

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE GALVANOPLASTIA

DISCIPLINA : ELETROQUÍMICA APLICADA E CORROSÃO - TQ - 417

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE
GALVANOPLASTIA

Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

hponte@engquim.ufpr.br

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. IMPACTO AMBIENTAL DA GALVANOPLASTIA | 5 |
| 1.1. FONTES DE POLUENTES..... | 5 |
| 1.2. EFLUENTES LÍQUIDOS | 5 |
| 1.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS..... | 6 |
| 1.2.2. SEGREGAÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS..... | 7 |
| 1.2.3. CLASSIFICAÇÃO BÁSICA DE EFLUENTES LÍQUIDOS | 10 |
| 1.3. EMISSÕES GASOSAS | 11 |
| 1.4. RESÍDUOS SÓLIDOS | 12 |
| 1.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS | 13 |
| 1.4.2. CLASSIFICAÇÃO BÁSICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS | 13 |
| 1.4.3. DISPOSIÇÃO DO LODO | 14 |
| 2. MINIMIZAÇÃO DE PERDAS NAS GALVANOPLASTIA | 19 |
| 2.1. MINIMIZAÇÃO NO CONSUMO DE ÁGUA | 19 |
| 2.1.1. ÁGUAS DE LAVAGEM | 19 |
| 2.1.2. REDUÇÃO NO CONSUMO DE ÁGUA DE LAVAGEM | 20 |
| 2.1.3. CRITÉRIO DE LAVAGEM | 21 |
| 2.1.4. TÉCNICAS DE LAVAGEM | 23 |
| 2.1.5. EQUIPAMENTOS | 36 |
| 2.2. MINIMIZAÇÃO DE PERDAS DE REATIVOS..... | 38 |
| 2.2.1. ARRASTE..... | 39 |
| 2.2.2. CÁLCULO DO ARRASTE | 42 |
| 2.2.3. RAMPA DE RESPINGOS..... | 44 |
| 2.2.4. BLOW-OFF | 45 |
| 2.2.5. “SPRAYS” | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.6. FORMATO DAS PEÇAS | 46 |
| 2.2.7. O TANQUE “DRAG-OUT” | 46 |
| 3. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA..... | 48 |
| 3.1. INTRODUÇÃO..... | 48 |
| 3.2. ETAPAS DE PROJETO | 48 |
| 3.2.1. COLETAS DE DADOS | 49 |
| 3.2.2. FILOSOFIA DE TRATAMENTO | 51 |
| 3.2.3. SEGREGAÇÃO DOS DESPEJOS | 55 |
| 3.2.4. VOLUMES DE EQUALIZAÇÃO | 60 |
| 3.2.5. PROJETO HIDRÁULICO DAS REDES DE COLETA..... | 61 |
| 3.2.6. REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE | 62 |
| 3.2.7. PRÉ-TRATAMENTO- OXIDAÇÃO DE CIANETO..... | 64 |
| 3.2.8. PRECIPITAÇÃO DE METAIS | 67 |
| 3.2.9. COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO | 71 |
| 3.2.10. DECANTAÇÃO, ADENSAMENTO E DESAGUAMENTO | 73 |

1. IMPACTO AMBIENTAL DA GALVANOPLASTIA

Metais e reativos químicos são a base dos processos de tratamento de superfície. A utilização destes componentes produz resíduos químicos e efluentes que irão afetar de forma drástica o meio ambiente bem como causas sérios problemas de saúde na população. Alguns efeitos podem ser observados rapidamente, outros levam alguns anos até se manifestarem em sua forma mais agressiva.

É importante se insistir que, independentemente de sua concentração ou nível de toxicidade, todo efluente deve ser tratado adequadamente.

1.1. FONTES DE POLUENTES

De uma forma em geral, os efluentes gerados em operações de galvanoplastia consistem nos descartes periódicos dos diversos banhos concentrados exauridos (desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes, banhos de eletrodeposição, etc.) e nas águas menos contaminadas, provenientes das etapas de lavagem posterior às operações nos banhos concentrados. Estes efluentes são compostos por água e reativos. Após o tratamento destes efluentes tem-se, como resultado, a geração de resíduos com altos teores de metais e outros componentes tóxicos. Uma forma de se reduzir o volume destes resíduos é através de redução das perdas de reativos químicos.

Outras fontes geradoras de perdas de reativos para o meio ambiente são: Estocagem de reativos, transferência e manuseio de reativos, tratamento de efluentes, descarte de processos de laboratório, disposição de resíduos e reutilização ou disposição de recipientes de reativos químicos.

Tratar os poluentes gerados nos diversos tipos de empresas da área de tratamento de superfície é, portanto, extremamente necessário e indispensável, independente do volume de descartes.

A Tabela 1 apresenta alguns poluentes gerados por diversos tipos de galvanoplastia.

1.2. EFLUENTES LÍQUIDOS

Efluentes líquidos provenientes do descarte de:

banhos químicos;

águas de lavagem;
produtos auxiliares (desengraxantes, decapantes, passivadores, etc);
óleos solúveis ou não, para corte ou revestimento das peças.

Os efluentes líquidos geralmente são coloridos, alguns com temperatura superior à ambiente e emitem vapores, seus pHs geralmente atingem os extremos ácido ou alcalino.

No caso dos óleos, geralmente verificam-se manchas no solo, principalmente nos locais de acúmulo de sucatas.

1.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS

Devido a dificuldade de se obter informações reais, sobre todos os processos existentes dentro de empresas que trabalham com tratamento de superfície, o primeiro passo para se definir qualquer tipo de processo de controle ambiental é a caracterização dos resíduos, bem como sua composição química e estado físico.

A caracterização dos efluentes líquidos, nos dá um bom perfil do potencial poluente da empresa, identificando assim a presença dos elementos mais prováveis desta tipologia.

Em galvanização: Cr^{6+} , Cr^{3+} , CN^- , Fe, Zn, Cu, Ni, Sn;

Em fosfatização: fosfatos, Fe, Zn, CN; Cr^{3+}

Em anodização: Al, Sn, Ni, F;

Incluir na análise: DBO_5 , DQO, OD, pH, cor, turbidez, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas.

TABELA 1 – PRINCIPAIS TIPOS DE POLUENTES ENCONTRADOS EM DIVERSOS TIPOS DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA

| | | | |
|-------------|--|----------------------------|---|
| Inorgânicos | Provenientes de processos galvânicos | Crômicos | Cromo decorativo Cromo duro Passivadores cromatizantes |
| | | Cianídricos | Cobre e zinco alcalinos Prata Ouro Desengraxante c/cianeto |
| | Usinagem de metais | Quelatzados | Cobre e níquel químicos Passivadores para Fe e Al |
| | | Óleo solúvel e não solúvel | Usinagem de metais Retífica de metais |
| | Tratamento térmico, siderúrgicas e metalúrgicas primárias em geral | Gerais inorgânicos | Cobre e zinco ácidos Zinco alcalino s/cianeto Níquel eletrolítico Anodização Decapantes ácidos Desengraxantes s/cianeto Soluções ácidos ou alcalinas Estanho Chumbo |

1.2.2. SEGREGAÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS

Os resíduos líquidos provenientes dos processos de tratamento de superfície de metais, podem ser agrupados basicamente em dois grupos principais: os concentrados e os diluídos. Os concentrados são descartados periodicamente e os diluídos são descartados,

geralmente de forma contínua, pois provêm das águas de lavagem das peças, águas de lavagem de equipamentos e do piso e de purgas de equipamentos, como por exemplo dos lavadores de gases.

Os resíduos líquidos provenientes dos processos industriais deverão ser segregados de acordo com sua classificação ou características químicas, separadamente dos coletores pluviais, através de canaletas e/ou tubulações para os **tanques de acúmulo** (concentração).

Convém que os tanques de acúmulo (concentração) sejam dimensionados com um volume que atenda a vazão diária de descarte de cada efluente, para garantir a execução de manutenção de equipamentos ou outra eventualidade na operação da Unidade de Tratamento de Efluente (ETE).

Os pisos dos locais onde são gerados os resíduos líquidos deverão (**Ver** Figura 1):

- ser impermeáveis, para que não ocorram infiltrações no solo,
- conter bacias de contenção, para que não haja misturas de efluentes com classes diferentes e com caídas para as canaletas de captação.
- quando não houver inclinação suficiente, para a captação do efluente por gravidade, construir caixas de transferências e usar bombas químicas de recalque para cada efluente de classes diferentes.

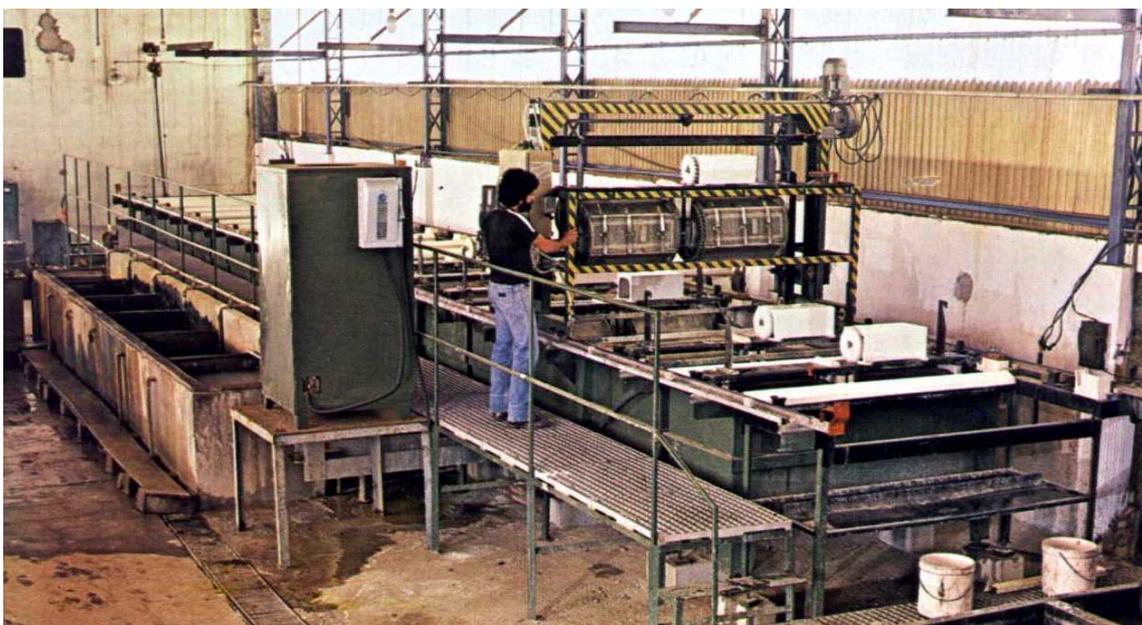


FIGURA 1 - LINHA DE DEPOSIÇÃO COM TAMBORES ROTATIVOS. DERRAMAMENTO DE SOLUÇÃO NO PISO E ESCOAMENTO PARA CANALETAS

Na elaboração de um projeto para segregar os efluentes, é importante o levantamento de todas as informações sobre a seqüência ou processo de tratamento superficial envolvido. Deve-se elaborar tabelas e fluxogramas da seqüência, com dados sobre os volumes dos tanques, regime de vazão, freqüência de descarga dos concentrados e informações qualitativas sobre a formulação básica do banho.

Além das possíveis segregações, deve ser levada em consideração a possibilidade de redução das vazões dos despejos mediante aplicação de técnicas de minimização de águas de lavagem.

Os resíduos segregados necessitam, muitas vezes, de um **sistema de equalização** antes de serem submetidos ao tratamento. Este procedimento proporciona um ganho de consistência ou parcial estabilidade em suas características físico químicas principais, facilitando desta forma os resultados do tratamento. Grandes variações dificultam a operação da instalação de tratamento, pois as oscilações bruscas das características físico química dos resíduos líquidos causam o desbalanceamento dos sistemas de dosagem de reagentes ocasionando dificuldades na operação da unidade e padronização dos resultados finais.

Dependendo do porte e do volume de efluentes gerados por uma galvânica, pode-se optar pela instalação de estações de tratamento de efluentes compactas ou multifuncional, automáticas ou semi-automáticas.

Exemplo de unidade compacta e semi-automática está apresentado na Figura 2. Já para uma empresa de maior porte, pode haver a opção por uma estação totalmente automática e de grande porte, que possibilite o tratamento seletivo de diversos tipos de efluentes, como apresentado na Figura 3.

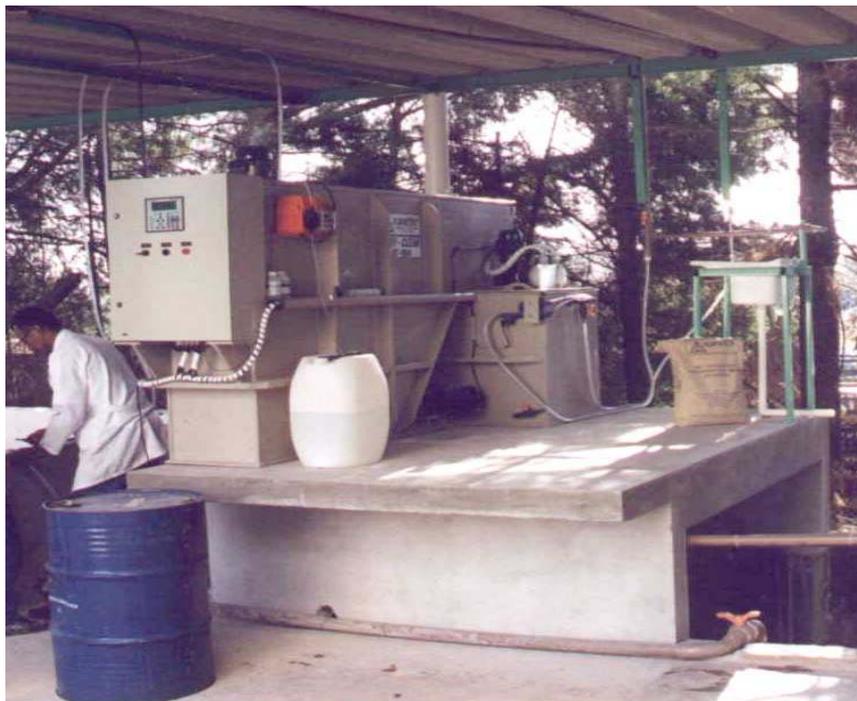


FIGURA 2 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES COMPACTA E AUTOMÁTICA

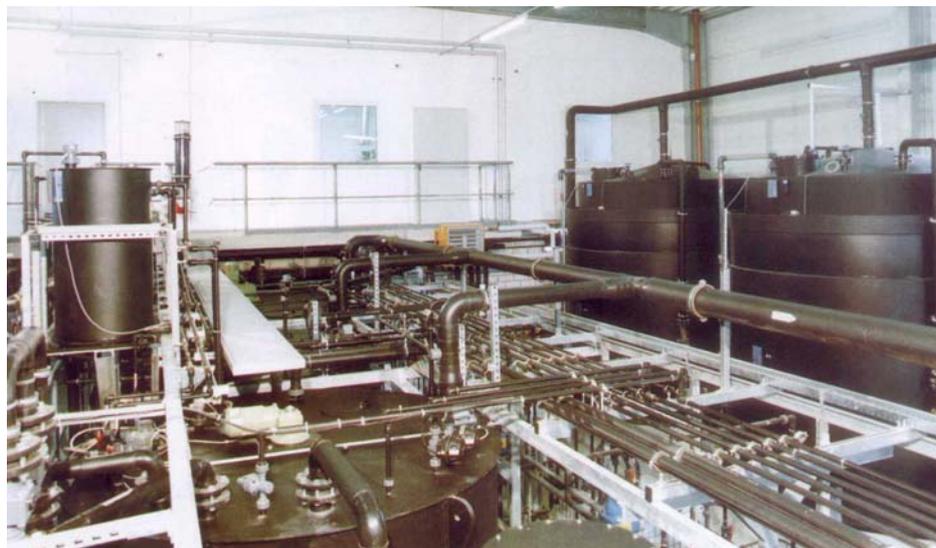


FIGURA 3 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES MULTIFUNCIONAL E AUTOMÁTICA

1.2.3. CLASSIFICAÇÃO BÁSICA DE EFLUENTES LÍQUIDOS

De acordo com a Tabela 1, podemos segregar os efluentes da tipologia galvânica nas seguintes classes:

EFLUENTES CRÔMICOS – banhos de cromo em geral, abrillantadores e

passivadores e suas águas de lavagem

EFLUENTES CIANÍDRICOS – banhos de cobre, zinco, cádmio, prata, ouro, certas soluções desengraxantes e suas águas de lavagem

EFLUENTES GERAIS ÁCIDOS – soluções decapantes, soluções desoxidantes e suas águas de lavagem

EFLUENTES GERAIS ALCALINOS – desengraxantes químicos por imersão e eletrolíticos e suas águas de lavagem

Quanto aos EFLUENTES QUELATIZADOS e aos ÓLEOS, deverão ser avaliadas as suas quantidades de descartes para definir se há necessidade de separá-los dos efluentes gerais. Em geral as quantidades destes tipos de efluentes são pequenas e seus descartes poderão ser programados e controlados sem maiores problemas.

1.3. EMISSÕES GASOSAS

As emissões gasosas são provenientes de:

- reações eletrolíticas;
- reação de decapagem;
- reação de desengraxe;
- reação de corrosão.

As emissões gasosas podem ser coloridas ou incolores, e são geralmente irritantes para as mucosas.

Para as emissões gasosas, o limite de tolerância para produtos sob a forma de gases deverá atender a NR 15, da Portaria 3214 do Ministério do Trabalho.

