do lubrificante do processo, e sua caracterização é importante para uma futura destinação.

Figura 33 – Lodo gerado no tratamento do efluente estudado: (a) úmido após filtração e (b) após secagem a 60°C



*a) Lodo gerado logo após filtração*



*b) Lodo gerado após secagem a 60°C e destorroamento*

Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Inicialmente, o lodo seco também foi submetido à análise imediata e de poder calorífico (TABELA 20).

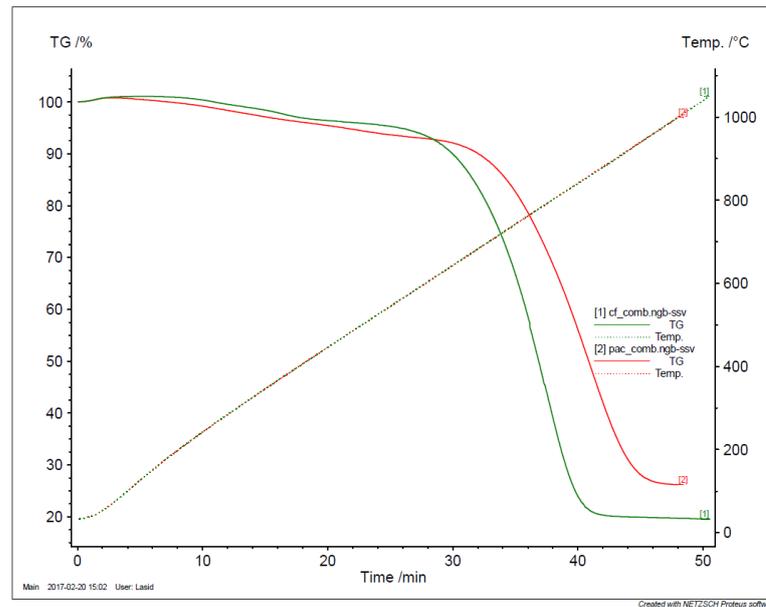
Tabela 20 – Determinação da análise imediata dos lodos gerado no tratamento

	PAC	FeCl <sub>3</sub>
<b>Poder calorífico (cal/g)</b>	5850	6252
<b>Cinzas base seca (%)</b>	21,4	18,2
<b>Matéria volátil base seca (%)</b>	9,0	7,8
<b>Carbono fixo base seca (%)</b>	69,6	74,0

O teor de cinzas no lodo gerado foi de 21,4% e 18,2% e o teor de matéria volátil de 9,0% e 7,8%, para o PAC e para o FeCl<sub>3</sub>, respectivamente. Esses dados indicam um nível de carbonificação similar a um semi-antracito (Milenkova *et al.*, 2003). O alto grau de carbonificação do material, associado a um teor de cinzas moderado, resultou em um material com poder calorífico (PC) elevado, da ordem de 5800 a 6200 cal/g. Para fins de comparação, esse poder calorífico é similar ou superior a muitos materiais energéticos em uso, como os carvões minerais da região Sul, que possuem os seguintes PC, carvão mineral Jazida RS/Charqueadas (2950 cal/g), Jazida Santa Catarina/Tubarão (3200 cal/g), cinza de cascas de arroz (3980 cal/g), Jazida Paraná/Cambuí (4850 cal/g), serragem de eucalipto (4145 cal/g) e menor que o carvão vegetal (7500 cal/g) (LIM *et al.*, 2012; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; DELLA *et al.*, 2000).

Esses resultados são confirmados pela análise termogravimétrica, que permite analisar a variação da massa em função do tempo e temperatura (Figura 34). O ensaio foi realizado à atmosfera oxidante até a temperatura de 1000°C. Observa-se, nesta figura, que o lodo gerado com ambos coagulantes só iniciam com uma significativa perda de massa na temperatura acima de 600°C. De 600°C a 1000°C a amostra perde mais de 80% da totalidade da sua massa, comportamento típico da decomposição térmica da maioria dos materiais grafíticos (YIN *et al.*, 2008). A massa restante, na amostra oriunda do tratamento PAC (linha vermelha) estabilizou em torno de 19% e, na mostra proveniente do tratamento com FeCl<sub>3</sub> (linha verde), estabilizou em 22%. Esses valores são similares aos obtidos na análise de cinzas.

Figura 34 – Análise termogravimétrica do lodo de grafite gerado com o PAC e com o uso  $\text{FeCl}_3$



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

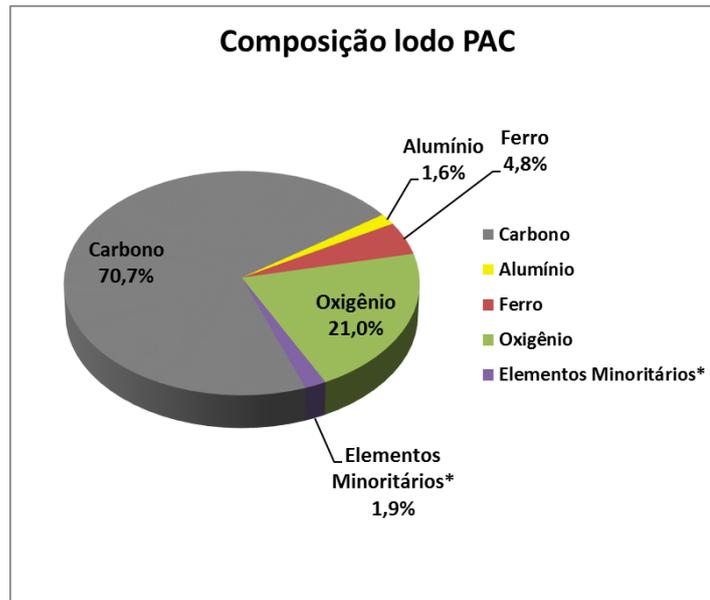
Os lodos de ambos os tratamentos foram caracterizados em termos de sua composição elementar (TABELA 21).

Tabela 21 – Caracterização dos lodos gerados no tratamento base água de efluente de forjaria, tanto PAC como com FeCl<sub>3</sub>

	PAC		FeCl <sub>3</sub>	
	Massa (mg/kg)	(%)	Massa (mg/kg)	(%)
<b>Carbono</b>	-	70,73		79,52
<b>Hidrogênio</b>	-	0,64		0,46
<b>Nitrogênio</b>	-	0,21		0,20
<b>Enxofre</b>	-	0,33		0,26
<b>Cloretos</b>	3574,6	0,35746	3308,6	0,33086
<b>Fluoretos</b>	< 0.05	-	< 0.05	-
<b>Fósforo total</b>	< 0.109	-	< 0.109	-
<b>Alumínio</b>	15956,5	1,59565	1564,0	0,1564
<b>Arsênio</b>	< 2.429	-	< 2.429	-
<b>Boro</b>	240,0	0,024	< 8.50	-
<b>Cádmio</b>	< 1.50	-	< 1.50	-
<b>Cálcio</b>	285,3	0,02853	275,3	0,02753
<b>Chumbo</b>	21,6	0,00216	16,8	0,00168
<b>Cobalto</b>	5,49	0,000549	4,99	0,000499
<b>Cobre</b>	167,7	0,01677	132,8	0,01328
<b>Cromo</b>	130,8	0,01308	75,4	0,00754
<b>Ferro</b>	47512,8	4,75128	44543,5	4,45435
<b>Magnésio</b>	83,2	0,00832	53,7	0,00537
<b>Manganês</b>	383,3	0,03833	222,7	0,02227
<b>Mercúrio</b>	< 100	-	< 100	-
<b>Níquel</b>	40,4	0,00404	23,9	0,00239
<b>Potássio</b>	199,2	0,01992	185,9	0,01859
<b>Silício</b>	< 107	-	< 107	-
<b>Sódio</b>	1810,2	0,18102	1756,9	0,17569
<b>Zinco</b>	60,2	0,00602	64,4	0,00644
<b>Oxigênio</b>		21,04287		14,33711
<b>Elementos Minoritários*</b>		1,880199		1,688539
<b>Total</b>		100%		100%

A figura 35 apresenta a composição do lodo gerado do tratamento com PAC. Verifica-se um teor de carbono de 70,7%, 21% de oxigênio, 4,8% de ferro e 1,6% de alumínio. Outros elementos minoritários foram encontrados em quantidades muito pequenas (menores que 1%): enxofre, nitrogênio, cloretos, fluoretos, fósforo, arsênio, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, potássio, silício, sódio e zinco. O teor de enxofre foi de 0,33% e de nitrogênio 0,21%.

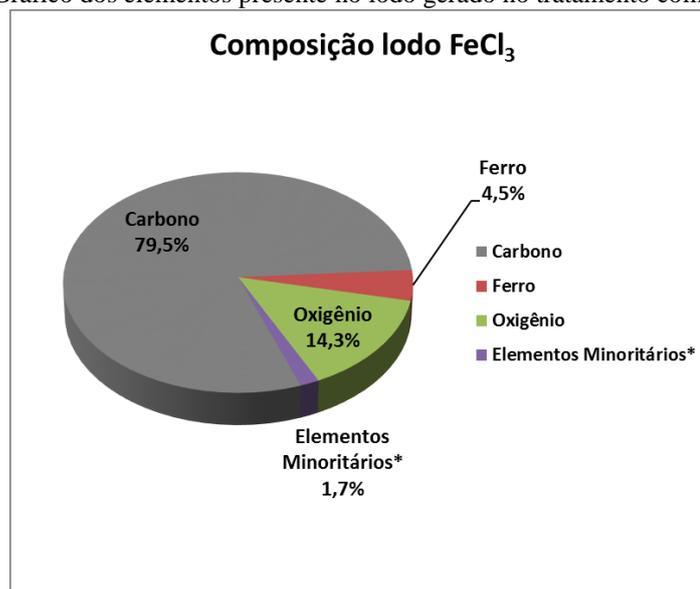
Figura 35 – Distribuição dos elementos presente no lodo gerado no tratamento por PAC



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

A figura 36 apresenta a composição do lodo gerado pelo tratamento com  $\text{FeCl}_3$ . O teor de carbono é de 79,5%, oxigênio 12,1% e 4,5% de ferro. Os elementos minoritários presentes são (menores que 1%): enxofre, nitrogênio, cloretos, fluoretos, fósforo, alumínio, arsênio, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, potássio, silício, sódio e zinco. O teor de enxofre foi de 0,26% e de nitrogênio 0,20%.

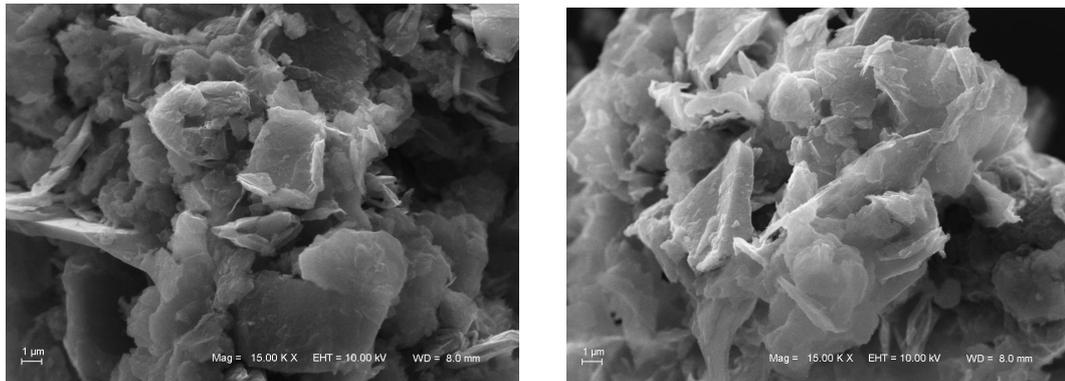
Figura 36 – Gráfico dos elementos presente no lodo gerado no tratamento com cloreto férrico



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Análises de MEV e EDS foram conduzidas para avaliar a morfologia do material particulado e a composição elementar em termos qualitativos. Na figura 37 é mostrado o aspecto superficial do lodo tratado com PAC e com  $\text{FeCl}_3$ .

Figura 37 – MEV PAC e  $\text{FeCl}_3$  com aumento de 15000x



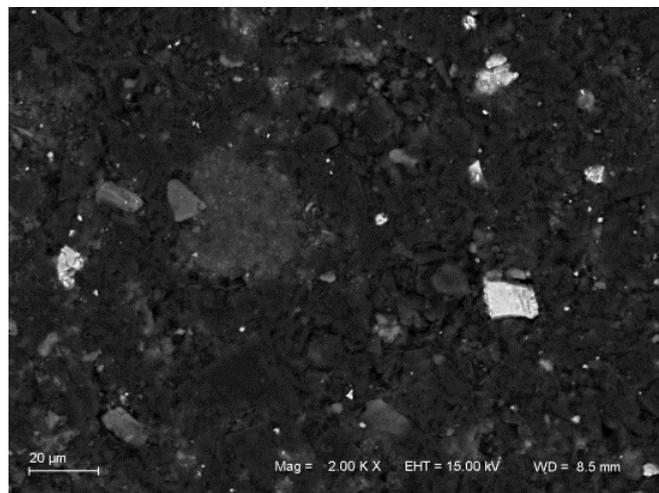
a) MEV PAC

b) MEV  $\text{FeCl}_3$

Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

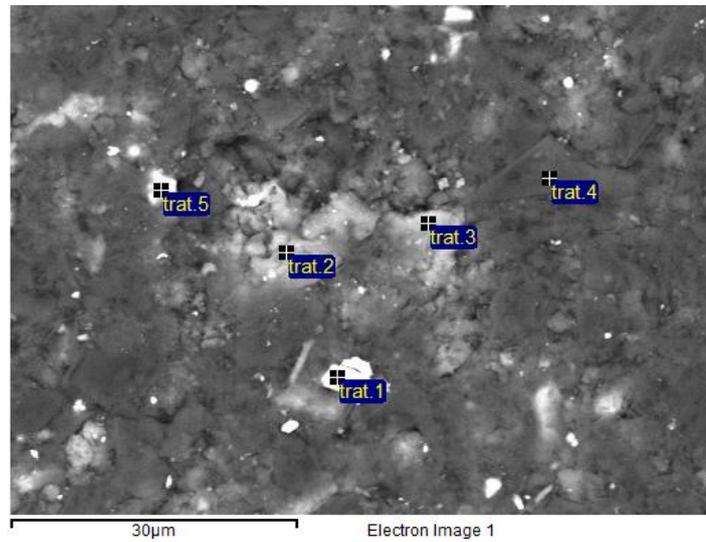
Através do EDS do lodo com PAC foi possível identificar dois elementos, carbono e ferro. No lodo com  $\text{FeCl}_3$  identificou-se carbono, ferro, sílica, titânio e alumínio. Nas figuras 38 e 39 podem ser vistas as imagens do MEV com EDS acoplado que possibilitou a determinação da composição qualitativa.

Figura 38 – Superfície do lodo PAC - MEV da superfície, com aumento de 2000x.



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

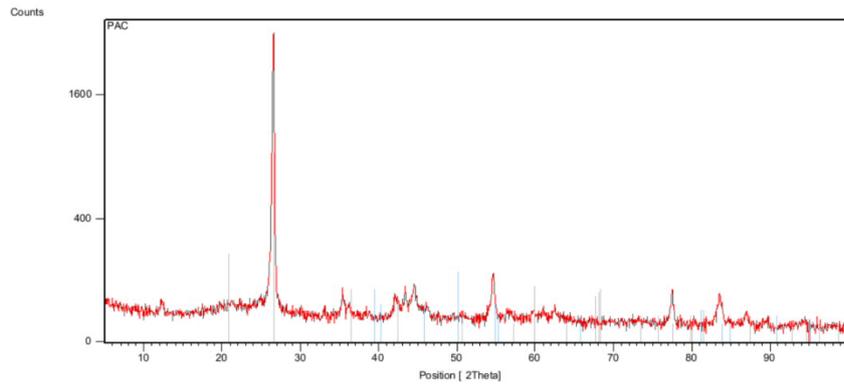
Figura 39 – Superfície do lodo  $\text{FeCl}_3$  - MEV da superfície, com aumento de 2000x.



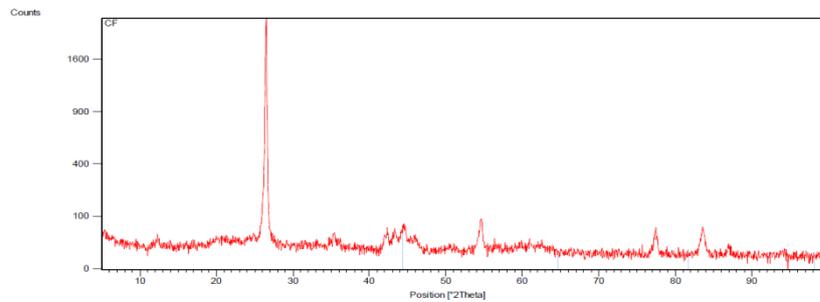
Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Os difratogramas obtidos através da técnica de DRX para o lodo com PAC e  $\text{FeCl}_3$  são mostrados nas figuras 40a e 40b. Analisando um padrão de grafite (linha azul) figura 39c, pode se concluir que os lodos, em questão, apresentam grafite de forma bem cristalina.

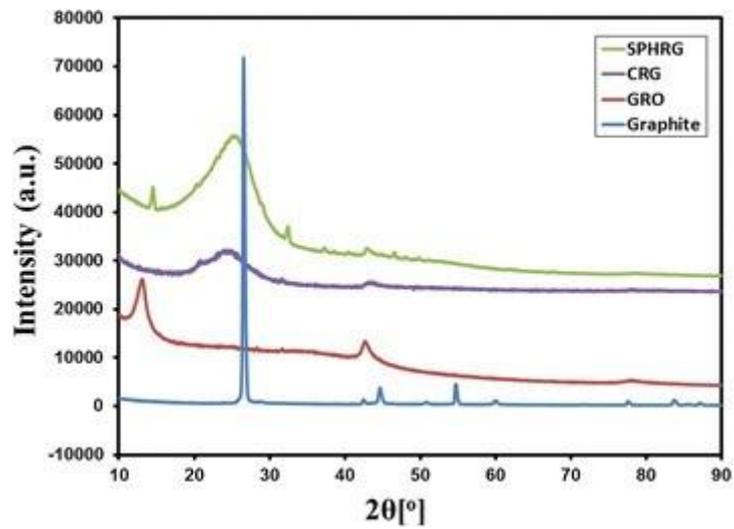
Figura 40 – Difratomogramas referentes às análises de DRX dos lodos gerados com PAC (a) e  $\text{FeCl}_3$  (b) e de um padrão de grafite cristalino (c).



a) Difrátograma – lodo PAC.



b) Difrátograma – lodo  $\text{FeCl}_3$



c) Difrátograma Padrões de Grafite (Fonte: KHAN *et al.*, 2015)

Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Segundo Pohl *et al.* (2012), a presença de um pico de difração de intensidade elevada a  $2\theta$  de  $26,56^\circ$ , correspondente ao espaçamento basal de 0,335 nm, é característico do grafite puro. Este pico de difração pode ser um indicador para avaliar o grau de oxidação do mesmo. Isso pode ser verificado, comparando-se o espectro de DRX obtido para a grafite e para o óxido deste material. A atenuação do pico a  $2\theta$  de  $26,56^\circ$  e o aparecimento de um pico a  $2\theta$  de  $10^\circ$  no óxido de grafite implica em uma completa deste grafite.

Comparando o estudo com os picos do lodo de PAC e  $\text{FeCl}_3$ , os mesmos apresentam características similares a um pico de  $26,56^\circ$ , outro de  $45^\circ$ ,  $55^\circ$  e  $60^\circ$ , correspondentes, exatamente, aos pontos do difratograma do grafite. Há também um leve pico a  $2\theta$  de  $10^\circ$ , indicando que o mesmo foi parcialmente oxidado, provavelmente devido a alta temperatura das peças na operação de forjamento.

Os resultados da análise quanto à classificação de acordo com a NBR 10.004 demonstraram que o lodo do efluente de forjaria, base água, tanto tratado com PAC como com  $\text{FeCl}_3$ , é classificado como RESÍDUO CLASSE II A – NÃO INERTE. De acordo com a norma, a amostra não apresentou propriedades que conferem características de corrosividade, reatividade, inflamabilidade, patogenicidade e toxicidade. No Anexo A podem ser vistos as tabelas com os resultados de lixiviação e solubilização.

## 5.8 ALTERNATIVAS DE DESTINAÇÃO PARA O LODO DE GRAFÍTICO DE FORJAMENTO

A primeira possibilidade elencada para a destinação do lodo grafítico foi o envio para Empresa Nacional do Grafite, que se dedica à mineração e ao beneficiamento do grafite natural cristalino, de alta qualidade. Em suas três plantas, todas localizadas próximas a importantes jazidas, no estado de Minas Gerais, Brasil, a Nacional do Grafite beneficia o minério, gerando cerca de 70.000 toneladas anuais de grafite, de diferentes características. A Nacional do Grafite comercializa grafite como material para energia portátil (baterias e células combustíveis), metalurgia (carburantes, aditivos, refratários), peças e componentes, lubrificantes, polímeros e agricultura (lubrificantes de sementes).

A fim de buscar uma alternativa para destinação, amostras de lodo foram enviadas para a Empresa de beneficiamento de grafite Nacional do Grafite. As amostras enviadas foram: lodo do tratamento com PAC, lodo do tratamento com cloreto férrico e o lodo gerado em teste em planta realizado na empresa em estudo. Essa empresa analisou o material em relação a granulometria, área superficial, análise elementar e fases cristalinas e os resultados estão apresentados na Figura 40. Os resultados de granulometria e análise elementar são

bastante similares aos obtidos neste estudo. O laudo inclui também a análise de área superficial, medida pelo método BET, que indicou valores de 16,63 m<sup>2</sup>/g e 14,71 m<sup>2</sup>/g para o lodo com PAC e FeCl<sub>3</sub>, respectivamente.

Contudo, conforme os resultados de caracterização previamente apresentados, e o próprio laudo da Empresa (FIGURA 41), o lodo não apresenta a pureza de grafite desejada. A maioria das aplicações exige teor de carbono acima de 99% e totalmente isento de matéria volátil. As concentrações dos elementos químicos como o Fe, o Al e o Ca devem estar abaixo de 75 ppm e de cobre abaixo de 5 ppm. Os valores de enxofre e nitrogênio em qualquer produto da empresa devem ser menores que 100 ppm. A Empresa, também afirma que não teria tecnologia de processo instalada, que suportasse o enquadramento dos lodos, sem onerar o custo do produto final. Infelizmente não é possível a utilização aos clientes da Nacional de Grafite porque alguns parâmetros estão muito acima dos valores aceitos para os produtos comercializados.