As emissões gasosas devem estar de acordo com as regulamentações do ministério do trabalho. As quais recomendam as concentrações máximas dos diversos tipos de poluentes no ar. De uma forma geral estas emissões são controladas através da utilização de exaustores e lavadores de gases. Exemplos destes equipamentos estão apresentados a seguir nas Figura 5 e Figura 4.

1.4. RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos são provenientes de:

sucata de metais ferrosos e não-ferrosos, cavacos, etc;

precipitação de banhos;

lodo do processo de tratamento de efluentes líquidos;

resíduos de pré-tratamentos mecânicos;

embalagens de produtos químicos;

Filtros de banhos e sacos de ânodos, etc.



FIGURA 4 - EXAUSTOR SOBRE BANHO



FIGURA 5 - LAVADOR DE GASES

1.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Os lodos sólidos geralmente são coloridos (azul, verde, laranja tijolo, branco leitoso, marrom acinzentado). Seu pH atinge valores extremos quando não tratado.

Pós finos dos pré-tratamentos mecânicos, contaminados com metais (óxido de alumínio, cerâmicas e microesferas de vidro)

Embalagens plásticas: normalmente retornáveis ao fornecedor do produto.

1.4.2. CLASSIFICAÇÃO BÁSICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos são classificados quanto ao risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública em função das suas características. As normas que regem a correta

disposição dos resíduos sólidos são: NBR 10.004, NBR 10.005, NBR 10.006 e NBR 10.007 .

TABELA 2 – NORMA NBR 10004

| Ensaio | Análise | Limite max. Lixiviação NBR 10.004 |
|---------------|----------------|--|
| Metais | Cádmio | 0,5 ppm |
| | Chumbo | 5 ppm |
| | Cromo total | 5 ppm |
| | Prata | 5 ppm |
| | Selênio | 1 ppm |
| | Mercúrio | 0,1 ppm |

1.4.3. Disposição do lodo

O lodo de uma estação de tratamento de efluentes deve ser disposto em lugar apropriado, um aterro industrial ou aterro sanitário, dependendo da classificação do resíduo, incineração, co- processamento, etc.

Antes da disposição existe a necessidade de condicionar o lodo para o transporte e disposição, principalmente com relação ao teor de umidade. Para isso são geralmente utilizados filtros prensa (**Ver** Figura 6), adensadores de lodo (**Ver** Figura 7), entre outros equipamentos, geralmente dependentes do tamanho da empresa e quantidade de efluentes a ser tratado. A redução da umidade tem um impacto direto no custo de disposição do resíduo, pois geralmente paga-se por quilo de lodo a ser depositado nos aterros. Este lodo deverá ser acondicionado em saco plástico e lacrado em tambor de aço.

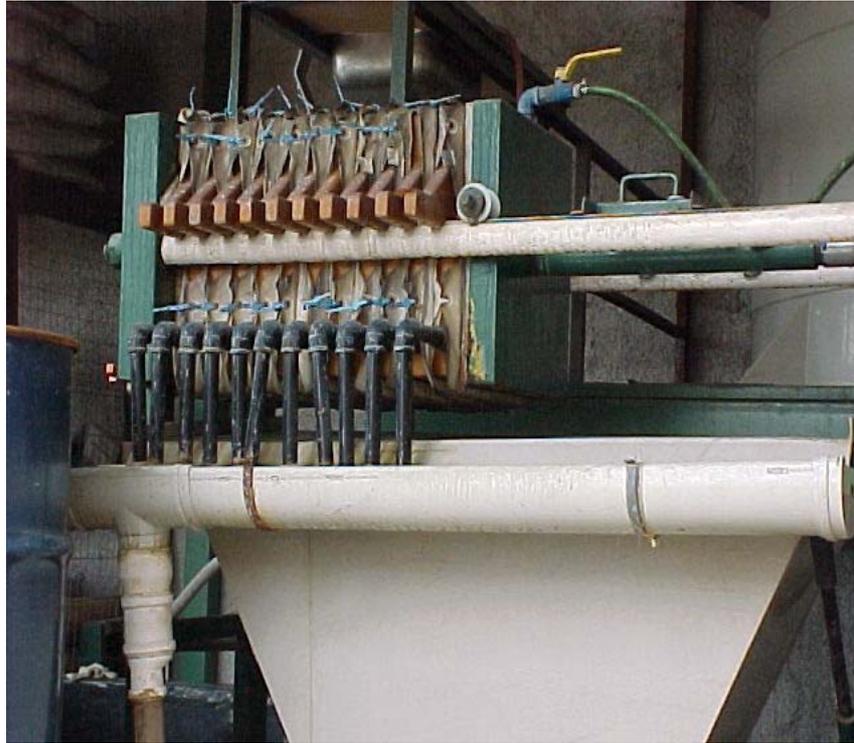


FIGURA 6 - FILTRO PRENSA PARA ADENSAMENTO DE LODO



FIGURA 7 - LEITO DE SECAGEM PARA ADENSAMENTO DE LODO

Na ausência de espaço físico na empresa, para a instalação de tanques para adensamento de lodo, há a necessidade de utilização de filtros prensa e unidades mais compactas.

Para poder dar a devida destinação final a qualquer resíduo industrial, aconselha-se seguir a seguinte seqüência:

1) Caracterização e identificação do resíduo

Consiste na visualização física do resíduo, conhecimento aprofundado do processo gerador e a subsequente classificação do resíduo conforme a NBR 10.004.

2) Avaliação do resíduo em função de sua viabilidade financeira e disponibilidade tecnológica

Avaliar se o resíduo é reciclável ou não. Deve-se verificar se o resíduo ainda possui componentes de valor financeiro e, em caso afirmativo, se existe uma tecnologia capaz de recuperar este componente.

3) Procurar uma destinação final adequada ao resíduo

Para os resíduos classificados como recicláveis, identificar a empresa e os procedimentos por ela adotados que gerem o menor volume de resíduos produzidos na recuperação de seu resíduo industrial. Ter sempre em mente que se deve evitar uma potencialização do seu resíduo.

Para os não recicláveis existem três destinações oficiais. São elas:

- Incineração convencional
- Aterro químico
- Incineração

4) Administração interna do resíduo. Definir objetivos

Tornar os resíduos cada vez mais recicláveis e, procurar despotencializá-los.

5) Obter documentações

Solicitar para a empresa que administrará seus resíduos que elaborem um Projeto de Destinação Final para cada resíduo. Solicitar junto ao Órgão de Fiscalização, aprovação do projeto de destinação e manter em dia o licenciamento ambiental da destinação de seu resíduo.

6) Administração da destinação final

Para manter os conceitos da destinação conforme documentos, efetuar auditorias

ambientais periódicas para constatar os procedimentos que são adotados. Manter atualizados os licenciamentos ambientais.

Conceitualmente, alguns resíduos industriais não podem ser destinados por determinados procedimentos em virtude de suas características, as quais são abaixo relacionadas:

- Aterro químico: o resíduo não pode conter matéria orgânica. A matéria orgânica poderá em função do tempo se decompor e gerar gases dentro do aterro podendo comprometer a estrutura física do aterro. O resíduo tem que ser sólido ou de estrutura consistente. Não pode ser líquido ou plasmático. Caso o seja, ao amontoar no aterro, este material não irá sustentar outro que o sobrepuser.
- Incineração em fornos de cimento: o resíduo deverá possuir poder calorífico adequado (superior a 2000 kcal/kg). O resíduo não deve possuir cloro em sua composição, pois, nestes casos, pode durante a incineração provocar a formação de dioxinas e furanos, compostos altamente tóxicos para a saúde do homem e dos animais.
- Landfarming: é um processo de degradação do material por microorganismos em um terreno por escarificação contínua do resíduo com a terra. É como se a terra fosse arada continuamente e misturada com o resíduo. Este resíduo deverá estar isento de metais ou materiais orgânicos tóxicos.

Abaixo apresentamos uma sugestão para destinação final de determinados resíduos industriais, em função de sua composição ou características típicas:

- Incineração em fornos de cimento: restos de tintas, óleos usados, resíduos de varrição de fábrica, etc.
- Aterro químico: resíduos sólidos contendo metais.
- Landfarming: resíduos com baixo poder calorífico e composto essencialmente de matéria orgânica (emulsão de óleos minerais, ou outro material orgânico emulsionado com água, etc.).

Um entendimento da NBR 10.004

Resíduos sólidos - são resíduos sólidos ou semi-sólidos resultantes de atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição em geral.

Classe I - perigosos

Classe II - não inertes

Classe III - inertes

Classe I - é classificado por possuir:

- Inflamabilidade: líquidos com ponto de fulgor menor que 60 °C. não-líquidos que à 25 °C e 1 atm queimem vigorosamente e persistentemente quando inflamados.
- Oxidantes: resíduos que liberam oxigênio, estimulando incêndios.
- Corrosividade: materiais aquosos com pH < 2 ou pH >12,5 ou materiais que corroem o aço (SAE 1020) mais do que 6,35 mm ao ano à 55 °C.
- Reatividade: reagir violentamente com água. Ser instável e reagir violentamente de forma espontânea. Possuir cianetos ou sulfetos.
- Toxicidade: possuir D₅₀ oral < 50 mg/kg ou DL₅₀ dermal < 200 mg/kg. Lixiviado possuir concentração de substância superior ao especificado no Anexo G da NBR 10.004. Possuir substância específica da listagem 4 (Pb, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Be, Cd, Cn⁻, Ar, Se). Ser restos de embalagens de substância especificadas na listagem 5 .
- Patogenicidade: possuir microorganismos patogênicos ou suas toxinas.
- São resíduos perigosos - os constantes das listagens 1 e 2. Os que tiverem seus constituintes em massa bruta em concentração superior ao especificado na listagem 9 (Be, Cr⁶⁺, Hg, Pb, Cd, Cn⁻, Ar, Se).
- Excluem-se desta classificação - resíduos domiciliares e os provenientes de estações de tratamento de esgotos sanitários.

Classe II - são os que não se classificam nem como Classe I nem como Classe III.

Classe III - são os que no teste de Solubilização não possuam contaminantes em concentração ao especificado na listagem 8.

2. MINIMIZAÇÃO DE PERDAS NAS GALVANOPLASTIA

2.1. MINIMIZAÇÃO NO CONSUMO DE ÁGUA

2.1.1. Águas de lavagem

Analisando um esquema típico de processo, Figura 8, de galvanoplastia, o substrato entra sucessivamente em banhos: primeiro no banho de processo em si – desengraxe, decapagem, deposição, etc...- ou banho forte e, depois, num segundo ou mais banhos, é lavado.

Usaremos a concentração de um dos componentes do banho forte, C_{M1} , concentração do metal (g/l), como parâmetro para acompanhar a perda de solução concentrada para os banhos subseqüentes devido ao arraste (“drag-out”). A solução perdida para o segundo banho pode ser quantificada e denominamos a perda Q_{DO} , como a vazão de perda por arraste (l/h). Daí, o produto de C_{M1} e Q_{DO} fornece o fluxo de massa do componente M perdido na passagem do banho forte para o primeiro banho de lavagem, F_{MDO1} .

Desta forma, ao longo do turno de trabalho, o volume do banho forte e massa do componente M são reduzidos tornando necessária a reposição com água e o componente M, representados aqui como Q_R e F_{MR} , respectivamente.

Os fatores controladores do consumo de água de lavagem são então:

- a qualidade do substrato após a última lavagem, o que redundará em uma concentração máxima do componente M na água do último banho;
- o grau de arraste, ou seja, Q_{DO} , o que, por sua vez, depende do formato em que o substrato se apresenta (peças pequenas a granel em tambores, fitas planas ou peças de geometria mais completa suspensa em gancheiras), da viscosidade do banho de origem e da adoção ou não de medidas redutoras de arraste (drenagem parada, “sprays” ou “blow-off”).
- O manuseio da água em si ou tipo de lavagem. O esquema de lavagem mostrado na Figura 8 ainda é bastante utilizado.

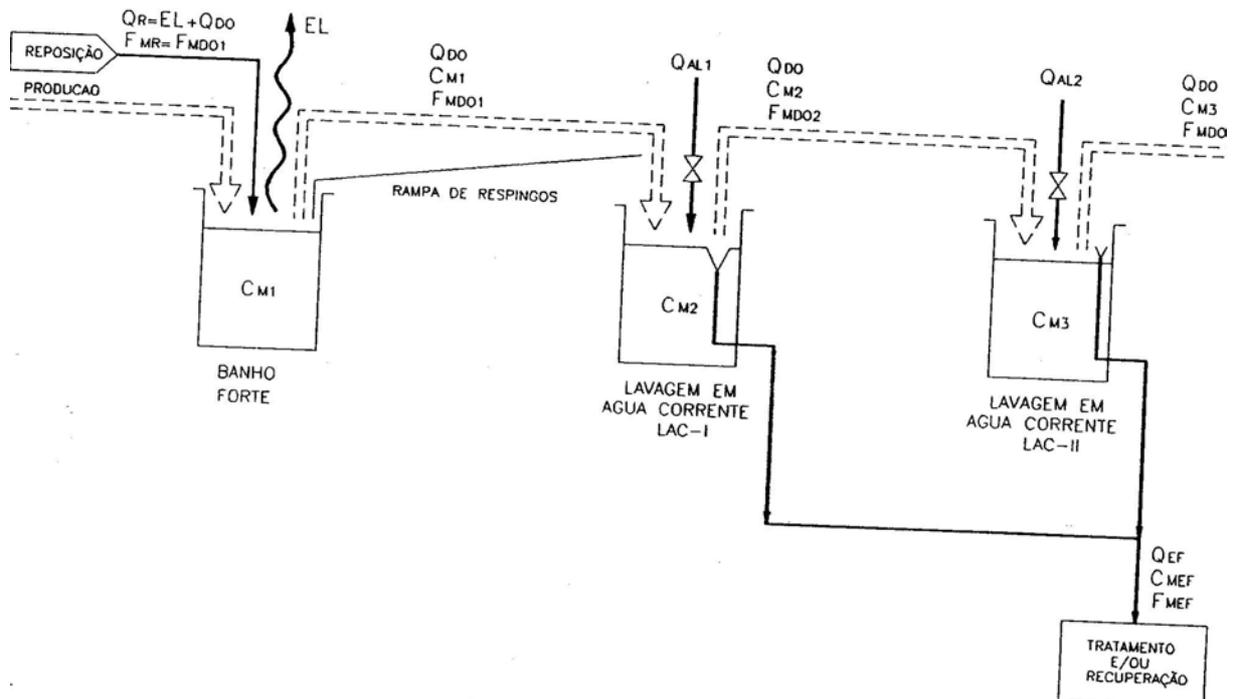


FIGURA 8 – LAVAGEM DE PEÇAS – BALANÇO DE MASSA. BANHO CONCENTRADO SEGUIDO POR DUAS LAVAGENS COM ÁGUA CORRENTE

O investimento necessário para tratamento e/ou recuperação de recursos das águas de lavagem é determinado, então, por dois parâmetros:

- a vazão a ser tratada que influi no tamanho físico dos tanques/equipamentos, etc., nos quais serão efetuadas as operações unitárias implícitas no processamento posterior das águas de lavagem;
- o fluxo de massa de contaminantes por influir na capacidade de estocagem e dosagem dos produtos químicos utilizados no processamento posterior das águas de lavagem contínuas.

2.1.2. REDUÇÃO NO CONSUMO DE ÁGUA DE LAVAGEM

A lavagem é no processo de eletrodeposição a certeza de qualidade. Ela atua na diluição ou diminuição da quantidade de sais arrastados pelas peças de um banho a outro, os quais influenciam negativamente na eletrodeposição. A concentração aceitável de eletrólito arrastado para a etapa seguinte do processo fica entre 1mg/l e 100 mg/l, dependendo do tipo e da composição deste banho.

A lavagem final, isto é, a última etapa de lavagem do processo, é responsável pela remoção de eletrólitos que, caso contrário, podem influir na qualidade do recobrimento superficial, alterando suas características mecânicas ou corrosivas.

É errado pensar que uma boa lavagem só pode ser realizada com o emprego de uma grande consumo de água, é possível uma boa lavagem com uma pequena quantidade de água. Como isto é possível será esclarecido adiante. Como o emprego de técnicas combinadas de lavagem (estanque e cascata, por exemplo) ocorre uma redução drástica no consumo de água e, conseqüentemente, uma concentração dos efluentes. A concentração do efluente permite à empresa trabalhar com sistemas de tratamento em batelada, com sistemas de troca iônica ou mesmo com um sistema central de tratamento de efluentes, uma vez que neste caso o custo de transporte é um fator decisivo.

2.1.3. CRITÉRIO DE LAVAGEM

Devido ao arraste ocorre um aumento da concentração de sais de eletrólitos na água de lavagem.

Um critério de lavagem simples, que pode ser adotado para verificar o grau de lavagem, é a relação entre a concentração do banho do processo e a do banho de lavagem seguinte. Este critério representa a diluição da concentração entre os dois banhos.

$$\text{Critério de lavagem simples: } CL_i = \frac{C_o}{C_i} \quad [1]$$

Quando o processo de lavagem consiste em apenas um banho, o critério de lavagem simples é também chamado de critério de lavagem global.