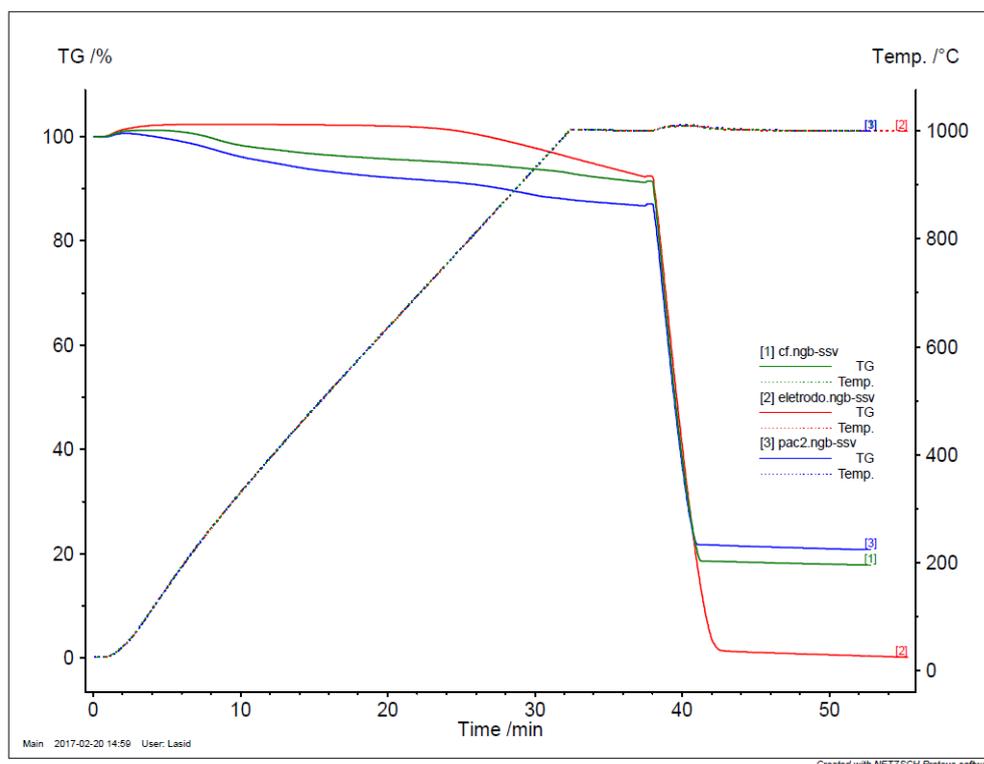
Figura 41 – Resultados Avaliação Nacional do Grafite

NACIONAL DE GRAFITE -	RESULTADOS DAS ANÁLISES				NÚMERO: 7384
	SOLICITANTE: 101353-PESQUISAS TECNICAS				EMIÇÃO: 23/12/16
	DESCRIÇÃO: AMOSTRAS RECEBIDAS - GKN DRIVELINE				
EXECUTANTE: 101523-ANALISES/LABORATORIO					
Resp. Rec. Amostra(s):					
		AM. 01 - LODO GRAFÍTICO "IN NATURA"	AM. 02 - PAC	AM. 03 - FECL <sub>3</sub>	
TERMOQUIMICOS -	Carbono (Perda ao fogo) (%)	69,07	78,12	82,93	
	Cinzas (%)	30,93	21,88	17,07	
	Umidade (%)	49,84	2,95	2,13	
	Teor de Enxofre %	0,55	0,18	0,11	
	Teor de Nitrogenio %	0,47	0,17	0,13	
QUIMICOS -	Al %	1,78	2,75	0,69	
	As (ppm)	0,00	0,00	0,00	
	Ba (ppm)	0,01	192,31	191,57	
	Ca %	0,12	0,00	0,00	
	Cd (ppm)	0,21	0,10	0,00	
	Co (ppm)	1,39	0,79	0,70	
	Cr (ppm)	33,10	18,11	11,93	
	Cu (ppm)	31,50	20,48	16,90	
	Fe %	18,79	5,19	4,57	
	Ge (ppm)	0,01	0,00	0,00	
	Mg (ppm)	617,98	0,00	0,00	
	Mn %	0,11	336,54	191,57	
	Mo (ppm)	4,71	3,17	2,09	
	Ni (ppm)	9,32	5,44	3,58	
	Pb (ppm)	0,01	0,00	0,00	
	Sb (ppm)	0,01	0,00	0,00	
	Si %	3,42	5,88	4,69	
	Ti (ppm)	224,72	144,23	114,94	
	V (ppm)	3,00	3,96	2,78	
FISICOS -	d10 LASER (microns)	2,65	3,26	2,98	
	d50 LASER (microns)	19,55	9,36	7,35	
	d90 LASER (microns)	60,26	40,00	22,90	
	ASE - BET (m <sup>2</sup> /g)	3,28	16,63	14,71	
	Lc (A)	302,00	1091,00	1221,00	
	d002 (A)	3,3556	3,3554	3,3559	
	Fase Hexagonal (%)	0,00	58,10	62,11	
	Fase Romboedrica (%)	0,00	41,90	37,84	

Fonte: Elaborado pela empresa Nacional do Grafite, 2017

Para exemplificar, um teste para avaliar a possibilidade da utilização dos lodos na fabricação de eletrodos de grafite foi realizado. A Figura 42 mostra os resultados da análise termogravimétrica, que permite analisar a variação da massa em função do tempo e temperatura. O ensaio foi realizado à atmosfera oxidante até a temperatura de 1000°C. Observa-se nesta figura que o lodo gerado em PAC (linha azul) e o lodo gerado com  $\text{FeCl}_3$  (linha verde) têm um comportamento muito similar. As duas amostras só iniciam a perda de massa acima de 800°C e perdem 80% da totalidade da mesma, até a temperatura de 1000°C. O que resultou das amostras de lodo, em torno de 20% do material, são similares à análise de cinzas, provavelmente, devido a presença de materiais inorgânicos que estão presentes, ainda na temperatura de 1000°C. Já o eletrodo grafitado (linha vermelha) teve um comportamento térmico semelhante, porém com a diferença de que houve a perda de quase 100% de massa, confirmando o elevado teor de pureza do grafite empregado na confecção do mesmo. Com esses resultados, o uso do lodo para fabricação de eletrodo fica inviabilizado devido ao alto teor de cinzas.

Figura 42 – TGA para avaliar o comportamento do lodo PAC,  $\text{FeCl}_3$  e eletrodo de grafite



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

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

Dentro da escala de produção e volume de efluente gerado (105  $\text{m}^3/\text{mês}$ ), estima-se uma produção de um lodo com grafite em torno de 1795,5  $\text{kg}/\text{mês}$ , correspondente a um volume compactado de aproximadamente 1  $\text{m}^3/\text{mês}$ . Com essa quantidade, pode-se produzir cerca de 1000 blocos de grafite com dimensões 20 cm por 10 cm por 5 cm.

Em função das características do lodo, algumas possibilidades de aproveitamento do referido material foram elencadas (TABELA 22).

Tabela 22 – Possibilidades de aproveitamento e reciclagem com o lodo de forjaria

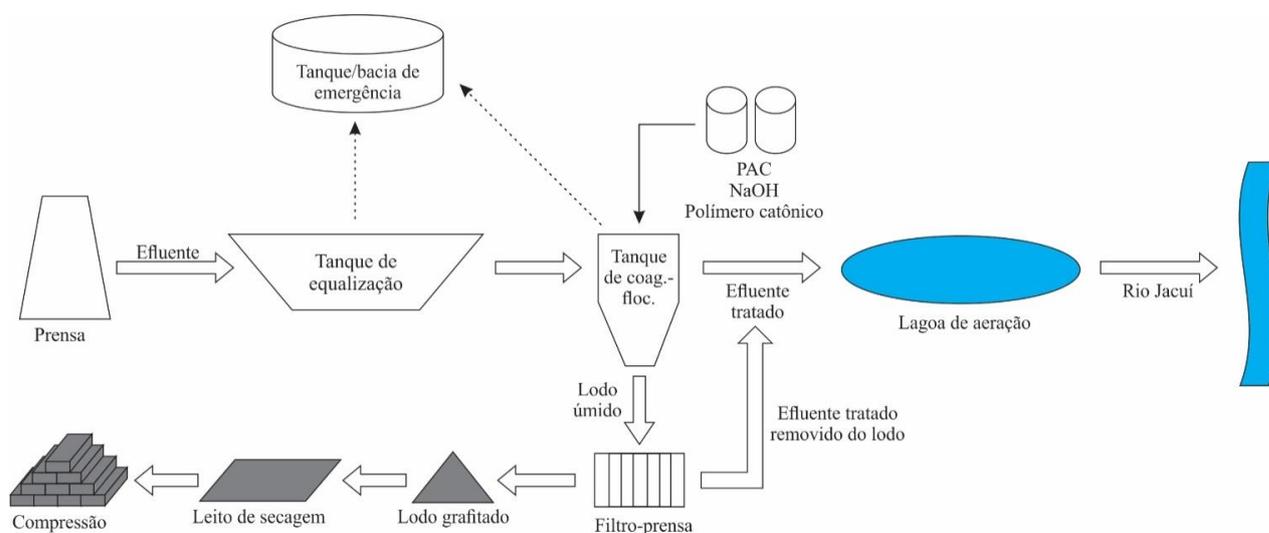
<b>PROCESSO DE RECICLAGEM</b>	<b>STATUS</b>	<b>COMENTÁRIOS</b>
<b>Cimenteiras</b>	Possível	É a atual destinação do material. O custo é de R\$ 600,00 tonelada, Custo elevado e o material precisa ser enviado para cimenteira licenciada para recebimento de resíduos a 500 km da empresa. O material entra como material combustível entrando como carga de forno.
<b>Beneficiamento em Mineração de Grafite</b>	Não é possível	A maioria das aplicações exigem teor de carbono acima de 99% de carbono e totalmente isento de matéria volátil. O lodo possui material volátil acima de 8% e mesmo com testes de lavagem do lodo, o material não atende os padrões de pureza para ser reutilizado no processo produtivo da empresa de beneficiamento.
<b>Eletrodos de grafite</b>	Não é possível	O lodo não apresenta o nível de pureza necessário.
<b>Compostagem</b>	Incerto	O material atende a Resolução CONAMA 375/2006 que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências).
<b>Diamantes Sintéticos</b>	Incerto	Um teste no laboratório de física foi realizado, sem a utilização de catalisador e não houve formação de diamantes. O processo não apresenta escala de produção compatível com a geração de lodo.
<b>Material energético em Termoeletricas</b>	Possível	Análise imediata e poder calorífico foram realizados e mostram que o material apresenta grande possibilidade em “cofiring”. Estudos nesse sentido devem ser realizados em futuro próximo.
<b>Logística reversa</b>	Possível	Segundo a Política Nacional de Resíduos nº 12.305/10, a responsabilidade compartilhada e a logística reversa é de responsabilidade dos fabricantes e geradores. Um acordo pode ser estudado entre as duas partes. Atualmente o fabricante não possui um local para recebimento desse material, e não aceitam o retorno.
<b>Lápis</b>	Não é possível	Em contato com a empresa fabricante de lápis, não houve interesse, pois a mesma justificou que é segredo de mercado a matéria prima empregada na produção de lápis.

## 5.9 TRATAMENTO DO EFLUENTE BASE ÁGUA EM ESCALA INDUSTRIAL

Após os estudos em bancada, verificou-se que a operação da estação de tratamento de efluentes pode ser simplificada. Sugeriu-se, então, o seguinte procedimento: (a) recebimento do efluente em um tanque de equalização; (b) tratamento em batelada por coagulação/floculação com o uso de PAC e polímero floculante, sendo que as operações de coagulação-floculação e sedimentação sejam realizadas em seqüência (em virtude do baixo volume, o período de sedimentação foi estabelecido em 24 horas); (c) desidratação do lodo em filtro-prensa; (d) envio do clarificado do sedimentador e do filtro prensa para o tratamento biológico. Por motivos de segurança, recomendou-se uma bacia de emergência para recebimento de variações atípicas do efluente, bem como as operações de tratamento malsucedidas.

A Figura 43 ilustra, de forma esquemática, o sistema de tratamento proposto.