Este critério de lavagem global representa a diluição total do processo, isto é, entre o banho eletrolítico e a última etapa da lavagem. Assim, o critério de lavagem global é o produto dos critérios simples.

$$\text{Critério de lavagem global: } CL_{global} = \frac{C_o}{C_n} \quad [2]$$

$$\text{Critério de lavagem global: } CL_{global} = CL_1 \times CL_2 \times CL_3 \times \dots \times CL_n \quad [3]$$

Exemplo:

Para um processo de níquel, espera-se um critério de lavagem que alcance 4000. Um processo normal de niquelação de Watt tem uma concentração de níquel de até 80 g/l (C_o). Calculando-se, nesta condição, a concentração de níquel na última etapa da lavagem (C_n), tem-se:

$$CL_{global} = \frac{C_o}{C_n} \Rightarrow C_n = \frac{C_o}{4000} = \frac{80g/l}{4000} = 20mg/l$$

O critério de lavagem global é também uma garantia de que a concentração limite do último banho de lavagem não será alcançada.

Como a maioria dos processos de lavagem são combinação de vários banhos de lavagem (Figura 9) e, como somente a concentração da última etapa é responsável pela qualidade das peças, utiliza-se normalmente o critério de lavagem global.

Por isso, de agora em diante, quando se fala em critério de lavagem refere-se sempre ao critério de lavagem global.

Para processos galvânicos distintos existem diferentes critérios de lavagem. A tabela seguinte apresenta critérios típicos para processos característicos.

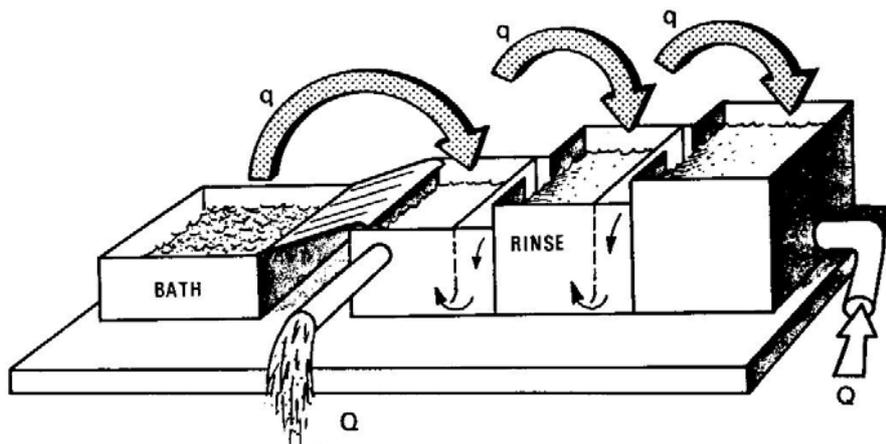


Figura 9. Combinação de lavagem em cascata e estanque

Tabela 1. Critérios de lavagem típicos

| Tipo dos Processos: | Critério de lavagem | |
|-------------------------|---------------------|---------|
| | CL _{glo} | |
| Desengraxe galvânico | 50 | - 100 |
| Desengraxe químico | 100 | - 200 |
| Decapagem química | 200 | - 500 |
| Galvanização Zn, Cu, Sn | 1.000 | - 3.000 |

| | |
|----------------------------|-----------------|
| Galvanização Ni | 3.000 - 5.000 |
| Cromatização, Fosfatização | 2.000 - 5.000 |
| Cromagem | 10.000 - 50.000 |

Naturalmente, os valores da tabela não são fixos. O critério de cada processo de lavagem individual não depende apenas do grau de diluição, mas também da viscosidade da solução, do tempo de lavagem e do processo de difusão. O processo de difusão, por exemplo, é alterado no caso de agitação da solução ou das peças.

A seqüência dos banhos do processo também é importante. Por exemplo, no caso de uma processo com uma decapagem ácida seguida de uma deposição alcalina. Neste processo o critério de lavagem para decapagem tem que ser muito maior que o tabelado (na faixa de 1000, por exemplo). Assim, o critério de lavagem deve ser avaliado especificamente para cada processo visando otimizar a qualidade da deposição.

Vantagens da aplicação do critério de lavagem:

- Maior qualidade da deposição é alcançada com uma boa lavagem, o que é garantido pelo critério de lavagem;
- O tempo de vida do banho do processo é aumentado porque a contaminação diminui com uma lavagem efetiva;
- A utilização do critério de lavagem esta em acordo com a ISO 9000 e 14000, porque serve para documentação e como padrão de qualidade do produto.

A seguir será explicado quais os critérios de lavagem que são possíveis para cada técnica de lavagem.

2.1.4. TÉCNICAS DE LAVAGEM

Aqui serão abordas as técnicas de lavagem que permitem alcançar bons critérios de lavagem, os quais indicam um processo eficiente e de qualidade.

Geralmente, o banho de lavagem deve ser o menor possível e que garanta uma lavagem efetiva e econômica.

2.1.4.1. LAVAGEM ESTANQUE

A lavagem estanque tem um volume constante, sem entrada ou saída de água (Figura 10). Por isso, a concentração aumenta continuamente com o arraste.

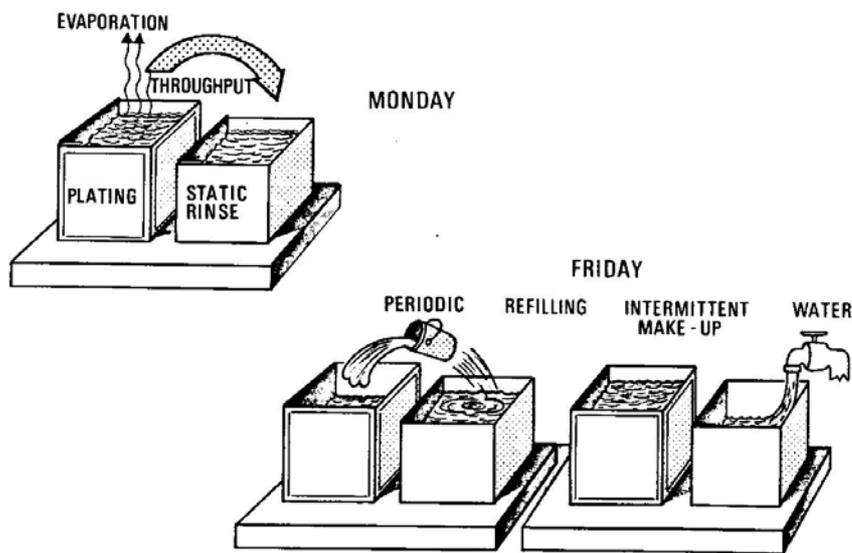


Figura 10. Lavagem estanque.

Depois de um tempo específico o banho estanque alcança uma concentração limite de mesmo valor que a do banho do processo.

O tempo que é necessário para alcançar esta concentração limite depende do volume do tanque estanque.

A qualidade da lavagem depende da concentração da água no banho estanque. Por isso, é importante o conhecimento desta concentração, sendo seu cálculo possibilitado pela fórmula abaixo:

$$C_t = C_o \left[1 - \left(\frac{V_{SP}}{V_{SP} + A} \right)^t \right]$$

[4]

onde:

- t : Tempo para alcançar a concentração c_1 em horas;
- V_{SP} : Volume do banho estanque em L;
- A: Volume do arraste em L/h;
- c_o : Concentração do banho da etapa anterior do processo;
- c_1 : Concentração do banho estanque após certo tempo t.

No banho estanque a concentração da solução aumenta rapidamente, devido a inexistência de água corrente. Por isso, para empregar um banho estanque e trabalhar com um critério de lavagem como os tabelados, deve-se observar os seguintes pontos.

- O volume do tanque de lavagem, para obter-se um determinado critério de lavagem, depende do arraste, isto é, do aumento da concentração da solução, e da frequência com que a água de lavagem será trocada.
- Para o caso em que, após um processo de galvanização, se deseja um critério de lavagem maior que 1000, isto é, uma concentração de metal menor que 20 mg/l, não se pode mais utilizar simplesmente um banho estanque.
- Quando se atinge a concentração limite é necessário a troca do banho de lavagem. Após a troca da água, se trabalha com um critério de lavagem maior que o estipulado. Isto porque, de início, a concentração de eletrólito é menor e, conseqüentemente, o critério é maior, acarretando assim em um maior consumo de água para o banho estanque.
- A lavagem estanque não é tão efetiva quanto a lavagem corrente, porque o fluxo de água influencia positivamente os processos difusivos. Portanto, é necessário, para aumentar a eficiência do banho estanque, que as peças sejam agitadas para facilitar o processo difusivo.

Por essas razões um processo de lavagem estanque sem combinação com tanques de lavagem corrente, só alcança critérios de lavagem muito baixos, em torno de 50 por exemplo.

O emprego de um banho estanque em combinação com uma lavagem em cascata é uma boa solução para melhorar o processo. Neste caso, o banho estanque não precisa alcançar o critério de lavagem, ele tem apenas a função de diminuir a concentração do arraste das peças para a lavagem em cascata. Com isso, faz-se com que os banhos correntes utilizem menor quantidade de água.

Na combinação destas técnicas de lavagem é importante ainda observar que:

- Para garantir a redução no consumo de água dos banhos correntes, é importante que o banho estanque trabalhe com uma concentração de 10 a 30% da concentração do banho de processo.
- A solução concentrada a 30% pode ser processada para a recuperação de produtos químicos. Esses concentrados podem ser recuperados numa planta central, por exemplo.
- Mesmo quando a recuperação dos sais não é economicamente interessante, essa concentração do estanque é vantajosa no tratamento de efluente.

- Com o emprego do banho estanque antes da lavagem corrente ou em cascata pode-se, para um mesmo critério de lavagem, diminuir o consumo de água em até 90%. Com isso, é possível trabalhar com uma estação de troca iônica 90% menor para o tratamento da água efluente, por exemplo.
- Quando o banho eletrolítico do processo trabalha a temperaturas elevadas (Cobre ou Níquel, por exemplo) e, portanto, com uma maior taxa de evaporação, a solução do banho estanque pode ser utilizada para a reposição do volume. Com isso parte dos produtos químicos perdidos com o arraste podem ser recuperados. É importante porém observar que as impurezas também são concentradas por esse processo de reposição. Por isso, o emprego um processo contínuo de filtração, que elimine os contaminantes, é importante para aumentar o tempo de vida do banho de processo.

2.1.4.2. LAVAGEM - ECONÔMICA

A Lavagem econômica é uma medida simples e efetiva para diminuir o arraste e com isso o consumo de água de lavagem. Esse processo é especialmente indicado para o caso de banhos de revestimentos metálicos, como sais de zinco por exemplo.

No processo de Lavagem - ECO as peças passam por um banho de lavagem estanque antes do banho de eletrodeposição (Figura 11).

Com o tempo, o banho de lavagem estanque alcança 50% da concentração do banho de eletrodeposição, sendo esta a sua concentração limite. Essa solução a 50% pode ser utilizada para a reposição do volume do banho de eletrólito, principalmente quando este é a quente e sujeito a evaporação (como no caso do Níquel e Cobre). Com o emprego desse banho estanque a concentração da solução de arraste para os banhos de lavagem posteriores reduz-se em 50%. Isso corresponde a uma economia de produtos químicos e o consumo de água de lavagem cai pela metade.

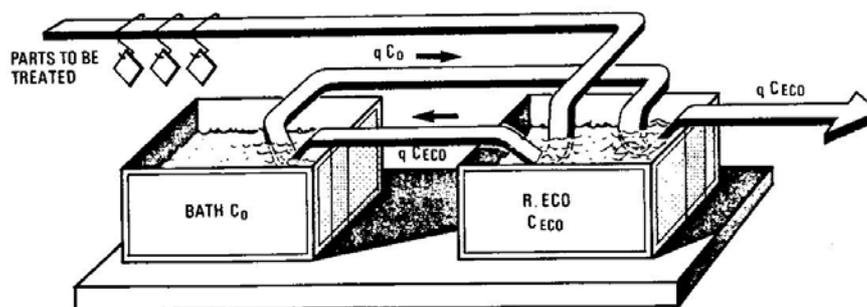


Figura 11. Seqüência do processo com Lavagem – ECO

2.1.4.3. LAVAGEM CORRENTE

Para lavagem corrente, isto é, com entrada e saída contínua de água, é importante o caminho percorrido pelo fluxo de água dentro do tanque. Para ter-se uma lavagem efetiva, deve ocorrer uma mistura da água corrente com a água do tanque, portanto os pontos de entrada e saída devem ser localizados em lados opostos, sendo a entrada na parte inferior e a saída na superior.

Depois de um tempo, o tanque de lavagem corrente alcança uma concentração limite que pode ser calculada com a fórmula a seguir:

$$c_{\text{lim}} = \frac{A}{Q_A} \quad [5]$$

Para alcançar o critério de lavagem e com isso não ultrapassar a concentração limite é necessário um determinado fluxo de água (Figura 8). Com a fórmula a seguir é possível, a partir do arraste, calcular este fluxo:

$$Q_A = \frac{C_o}{C_l} A \quad CL = \frac{C_o}{C_l} \quad [6]$$

- c_o : Concentração do banho do processo;
- c_l : Concentração da lavagem corrente;
- A : Volume do arraste em l/h;
- Q_{AE} : Fluxo de entrada de água corrente em l/h;
- Q_{AS} : Fluxo de saída de água corrente em l/h;

Exemplo:

Em um processo galvânico com um arraste conhecido de 1l/h, deseja-se um critério de lavagem de 3000. Pela fórmula, obtém-se a corrente de água necessária para lavagem.

$$Q_A = CL.A = 3000.1 \text{ l/h}$$

Esse valor não é, no entanto, aceitável. Então para se trabalhar com altos critério de lavagem são necessários dois banhos corrente em série (1) ou uma combinação entre banhos estanque e corrente (2).

(1) Considera-se, por exemplo, que o primeiro banho corrente trabalha com 30l/h e o segundo com 100 l/h. Como explicado em 2.1.3, o critério global é o produto

dos critérios simples. Tem-se assim que, para os dois banhos, 130 l/h de água são suficientes para alcançar um critério de 3000.

(2) Um cálculo exato da água necessária para a combinação entre um banho estanque e um corrente não é possível. Isto porque o banho estanque tem um critério simples variável, que depende de muitos fatores. Considerando-se, então, que 90% do arraste é retido no banho estanque tem-se ainda necessidade, para um critério de 3000, uma lavagem corrente com fluxo de 300 l/h.

2.1.4.4. LAVAGEM EM CASCATA

A lavagem em cascata é uma lavagem corrente especial, nela a mesma água é utilizada em vários banhos, enquanto que na lavagem corrente tem-se só um banho. Depois de um tempo se ajusta um balanço entre a concentração do arraste de entrada, de saída e da água corrente que sai dos banhos em cascata. O grau de diluição, representado pela razão entre o arraste e o fluxo de água limpa, determina o critério de lavagem que deve ser mantido no último banho da cascata.

As peças são transportadas contra o fluxo de água. Primeiro no banho mais sujo, com maior concentração de eletrólitos e, por último no mais limpo (Figura 12)

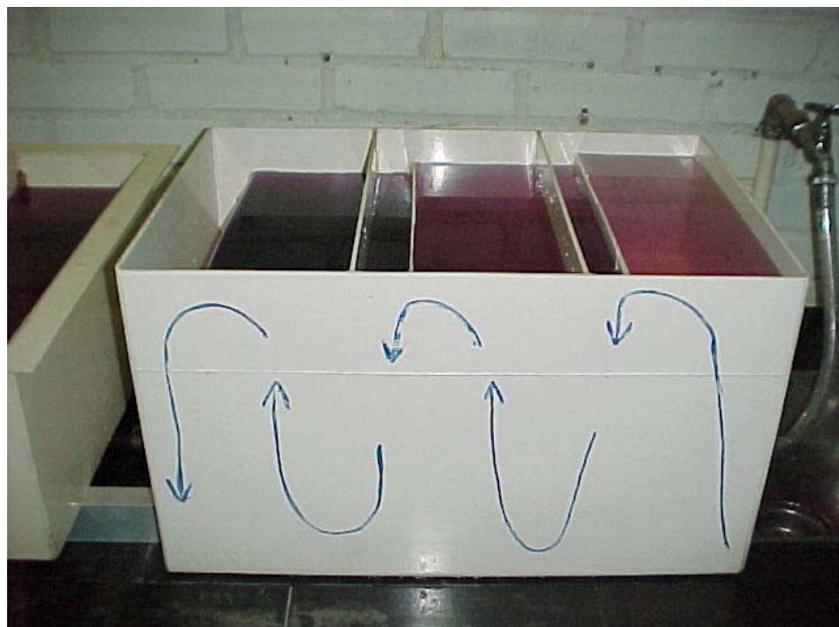
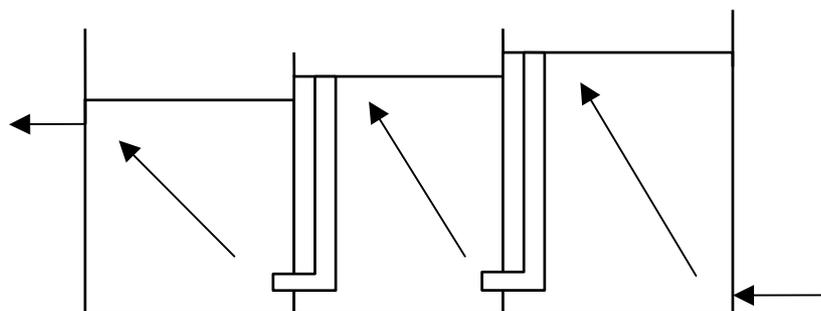


Figura 12. Lavagem em cascata

Mas também é importante para uma boa lavagem que o fluxo de água seja turbulento.

Porém, para uma lavagem cascata de grande porte, pode-se utilizar uma tubulação para promover o fluxo entre os banhos.

Como mostra a Figura 13, a água limpa entra na parte inferior do terceiro tanque, transborda e é alimentada pela tubulação na parte inferior do segundo.



(A) representação esquemática



(B) Unidade de grande porte

Figura 13. Construção de cascata para banhos de grande porte

A efetividade da lavagem é ainda melhorada quando a água é agitada por injeção de ar na parte inferior do banho provocando uma maior turbulência.

Como na lavagem em cascata a mesma água lava mais vezes, o consumo de água é menor (por estágio a redução é de potência de 10), e ocorre uma concentração de eletrólitos na água de lavagem entre os estágios. A redução dos custos é, então, devida a dois fatores:

1. A menor quantidade de água necessária para alcançar altos critérios de lavagem.
2. O menor tamanho da estação de tratamento de efluentes, devido à menor quantidade de água e ao menor tempo necessário para as reações, graças à maior concentração.

A Eq (7), apresentada a seguir, correlaciona o critério de lavagem, o arraste e o consumo de água. Esta fórmula, embora simplificada, atende aos propósito.

$$CL = \left[\frac{(Q_A + A)}{A} \right]^n \quad [7]$$

A: Volume de arraste em l/h;
 Q_A: Fluxo de água limpa em l/h;
 CL: Critério de lavagem;
 n: número de estágios na lavagem em cascata.

A Eq (7) pode ser utilizada para o cálculo do fluxo necessário de água limpa, para um determinado critério de lavagem.

$$Q_A = A \left(\sqrt[n]{CL} - 1 \right) \quad [8]$$

Quando a lavagem em cascata tem um fluxo de água muito pequeno (Fluxo de água/arraste menor que 6, por exemplo) deve-se tomar cuidado para que, com a introdução das peças no primeiro tanque, não se crie uma contrapressão que inverta o fluxo de água da cascata. Essa contrapressão aumentaria a concentração no segundo tanque da cascata e inviabilizaria que o critério de lavagem fosse alcançado. Esse efeito indesejado ocorre especialmente quando se trabalha com peças de grandes dimensões ou cestos. Uma válvula de retenção pode evitar o retorno do fluxo.

A tabela a seguir mostra o fluxo de água necessário para um critério de lavagem fixo. Os parâmetros são o arraste, considerado 1l/h, e o número de banhos em cascata (n). Para o cálculo dos fluxos é empregado a fórmula [6]. Pode-se, observando os valores tabelados, perceber a diferença no consumo de água entre uma lavagem corrente (com um banho) e cascata.

Tabela 2: Fluxo de água necessário para lavagem considerando o arraste de 1 l/h e variando-se o critério de lavagem e o número de banhos.

| Critério de Lavagem CL | Fluxo de água necessário [l/h] para lavagem em n banhos. | | |
|---------------------------|--|-------|-------|
| | n = 1 | n = 2 | n = 3 |
| 100 | 99,0 | 9,0 | 3,6 |
| 200 | 199,0 | 13,1 | 4,8 |
| 500 | 499,0 | 21,4 | 6,9 |
| 1.000 | 999,0 | 30,6 | 9,0 |
| 2.000 | 1.999,0 | 43,7 | 11,6 |
| 3.000 | 2.999,0 | 53,8 | 13,4 |
| 4.000 | 3.999,0 | 62,2 | 14,9 |
| 5.000 | 4.999,0 | 69,7 | 16,1 |
| 10.000 | 9.999,0 | 99,0 | 20,5 |
| 20.000 | 19.999,0 | 140,4 | 26,1 |
| 50.000 | 49.999,0 | 222,6 | 35,8 |

Tabela 3: Fluxo de água necessário para lavagem considerando o arraste de 0,5 l/h e variando-se o critério de lavagem e o número de banhos.

| Critério de Lavagem CL | Fluxo de água necessário [l/h] para lavagem em n banhos. | | |
|---------------------------|--|-------|-------|
| | n = 1 | n = 2 | n = 3 |
| 100 | 49,5 | 4,5 | 1,8 |
| 200 | 99,5 | 6,6 | 2,4 |
| 500 | 249,5 | 10,7 | 3,5 |
| 1.000 | 499,5 | 15,3 | 4,5 |
| 2.000 | 999,5 | 21,9 | 5,8 |

| | | | |
|--------|----------|-------|------|
| 3.000 | 1.499,5 | 26,9 | 6,7 |
| 4.000 | 1.999,5 | 31,1 | 7,5 |
| 5.000 | 2.499,5 | 34,9 | 8,1 |
| 10.000 | 4.999,5 | 49,5 | 10,3 |
| 20.000 | 9.999,5 | 70,2 | 13,1 |
| 50.000 | 24.999,5 | 111,3 | 17,9 |

Tabela 4: Fluxo de água necessário para lavagem considerando o arraste de 1,5 l/h e variando-se o critério de lavagem e o número de banhos.

| Critério de Lavagem CL | Fluxo de água necessário [l/h] para lavagem em n banhos. | | |
|---------------------------|--|-------|-------|
| | n = 1 | n = 2 | n = 3 |
| 100 | 148,5 | 13,5 | 5,4 |
| 200 | 298,5 | 19,7 | 7,2 |
| 500 | 748,5 | 32,1 | 10,4 |
| 1.000 | 1498,5 | 45,9 | 13,5 |
| 2.000 | 2.998,5 | 65,55 | 17,4 |
| 3.000 | 4498,5 | 80,7 | 20,1 |
| 4.000 | 5.998,5 | 93,3 | 22,4 |
| 5.000 | 7.498,5 | 104,6 | 24,2 |
| 10.000 | 14.998,5 | 148,5 | 30,8 |
| 20.000 | 29.998,5 | 210,6 | 39,2 |
| 50.000 | 74.998,5 | 333,9 | 53,7 |

Um exemplo de dimensionamento de uma cascata, utilizando conceitos de balanço de massa, é dado a seguir. Antes, porém, será feito um dimensionamento para um processo de lavagem com água corrente.

Considerando o processo de lavagem com água corrente apresentado na Fig. 8,

colocaremos alguns números típicos de um processo qualquer para sentir melhor a magnitude dos diversos parâmetros:

$$C_{M1} = 60 \text{ g/l}$$

$$Q_{DO} = 65 \text{ l/h}$$

$$F_{MDO1} = (65)(60) = 3900 \text{ g/h}$$

$$C_{M2} = 2000 \text{ mg/l}$$

$$Q_{AL1} = \frac{F_{MDO1}}{C_{M2}} = 1950 \text{ l/h}$$

$$F_{MDO2} = (65)(2) = 130 \text{ g/l}$$

$$C_{M3} = 100 \text{ mg/l}$$

$$Q_{AL2} = \frac{F_{MDO2}}{C_{M3}} = 1300 \text{ l/h}$$

$$F_{MDO3} = (65)(0,1) = 6,5 \text{ g/l}$$

$$Q_{EF} = Q_{AL1} + Q_{AL2} = \mathbf{3250 \text{ l/h}}$$

$$F_{MEF} = F_{MDO1} - F_{MDO3} = 3893,5 \text{ g/l}$$

$$C_{MEF} = 1198 \text{ mg/l}$$

Q_{DO} - o arraste - é considerado igual aqui entre as diversas etapas, o que não é absolutamente a verdade. Geralmente, o volume de líquido retido pelo substrato na saída do banho forte é maior do que na saída do banho de lavagem devido á viscosidade mais elevada da solução do banho forte.

Na Fig. 14 modificamos o conceito de lavagem de nosso processo típico fazendo o efluente da lavagem em água corrente II transbordar para o tanque de lavagem em água corrente I.

Pelo cálculo feito para o esquema da Fig.8, a concentração de M na água efluente da lavagem água corrente II é vinte vezes menor que C_{M2} . Logo serviria para substituir a alimentação de água fresca Q_{AL1} da lavagem água corrente I. A vazão necessária para Q_{AL} é determinada como segue:

$$Q_{AL} = Q_{DO} \cdot \left[\frac{C_{MI}}{C_{MN}} \right]^{1/N} \quad [7]$$

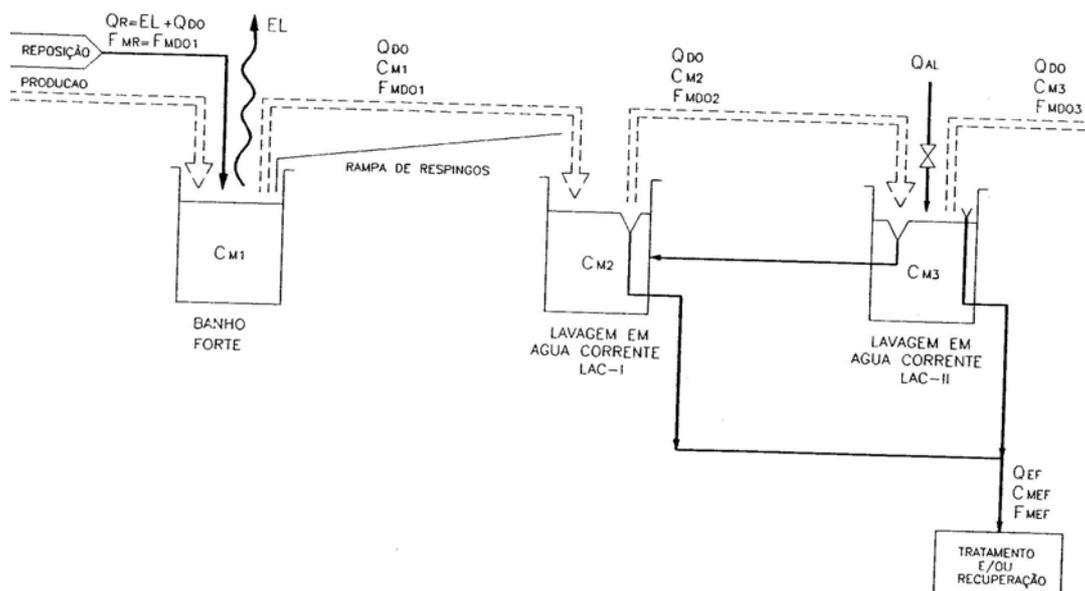


Figura 14. Banho concentrado seguido por duas lavagens em cascata.

Onde N é o número de etapas de lavagem ou, no nosso caso:

$$Q_{AL} = Q_{DO} \cdot \left[\frac{60}{0,1} \right]^{1/2} = 1592 \text{ l/h}$$

e

$$C_{MEF} = \frac{F_{MDO1} - F_{MDO13}}{Q_{AL}} = 2446 \text{ mg/l}$$

Se colocarmos mais uma etapa de lavagem:

$$Q_{AL} = Q_{DO} \cdot \left[\frac{60}{0,1} \right]^{1/3} = 548 \text{ l/h}$$

Podemos colocar quantas etapas quisermos e com um número infinito de etapas, Q_{AL} aproximar-se-ia a Q_{DO} . Entretanto, já com três ou quatro etapas em cascata, a linha de galvanoplastia já fica mais comprida, e com o aumento progressivo do número de etapas, a implacável lei dos retornos decrescentes impera e a relação custo/benefício torna-se desinteressante.

2.1.4.5. COMPARAÇÃO ENTRE OS VÁRIOS SISTEMAS DE LAVAGEM

É difícil dizer qual sistema de lavagem é o melhor para cada processo, especialmente, quando o número e o tamanho das peças a serem galvanizadas pela empresa é muito variado. Tem-se, então, que estudar cada caso em particular e procurar para cada empresa o sistema de lavagem mais adequado.

Ocorre, no entanto, que cada sistema de lavagem se adequou ou não a um determinado critério de lavagem. Sendo então este, geralmente, um indicativo do sistema adequado a ser empregado.

As ilustrações na próxima página mostram, para as diversas combinações de sistema de lavagem, o consumo de água segundo os critérios de lavagem preestabelecidos. Para os cálculos empregou-se sempre os mesmos valores de arraste e tempo. A concentração do banho estanque é obtida pela Eq (4) e as Eq (6) e (8) são usadas para o cálculo da quantidade de água consumida na lavagem corrente e na cascata, respectivamente.

Pelos valores expostos, considerando-se as condições de arraste e tempo empregadas, pode-se concluir que:

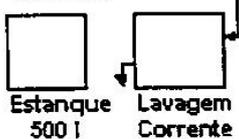
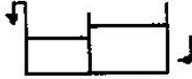
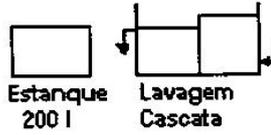
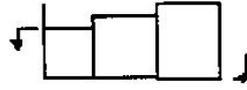
- Não é possível alcançar critérios de lavagem maiores que 50 só com banhos de lavagem estanque;
- Com critérios de lavagem maiores que 1000 deve-se empregar sempre o sistema em cascata, sendo melhor o de três banhos em série;
- O consumo de água no emprego da lavagem corrente comum, com apenas um banho, é muito maior que a lavagem em cascata;
- Para critérios de lavagem menores que 200 não é razoável o emprego da combinação de banhos estanques com lavagem em cascata, porque o fluxo é tão pequeno que não é possível fazer uma boa lavagem.

Deve-se, no entanto, destacar que para os casos de arrastes maiores que 1l/h essas considerações sobre a viabilidade de sistemas de lavagem devem ser revistas.

Consumo de água para diferentes sistemas de lavagem segundo os determinados critérios de lavagem:

Arraste: 1 l / hora

Tempo: 1 semana (40 horas)

| Critério de Lavagem: | CL 3000 | CL 1000 | CL 200 | CL 30 |
|--|--------------------|-------------------|----------------|--------|
|  Estanque | não é possível | não é possível | não é possível | 1200 l |
|  Lavagem Corrente | 100 m ³ | 40 m ³ | 8000 l | 1200 l |
|  Estanque 500 l Lavagem Corrente | 10 m ³ | 3500 l | 1100 l | 600 l |
|  Lavagem Cascata | 2200 l | 1300 l | 600 l | 350 |
|  Estanque 200 l Lavagem Cascata | 1100 l | 700 l | ----- | ----- |
|  Lavagem Cascata | 600 l | 400 l | ----- | ----- |

2.1.5. EQUIPAMENTOS

Até agora, nossas considerações foram feitas sobre um processo hipotético usando valores horários médios para uma operação rigorosamente contínua.

Entretanto, com a exceção de linhas de galvanoplastia para fitas de aço, nas quais uma bobina de fita é desenrolada e alimentada ao processo e rebobinada no final da linha, a vasta maioria de operações de galvanoplastia encaixa-se no regime “batelada-contínuo”.

O substrato vem na forma de peças (parafusos, chapinhas, manivelas, caixinhas etc.) e são colocadas em tambores rotativos ou penduradas em gancheiras para permitir seu manuseio ao longo da linha.

Desta forma, a utilização dos banhos de lavagem não é ininterrupta porém, na maioria dos casos a água de alimentação dos tanques de lavagem jorra continuamente.

Em linhas automáticas, fotocélulas e “limit switches” podem ser utilizadas para

iniciar e terminar a alimentação de água de acordo com a presença ou não da gancheira ou tambor no suporte acima do banho.

Em linhas manuais, a colocação de tais dispositivos é mais difícil senão impossível. Entretanto, uma série de medidas podem ser implantadas de maneira a garantir que a água de alimentação seja utilizada da forma mais racional possível.

Ao mesmo tempo, uma vez aberta a válvula, na maioria das instalações existe uma dependência excessiva no “faro” do operador acerca da vazão correta.

Alguns equipamentos que podem ser utilizados são:

2.1.5.1. Condutivímetro

A atração fundamental deste método é que acompanha o ritmo do processo: na hora do almoço, o condutivímetro não abre a válvula solenóide de alimentação porque contaminantes param de chegar no banho de lavagem fazendo com que a condutividade permaneça constante.

A ligação entre o instrumento e a válvula é elétrica, livrando este sistema de boa parte dos problemas de manutenção encontradas com sensores e chaves mecânicas no ambiente extremamente agressivo ao redor dos banhos.

Finalmente, dentre os parâmetros de processo comumente analisados na indústria hoje, a condutividade é um dos menos temperamentais, o sensor é robusto e, praticamente, sem manutenção.

2.1.5.2. Dispositivos de restrição de fluxo

Na sua forma mais elegante (e cara!), a restrição é obtida através de uma válvula de ajuste e outra de bloqueio, esta última ou totalmente aberta ou totalmente fechada. A válvula de ajuste é regulada para obter a vazão desejada e o volante removido e guardado.

Entretanto, na maioria das instalações visitadas, a bitola da linha de água de alimentação do banho é de “1” ou menos, permitindo instalar um trecho em mangueira flexível que pode ser restringido por meio de um grampo tipo “Morse”.

Também, onde existe conexão flangeada ou união de linha, pode ser instalada um orifício de restrição.

2.1.5.3. Válvula “temporizadas”

Muitas vezes, as gancheiras ou tambores são lavadas no final da linha com água proveniente de uma mangueira. Muitas vezes também, a mangueira é jogada no piso, com água ainda correndo, enquanto o operador ajeita o tambor, etc. Esta perda desnecessária de água pode ser evitada instalando-se torneiras economizadoras de água do tipo encontrado em pias em banheiros públicos (postos de gasolina, etc).

2.1.5.4. Algumas observações sobre lavagem

Quando uma gancheira ou tambor é colocado num banho parado a agitação devida à rotação do tambor ou ao vaivém (se tiver) da gancheira, facilita a dispersão da camada superficial com a água do banho. Entretanto, por falta de gradientes de velocidades maiores e devido ao efeito localizado destes mecanismos de agitação, embora a concentração média dos contaminantes na água do banho seja aceitável, podem existir regiões em contato com as peças onde a qualidade da água é inaceitável.