Figura 43 – Fluxograma mostrando o sistema de tratamento proposto



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

No dia 11/11/2016, a rota de tratamento proposta, nessa tese de doutorado, foi testada em escala industrial. O teste em planta foi realizado na empresa em estudo, em um tanque de 5 m<sup>3</sup> (FIGURA 44), com agitação realizada por ar comprimido. As dosagens empregadas foram de 15 g/L PAC e 20 mg/L de Polímero Catiônico. Os resultados foram acompanhados por testes, no laboratório da Empresa, e amostras apresentadas na Figura 45. Obteve-se uma ótima clarificação do efluente, tanto em laboratório, como na planta. Os resultados da análise

dos parâmetros previstos na LO, tanto para o efluente bruto como tratado estão apresentados na Tabela 23.

Figura 44 – Planta em operação no dia do teste, tanque de 5m<sup>3</sup> utilizado para o teste em escala industrial



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Figura 45 – Resultados do teste em escala industrial coletado diretamente no tanque de mistura



Fonte: Elaborado pela Equipe de Estudo, 2017

Tabela 23 – Parâmetros do efluente bruto, tratado e eficiência de remoção do tratamento realizado em escala industrial

PARÂMETRO	EFLUENTE BRUTO	EFLUENTE TRATADO NO PROCESSO FÍSICO QUÍMICO	EFICIÊNCIA
<b>DBO</b>	18140	516	97,16
<b>DQO</b>	49209	1399	97,16
<b>Fósforo total</b>	9	ND	100
<b>Nitrogênio total Kjeldhal</b>	208	159	23,56
<b>Sólidos Suspensos</b>	11600	85	99,27
<b>Sulfetos</b>	3,18	ND	100
<b>Alumínio</b>	6,5	3,86	40,62
<b>Boro</b>	10,7	3,72	65,23
<b>Chumbo</b>	ND	ND	ND
<b>Cobre</b>	2,3	0,079	96,57
<b>Ferro</b>	45,1	5,02	88,87
<b>Níquel</b>	ND	0,11	0
<b>Zinco</b>	5,15	0,069	98,66
<b>Óleos e graxas totais</b>	1130	ND	100

Após o tratamento, o lodo sedimentado foi encaminhado para um filtro prensa. Os resultados foram muito satisfatórios. Após 12 horas, as placas foram abertas e a torta de lodo estava formada, conforme figura 46. Não há relato sobre o lodo gerado no tratamento de efluente de forjaria, quando empregado lubrificante base óleo que tenha sido enviado para prensagem. O óleo impede a filtração, causando o entupimento nas malhas de filtração.

Figura 46 – Operação de filtração (em filtro prensa de placas e quadros) do lodo no tratamento do efluente oriundo da operação de forjamento aplicando lubrificante base água



(a) Torta sendo formada no filtro prensa



(b) torta do lodo ao final do processo.

Esse tratamento foi repetido, consecutivamente, 12 vezes em escala industrial. Esses resultados foram comparados com o mesmo número de bateladas de tratamento do efluente base óleo. Os resultados estão apresentados na tabela 24.

Tabela 24 – Concentração média e desvio padrão de poluentes no efluente bruto, base óleo e do efluente bruto, base água, do processo de forjamento. n = 12

PARÂMETRO	BASE ÓLEO					BASE ÁGUA				
	Concentração entrada (mg.L <sup>-1</sup> )		Concentração saída (mg.L <sup>-1</sup> )		Eficiência (%)	Concentração entrada (mg.L <sup>-1</sup> )		Concentração saída (mg.L <sup>-1</sup> )		Eficiência (%)
	Média	Desv. Padrão	Média	Desv. Padrão		Média	Desv. Padrão	Média	Desv. Padrão	
<b>DBO</b>	175.894	125.480	17.040	26.905	89,5	24.245	20.551	3.332,7	4.047,7	93.7
<b>DQO</b>	441.905	288.477	46.219	72.987	89,5	66.225	55.764	9.062,8	10.969,0	93.6
<b>Fósforo total</b>	16,4	33,7	4,6	6,5	72,1	10,1	8,9	4,3	5,8	60.5
<b>Nitrogênio total Kjeldhal</b>	878,2	874,7	525,0	333,0	40,2	844,8	630,1	386,6	287,4	64.4
<b>Sólidos Suspensos</b>	102.807	144.319	3.653,8	7.581,6	96,4	18.132,3	23.827	509,1	666,7	98.1
<b>Sulfetos</b>	4,0	4,8	0,0	0,0	99,6	1,2	2,0	0,1	0,1	94.9
<b>Alumínio</b>	134,2	131,2	66,9	63,6	50,2	63,8	41,0	97,4	249,0	79.2
<b>Boro</b>	24,4	23,1	42,7	55,2	0,0	76,5	75,2	57,8	43,3	45.1
<b>Chumbo</b>	0,6	0,8	0,4	0,5	41,6	0,9	0,2	0,1	0,0	97.7
<b>Cobre</b>	7,5	5,8	6,0	5,1	20,2	5,4	3,9	0,6	0,9	88.4
<b>Ferro</b>	651,6	603,1	339,2	300,9	47,9	251,2	200,6	98,1	215,0	95.4
<b>Níquel</b>	1,2	0,9	1,1	1,0	11,0	1,1	0,8	0,4	0,4	35.8
<b>Zinco</b>	6,0	5,4	15,4	26,1	0,0	10,0	14,9	4,5	8,3	79.4
<b>Óleos e graxas</b>	140.973	58.455	6.521,8	1.2218,6	95,4	3.021,2	2.360,1	934,1	2.509,9	98.1

Os resultados mostram que a eficiência do tratamento base água é superior ao base óleo para a maioria dos parâmetros. A eficiência é mais visível para os metais, já que a eficiência no tratamento do efluente oriundo do uso de lubrificante base óleo era baixa ou quase nula. A remoção do parâmetro Boro apresentou baixa eficiência em ambos os casos, e deve ser melhor estudado.

Contudo, levando-se em consideração todos os poluentes, a carga no efluente base água representa somente 15% a 20% do efluente base óleo. Ocorrem flutuações no processo, que pode ser observado pelo alto desvio padrão. Como fatores possíveis, podem-se citar as alterações na vazão das águas de lavagem, vazamentos de óleos hidráulicos e lubrificantes e dosagem incorreta dos reagentes.

#### 5.10 PERCEPÇÃO OPERACIONAL E ECONÔMICA DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE FORJARIA

Como descrito, o tratamento do efluente de forjaria, quando empregava lubrificante base óleo, necessitava uma rota mais complexa e perigosa para o seu tratamento, com produtos químicos de alto risco aos operadores. O referido processo não era eficaz e resultava, ainda, em uma borra oleosa. Esse resíduo era transportado para outro Estado, a uma distância de 1000 km, para coprocessamento a um alto custo. A mudança do lubrificante permitiu o tratamento do efluente, com maior simplicidade e reduzindo os valores gastos em diversas etapas da operação.

Um balanço dos custos envolvidos no tratamento do efluente, quando se emprega lubrificante base óleo e no modelo atual, empregando lubrificante base água, é apresentado na Tabela 25. O custo do tratamento base óleo é R\$ 488,12/m<sup>3</sup> e o custo do tratamento do lubrificante base água é R\$ 205,59/m<sup>3</sup>. Com isso, o processo atual proporciona uma redução de custo de R\$ 282,53/m<sup>3</sup>. Considerando um volume médio de 1260 m<sup>3</sup> ao ano, a redução de custo anual para empresa será de R\$ 355.000,00. Isso representa uma redução em 58% no custo por m<sup>3</sup> de efluente tratado. Também segundo, dados internos da empresa, não ocorreram impactos nas matrizes ou no ferramental, com a troca do lubrificante.

Tabela 25 – Determinação dos custos de tratamento de efluentes do efluente da forjaria base óleo e base água

<b>Análise econômica do tratamento de efluente de forjaria</b>		<b>Base óleo</b>		<b>Análise econômica do tratamento de efluente de forjaria</b>		<b>Base água</b>	
<b>Produtos</b>	Quantidade por mês	Custo por mês	<b>Produtos</b>	Quantidades mês	Custo		
<b>Ácido sulfúrico</b>	7400	R\$ 8.269,50	Coagulante Policloreto de alumínio (PAC)	1176	R\$ 3.363,36		
<b>Hidróxido de Sódio</b>	15386	R\$ 16.047,60	Polimero Nalco	5	R\$ 223,75		
<b>Polimero Nalco</b>	10	R\$ 259,70					
<b>Peróxido de Hidrogênio</b>	6600	R\$ 12.474,00					
<b>Resíduo</b>							
<b>Resíduo</b>	Quantidade mês	Custo	<b>Resíduo</b>	Quantidade mês	Custo		
<b>Lodo Grafite oleoso</b>	20	R\$ 14.000,00	Lodo prensa Grafite	30	R\$ 18.000,00		
<b>Lodo fisico-químico Etapa 2</b>	20	R\$ 201,76					
<b>Volume de efluentes tratado por mês</b>		105	<b>Volume de efluentes tratado por mês</b>		105		
<b>CUSTO TOTAL / MÊS</b>		R\$ 51.252,56	<b>CUSTO TOTAL / MÊS</b>		R\$ 21.587,11		
<b>Custo por m<sup>3</sup></b>		R\$ 488,12	<b>Custo por m<sup>3</sup></b>		R\$ 205,59		

Por fim, uma avaliação da percepção dos operadores da ETE em relação ao tratamento do efluente de forjaria empregando lubrificante base água com o efluente empregando lubrificante base óleo foi realizada, levando-se em conta, dados gerais de operação, como: concepção da ETE, necessidade de etapa posterior, manuseio do lodo, destinação do lodo, custo de tratamento e a percepção dos operadores (TABELA 26).

Tabela 26 – Avaliação global do tratamento

<b>AVALIAÇÃO GLOBAL DO TRATAMENTO</b>	<b>BASE ÓLEO</b>	<b>BASE ÁGUA</b>
<b>Concepção da ETE</b>	Físico químico complexo	Físico químico simplificado
<b>Necessidade de etapa posterior</b>	Sim	Sim
<b>Manuseio do lodo</b>	Complexo. Borra oleosa descartada em tonéis. Não há possibilidade de uso de filtro prensa.	Simplificado, podendo ser aplicadas técnicas de deságue por filtração e secagem. Compactação é possível
<b>Destinação do lodo</b>	Co processamento	Co processamento. E possibilidade de reaproveitamento do grafite (em estudo).
<b>Custo (R\$/m<sup>3</sup>)</b>	488,12	205,59
<b>Avaliação dos operadores sobre o tratamento</b>	Negativa, muitos produtos, dificuldade de tratamento e lodo causando grande sujeira.	Positivo, facilidade no tratamento, prensagem de lodo e limpeza e organização da ETE.