Por este motivo, é essencial que alguma forma de agitação do conteúdo do banho seja proporcionada concomitantemente à adoção de medidas de racionalização (economia com condutímetro, lavagem em cascata etc). Devido à disposição física dos banhos de galvanoplastia, a fixação de dispositivos mecânicos de agitação é difícil ou mesmo impossível. A agitação necessária pode, então, ser obtida reciclando o conteúdo do banho com uma bomba ou insuflando ar ao fundo do banho. A última alternativa é mais econômica visto que, um soprador radial de baixo custo pode ser utilizado para agitar diversos banhos, enquanto que a recirculação por bomba requer uma bomba para cada banho, o que só é viável em instalações grandes.

2.2. MINIMIZAÇÃO DE PERDAS DE REATIVOS

Por enquanto, nossos esforços no sentido de economizar água, embora importantes (contabilizamos água tratada pela SANEPAR a algo em torno de R\$ 3,00/m³ não afetaram em nada o fluxo mássico de contaminantes enviado para tratamento.

Voltando à Fig.8 e à Fig. 14, percebemos que mesmo com uma infinidade de etapas de lavagem (onde Q_{AL} , aproxima-se de Q_{DO}), o fluxo mássico componente M na corrente de “efluentes”, F_{MEF} , continua sendo $F_{MDO1} - F_{MDO3}$ ou 3893,5 g/h.

Por outro lado, sem investimento em dispositivos de recuperação dentro do processo, podemos identificar alguns pontos passíveis de melhorias visando diminuir a

perda de matéria prima representada por F_{MDO1} .

2.2.1. ARRASTE

Com as técnicas para reduzir o arraste de químicos do banho eletrolítico para os processos de lavagem consegue-se uma economia de custos, com o menor consumo de produtos químicos e de água.

A implementação destas técnicas, esta dentro do novo conceito de tratamento de efluentes que consiste em trabalhar principalmente na minimização da geração dos efluentes e, não somente, no seu tratamento final. As medidas de redução de arraste têm custo muito baixo e apresentam melhorias consideráveis, por isso são ideais para a realidade das empresas brasileiras micro, pequenas e médias.

O mais importante parâmetro que influencia na lavagem é o arraste. O arraste corresponde ao volume de solução que é aderido à superfície das peças e transportado por estas aos banhos subseqüentes, contaminando-os. A quantidade de solução arrastada depende de muitos fatores como por exemplo: a forma geométrica do suporte e das peças que serão galvanizadas e a viscosidade da solução eletrolítica do processo.

O volume de arraste só é conhecido pela prática, sendo normalmente entre 0,2 e 0,05 l/m² de superfície da peça. No caso do emprego de cestos para o transporte das peças o arraste é maior, ficando entre 1 e 3 l/cesto.

Como comentado, o arraste de solução de um banho de galvanoplastia causa custo tanto pela perda econômica dos reativos quanto pela necessidade de se utilizar maiores quantidades de reativos para tratar os efluentes gerados.

Este arraste tem uma outra conseqüência, além das perda de reativos, que é a contaminação do solo e dos banhos seguintes que pode criar a necessidade de descarte do banho concentrado contaminado causando grande impacto na unidade de tratamento de efluentes.

TABELA 3 – ARRASTE MÉDIO PARA ALGUNS BANHOS TÍPICOS ENCONTRADOS EM EMPRESAS GALVÂNICAS

| Forma de Peças | Arraste (ml/m ²) | | |
|-------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|
| | Desengraxe e decapagem | Banhos alcalino cianídricos | Banhos ácidos |
| Plana | 20 - 40 | 20 - 50 | 20 - 40 |
| Média planicidade | 30 - 60 | 30 - 70 | 30 - 60 |

| | | | |
|-------------------|----------|----------|----------|
| Baixa planicidade | 50 - 100 | 40 - 100 | 50 - 120 |
| Muito irregular | 80 - 160 | 80 - 220 | 80 - 180 |

Uma parte da solução do processo, assim como os produtos químicos, é perdida devido ao arraste, daí a importância de sua redução. Pela redução consegue-se economizar os produtos químicos, diminuir o consumo de água necessário para uma lavagem de qualidade e evitar a contaminação dos banhos subsequentes. As condições para a redução serão explicadas a seguir.

2.2.1.1. AUMENTO DO TEMPO DE GOTEJAMENTO

Uma medida efetiva, simples e de baixo custo para reduzir o arraste promovido pelos suportes, peças e cestos é aumentar o tempo de gotejamento sobre o banho.

Através da elevação do tempo de gotejamento para 15 ou 20 segundos o arraste pode ser reduzido em 20%. Para efetuar esse aumento deve-se observar, no entanto, que:

- quando se trabalha com um processo a quente é necessário tomar cuidado para não deixar que a superfície das peças sequem completamente;
- com eletrólitos agressivos (como sais de Cromo) um tempo muito longo pode promover reações na superfície das peças.

Para o caso de operações manuais é indicado a construção de um suporte sobre o banho para pendurar a gancheira durante o tempo de gotejamento, como indicado na Figura 15.

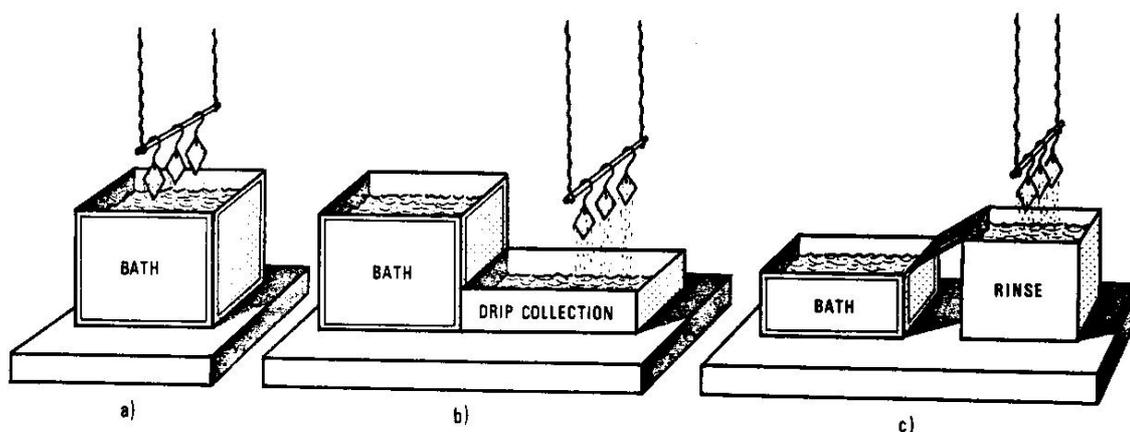


Figura 15. Posicionamento de peças utilizando suporte para favorecer gotejamento.

2.2.1.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE GOTEJAMENTO

Para diminuir o arraste pode-se também otimizar o gotejamento pela promoção de um choque mecânico nos suportes antes de seu transporte. Com isso o líquido das bordas se desprende rapidamente e não são arrastados.

Na maioria das linhas automáticas, ao retirar a gancheira ou tambor, este permanece algum tempo parado acima do banho. Desta maneira, o líquido concentrado continua a escoar das peças de volta para o banho.

Com o planejamento da forma de pendurar as peças pode-se conseguir a diminuição do arraste pelo favorecimento do gotejamento.

- Quando as peças a serem galvanizadas são penduradas umas sobre as outras no suporte deve-se cuidar para que uma não pingue sobre a outra. Como exemplificado pela Fig. 16.
- As peças podem ser penduradas inclinadas o que facilita o escoamento da solução e diminui o arraste.



Figura 16. Otimização da forma de pendurar as peças.

2.2.1.3. MEDIDAS APLICADAS AS SOLUÇÕES DO PROCESSO

- É possível em muitos processos diminuir a concentração do produto químico no banho eletrolítico (como por exemplo, a concentração de NiSO_4 , no processo de niquelação de Watt) sem que a qualidade da eletrodeposição seja prejudicada. Isso reduz a viscosidade reduzindo o arraste bem como a concentração dos produtos químicos deste.
- Outra possibilidade é manter a concentração dentro de uma faixa de tolerância aceitável. Para isso pode-se repor os sais ao banho mais freqüentemente e em menor quantidade, ao invés de fazê-lo de uma só vez, quando a concentração atinge o limite inferior aceitável.

A reposição freqüente não implica em maior trabalho ou gasto, pois não é necessário aumentar a freqüência das análises ou a quantidade de químicos. Quando, por exemplo, se conhece a quantidade de reposição semanal, pode-se tomar um quinto desta para efetuar uma reposição diária. O efeito disso pode ser observado na Fig.17.

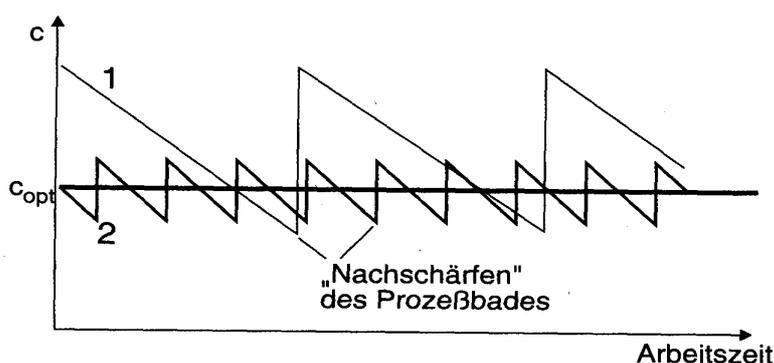


Figura 17. Efeito da maior freqüência de reposição

- 1 : Após dosagem em intervalos de tempo maiores, o que leva a um arraste inicial com alta concentração de eletrólito.
- 2 : Após dosagem em pequenos intervalos de tempo.
- c_{opt} : Concentração ótima de eletrólito.

2.2.2. CÁLCULO DO ARRASTE

O problema é que a maioria das empresas não conhecem o arraste (l/hora) promovido por suas peças. Como o arraste é o parâmetro mais importante para uma boa lavagem, este precisa ser estimado.

O cálculo para estimativa do arraste pode ser realizado com dados obtidos a partir do aumento de concentração numa lavagem estanque. Para tanto é necessário uma análise simples da concentração do banho estanque e a aplicação da fórmula a seguir:

$$A = \frac{V_{SP} - V_{SP} \left(\frac{C_o - C_l}{C_o} \right)^{1/t}}{\left(\frac{C_o - C_l}{C_o} \right)^{1/t}} \quad [8]$$

onde:

- c_o : Concentração do banho da etapa anterior do processo;
- c_l : Concentração do banho estanque após certo tempo t ;
- A : Volume do arraste em L/h;
- V_{SP} : Volume do banho estanque em L.
- t : Tempo para alcançar a concentração c_l em h.

O valor do arraste não é, no entanto, igual para todas as etapas do processo, ele depende também do tipo de processo. Por isso, é errado, por exemplo, calcular o arraste com o aumento da concentração do banho estanque localizado depois de um desengraxe e utilizar este valor, para um processo de eletrodeposição.

Exemplo do cálculo do arraste:

Um processo galvânico típico para uma empresa de pequeno porte em Curitiba é de zincagem com posterior cromatização. A empresa X, por exemplo, não tem as informações necessárias para calcular o volume do arraste.

No caso, sabe-se que o eletrólito cianídrico de zinco tem a seguinte composição:

10 g/l Zn^{2+} ;

30 g/l NaCN;

75 g/l NaOH;

Para o cálculo do arraste as peças passarão por um banho de lavagem estanque logo após o banho de zinco. O volume do banho estanque é tal que, ao final de um dia, a concentração atingida pela água permita a realização da análise desta. Após o banho estanque, as peças podem seguir normalmente o processo usual. A concentração de zinco na água de lavagem será ao final do dia, determinada por titrimetria.

Como a taxa de produção na empresa não é constante, deve-se efetuar a medida mas de um dia e trabalhar-se, então, com um valor médio.

A empresa X realizou as medidas diariamente durante uma semana (após 8 horas de trabalho) e as concentrações iônicas de zinco encontradas na água do banho estanque de 100 litros foram:

1. Dia: 560 mg Zn^{2+} / L;
2. Dia: 510 mg Zn^{2+} / L;
3. Dia: 595 mg Zn^{2+} / L;
4. Dia: 610 mg Zn^{2+} / L;
5. Dia: 530 mg Zn^{2+} / L;

A concentração média obtida com estes valores é,

$$\frac{(560 + 510 + 595 + 610 + 530).mgZn^{2+} / L}{5} = 560.mgZn^{2+} / L$$

E substituindo os seguintes valores obtidos na fórmula [1] tem-se:

- c_0 : 10 g/l
 c_1 : 0.56 g/l
 V_{SP} : 100 l
 t : 8 horas

$$A = \frac{100l - 100l \left(\frac{10g/l - 0,56g/l}{10g/l} \right)^{1/8}}{\left(\frac{10g/l - 0,56g/l}{10g/l} \right)^{1/8}} = 0,72l/h$$

O banho de zinco da empresa X em questão tem, então, um arraste de 0,7 l/hora.

2.2.3. RAMPA DE RESPINGOS

Durante o traslado das peças de um banho para outro, ocorre o respingo de solução. Este respingo significa perda de reativos, que vão para o banho posterior, causando contaminação, ou contaminação do solo. Uma forma simples de se evitar esta perda, e conseqüentes contaminações, é a utilização de uma rampa de coleta destes respingos ao longo do trajeto das peças. Esta “rampa de respingos” geralmente é confeccionada em material polimérico e pode ser visualizada na Fig.18.

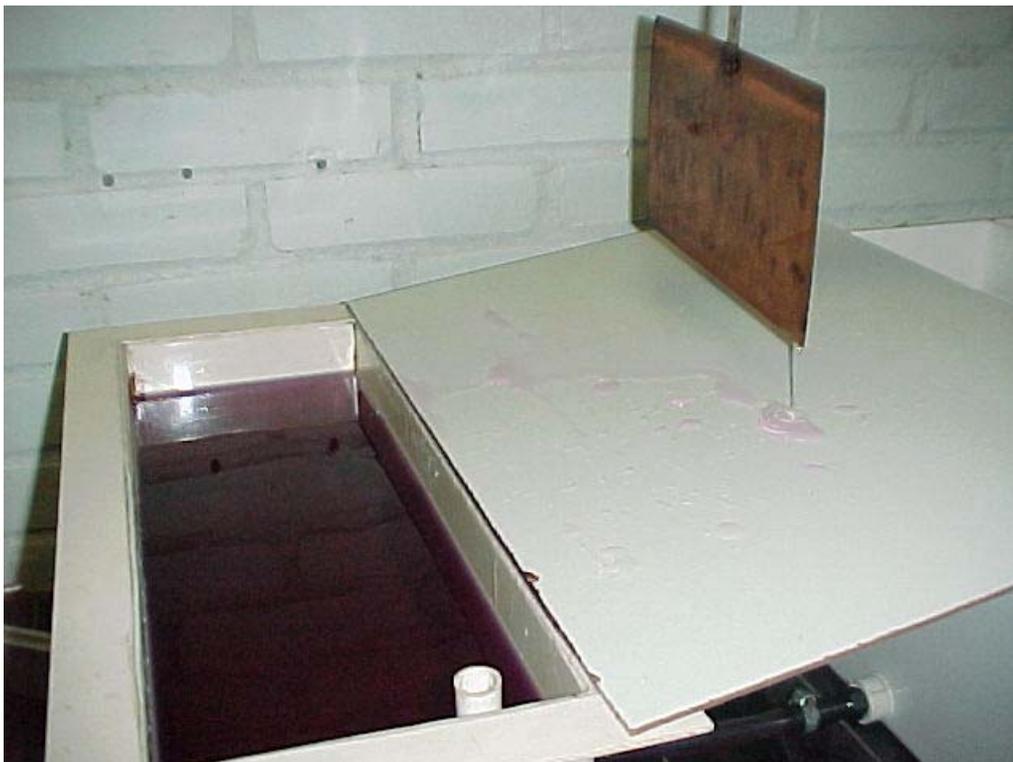


Figura 18 Visualização de um rampa de respingos

2.2.4. BLOW-OFF

Este processo consiste na injeção de ar comprimido sobre a superfície de peças para a remoção do excesso de solução. Entretanto este processo é indicado para linhas automáticas e peças com configuração simples.

Empregado principalmente em linhas automáticas para fita de aço, o “Blow-off” consiste de bicos de ar comprimido direcionados de maneira a soprar de volta para o banho o excedente de líquido acumulado sobre a superfície da fita.

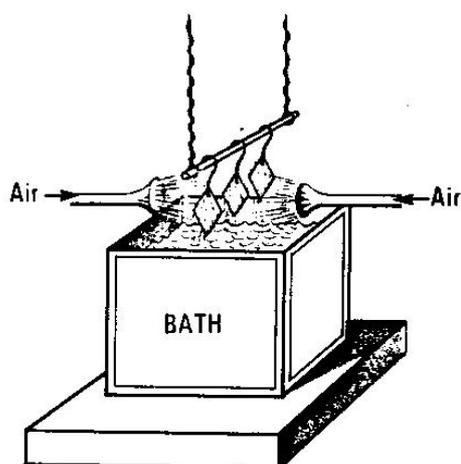


Figura 19. Blow off.

2.2.5. “Sprays”

“Sprays” são lavagens feitas por atomizadores que pulverizam uma pequena vazão de água a alta velocidade sobre a gancheira ou fita. Sua utilização é possível em quase todo tipo de processo porém não são eficazes com tambores. O pequeno volume de água contaminada resultante é, normalmente, deixado escorrer para um tanque “drag-out”.

2.2.6. Formato das peças

Sobre o formato das peças em si, pouco podemos fazer. No entanto, sua posição e disposição nas gancheiras influi tremendamente no grau de arraste e este e este aspecto merece uma consideração especial, particularmente quando serão feitas muitas partidas da mesma peça.

2.2.7. O tanque “drag-out”

A Fig.20 mostra um esquema onde um tanque de água parada é introduzida entre o banho forte e a primeira lavagem com água em cascata.

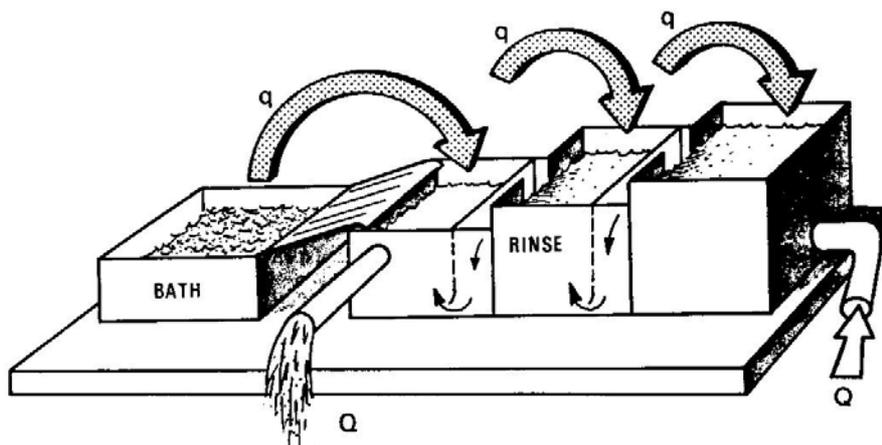


Figura 20. Esquema de lavagem com tanque drag out.

Este arranjo é particularmente vantajoso quando o banho forte é um banho eletrolítico pois a perda por evaporação (EL) destes banhos é mais elevada devido à conversão de parte da energia elétrica em calor. Desta maneira, parte da reposição de líquido e sais pode ser feita aproveitando-se a solução mais concentrada acumulada no tanque “drag-out”.

A inclusão do tanque “drag-out” não elimina a perda F_{MDO1} . Entretanto, é possível fazer toda a reposição de líquido ($Q_R = EL + Q_{DO}$) do banho forte a partir do líquido mais concentrado acumulado no tanque.

Desta maneira,

$$F_{MR} = F_{MDO1} - Q_R \cdot C_{M1}$$

A concentração C_{M1} , não é constante. Normalmente, o volume inicial é suficiente para encobrir as peças, ou tambor, e o nível dentro do tanque vai aumentando ao longo do turno de trabalho porque o arraste na saída do tanque tende a ser menor em função da redução da viscosidade. Mesmo descontando Q_R , aquela parte que foi possível reaproveitar, sobra líquido cuja concentração aumenta progressivamente até C_{M1} . A partir deste momento, para todos os fins podemos considerar F_{MDO1} como sendo igual a F_{MR} .

Entretanto, se operamos o tanque “drag-out” de tal maneira que a concentração C_{M1} , média seja 10 % de C_{M1} , a concentração C_{MEF} cai de 2446 mg/l. Se introduzirmos mais um tanque de “drag-out”, operando com o mesmo fator de diluição, ou seja, C_{M1} média igual a 1 % de C_{M1} , C_{MEF} cairá para 25 mg/l.

O importante é que embora o valor médio de F_{MEF} continua próximo ao valor do exemplo anterior devido aos descartes dos “drag-outs”, poderia ser pensada uma maneira de concentrar o líquido do primeiro “drag-out” para devolvê-lo na sua totalidade ao banho forte.

3. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA

3.1. INTRODUÇÃO

A seguir, pretendemos projetar um sistema de porte médio-pequeno para uma linha de galvanoplastia empregando as seguintes operações:

- desengraxe
- decapagem
- zincagem
- bicromatização

Esta configuração de linha é muito representativa daquilo que encontramos no mercado hoje.

Antes de iniciar este trabalho, analisaremos todas as etapas do projeto de tratamento com as considerações teóricas normalmente necessárias.

3.2. ETAPAS DE PROJETO

Em qualquer projeto de tratamento de efluentes líquidos as etapas a seguir são indispensáveis:

- Coleta de dados
- Filosofia de tratamento- contínuo ou em batelada
- Segregação dos despejos
- Volumes de equalização
- Projeto hidráulico das redes de coleta
- Pré-tratamento – oxidação de cianeto
- Pré-tratamento-redução de cromo hexavalente
- Precipitação de metais
- Coagulação e floculação
- Sedimentação, adensamento e desaguamento do lodo

- Coleta de Dados
- Dados de processo

3.2.1. Coletas de dados

3.2.1.1. Dados de processo

Nesta fase do projeto juntamos os dados de processo que irão permitir o projeto conceitual e dimensionamento em termos de processo.

Os seguintes dados são necessários:

a) *Descartes periódicos*

Quantidade, volume, composição e frequência de descarte dos banhos fortes.

b) *Efluentes contínuos*

Quantidades de tanques de lavagem e as vazões das águas de lavagem.

Neste item, deveríamos incluir, também, dados de “drag-out” e/ou concentrações dos contaminantes nas águas de lavagem contínuas. Entretanto, a maioria dos clientes não sabem informar o coeficiente de “drag-out” nas diversas operações mas geralmente dispõe de dados que permitem ao projetista calcular, dentro de uma margem razoável de erro, o grau de arraste. Ao mesmo tempo, causa perplexidade ao dono da galvanoplastia ou ao seu gerente de produção o projetista que insiste em levantamentos analíticos custosos que, afinal, terão sua precisão limitada pela filosofia de coleta, as vezes aleatória, adotada e as limitações impostas pelas circunstâncias do momento. Neste momento o cliente tem o direito de esperar que o projetista “assuma”, de acordo com a sua experiência, os dados que irão definir os limites de capacidade da unidade de tratamento.

Portanto, nestes primeiros contatos, o projetista experiente pode analisar o processo do cliente e comparar com os dados de sistemas parecidos que tem funcionando. Se existir algum processo ou operação na linha do qual não tem conhecimento específico, o projetista pode recorrer ao fornecedor dos produtos químicos que compõem o banho para as informações adicionais.

Finalmente, é seguro dizer que as maiores fontes de atrito entre projetista e cliente são:

- Grau de arraste
- Vazões das águas de lavagem contínuas

Para evitar problemas de insuficiência do dimensionamento adotado em função deste dois parâmetros os seguintes procedimentos podem ser adotados.

1) Pode ser verificado com os operadores a quantidade de sal reposta em um ou mais dos banhos fortes da linha. Um bom candidato para este banho de referência é o desengraxante. Este valor pode ser comparado com o inventário e dados de produção da empresa.

2) É importante lembrar que a base mais confiável é o levantamento analítico, porém, este tem que contemplar um número de amostra suficientemente grande para conferir precisão estatística e um procedimento de coleta tecnicamente bem planejado. Se o parâmetro de análise for a concentração de algum metal pesado, o levantamento será caro. Entretanto, lembrando que arraste funciona para todos os compostos presentes no banho, o acompanhamento pode ser por acidez, alcalinidade ou condutividade, parâmetros estes ao alcance dos laboratórios de controle de qualidade existente em galvanoplastias.

3) Dados de consumo de água quer fornecidos quer medidos, devem ser comparados com a conta de água da galvanoplastia. Hidrômetros do tipo doméstico são baratos e devem ser instalados na tubulação de alimentação de água fresca de cada linha para facilitar o levantamento de vazões.

4) Dados de consumo de soda cáustica e de ácidos da galvanoplastia.

Estes dados são importantes para determinar o balanço de ácidos e alcalinos da instalação para permitir o dimensionamento de preparo/estocagem de reagentes ácidos e alcalinos e seus respectivos equipamentos de dosagem. Quando o desengraxante é um produto proprietário, a alcalinidade exata do produto pode ser calculada consultado o procedimento de controle de qualidade que consta do boletim do fabricante.

3.2.1.2. Local de implantação, interligações e utilidades

a) *Local de implantação*

O levantamento do local de implantação visa compatibilizar as características físicas deste ao projeto conceitual ou fluxograma.

A primeira preocupação é se existe espaço físico suficiente para a implantação da unidade.

As vezes, interferências subterrâneas ou a grande distância entre fontes e local de implantação obrigam modificações de conceito no projeto de coleta e transferência dos despejos brutos para a área de tratamento.

Ademais, é comum encontrar características de solo que dificultam a construção de reservatórios total ou parcialmente enterrados e, portanto, a transferência dos despejos

brutos por gravidade. Nestes casos, poderão ser preferidas estações elevatórias com capacidade de bombeamento compatível com as vazões instantâneas dos descartes. Esta mesma solução pode ser preferida, também, em indústrias existentes para evitar um remanejamento trabalhoso de máquinas e equipamentos simplesmente para permitir a construção de canaletas.

b) Interligações e utilidades

O levantamento estabelece, também, a localização dos pontos de tomada de energia elétrica, água de serviço e ar comprimido.

Adicionalmente, o acesso à unidade para permitir a chegada de produtos químicos nas suas diversas formas de acondicionamento (sacos, tambores, líquidos e sólidos a granel, etc.) tem que ser pensado cuidadosamente, a mesma consideração valendo também para a retirada da torta que eventualmente será gerada.

As condições mínimas para o fornecimento de utilidades são também estabelecidas nesta etapa:

Energia elétrica

- carga total instalada;
- carga máxima em funcionamento normal;
- tensão de alimentação de motores;
- tensão dos circuitos de controle/comando.

Ar comprimido

- vazão necessária;
- pressão necessária;

Água de serviço

- vazão necessária;
- pressão necessária.

3.2.2. Filosofia de tratamento

Na hora de elaborar o fluxograma preliminar é necessário estabelecer em que regime será feito o tratamento:

- a) contínuo;
- b) em batelada;

- c) regime misto, por exemplo; pré-tratamento (s) (oxidação de cianetos e/ou redução de cromo hexavalente) em batelada seguido por neutralização, floculação e sedimentação em regime contínuo.

Também, nesta etapa é considerado o padrão de emissão da legislação específica aplicável.

Todos os aspectos acima deverão ser levados em conta ao elaborar o projeto conceitual a começar pela segregação das correntes.

a) Tratamento contínuo

O regime contínuo de tratamento é o mais comumente encontrado nas galvanoplastias de São Paulo. Entretanto, considera-se um lapso que este regime seja permitido pela legislação vigente para efluentes de galvanoplastia, visto que qualquer mal funcionamento de instrumentos analíticos poderá resultar no lançamento de efluentes bem fora dos padrões legais. Por este motivo, o tratamento de efluentes de galvanoplastia na Alemanha é feita em regime de batelada por obrigação legal

As vantagens deste tipo de tratamento, em relação ao sistema em batelada, são:

- investimento inicial;
- espaço físico ocupado;
- perfil hidráulico simplificado.

As desvantagens são:

- Flexibilidade reduzida para lidar com efluentes brutos fora dos padrões do projeto;
- Dependência excessiva de instrumentação analítica do processo com os riscos associados;
- Consumo de produtos químicos. O excesso de consumo de reagentes é menos controlável do que em sistemas de batelada;
- A manutenção é crítica. Teoricamente, a disponibilidade do sistema de tratamento determina se a galvanoplastia pode ou não funcionar.

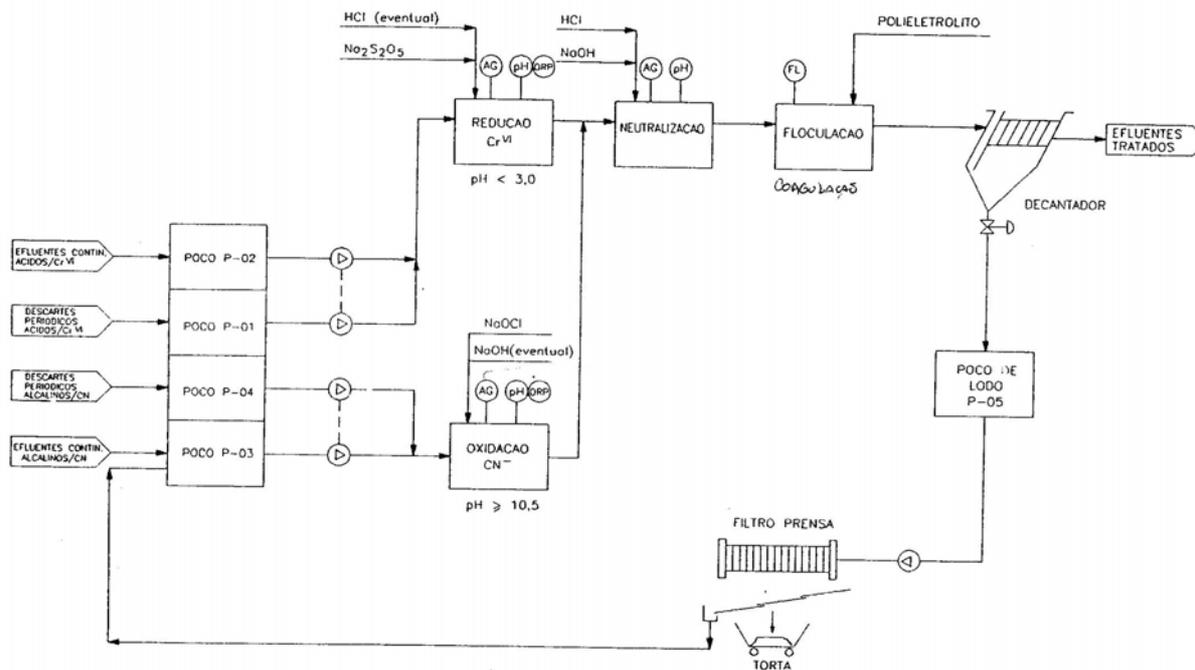


FIGURA 21 – TRATAMENTO CONTÍNUO DE EFLUENTES COM Cr^{IV} E CN^-

A Fig.21 mostra um fluxograma típico para este regime de operação aplicada a efluentes contendo cromo hexavalente e cianeto.

b) Tratamento em batelada

A grande vantagem do sistema de tratamento em regime de batelada é sua flexibilidade.

Adicionalmente, se bem projetado, é praticamente impossível lançar inconscientemente efluentes fora do padrão de emissão estabelecido.

Vantagens

- Embora possam ser totalmente instrumentados e automatizados, tal qual o sistema contínuo, a eficiência de tratamento não depende tanto do bom funcionamento dos mesmos, porque todos os parâmetros principais (pH, cianeto e cromo) podem ser verificados antes de proceder ao descarte do efluente.
- Flexibilidade para lidar com variações nas composições das correntes.
- Mais tolerante em termos de manutenção.
- Menor consumo de produtos químicos. No sistema de bateladas as reações

tem mais tempo para ir a conclusão o que diminui o excesso de reagentes como metabisulfito de sódio e hipoclorito de sódio. Adicionalmente, bem projetado, aproveita-se melhor o balanço de ácidos e alcalinos da galvanoplastia para auto-neutralização.

A Fig.22 abaixo mostra um fluxograma típico para este regime de operação aplicado a efluentes contendo cromo hexavalente e cianeto.

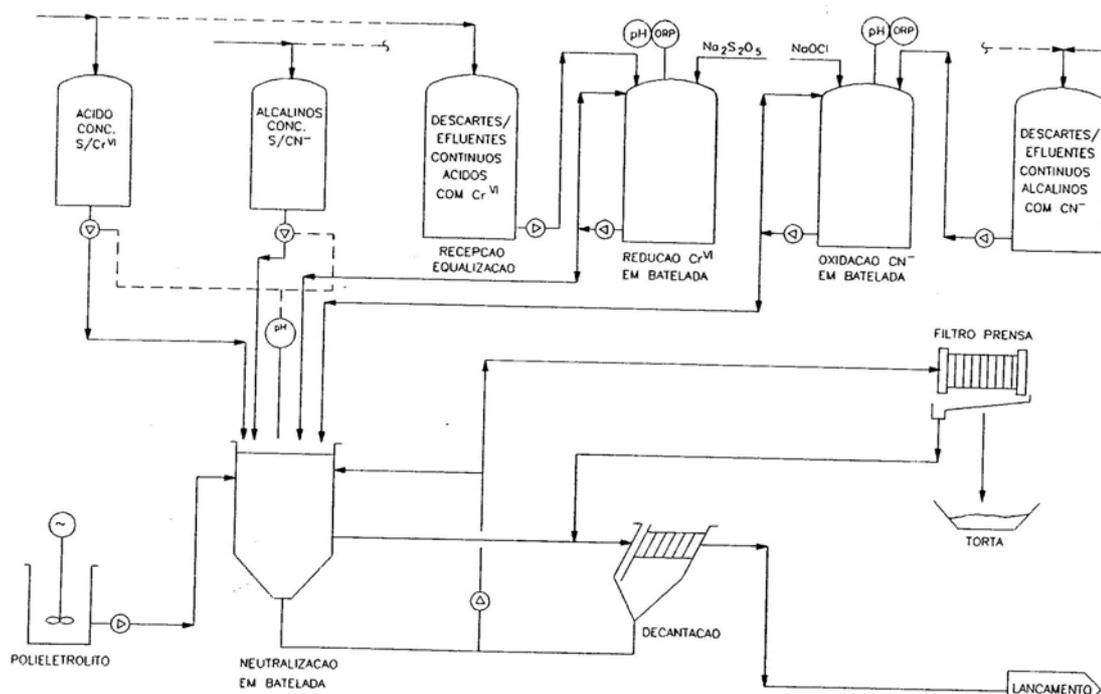


FIGURA 22– TRATAMENTO EM BATELADA DE EFLUENTES COM Cr^{IV} E CN^-

c) Regime misto

Um bom meio termo. Procedem-se as operações de oxidação de cianeto e de redução de cromo hexavalente em batelada e, em seguida, as duas correntes pré-tratadas são bombeadas ao longo de varias horas para uma etapa contínua composta de neutralização, floculação e decantação. Enquanto os pré-tratamentos estão em andamento, o operador tem tempo para verificar o funcionamento/calibração do controlador de pH e preparar soluções.