## 5 CONCLUSÕES

- O efluente de forjaria, quando se emprega lubrificante base óleo apresenta uma alta concentração de poluentes. A variabilidade do efluente é alta e os valores médios de alguns parâmetros de qualidade da água são: sólidos suspensos - 102.807 mg/L; DBO<sub>5</sub> - 175.894 mg/L, DQO - 441.905 mg/L; nitrogênio total Kjeldahl - 878 mg/L; fósforo total - 16 mg/L; óleos e graxas - 140.973 mg/L; alumínio - 134 mg/L; boro - 24 mg/L; chumbo - 1,0 mg/L, cobre - 8,0 mg/L, ferro - 625 mg/L, níquel - 1,0 mg/L e zinco - 6 mg/L. O efluente apresenta uma alta dificuldade de tratamento pela alta concentração de sólidos suspensos e de óleo emulsificado.
- O efluente de forjaria, quando se emprega lubrificante base água, apresenta uma concentração menor de poluentes. A variabilidade do efluente também é alta e os valores médios de alguns parâmetros de qualidade da água são: sólidos suspensos - 18.132 mg/L; DBO<sub>5</sub> - 24.246 mg/L, DQO - 66.225 mg/L; nitrogênio total Kjeldahl - 845 mg/L; fósforo total - 10 mg/L; óleos e graxas - 3.021 mg/L; alumínio - 64 mg/L; boro - 76 mg/L; chumbo - 0,9 mg/L, cobre - 5,4 mg/L, ferro - 251 mg/L, níquel - 1,1 mg/L e zinco - 10 mg/L. Esse efluente apresenta uma menor dificuldade de tratamento decorrente da menor carga de sólidos suspenso e de óleos de graxas.
- Considerando o resíduo gerado, as dosagens e a periculosidade dos produtos químicos empregados, a carga de poluentes e a eficiência do tratamento do efluente; as vantagens da substituição do lubrificante base óleo pelo base água em termos de desempenho ambiental para a Empresa e indiscutível.
- O novo processo de tratamento do efluente oriundo da forjaria, empregando lubrificante base água, deve iniciar pela remoção do material suspenso, que pode ser realizado por coagulação-floculação. A coagulação foi realizada com sucesso empregando uma concentração de 360 mg Al/L na forma de PAC, ajuste do pH para 6,5 e adição de 25 mg/L de polímero floculante (poliacrilamida catiônica). Os agregados sedimentam inicialmente em regime floculento (estágio inicial) mas com predomínio de regime zonal.
- Também se constatou que o tratamento do efluente pode ser realizado com coagulantes a base de ferro como o cloreto férrico. A coagulação foi efetiva com uma dosagem de 945 mg Fe/L, ajuste do pH para 6,5 e adição de 30 mg/L de floculante

(poliacrilamida aniônica). Os resultados foram satisfatórios e o regime de sedimentação foi similar aos obtidos com PAC. Entretanto, verificou-se, na grande maioria dos testes, que o efluente final apresentava uma coloração amarela, o que não se observava no tratamento do efluente com PAC.

- Estudos de laboratório demonstraram que o processo de sedimentação do tratamento base água, após 24 horas, permitiu, em termos volumétricos, a formação de 60% de clarificado, sendo que os demais 40% correspondem ao material sólido espessado. A concentração de sólidos no material espessado foi de 19,6 g/L (~ 2% m/V), com boas características de filtração. Após prensagem, a concentração de sólidos passou para ~ 11% m/V.
- A aplicação do processo de flotação também obteve sucesso, devido a hidrofobicidade do sistema partícula/coagulante/polímero. Contudo, o processo de flotação por ar dissolvido apresentou restrições devido a elevada concentração de sólidos suspensos, exigindo altas taxas de recirculação e/ou altas pressões de saturação para proporcionar uma relação ar/sólidos suficiente para a flotação propriamente dita dos sólidos.
- Em laboratório, o tratamento proposto para o efluente oriundo da forjaria empregando lubrificante base água apresenta eficiências de remoção superiores a 90% para os parâmetros exigidos pela LO, com exceção de boro e níquel, cujas eficiências foram de 45,1% e 35,8%, respectivamente. Porém, alguns parâmetros ainda apresentam-se acima dos limites da Licença de Operação da empresa, sendo necessário uma etapa de tratamento complementar.
- O lodo gerado do tratamento em laboratório, tratado com PAC quanto cloreto férrico, apresentam teores de carbono acima de 70%. O material é enriquecido em grafite, o que abre um leque de possibilidades para sua destinação, podendo ser usado em: lubrificantes, compostagem, diamantes sintéticos, material energético para cimenteiras e termoelétricas. A análise elementar demonstrou um teor de cinzas de 20%, teor de matéria volátil de 8% e carbono fixo de 72%. O poder calorífico é da ordem de 6000 cal/g.
- O teste em escala industrial ocorreu com sucesso. O teste em planta foi realizado em um tanque de 5 m<sup>3</sup>, com agitação por ar comprimido. Os reagentes empregados foram PAC e polímero catiônico, em dosagem similar a empregada em laboratório. Os resultados confirmaram os testes em bancada, com uma ótima clarificação e resultados de eficiência acima de 90% para a maioria dos parâmetros. O processo foi

complementado por uma etapa de filtração, onde o lodo foi prensado em um filtro prensa. O lodo gerado no teste em planta confirmou os resultados previamente estudados, apresentando um teor de carbono de quase 80%. A troca de lubrificante e a sistemática de tratamento foram adotadas, em definitivo, pela Empresa.

- Uma análise econômica do tratamento de efluentes demonstrou que o custo quando se empregava lubrificante base óleo era de R\$ 488,00 por m<sup>3</sup>. Com a mudança do lubrificante para base água, a despesa reduziu-se para R\$ 205,00 por m<sup>3</sup>, representando 58% de diminuição de custo por m<sup>3</sup> de efluente de forjamento tratado na empresa, e um redução de despesas de R\$ 355.000,00 ao ano.
- Por fim, o estudo comprovou os seguintes benefícios da substituição do lubrificante oleoso pelo base água: simplificação do processo de tratamento, com uma grande redução em produtos químicos e carga poluidora; possibilidade de obtenção de um lodo rico em grafite e isento de contaminações por óleos; menores riscos de acidentes para os operadores; e a expressiva redução de despesas. Desta forma, pode-se concluir, que alterações no processo industrial, somado a boas práticas operacionais, podem ser fatores eficazes e determinantes no sucesso do tratamento do efluente e posterior reciclagem do resíduo.

## **7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

- Estudos sobre a toxicidade do efluente tratado pela rota definida nesse trabalho.
- Avaliação de redução do parâmetro boro e possibilidade de remoção.
- Estudar opções de etapas complementares a estudada neste trabalho com o intuito de atender a todos os parâmetros de lançamento exigidos na LO.
- Estudos avançados na caracterização e processamento do lodo grafítico gerado e o teor de pureza exigido pelo mercado, principalmente para uso como lubrificante, material energético para termoelétricas e matéria prima para produção de grafeno e diamantes sintéticos.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. N. **Electrochemistry at Solid Electrodes**. New York: New York, 1969.
- ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. 5. ed. New York: John Wiley Sons, 1990.
- ALGHUNAIM, A., KIRDPONPATTARA, S., NEWBY, B. Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. **Powder Technology**, v. 287, p. 201-215, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6457**: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- \_\_\_\_\_. **NBR 10561**: águas – determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) – Método do cone de Imhoff. Rio de Janeiro, 1988.
- \_\_\_\_\_. **NBR 8289**: Carvão mineral – Determinação do teor de cinzas – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1983.
- \_\_\_\_\_. **NBR 9898**: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3175-11**: standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke, West Conshohocken, 2011.
- \_\_\_\_\_. ASTM D2015-00: standard test method for gross calorific value of coal and coke by the adiabatic bomb calorimeter (Withdrawn 2000), West Conshohocken, 2000.
- ATIKINS, P.; Jones, L.; Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, 3ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.
- BARANAUSKAS, V., A. et al. **Processo de fabricação de eletrodos de diamante dopado para eletroquímica**. BR n. PI0600897-6, 2006.
- BEHRENS, B. A. *et al.* Tribology in hot forging, reference module in materials science and materials engineering, from comprehensive materials processing. Tribology International, [s. l.], v. 5, p. 211-214, 2015.
- BHATTACHARJEE, S.; MASLIYAH J. H., **Electrokinet and colloid transport phenomena**. Nova Jersey, JohnWiley & Sons Inc, 2006.
- BHOWMICK, A. K. GEORGE, J. J; MATER, J. **Science, designing of elastomer nanocomposites: from theory to applications**. [s. l., s. n.], 2008.
- BIMAL S., MENCHAVEZ R., TAKAI C., MASAYOSHI F., TAKAHASHI M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. **Colloid and Interface Science**, [s. l., s. n.], 2005.

BORSA, Maria Beatriz Nunes de Oliveira. **Remoção de grafite de um efluente oleoso através de técnicas eletroquímicas**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E. W. A. Manual de Tratamento de águas residuárias industriais. 18 ed., São Paulo: CETESB, 1993.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 2. ed. [s. l.]: IWA Publishing, 2006.

BRATBY, J.R. (1982) Treatment of raw wastewater overflows by dissolved air flotation. *Journal WPCF*, 54, 1558.

BRATBY, J.; MARAIS, G.V.R. Flotation. In: PURCHAS, D.B. (ed.). **Solid/ Liquid separation equipment scale-up**. Croydon: Upland Press, 1977, p. 155-198.

BRESAOLA, R.; JÚNIOR, S. M. C. M. Avaliação do uso de coagulantes orgânicos no tratamento de efluentes de galvanoplastia: um estudo de caso. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: [s. n.], 2000.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 1, n. 73, p. 4, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TAYLOR, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, p. 309-319, 1938.

BUCHNER, B., MADERTHONER, G., BUCHMAYR, B. Characterisation of different lubricants concerning the friction coefficient in forging of AA2618. **Journal of Materials Processing Technology**, Leoben, jun./2007.

CAI, Y., et. al., Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode. **Ceramics Internacional**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 4109-4116, 2014.

CALDERÔN, I. H. **Propriedades ópticas de carvões minerais e grafites**. 1981. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1981.

CAPANÓ, M. A. *et al.* Characterization of amorphous carbon thin films. **Journal of Vacuum Science and Technology A.**, Woodbury, v. 14, n. 2, p. 431-435, mar./abr. 1996.

CAPORALLI, A. F. **Sistema Especialista para o Forjamento a Quente de Precisão**. 2003. 124 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CENTRIFUGES Product Catalogue, Andreas Hettich GmbH & Co.: Tuttlingen, 2013.

CHEN, J. Y. *et al.* Blood compatibility and sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> contents of diamond like (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition. **Surface & Coatings Technology**, [s. l.] v. 156, n.1/3, p. 289-294, 2002.

CHEREMISINOFF, P. N. **Handbook of water and wastewater treatment technologies**. Butterworth-Heinemann: Woburn, 2002.

CHO, S.H. *et al.* Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, [s. l.], n. 269, p. 28-34, 2005.

CHONG, The surface modification of graphite particles by direct fluorination. **Chemical Letter**, [s. l., s. n.], p. 361-364, 1993.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). **Resolução CONSEMA 128/2006**. Fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Secretaria Estadual do Meio Ambiente, 2006.

CRESPILHO, F.N.; REZENDE, M.O. **Eletroflotação**: princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2004.

DAIMER, Johann; GSCHWANDTNER, Stefan; KALCHSCHMID, Franz. **Sistema para grafitar corpos de carbono**. BR n. PI03009602, 15 abr. 2003.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química nova**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. edição, São Carlos: RiMa, 2005.

EISLER, R. L., VAN HOLDE, K. E. **Wettability of coal, graphite and naphthalene as measured by contact angles**. Illinois State Geological Survey, Urbana, [s. l.], 1962.

EDZWALD, J.K. *et al.* (1992) Flocculation and air requirements for dissolved air flotation. *Journal AWWA*, march, 1992.

ENGELHARDT, T. L. **Coagulation, flocculation and clarification of drinking water**. 2010. Disponível em: <[http://www.sswm.info/sites/default/files/reference\\_attachments/ENGELHARDT%202010%20Coagulation%20Flocculation%20and%20Clarification.pdf](http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/ENGELHARDT%202010%20Coagulation%20Flocculation%20and%20Clarification.pdf)>. Acesso em: 01 fev. 2017.

ENITE. **Metal forging & hot forming lubricants**. Disponível em: <<http://renite.com/metal-forging-hot-forming-lubricants/>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

EPA (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Valuing potential environmental liabilities for managerial decision-marking**: a review of available techniques. Washington: EPA, 1996.