Terminados os pré-tratamentos, pode-se até verificar as condições de floculação, dosagem de polieletrólito, etc. antes de iniciar a etapa contínua.

A Fig.23 mostra um fluxograma típico para este regime de operação aplicado a efluentes contendo cromo hexavalente e cianeto.

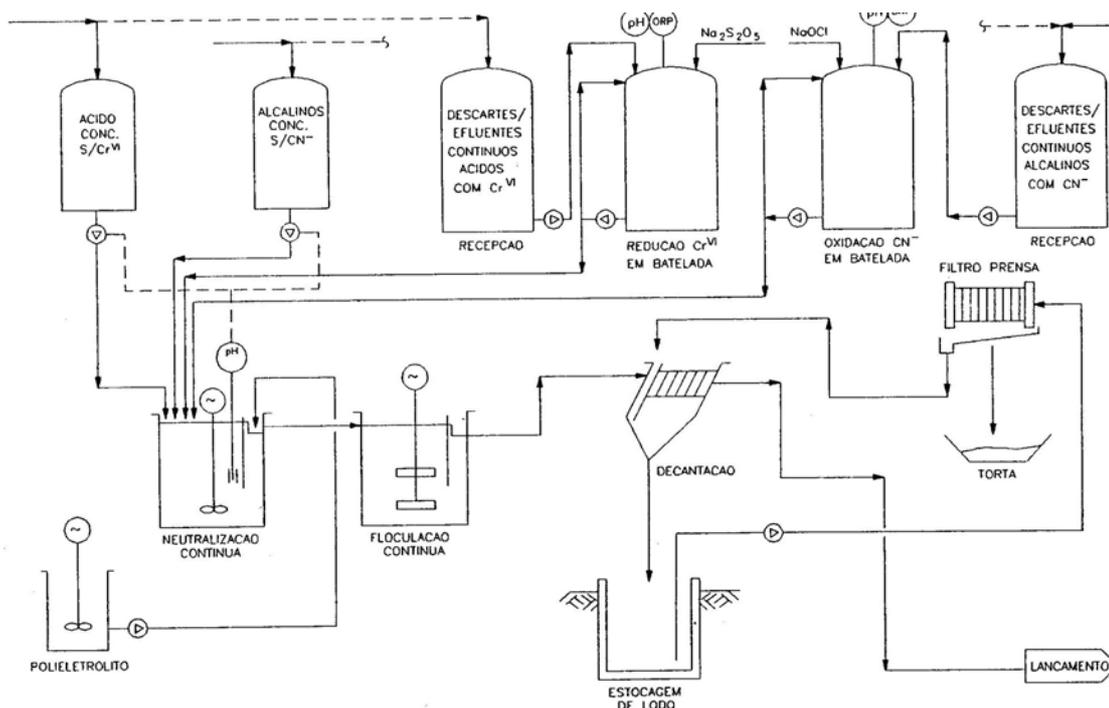


FIGURA 23— TRATAMENTO EM BATELADA DE EFLUENTES COM Cr^{VI} E CN^- COM NEUTRALIZAÇÃO CONTÍNUA

3.2.3. Segregação dos despejos

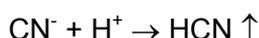
A separação dos despejos em correntes reunindo efluentes de acordo com suas características é geralmente feita pelos motivos a seguir.

- Segurança;
- separação por motivos de algum pré-tratamento específico
- separação visando facilitar manuseio/disposição final dos resíduos sólidos gerados;
- separação para garantir diluição pré-tratamento.

a) Segurança

O exemplo principal de separação por motivos de segurança é a segregação dos efluentes alcalinos que contêm cianeto em uma corrente e efluentes ácidos em outra para evitar o desprendimento de HCN (gás cianídrico).

HCN em condições normais de temperatura e pressão é um gás e sendo um ácido fraco, sua dissociação é reprimida em meio ácido o que pode resultar no seu desprendimento.



b) Separação por motivos de algum pré-tratamento específico

Geralmente, a segregação dos efluentes em correntes de acordo com pré-tratamentos específicos necessários traz os seguintes benefícios:

b.1) Redução no tamanho das unidades pré-tratamento (embora a segregação em si possa obrigar a inclusão de mais reservatórios de armazenagem e/ou equalização para cada corrente)

Um exemplo pré-tratamento que insere-se categoria é a oxidação de ferro II.

O ferro II está sempre presente nos efluentes de galvanoplastia quando o substrato é aço.

Na reação de solubilização (ataque por soluções ácidas), o íon Fe^{2+} é formado. Embora, não possa ser precipitado nesta forma, acima de pH 4,5 começa a ser oxidado por oxigênio dissolvido a Fe^{3+} que precipita totalmente acima de pH 7,0.

Portanto, quando os efluentes provêm de fosfatização ou eletrodeposição e existem outras águas de lavagem além daquelas da etapa de decapagem, a presença de Fe^{2+} , normalmente, não é problemática. Entretanto, linhas só de decapagem operam com teores elevadíssimos de ferro no ácido decapante e proporcionam uma concentração elevada de Fe^{2+} na água de lavagem e esta precisa passar por uma etapa de oxidação antes de neutralização.

A oxidação pode ser feita insuflando ar comprimido no efluente. A pH 7,5, um tempo de retenção de 1 hora é suficiente e 0,65 kg de ar são consumidos por kg de ferro. No entanto, devido à baixa eficiência de transferência de O_2 em sistemas de insuflamento, recomenda-se um volume mínimo de 40 m³ de ar por kg de ferro.

b.2) Permitir a diluição controlada da corrente.

Muitas vezes o componente principal do banho não requer nenhum pré-tratamento especial bastando neutralizar e precipitar os metais na corrente geral de efluentes. No entanto, alguns banhos contém aditivos (abrilhantados, niveladores, seqüestrantes ou tamponizadores) alguns dos quais, obrigam a segregação para poder dosar controladamente o despejo concentrado na corrente geral para aproveitar-se do efeito de diluição.

Exemplos desta categoria são:

- banhos de níquel com ácido bórico como tampão, quando o padrão de emissão é o Artigo 18 (B = 5 mg/l);
- banhos que contém ácidos fluorídrico (F = 10 mg/l);

- banhos que contém fluoboratos (emissão regida pelos parâmetros F e B);
- banhos de zinco, cobre, níquel e estanho ácido que, geralmente, tem um teor elevado de sulfatos ($\text{SO}_4 = 1000 \text{ mg/l}$).

Em todos estes casos, é necessário fazer um balanço de massa do sistema de tratamento pretendido para avaliar as concentrações prováveis destes componentes no efluente final após mistura e neutralização final das diversas correntes.

O componente específico mais crítico dos listados acima é boro no regime de emissão Artigo 18. Boro não é removido fácil ou economicamente dos efluentes líquidos. Pior, quando a atividade principal da galvanoplastia é a deposição de Sn/Pb para cabos elétricos ou circuito eletrônicos, normalmente, não existem outros despejos em volume suficiente para proporcionar o grau de diluição necessário. O caso específico de fluoboratos será estudado com maior profundidade a seguir.

Nos outros casos acima pode ser necessário ainda pré-tratamento (remoção parcial) para que a diluição final proporcione o resultado desejado.

Finalmente, a presença de seqüestrantes tem que ser avaliada cuidadosamente para determinar se não vai ser necessária alguma etapa de quebra de complexo ou, até, destruição do quelante.

b.3) Economia produtos químicos

O exemplo anterior da separação em corrente de alcalinos contendo cianetos e corrente ácida também é válida aqui.

A oxidação de cianetos, para cianato seja por CO_2 ou N_2 , ocorre em meio alcalino, ou seja, justamente, na faixa em que as soluções de cianetos são aplicadas em galvanoplastia. Não obstante, o problema de desprendimento de HCN, se reduzirmos o pH da solução pela mistura desnecessária com efluentes ácidos será necessário dosar produtos alcalinos para restabelecer o pH ideal para reação. De fato, com a segregação adequada e separando os descartes concentrados das águas de lavagem contínuas para dosagem controlada da corrente concentrada na corrente contínua mais diluída, é normal não ter que dosar soda cáustica adicional nesta etapa de tratamento.

Em função do balanço de ácidos e alcalinos, pode ser conveniente separar um ácido ou alcalino não contaminado com cromo ou cianeto, respectivamente, para suprimir parte das necessidades de reagentes na etapa de neutralização. Cuidado deve ser tomado com banhos de desengraxante na hora de escolher um como fonte de alcalinizante para a neutralização final para assegurar que não contenha cianeto (desengraxante eletrolítico).

O processo de redução de Cr^{VI} é um caso parecido. Os cromatos são aplicados no processo de galvanoplastia em meio ácido, o mesmo em que ocorre a redução com a maioria dos reagentes redutores utilizados. Novamente, a separação dos descartes concentrados das águas de lavagem contínuas permite, normalmente, efetuar a redução sem dosar ácidos adicional.

No caso de alguns ânions o limite legal é próximo ou inferior á solubilidade equivalente do sal resultante da precipitação normalmente utilizada para a remoção de ânion. Isto ocorre quando hidróxido de cal é utilizado para precipitar fluoreto e/ou sulfato.

| Sal | Solubilidade (mg/l) | Como ânion (mg/l) | Limite (mg/l) |
|-----------------|---------------------|-------------------|---------------|
| CaF_2 | 17 | 8,3 | 10 |
| CaSO_4 | ± 2500 | 1764 | 1000 (19A) |

Entretanto, se aumentarmos a concentração de cálcio o sistema reagirá reduzindo a concentração do ânion numa tentativa de manter o produto de solubilidade constante. Por este motivo, a segregação de tais despejos para tratamento de um volume menor com concentração inicial maior resultará em uma economia de produtos químicos.

Ao mesmo tempo, depois da decantação do precipitado, mistura do sobrenadante com os demais despejos reduzirá ainda mais a concentração de sulfato ou fluoreto pelo efeito de diluição.

Fluoreto a partir de fluoborato é um caso a parte, e mesmo com dosagens elevadas de cal e pH em torno de 11,0 a concentração mínima de fluoreto alcançada fica ao redor de 20 mg/l. Diluição posterior á decantação é uma necessidade.

No entanto, nota-se que no caso de sulfatos o grau de diluição necessário para enquadrar o parâmetro pode ser grande, dependendo do teor de sódio da corrente, porém dada a vida útil normal dos banhos fortes com alto teor de sulfato (cobre, níquel, estanho e zinco ácidos), simples segregação para dosagem controlada na corrente de neutralização de água de lavagem deverá ser suficiente, na maioria dos casos, para manter a concentração de sulfato dentro do limite do Artigo 19.

Finalmente, embora para soluções de concentração iônica baixa possamos nos basear em valores publicados para o produto de solubilidade, na prática as concentrações iônicas encontradas em banhos concentrados bem como a diversidade de íons presentes tornam aconselhável a realização de testes em bancada e determinações analíticas. A

presença de sódio no banho dificulta a redução de sulfato porque sulfato de sódio é altamente solúvel. Nestas circunstâncias, a solubilidade do sulfato de cálcio é reduzida pelo efeito do íon comum porém a concentração de sulfato em solução permanece alta.

Esta consideração tange, também, a escolha de alcalinizante para a neutralização. Se uma das metas definidas é reduzir a concentração de sulfato, é evidente que soda cáustica e/ou carbonato de sódio devem ser evitados.

Cuidado especial deve ser tomado na presença de complexantes, concentrações altas de cloreto ou de fluoborato.

Uma observação sobre um componente presente nos efluentes de muitas galvanoplastias: fosfato. A legislação brasileira não estabelece padrão de emissão para fosfato. No entanto, sua presença pode dificultar a floculação dos sólidos precipitados após a neutralização. Por isso, recomenda-se segregar os descartes concentrados de fosfato, encaminhando-se para uma das correntes de ácidos concentrados para dosagem controlada na corrente geral para neutralização.

d) Separação visando facilitar manuseio/disposição final dos resíduos sólidos gerados.

Uma tendência dos últimos anos motivada principalmente pelo custo crescente de disposição final de resíduos, tem sido projetar o sistema de tratamento para dar preferência a geração de tortas de hidróxido “monometálicos”. No mínimo, este conceito reduz a quantidade de torta contaminada com cromo, contaminação esta que obriga seu enquadramento como Classe 1 e, portanto, de difícil disposição final.

A “queima” em fornos cimenteiros em quantidades controladas de maneira a resultar numa porcentagem aceitável de óxidos metálicos como parte da carga inerte do produto é, hoje, uma forma de disposição final utilizada. Entretanto, não existe consenso sobre a adequação deste método e é provável que na Alemanha o governo venha a vetar este método para resíduos que contém cromo e alguns outros metais.

Desta forma, projetar o sistema de tratamento de efluentes líquidos de maneira a possibilitar a geração de tortas “monometálicas” aumenta a possibilidade de reaproveitamento dos metais. De certa forma, isto já é o caso com hidróxido de cobre, hidróxidos de níquel e hidróxidos de estanho/chumbo. Por outro lado, nos estados Unidos correm uma série de processos na justiça contra empresas de “reprocessamento” de resíduos que usaram resíduos sólidos na produção de “clinker” para a construção de estrada. Na maioria destes casos, a promotória pública, cita como co-responsáveis a indústria que gerou o resíduo em primeiro lugar.

Assim sendo, o empresário moderno deve ter receio de ser acionado, futuramente, por problemas ambientais que venham a ser associadas á disposição final inadequada dos resíduos e, com isto, o caminho de reprocessamento do lodo via recuperação oferece maior tranqüilidade, apesar de não ser tão conveniente.

Finalmente, o termo “monometálico” requer um pouco de cuidado. Os banhos fortes em galvanoplastia acabam contaminando-se com metais de outra etapa a montante na linha de galvanoplastia, ou por arraste, ou por ataque ao substrato devido ás condições de operação do banho eletrolítico. A meta seria, então, gerar tortas majoritariamente compostas de um hidróxido metálico e repensar o processo de galvanoplastia de modo a manter o grau de contaminação por outros metais dentro de limites de maneira a maximizar as possibilidades de reprocessar o resíduo.

Tal reprocessamento não traz retorno econômico em si na maioria dos casos porém, pode, futuramente, representar uma redução razoável do custo de disposição final e com menos potencial para complicações perante a atual legislação ambiental.

3.2.4. Volumes de equalização

No processo de equalização, um pulmão de bombeamento é dotado de volumes suficiente para amortecer picos de concentração e de vazão instantânea dos efluentes brutos chegando ao mesmo.

As bombas de recalque poderão, então ser dimensionadas para a vazão média de efluentes ao longo do período de funcionamento.

Quando o tanque de equalização é projetado para receber despejos de concentração variável, é calculado um volume mínimo compreendido entre o fundo do tanque e a chave de nível que desliga a bomba de transferências que aspira do tanque, de maneira que sempre existe um volume de efluentes suficiente para diluir picos de concentração.

Desta maneira, a concentração de algum componente de referência mostra uma variação bem menor na saída do tanque do que na entrada do mesmo. Para tornar esta variação desprezível, o volume de equalização é equivalente a soma total dos despejos em batelada ao longo do intervalo entre descartes da fonte de maior volume.

Em projetos de tratamento de efluentes líquidos onde alguma variação de concentração é permissível por que o próprio sistema de tratamento também possui capacidade de equalização de concentração (por exemplo: tanques de aeração em sistemas de tratamento biológico), o tanque de equalização pode ter seu tamanho reduzido.

No entanto, em processos onde é necessário um controle mais rígido da variação de concentração, é melhor construir dois tanques ou reservatórios: um para receber os efluentes contínuos e outro para os descartes em batelada.

Este procedimento, de modo geral, é o recomendado para efluentes de galvanoplastia.

Uma vez adotado, inter travamento elétrico entre a bomba de efluentes contínuos e a de efluentes concentrados permite que a última só funciona em paralelo com a primeira. A bomba de efluentes concentrados tem sua vazão regulada de acordo com a vazão média de descartes descontínuos, sendo esta calculada pelo volume total de descartes no intervalo entre descartes de maior volume sobre o número de horas de funcionamento da instalação de tratamento. Sobre o número de horas de funcionamento, é bom adotar um folga. Por exemplo, se a estação funciona 600 h/mês, adotar 50% deste valor. Desta maneira, uma pane na estação não prejudicará, de imediato, a produção.

3.2.5. Projeto hidráulico das redes de coleta

Nesta fase do projeto dimensionamos as redes de coleta que irão transportar os despejos brutos aos seus respectivos destinos na estação de tratamento de acordo com a filosofia de segregação já definida.

Os parâmetros que determinam o dimensionamento da rede são:

- a) tempo necessário para drenar os banhos;
- b) simultaneidade de descarte em cada coletor;
- c) a maior distância entre banho contribuinte e a estação;
- d) desnível permissível.