FORGING MAGAZINE. **Lubricant choices and forging cost**. Disponível em: <<http://forgingmagazine.com/forming/lubricant-choices-and-forging-cost>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

GAO, Y. *et al.* Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metal. **Chemosphere**, [s. l.], v. 65, n. 8, p. 1355-1361, 2006.

GEIM A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of grapheme. **Nat. Mater**, [s. l.], v. 6, p. 183-191, 2006.

GHIOTTI, A.; BRUSCHI, S. Tribological behaviour of DLC coatings for sheet metal forming tools. **Wear**, [s. l.], v. 271, p. 2454–2458, 2011.

GRECHNIKOV, F.; KHAIMOVICH, A.; ALEXANDROV, S. Estimation of hot stamping lubricant efficiency under dynamic loading conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 234, p. 300-308, 2016.

GRILL, A. Plasma-deposited diamond-like carbon and related materials. **Journal of Research & Development**, [s. l.], v. 43, n.1/2, 2003.

GRISON, C.; ESCANDE, V.; BITON J. Introduction: toward an ecology of industrial pollution. new integrated approach to scientific ecology. **Ecocatalysis**, [s. l., s. n.], p. 8-16, 2015.

GROCHE, P. *et al.* Influence of a heat treatment prior to cold forging operations on the performance of lubricants. *Tribology International*, [s. l.], v. 92, dez./2015.

GRONOSTAJSKI Z, M. *et al.* A review of the degradation mechanisms of the hot forging tools. **Archives of civil and mechanical engineering**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 528-539, 2014.

GRONOSTAJSKI, Z.; M. HAWRYLUK, M. The main aspects of precision forging. **Archives of Civil and mechanical engineering**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 39-55, 2008.

HAWRYLUK, M. Review of selected methods of increasing the life of forging tools in hot die forging processes. **Archives of civil and mechanical engineering**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 845-866, 2016.

HALLIDAY D.; Resnick R.; Walker J.; Fundamentos de física 1 - Mecânica, 4<sup>a</sup> ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1999.

HIROYUKI S.; YASUO, M. Influence of the roughness geometry of tool surface and the flow stress of coated solid lubricants on tribo-conditions in coldforging. **Journal of materials processing technology**, [s. l.], v. 140, n. 1-3, p. 25-29, 22 set. 2003.

HOLT, P. K. **Electrocoagulation**: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Sidney, Sidney, 2002.

HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science**. London: Academic Press, 1981.

JAYADAS, N. H., K.; PRABHAKARAN N.; AJITHKUMAR, G. Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant. *Tribol. Int.*, [s. l.], v. 40, p. 350-354, 2007.

JEONG, D. J *et al.* Effects of surface treatments and lubricants for warm forging die life. **Journal of materials processing technology**, [s. l.], v. 140, n. 1-3, p. 544-550, 2001.

JIBRAEL, R. I.; MUSTAFA K.A. Mohammed Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. **Optik: international journal for light and electron optics**, [s. l.], v. 127, n. 16, p. 3684-3689, ago./2016.

JORDÃO, E. P; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

KALITA, P. *et al.* Study of specific energy and friction coefficient in minimum quantity lubrication grinding using oil-based nanolubricants. **J. Manuf. Process.**, [s. l.], v. 14, p. 160-166, 2012

KAZUHITO, A.; KAZUHIKO, K. estimation of frictional property of lubricants for hot forging of steering low-speed ring compression test. **Procedia engineering**, [s. l.], v. 81, p. 1970-1975, 2014.

KHAN, M. *et al.* Green Approach for the Effective Reduction of Graphene Oxide Using Nanoscale Res. Lett [s. l., s. n.], 2015.

KINOSHITA, K. **Carbon: electrochemical and physicochemical properties**. New York: John Wiley, 1988.

KITCHENER, J. A. **Flocculation in mineral processing: scientific basis of flocculation**. [s. l.]: NATO Advanced Study Institute Series, 1978.

KOHN, E. *et al.* Prospects of diamond devices. **Journal of physics d-applied physics.**, [s. l., s. n.], 2001.

KIRBY, R. K.; HAHN, T.A.; ROTHROCK, B.D. Car steering mechanisms. **Engineering failure analysis**, [s. l., s. n.], p. 4-142, 1972.

KOOS, M. *et al.* Raman spectroscopy of CVD carbon thin films excited by near-infrared light. **Carbon: the future material for advanced technology applications**, [s. l., s. n.], 423-445, 2006.

KORTOVICH, James William *et al.*. **Processo de produção de artigos de grafite**. BR n. PI0313774, 27 ago. 2003.

KORTOVICH, James William; SHAO, Ricahrd Liichang. **Processo de produção de artigos de grafite**. BB n. INPI: PI0313774-0, 27 ago. 2003.

LANGE, K. *et al.* Tool life and tool quality in bulk metal forming. **Journal of engineering manufacture**, [s. l., s. n.], p. 223–239, 2007.

LAVTAR, L. *et al.* Analysis of the main types of damage on a pair of industrial dies for hot forging car steering mechanisms. **Engineering failure analysis**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 1143-1152, jun./2011.

LENHARD JR et al. Method to estimate workpiece-die heat transfer coefficient on precision warm forging process. In: JSTP INTERNATIONAL SEMINAR ON PRECISION FORGING, 4., 2006, Nara. **Anais...** Nara: JSTP, 2006. p. 93-98.

LETKI, A.; Moll, R. T.; Shapeco, L.; Separation, Centrifugal separation, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc.: Nova Iorque, vol. 1, 2000.

LIM, J. S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and sustainable energy reviews**, [s. l.], v. 16, p. 3084-3094. 2012.

LINS, F. F.; ADAMIAN, R. Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais. Série. **CETEM**, Rio de Janeiro, n. 78, 2000.

LOVELL, *et al.* Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants. **J. Mater. Process. Technol.**, [s. l.], v. 177, p. 87-90, 2006.

LYKLEMA, J. **Surface chemistry of colloids in connection with stability**. The Scientific Basis of Flocculation. Sijthoff & Noordhoff, Holanda, 1978.

MANTELL, L. Charles. **Carbon and Graphite Handbook**. New York: Interscience Publishers, 1968.

MATTESON, M. J. *et al.* Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s. l.], n. 104, p. 101-109, nov./1995.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. New York: McGraw Hill, 2003.

MINETTI, Helena Pardo; RODRIGUEZ, Álvaro Washington Mombrú. **Materiais gráfiticos magnéticos e materiais assim preparados**. BR n. PI0402338-2, 16 jun. 2004, 14 fev. 2006.

MILENKOVA, K. S., Borrego, A.G., Alvarez, D., Xiberta, J., Menéndez, 2003, **Tracing the Origin of Unburned Carbon in Fly Ashes from Coal Blends**, *Energy & Fuel*, 17, 1222-1232.

MORISHITA M. Tribology in Manufacturing Processes of Automobiles at Toyota. In: INT. CONF. ON TRIBOLOGY IN MANUFACTURING PROCESSES, 3., 2007, Yokohama. **Anais...** Yokohama: [s. n.], 2007.

MODERN LABORATORY APPLIANCES, Fischer Scientific Company: Nova Iorque e Pittsburgh, p. 189-218 e 450-460, 1942.

NUSSENZVEIG, H. M.; Curso de Física Básica 1 - Mecânica, 2ª ed., Edgard Blucher: São Paulo, 1993.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

OTHMER, J. J. McKetta. **Encyclopedia of chemical technology**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1964.

PHAM, M. Q. et al. Evaluation of ionic liquids as lubricants in micro milling–process capability and sustainability. **J. Clean. Prod.**, [s. l.], v. 76, p. 167–173, 1014.

POHL, L. H. et al. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, [s. l.], n. 4, p. 3515, 2012.

POLA, A. M.; GELFI, G. M. Simulation and validation of spray quenching applied to heavy forging. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 12, p. 2247-2253, dez./2013.

POLASKY, Mark E. *et al.*. **Espumas poliméricas contendo nano-grafite multifuncional disposto em camadas**. BR n. PI0519473-3, 14 dez. 2005, 27 jan. 2009.

POLOZINE, A.; SCHAEFFER, L. Exact and approximate methods for determining the thermal parameters of the forging process. **Journal of Materials Processing Technology**, Atlanta, n. 170, p. 611-615, dez./2005.

RAMEZANIA, M.; SCHMIDB, S. R. Bio-based lubricants for forming of magnesium. **Journal of Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 19, p. 112–117, ago./2015.

RAMIREZ-GARCIA, S. Carbon composite electrodes: surface and electrochemical properties. **Analyst**, [s. l.], n. 127, p. 1542, 2002.

RAO, K., XIE, C. A comparative study on the performance of boric acid with several conventional lubricants in metal forming processes. **Tribol. Int.**, [s. l.], v. 39, p. 663-668, 2006.

RAVINA, L. **Everything you want to know about coagulation and flocculation**. Stauton: Zeta-Meter Inc. 1993.

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

RIEDELA J.; BERTHOLDB, B. M; GUTHA, U. Pyrolytic deposited graphite electrodes for voltammetric sensors: an alternative to nano structured electrodes sensors and actuators A. **Physical**, [s. l.], v. 241, p. 212–215, 15 abr./2016.

RODRIGUEZ ,V. et al. Influence of solid lubricants on tribological properties of polyetheretherketone (PEEK). **Tribology International**, [s. l.], v. 103, November 2016, p. 45-57, nov./2016.

ROSOCHOWSKA, M.; BALEN DRA, R.; CHODNIKIEWICZ, K. Measurements of thermal contact conductance. **Journal of Materials Processing Technology**, Atlanta, n. 135, p. 204–210, abr./2003.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Mineral Engineering**, London, v. 15, p. 139-155, 2002.

SCHAEFFER, L. **Considerações sobre o processo de forjamento a frio**. Forge Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.revistaforge.com.br/artigo-tecnico/consideracoes-sobre-o-processo-de-forjamento-a-frio/3027>>. Acesso em: 6 maio 2016.

SPERLING, M. V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos – Princípios do tratamento biológico de água residuária. Volumes 1, 3ª edição, Ediatora Revista Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2005.

SHAHNAZAR, S.; BAGHERI S.; HAMID, A. B. S. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 3153-3170, 2016.

SHENOY, S. P. **Lubricant Choices and Forging Cost**. Forging Magazine, 2013. Disponível em: <<http://forgingmagazine.com/forming/lubricant-choices-and-forging-cost>>. Acesso em: 5 abr. 2016.

SHUO L.; BHUSHANB B. Lubrication performance and mechanisms of Mg/Al-, Zn/Al-, and Zn/Mg/Al-layered double hydroxide nanoparticles as lubricant additives. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 378, p. 308-319, 2016.

SILLEN, Rudolf. **Processo para produção de ferro grafite compactado**. BR n. PI0620077-0A2, 14 dez. 2006.

SIMONNOT; M. O.; CROZE, V. Procèdes de traitements physiques et chimiques des sol pollues. **Techniques de l'Ingénieur**, [s. l., s. n.], 2007.

SMIL V.; *Creating the Twentieth Century: Technical Innovations of 1867-1914 and Their Lasting Impact*, The Oxford University Press: Oxford, p. 62, 2005.

SOLARI, J. A. S. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 3: p: 332-335, jul./set. 1981.

TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. **Electroanalysis**, v. 2, p. 499, 1990.

TEIXEIRA, C. R.; SCHOROETER, R. B.; WEINGAERTNER, W.L. Aspectos ecológicos nos processos de usinagem. **Revista metal-mecânica**, [s. l., s. n.], p 68-76, jun./jul. 2006.

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

TSAI, J.C. *et al.* Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 58 , p. 61-67, 2007.

VASCONCELOS, C. L.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C., Polyelectrolytes in Solution and Stabilization of Colloids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 1-15, 2005.

Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed., Mestre Jou: São Paulo, p. 176-180, 1981.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

WAKAMATSU, T.; NUMATA, Y. Flotation of graphite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 7-11, p. 975-982, 1991.

WAN-CHANG S. *et al.* Effect of graphite concentration on the friction and wear of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphite composite coatings by a combination of electrophoresis and electrodeposition. **Wear**, [s. l.], v. 342-343, n. 15, p. 172-180, 2015.

WEIDEL, S. *et al.* Basic investigations on boundary lubrication in metal forming processes by in situ observation of the real contact area. **Prod. Eng.**, [s. l.], v. 4, p. 107-114, 2010.

WU, Z. *et al.* Chemistry driven by suction. **Green Chem.**, [s. l.], v. 11, p. 1026, 2009.

WU, Z. *et al.* Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles. **Journal of Colloids and Interface Science**, [s. l.], v. 328, n.1, p. 10-14, 2008.

XU, C. M.; SOMASUNDARAN, P. Stability of graphite suspensions in the presence of an amphiphilic comb-like polymer. **J. Disper. Sci. Technol.**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 195-200, 1992.

YAMAGUCHI, S.; ZHANG, J. YU, Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon. **J. Am. Ceram. Soc.**, [s. l.], v. 79, n. 9, p. 2509-2511, 2002.

YIN C. *et al.* Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 34, p. 725-754. 2008.

YOKOSAWA, M. M.; FROLLINI E. Effect of the addition of cationic derivative of the natural polysaccharide guar gum on the stability of an aqueous dispersion of alumina. **Journal Macromolecules Science, pure Applied Chemistry**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 709-721, 2002.

ZABEL, T. (1985) The advantages of dissolved air flotation for water treatment. **Journal AWWA**, p. 42-46. May.

ZALAZNIKA, B. *et al.* Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK. **Wear**, [s. l.], v. 364-365, n. 15, p. 31-39, out./2016.

ZHANG Y.; SHAN D.; XU F. Flow lines control of disk structure with complex shape in isothermal precision forging. **Journal of materials processing technology**, [s. l.], v. 209, n. 2, p. 745-753, 2009.

ZHANG, L. *et al.* Greenhouse gases (GHG) emissions analysis of manufacturing of the hydraulic press slider within forging machine in China. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 113, n. 1, p. 565-576, fev./2016.

ZHANG, L. *et al.* Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. **Carbon**, [s. l.], v. 62, p. 11-24, 2013.

### APÊNDICE A – Concentração de entrada efluente bruto base óleo (n=12)

Concentração de entrada efluente bruto base óleo (n = 12)														
Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Média	Desvio Padrão
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	258.780	430.260	367.400	129.263	39.135	89.330	95.000	81.950	190.940	62.290	120.060	246.320	175.894	125480
DQO (mg/L)	702.000	885346	996.688	350.666	106.166	242.333	259.000	222.333	518.000	169.000	325.666	525.666	441.905	288477
Fósforo total (mg/L)	7	2	15	22	5,12	0	0	121	7,05	0	2,8	14,98	16	34
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	2741	2257	1635	338,69	660,76	339,7	325	906	261	128,2	837	109	878	875
Sólidos suspensos (mg/L)	62633	23600	525.100	16.940	8.520	20.145	137.740	47.800	55.000	22.460	178.750	135.000	102.807	144319
Sulfetos (mg/L)	15,97	2	4	0	2,8	2,97	11,29	4	0	3	2	0	4	5
Alumínio (mg/L)	240,4	351,5	395,9	116	11,83	67,9	188,2	64,6	37,8	21,2	35,8	78,75	134	131
Boro (mg/L)	13,42	26,15	9,3	7	5	48,2	9	6,16	7,55	30	67,1	63,65	24	23
Chumbo (mg/L)	2,09	1,55	1,5	0,94	0	0,35	0	0	0	0	0,9	0	1	1
Cobre (mg/L)	11,9	9,15	9,45	5,26	0,314	6,45	18,95	4,94	0	5,15	15,6	3,16	8	6
Ferro (mg/L)	1515	654,5	567	994	468,1	417	2095	329,1	211,3	96,5	295	176,9	652	603
Níquel (mg/L)	2,55	2	2	1,85	0,141	1	1,45	1,15	2	0	0,55	0	1	1
Zinco (mg/L)	4,93	9,9	12,3	6,29	2,13	5,25	17,6	3	0	1,15	9,55	0	6	5
Óleos e graxas (mg/L)	107900	63100	148.800	120.640	125.800	90.000	166.002	149.690	223.516	112.887	274.377	108.960	140.973	58455

### APÊNDICE B – Concentração de entrada efluente bruto base água (n = 12)

Concentração de entrada efluente bruto base água (n = 12)														
Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Média	Desvio Padrão
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	9100	2090	18680	6120	36790	27370	61360	11529	18319	9510	64310	25771	24.246	20551
DQO (mg/L)	24650	5660	50633	16583	99806	74249	166453	31277	51032	25809	174471	74083	66.225	55764
Fósforo total (mg/L)	27,85	3,35	4,9	2	9,75	<0.01	<0.01	4,15	17,8	<0.01	<0.01	11,1	10	9
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	1292	1166	920	295	860	503	1634	790	7,14	212	2128	331	845	630
Sólidos suspensos (mg/L)	3080	550	11160	7870	79167	3200	15567	38320	3850	3310	43833	7680	18.132	23828
Sulfetos (mg/L)	0,8	3,2	6,9	0	0,339	0,449	0	0,487	0,00	0,42	0	1,27	1,2	2
Alumínio (mg/L)	33,4	33,65	102,25	163,1	31,90	20,40	77,60	74,50	36,4	41,90	57,3	93,4	64	41
Boro (mg/L)	248,45	17,05	76,1	50,6	137,4	182,3	75,40	7,35	46,6	22,10	21,2	33,3	76	75
Chumbo (mg/L)	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	0,750	<0,006	0,750	<0,006	1,2	1,00	0,9	0,2
Cobre (mg/L)	2,7	0,15	1,3	1,25	5,45	6,600	10,80	4,45	6,85	3,90	13,1	8,15	5,4	4
Ferro (mg/L)	115,6	62,75	418,3	37,1	146,90	88,85	324	639,50	320	52	281,0	528	251	201
Níquel (mg/L)	<0,010	<0,010	0,3	<0,010	<0,010	0,150	1,850	1,95	0,650	<0,010	2,00	1,10	1,1	0,8
Zinco (mg/L)	0,8	1,2	2,55	1,35	5,50	7,950	55,60	10,60	8,75	4,40	11,1	9,90	10	15
Óleos e graxas (mg/L)	160	312	3060	300	7622	3335	4986	5400	4124	957	4018	1980	3.021	2360

**APÊNDICE C – Resultados de todos os testes de jarros realizados para definição da melhor dosagem de reagentes para o tratamento do efluente de forjaria**

<b>Data</b>	<b>Responsável</b>	<b>Reagentes (dosagens) e Rota de tratamento</b>	<b>Qualidade floculação</b>
Amostra 1	Procytek	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico aniônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Boa (leve coloração)
Amostra 2	Procytek	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico aniônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 3	Procytek	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico aniônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Boa (alta coloração amarela)
Amostra 4	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3 mL) + Amido Modificado (3 mL) + Catiônico, Alto peso molecular e alta carga (5 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 5	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Aniônico de Altíssimo peso molecular e média carga (5 mL)	Ruim

Amostra 6	LTM - Procytek	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico aniônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Boa (alta coloração amarela)
Amostra 7	LTM	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (5 mL)	Boa (leve coloração)
Amostra 8	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (5 mL)	Boa (leve coloração)
Amostra 9	LTM	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim
Amostra 10	LTM	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim
Amostra 11	LTM	Sulfato de alumínio (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não flocula o suficiente.
Amostra 12	LTM	Sulfato de alumínio (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não flocula o suficiente.
Amostra 13	LTM	Cloreto férrico (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não flocula o suficiente.
Amostra 14	LTM	Cloreto férrico (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não flocula o suficiente.

Amostra 15	LTM	Sulfato de alumínio (20 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não floclula o suficiente.
Amostra 16	LTM	Sulfato de alumínio (20 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não floclula o suficiente.
Amostra 17	LTM	Ensaio de Fenton	Média (efluente ficou em 2 fases mas não clarificou)
Amostra 18	LTM	Tanfloc (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ruim, não floclula o suficiente.
Amostra 19	LTM	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Boa
Amostra 20	LTM	PAC (Quimisa) (10 mL) + Catiônico (10 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 21	LTM	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico catiônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 22	LTM	PAC (Quimisa) (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 23	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Boa

Amostra 24	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim
Amostra 25	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Aniônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim
Amostra 26	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim
Amostra 27	LTM - Procytek	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico catiônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Boa (leve tom amarelo)
Amostra 28	LTM	PAC (Quimisa) (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 29	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Boa (amarelada)
Amostra 30	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Aniônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim

Amostra 31	LTM - Nalco	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Ruim
Amostra 32	LTM - Procytec	Amina poliquaternário de amônio de alto peso molecular e sais de cálcio (3mL) + Hidroxicloreto de Alumínio (3 mL) + Peróxido de hidrogênio (3 mL) + Polímero orgânico catiônico, alta carga e peso molecular (4 mL)	Ruim
Amostra 33	LTM	PAC (Quimisa) (5 mL) + Catiônico (5 mL)	Boa
Amostra 34	LTM	PAC (28 mL) + Catiônico (15 mL)	Boa
Amostra 35	LTM	Cloreto férrico (40 mL) + Catiônico (20 mL)	Ruim
Amostra 36	LTM	Cloreto férrico (20 mL) + Catiônico (10 mL)	Boa
Amostra 37	LTM	Sulfato Férrico (12 mL) + Catiônico (4 mL)	Ruim
Amostra 38	LTM	PAC (12 mL) + Catiônico (5 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 39	LTM	Amina Poliquaternária (3mL) + Amido Modificado (3mL) + Polímero Catiônico de Alto peso molecular e alta carga (8 mL)	Boa
Amostra 40	LTM	Sulfato de Alumínio (15 mL) + Catiônico (10 mL)	Boa

Amostra 41	LTM	PAC (12 mL) + Catiônico (5 mL)	Ótima (sem coloração)
Amostra 42	QGS	PAC (50 mL) + Aniônico (18 mL)	Boa
11/11/2016 - Teste em Planta	LTM - Empresa em estudo	PAC (14 mL/L) + Catiônico (30g/ L)	Ótima (sem coloração)

## ANEXO A – Caracterização lodo base água segundo da NBR10004 (ABNT, 2004)



## RELATÓRIO DE ENSAIO Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 1 de 4

ID Cliente 193  
 Cliente GKN DO BRASIL LTDA CNPJ 58.512.310/0002-56  
 Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

## Dados de Identificação da Amostra

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA  
 Local de Coleta AV ALBARUS, 11  
 Data de Recebimento 16/11/2016 Tipo da Amostra Resíduo Industrial

## Dados da Amostragem

Coletador EMPRESA SOLICITANTE Data/Hora de Coleta 16/11/2016 00:00  
 Temperatura da Amostra NA °C Temperatura do Ar NA °C pH --  
 Responsável pelo plano de amostragem Empresa solicitante Condições Ambientais Tempo bom  
 Data/Hora de Recebimento 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

## Observações da Amostragem

--

## 1 Origem do Resíduo

O resíduo Lodo de Lubrificante de Forjaria é originado do processo industrial.

## 2 Avaliação das Características do Resíduo

## 2.1 Inflamabilidade:

A amostra não apresentou a característica Inflamabilidade de acordo com os termos referidos na norma.

## 2.2 Corrosividade:

A amostra apresentou pH (Sol 5%) igual a 7,13 não apresentando a característica corrosividade de acordo com os termos referidos na norma.

## 2.3 Reatividade:

A faixa de pH indicada e os componentes utilizados no processo produtivo indicam a amostra como sendo isenta da característica reatividade.

## 2.4 Toxicidade:

A amostra não apresentou a característica toxicidade de acordo com os termos referidos na norma.

## 2.5 Patogenicidade:

O resíduo não apresentou a característica patogenicidade de acordo com os termos referidos na norma.

## 3 Massa Bruta

Liberado e Assinado Eletronicamente

Classificação de Resíduo

- Os resultados contidos neste documento têm significação restrita, aplicam-se exclusivamente as amostras ensaiadas e somente poderão ser reproduzidos na íntegra.

FOR 049 rev. 1

Página 1 de 4

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade



Viamão, 10/12/2016

Data de Emissão: 04/05/2015


**RELATÓRIO DE ENSAIO** Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 2 de 4

ID Cliente 193  
 Cliente GKN DO BRASIL LTDA CNPJ 58.512.310/0002-56  
 Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

**Dados de Identificação da Amostra**

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA  
 Local de Coleta AV ALBARUS, 11  
 Data de Recebimento 16/11/2016 Tipo da Amostra Resíduo Industrial

**Dados da Amostragem**

Coletador EMPRESA SOLICITANTE Data/Hora de Coleta 16/11/2016 00:00  
 Temperatura da Amostra NA °C Temperatura do Ar NA °C pH --  
 Responsável pelo plano de amostragem Empresa solicitante Condições Ambientais Tempo bom  
 Data/Hora de Recebimento 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

**Observações da Amostragem**

--

**Resultados Analíticos**

PARÂMETROS	UND.	RESULTADOS	L.D.	L.Q.	IM.%	MÉT. *	VMP	DIGITADO EM
Cinzas	%	41,8	-	1	-	86	--	06/12/2016 13:38
Materia Orgânica	%	26,6	0,001	1	-	86	--	10/12/2016 11:20
pH	--	7,13	0,01	1,0	-	33	2,0 - 12,5	23/11/2016 08:25
Umidade	%	31,6	-	1	-	86	--	05/12/2016 15:15

**4 Interpretação dos Dados**

Parâmetros	Resultados
pH Inicial	7,13
pH Final	2,27
Solução Número	1
Tempo de Lixiviação (h)	18
Voluma de líquido (mL)	175

**5 Extrato Lixiviado NBR 10005 - Inorgânicos**
**Resultados Analíticos**

PARÂMETROS	UND.	RESULTADOS	L.D.	L.Q.	IM.%	MÉT. *	VMP	DIGITADO EM
Teor de Bário - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,006	-	0,006	-	98	70	30/11/2016 08:33
Fluoreto - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,05	-	0,05	-	104	150	30/11/2016 11:17
Teor de Arsênio - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,01	-	0,01	-	98	1,0	30/11/2016 08:33
Teor de Cádmio - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,002	-	0,002	-	98	0,5	30/11/2016 08:33
Teor de Chumbo - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,008	-	0,008	-	98	1,0	30/11/2016 08:33
Teor de Cromo - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	5,0	30/11/2016 08:33
Teor de Mercúrio - Extrato lixiviado	µg/L	< 0,1	-	0,1	-	98	100	30/11/2016 08:33
Teor de Prata - Extrato lixiviado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	5,0	30/11/2016 08:33
Teor de Selênio - Extrato lixiviado	µg/L	< 2,0	-	2,0	-	98	1000	30/11/2016 08:33

Liberado e Assinado Eletronicamente

Classificação de Resíduo

- Os resultados contidos neste documento tem significação restrita, aplicam-se exclusivamente as amostras enviadas e somente poderão ser reproduzidos na íntegra.

FOR 049 rev. 1

Página 2 de 4

Autoridade Emitente: Gerente da Qualidade



Viamao, 10/12/2016

Data de Emissão: 04/05/2015


**RELATÓRIO DE ENSAIO** Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 3 de 4

**ID Cliente** 193  
**Cliente** GKN DO BRASIL LTDA **CNPJ** 58.512.310/0002-56  
**Endereço** AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

**Dados de Identificação da Amostra**

**Identificação** LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA  
**Local de Coleta** AV ALBARUS, 11  
**Data de Recebimento** 16/11/2016

**Tipo da Amostra** Resíduo Industrial

**Dados da Amostragem**

**Coletador** EMPRESA SOLICITANTE **Data/Hora de Coleta** 16/11/2016 00:00  
**Temperatura da Amostra** NA °C **Temperatura do Ar** NA °C **pH** --  
**Responsável pelo plano de amostragem** Empresa solicitante **Condições Ambientais** Tempo bom  
**Data/Hora de Recebimento** 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

**Observações da Amostragem****6 Extrato Solubilizado NBR 10006 - Inorgânicos**
**Resultados Analíticos**

PARÂMETROS	UND.	RESULTADOS	L.D.	L.Q.	IM.%	MÉT. *	VMP	DIGITADO EM
Cianeto - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,025	-	0,025	-	103	0,07	30/11/2016 08:53
Cloreto - Extrato solubilizado	mg/L	344,6	-	1,5	-	102	250	01/12/2016 07:48
Fenol - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,04	-	0,04	-	120	0,01	07/12/2016 11:38
Fluoreto - Extrato solubilizado	mg/L	0,370	-	0,05	-	104	1,5	30/11/2016 11:17
Nitrato - Extrato solubilizado	mg/L	0,589	-	0,2	-	32	10	29/11/2016 15:34
Sulfato - Extrato solubilizado	mg/L	378,2	-	2,0	-	114	250	29/11/2016 11:47
Surfactantes - Extrato solubilizado	mg/L	0,253	-	0,06	-	121	0,5	30/11/2016 11:54
Teor de Alumínio - Extrato solubilizado	mg/L	0,203	-	0,2	-	98	0,2	30/11/2016 08:53
Teor de Arsênio - Extrato solubilizado	µg/L	< 1,5	-	1,5	-	22	10	30/11/2016 08:53
Teor de Cádmio - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,002	-	0,002	-	98	0,005	30/11/2016 08:53
Teor de Chumbo - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,008	-	0,008	-	98	0,01	30/11/2016 08:53
Teor de Cobre - Extrato solubilizado	mg/L	0,045	-	0,005	-	98	2,0	30/11/2016 08:53
Teor de Cromo - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	0,05	30/11/2016 08:53
Teor de Ferro - Extrato solubilizado	mg/L	0,363	-	0,105	-	98	0,3	30/11/2016 08:53
Teor de Manganês - Extrato solubilizado	mg/L	0,409	-	0,0006	-	98	0,1	30/11/2016 08:53
Teor de Mercúrio - Extrato solubilizado	µg/L	< 0,1	-	0,1	-	98	1	30/11/2016 08:53
Teor de Prata - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,015	-	0,015	-	98	0,05	30/11/2016 08:53
Teor de Selênio - Extrato solubilizado	µg/L	< 2	-	2	-	98	10	30/11/2016 08:53
Teor de Sódio - Extrato solubilizado	mg/L	80,2	-	1,0	-	98	200	30/11/2016 08:53
Teor de Zinco - Extrato solubilizado	mg/L	< 0,1	-	0,1	-	98	5,0	30/11/2016 08:53
Teor de Bário - Extrato solubilizado	mg/L	0,133	-	0,006	-	98	0,7	30/11/2016 08:53

**7 Classificação do Resíduo**

De acordo com os parâmetros analisados a amostra foi classificada como: **RESÍDUO NÃO INERTE - CLASSE IIA.**

Liberado e Assinado Eletronicamente

Classificação de Resíduo

- Os resultados contidos neste documento têm significação restrita, aplicam-se exclusivamente às amostras enviadas e somente poderão ser reproduzidos na íntegra.

FOR 049 rev. 1

Página 3 de 4

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade



Viamão, 10/12/2016

Data de Emissão: 04/05/2015



## RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº.: 00094700-004-198762/49.16 Página 4 de 4

ID Cliente 193  
 Cliente GKN DO BRASIL LTDA CNPJ 58.512.310/0002-56  
 Endereço AV ALBARUS, 11 - CHARQUEADAS - RS / CEP: 96745-000

## Dados de Identificação da Amostra

Identificação LODO DE LUBRIFICANTE DE FORJARIA  
 Local de Coleta AV ALBARUS, 11  
 Data de Recebimento 16/11/2016

Tipo da Amostra Resíduo Industrial

## Dados da Amostragem

Coletador EMPRESA SOLICITANTE Data/Hora de Coleta 16/11/2016 00:00  
 Temperatura da Amostra NA °C Temperatura do Ar NA °C pH --  
 Responsável pelo plano de amostragem Empresa solicitante Condições Ambientais Tempo bom  
 Data/Hora de Recebimento 16/11/2016 16:00

Amostragem realizada pelo cliente, sendo utilizados dados fornecidos pelo mesmo.

## Observações da Amostragem

--

## 9 Métodos de Análises

\* MÉT. - Métodos dos Ensaíos.

Certificado de cadastro na FEPAM nº 06013/2015-DL.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO
22	PO 091- Ed 3 / EPA.METHOD 3051/ EPA.METHOD 6010C
32	PO 017 Ed 2 / ABNT NBR 12620/92
33	NBR 14339 Junho 1999/SMWW 22A Ed. Método 4500 H+
86	SMWW 22A Ed. MÉTODO 2540-G
98	SMWW, 22ª Ed, Mh: 303E e 3120B/ EPA Mh: 3015A e 6010C/ PO-091
102	PO 005 Ed. 3 / SMWW 22A Ed. MÉTODO 4500B
103	SMWW 22ª Ed, Mh: 4500-CN-C e E
104	PO 034 Ed 2 / SMWW 22A Ed. MÉTODO 4500 C
114	PO 027 Ed 2 / SMWW 22A Ed. MÉTODO 4500E
120	PO 012 Ed 4 / SMWW 22A Ed. MÉTODO 5530C
121	SMWW 22a Edição 2012, Método 5540C/PO-030

## Legenda:

L.D. - Limite de detecção

L.Q. - Limite de Quantificação, UND. - Unidade, Na - Não Aplicável, Ni - Não informado, MÉT. \* - Métodos de Análises, SMWW - Standard Methods For The Examination Of Water and Wastewater 22 Edição 2012

I.M. - Incerteza de medição

## Informações:

- Este relatório somente pode ser reproduzido em sua forma integral.
- Os resultados expressos neste relatório se referem exclusivamente a amostra acima identificada.
- A Incerteza expandida de medição relatada (U) é declarada como incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência "k", o qual para a distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.
- PO-046-Protocolo de Amostragem de Águas.
- PO-101-Protocolo de Amostragem de Solos, Sólidos e Resíduos.
- FOR-064-Plano de Amostragem.
- PO-122-Protocolo de Amostragem de Higiene Ocupacional.
- PO-123-Protocolo de Amostragem de Emissões Atmosféricas.

ENG. EDUARDO BELTRAME  
 RESPONSÁVEL TÉCNICO  
 CRQ - 85301723

FINAL DO RELATÓRIO

GIOVANI ZANDONÁ  
 SIGNATÁRIO AUTORIZADO

Liberado e Assinado Eletronicamente

Classificação de Resíduo

- Os resultados contidos neste documento têm significação restrita, aplicam-se exclusivamente as amostras cruzadas e somente poderão ser reproduzidos na íntegra.



Viamao, 10/12/2016

FOR 049 rev. 1

Página 4 de 4

Autoridade Emissora: Gerente da Qualidade

Data de Emissão: 04/05/2015