O parâmetro a) é medido no local durante o levantamento de dados. O parâmetro b) normalmente tem que ser negociado com o usuário tendo em vista a prática comum nas galvanoplastias de concentrar todos os descartes em um ou dois dias da semana. Os itens c) e d) devem ser avaliadas em conjunto com a maior vazão simultânea calculada visto que a profundidade mínima da canaleta é determinada pelo diâmetro do maior tubo coletor.

O sistema de coleta deverá compreender, no mínimo, 04 redes:

- efluentes alcalinos e/ou com cianetos contínuos;
- descartes alcalinos e/ou com cianetos periódicos;
- efluentes ácidos e/ou com cromatos contínuos;

- descartes ácidos e/ou com cromatos periódicos.

Entretanto, tendo em vista que a construção das canaletas que abrigam as tubulações de coleta representa, normalmente, 70% do custo da rede de coleta e que a tendência de segregar metais específicos é cada vez maior, ou para facilitar a implantação futura de processo de recuperação ou a produção de tortas monometálicas, os trechos principais da canalada deverão ser projetadas com folga suficiente para incluir mais tubos no futuro. Além deste aspecto, o transtorno causado dentro de uma galvanoplastia em operação para abrir e executar as canaletas é considerável e um pouco de cuidado nesta fase do projeto facilitará modificações futuras.

Corretamente projetada, a canaleta servirá também para escoar água de piso (derrames, respingos e águas de lavagem de piso) para a estação.

Para tanto, os tubos devem ser suportados em perfis de plástico, na forma de **U** invertido, apoiando-se sobre o fundo da canaleta. Em adição, o concreto da canaleta deve receber um revestimento anti-corrosivo ou, no mínimo, pintura epóxi adequada. Neste último caso, ocorrendo um derrame de produto concentrado, a canaleta deve ser lavada logo em seguida com água.

No ponto em que a canaleta chega na estação, deve ser construído um poço em concreto, também, adequadamente revestido, para receber estas águas diversas. O nível neste poço deve ser acompanhado pelo operador e o pH mantido na faixa alcalina. O conteúdo deve ser verificado por Cr^{VI} e cianeto antes de transferi-lo para uma das correntes de tratamento. Constatando, que o efluente contém ambos, oxidar o cianeto primeiro com hipoclorito de sódio após ajustar o pH para $> 10,5$ e, em seguida, reduzir o Cr^{VI} presente com hidrossulfito de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

3.2.6. Redução de cromo hexavalente

3.2.6.1. Reações

Cromo hexavalente é facilmente reduzido para a forma trivalente mediante a dosagem de dióxido de enxofre (SO_2), metabisulfito de sódio ou sulfato ferroso, este último, praticamente, não mais usado devido às quantidades de lodo gerado.

De forma análoga a oxidação de cianeto com gás cloro, o emprego de SO_2 limita-se a grandes instalações.

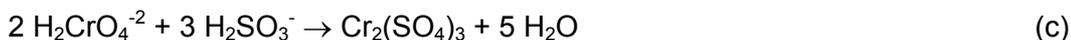
O reagente mais encontrado em uso hoje é o metabisulfito de sódio – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – que em água forma bisulfito de sódio:



A reação de redução dá-se em meio ácido, ao que bisulfito de sódio converte-se em ácido sulfuroso e bisulfato de sódio:



A redução de cromo hexavalente é rápida abaixo de pH 3,0:



O fim da reação pode ser detectado visualmente pela cor azul final característica de cromo III.

3.2.6.2. Quantidade de reagentes

Pelas equações a), b) e c) acima, 1,5 mols de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ reagem com 2 mols de H_2CrO_4 , ou seja, são necessários 2,74 kg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ para reduzir 1 kg de Cr^{VI} .

Na prática, recomenda-se dosar um excesso de metabisulfito de ordem de 10 %.

Adicionalmente, acidez é consumido na reação: 1,56 kg H_2SO_4 para 1 kg de Cr^{VI} . Dependendo do pH inicial da solução e a concentração de cromatos, será necessário repor o ácido consumido. Isto deve-se ao fato do reagente que efetua a oxidação ser o ácido sulfuroso, que sendo um ácido fraco está praticamente sem grau de dissociação abaixo de pH 2,5. Acima de pH 4,0, 99 % do ácido encontra-se em solução na forma dissociada, estando apenas 1 % disponível na forma de H_2SO_3 para a reação de oxidação, o que torna a reação muito lenta.

3.2.6.3. Redução de cromatos em processo contínuo

Em estações contínuas de tratamento, o tanque de redução de cromatos é projetado com tempo de retenção entre 20 e 30 minutos para operar com um “set-point” de pH 3,0.

3.2.6.4. Controle instrumental do processo de redução

Em processos de oxidação contínuos, controle instrumental tanto de pH quanto da reação de oxidação em si é indispensável. Para tanto, o tanque precisa ser dotado de dispositivo de agitação eficaz.

Sistemas em bateladas podem ser controlados pelo uso de papel indicador de pH e

determinação analítica de cromatos. Alternativamente, podem ser providos de analisadores/controladores de pH e ORP e, ao terminar a reação, a ausência de cromato pode ser verificada analiticamente antes de iniciar a próxima etapa de tratamento.

Para determinar o “set-point” adequado para o controlador de ORP, deverão ser estabelecidas, em bancadas, curvas de ORP vs. estado de reação para a redução de diversas amostras. Normalmente, o “set-point” acima do qual a dosagem de metabisulfito é habilitada fica entre 250 a 350 mV.

A curva da Fig.24 é típica e serve para ilustração.

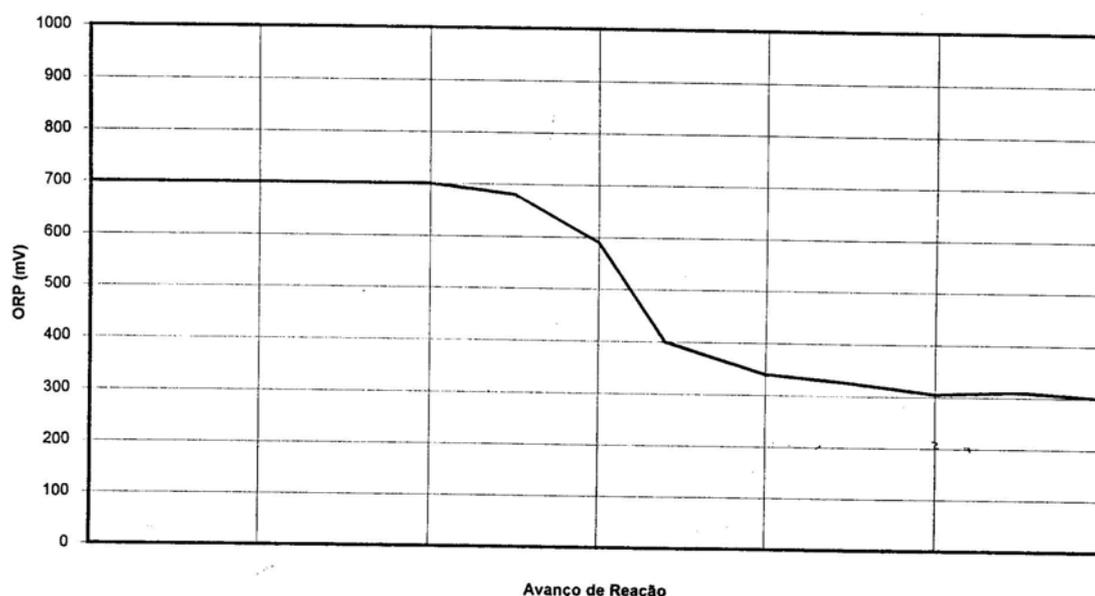


FIGURA 24 – REDUÇÃO DE CR^{VI}

3.2.7. Pré-tratamento- oxidação de cianeto

3.2.7.1. Reações

Os reagentes normalmente utilizados, por motivos de custo, são gás cloro e hipoclorito de sódio. Oxidação com cloro é preferida em grandes instalações porque o custo menor do cloro compensa o investimento inicial maior representado pelo dosador, ejetor e sistema de recirculação, sala de cilindros e equipamentos de segurança associados (lavador de gases, detectores de cloro e sistema de exaustão).

Na maioria dos casos, o reagente utilizado é hipoclorito de sódio que contém de 11 a 13 % de cloro livre.

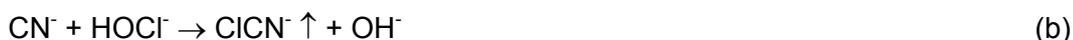
Em instalações pequenas que empregam oxidação em batelada é cada vez maior o

uso de hipoclorito sólido (hipoclorito de cálcio - $\text{Ca}(\text{OCl})_2$) que tem as vantagens adicionais de não perder cloro (desvantagem do hipoclorito de sódio) e com o mesmo poder oxidante ocupa bem menos espaço que no caso de hipoclorito de sódio.

Independente da forma em que é usada a reação de oxidação é igual:

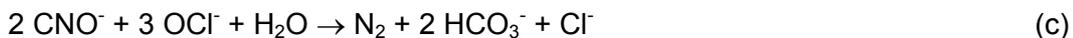


A reação acima ocorre em meio alcalino porém, abaixo de pH 10,0 a reação é lenta. Ao mesmo tempo, o pH deve ser mantido superior a 10,5, particularmente, em se tratando soluções concentradas de cianeto (> 500 mg/l, para minimizar o risco de desprendimento de cloreto de cianogênio CNCl).

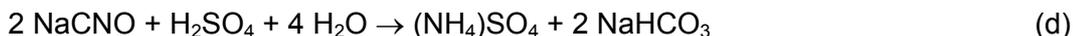


Pelo mesmo motivo, agitação vigorosa é necessária.

Normalmente, a conservação de cianeto em cianato satisfaz a legislação ambiental e o cianato é convertido em CO_2 e N_2 por microorganismos presentes em rios e estações de tratamento biológico. No entanto, o cianato pode ser oxidado completamente a CO_2 e N_2 por dosagem de cloro ou hipoclorito adicional porém, numa faixa baixa de pH 7,5 a 9,0.



Em pHs relativamente baixos (< 2,5), cianato sofre hidrólise formando sulfato de amônia. Se a concentração de cianetos for alta, amônia poderá ser liberada.



Com a exceção de cianetos de níquel que requerem até uma hora para a oxidação completar-se, os cianetos normalmente encontrados em efluentes de galvanoplastia são rapidamente convertidos em cianato pela reação a). Entretanto, se a fonte de cianeto for um processo de tratamento térmico empregando sais de cianeto fundidos, o efluentes conterá os complexos de ferro ferrocianeto $[\text{FeCN}_6]^{4-}$ e ferricianeto $[\text{FeCN}_6]^{3-}$. Ferrocianeto é oxidado por hipoclorito a ferrocianeto o qual é extremamente resistente a oxidação. Entretanto, o ferrocianeto pode ser precipitado como o sal férrico dosando-se um excesso de FeCl_3 (cloreto férrico) em meio alcalino.

3.2.7.2. Quantidades de reagentes

Na reação a) acima 2,73 kg de cloro, ou 22,75 kg de hipoclorito de sódio a 12 % são consumidos na oxidação de 1 kg de cianeto a cianato.

Entretanto, um ligeiro excesso de reagente (5 a 10 %) é necessário para forçar a

reação a conclusão. No caso da oxidação de cianetos de níquel, um excesso maior (20 %) deve ser utilizado para acelerar a reação.

Se a oxidação for efetuada com cloro, será necessário também dosar soda cáustica para manter o pH visto que a hidrólise de cloro a hipoclorito consome soda. Neste caso, calcula-se 3,08 kg de soda por kg de cianeto oxidado a cianato.

3.2.7.3. Oxidação de cianeto em processo contínuo

O tempo de retenção do tanque de oxidação tem influência sobre o excesso de reagente consumido. Tempos de retenção na faixa de 30 a 45 minutos proporcionam bons resultados. Na presença de cianeto de níquel, recomenda-se um volume útil correspondente a 60 minutos de retenção.

3.2.7.4. Controle instrumental do processo de oxidação

De forma análoga ao processo de redução de cromatos, é fundamental o emprego de controladores de pH e ORP no processo contínuo.

Para controle da reação de oxidação (dosagem de hipoclorito) propriamente dita, existem dois métodos:

- controle por cloro livre;
- controle por potencial de oxi-redução (ORP);

a) controle por cloro livre

O controle por cloro livre é, talvez, menos problemático e não sofre dos problemas de “migração da curva” comuns em reação controladas por ORP e causado por variações da composição iônica e atividade iônica da corrente.

Entretanto, o analisador de cloro livre é mais caro que o analisador de ORP.

b) controle por potencial de oxi-redução (ORP)

O controle de dosagem de hipoclorito por ORP é o método instrumental mais comum em estações de tratamento de efluentes industriais. O set-point em que a dosagem de hipoclorito é interrompida é estabelecida de acordo com uma curva de ORP vs. estado da reação. A curva deverá ser estabelecida experimentalmente para diversas amostras que reflitam a variação normal da corrente e adotado o set-point correspondente ao pior caso.

A curva correspondente tem formato inverso ao da curva da Fig.24 para a redução de Cr^{VI} . Antes de iniciar a reação e antes de dosar a solução de hipoclorito, a leitura inicial de ORP costuma a ficar na faixa de 80 a 120 mV ficando estável, após terminar a reação em um patamar que dependendo da atividade iônica e outra espécies iônicas presentes pode variar de 250 a 450 mV. Ou seja, no caso da oxidação de cianeto, configuramos o “set-point” do aparelho para interromper a dosagem de hipoclorito acima de, aproximadamente, 250 mV.

3.2.8. Precipitação de metais

3.2.8.1. Generalidades

As correntes de efluentes pré-tratadas são unidas para a próxima etapa no processo de tratamento que, normalmente, é denominada “neutralização”.

Dependendo do balanço de ácidos e alcalinos da instalação de galvanoplastia, será necessário dosar um ácido ou um reagente alcalino para alcançar o pH ótimo para a precipitação dos metais pesados presentes.

Com a segregação e volumes de estocagem adequada pode-se projetar a etapa de neutralização com equipamentos de dosagem para apenas o componente deficitário no balanço de ácidos e alcalinos.

Constatamos em projetos com alguma deficiência no conceito de segregação, ou com volumes de equalização inadequados, que é, difícil obter uma faixa estreita de controle de pH, com dosagem de ácido e alcalinizante num único tanque de neutralização. Qualquer desvio maior na corrente de chegada é capaz de iniciar uma guerra entre os “set-point” que controlam a dosagem de ácido e de alcalinizante.

Na etapa de precipitação de metais, é ajustado o pH para uma faixa de valor (normalmente, de 8,0 a 9,0) em que as concentrações de metais em solução atendem o padrão de emissão pré-determinado.

O termo de neutralização, então, é somente parcialmente válido para este processo. Neutro significa pH 7,0 ou alguma faixa de valor cuja média é 7,0 (exemplo: $7,0 \pm 0,5$). Os metais podem ser precipitados na forma de hidróxidos, sulfetos ou complexos orgânicos.

Para a maior parte da base técnica em que um projetista se apóia para definir a etapa de precipitação de metais, recorre-se á química analítica ou, mais especificamente, aos fundamentos de análise gravimétrica. Em comum com gravimetria, curvas de solubilidade em função de pH, ou em função de concentração relativa de algum íon comum,

são elaboradas e o valor de pH de precipitação quantitativa determinado. Entretanto, devido ao fundo iônico variável com que nos deparamos nos efluentes de galvanoplastia (que podem ser grandes mesmo dentro de uma única instalação) os resultados obtidos não são referências imutáveis.

Adicionalmente, em vários trabalhos publicados, específicos ao tratamento de efluentes de galvanoplastia, encontram-se valores de solubilidade mínima, e pH correspondente para diversos metais e as formas em que são precipitados. Estes valores são uma base importante para o projetista na hora de definir esta etapa do processo. Entretanto o pH e dosagens de produtos químicos coadjuvantes (coagulantes, floculantes etc.) têm as suas faixas de variação estabelecida durante a partida da unidade.

3.2.8.2. Precipitação com hidróxidos

Na Fig.25, “Solubilidade de Hidróxidos de Metais em função de pH”, podemos observar de forma gráfica os problemas associados com a definição do valor de ajuste de pH da etapa de neutralização/precipitação de metais:

- a) As solubilidades mínimas teóricas ocorrem em valores diferentes de pH
- b) Para cada mistura de íons metálicos, a faixa de pH de ajuste adotada deve proporcionar concentrações aceitavelmente baixas embora, provavelmente, não sejam as solubilidades mínimas para estes metais.
- c) Chama a atenção o comportamento anfotérico de cromo e zinco; na medida em que o pH sobe, suas solubilidades começam a aumentar devido a resolubilização do precipitado.
- d) Fica evidenciada a importância da calibração e funcionamento correto do controlador de pH. Ao mesmo tempo, para sistemas contínuos, o projeto, em termos de equipamentos de dosagem e seu dimensionamento, eficiência de agitação, projeto do próprio tanque (para evitar curto circuito hidráulico) e a filosofia de controle adotado, tem um papel fundamental em obter, na prática, uma estreita faixa de controle de pH.
- e) As curvas foram preparadas com amostras contendo misturas de íons metálicos. Entretanto, como mencionado anteriormente, complexantes, certos ânions e amônia podem ter um efeito desfavorável dificultando a remoção de alguns metais na forma de seus hidróxidos.
- f) Escolha de alcalinizantes. Quimicamente, cal - Ca(OH)_2 , e soda cáustica – NaOH , proporcionam o mesmo resultado: a formação do hidróxido metálico que

se deseja remover da solução. Porém, normalmente, cal proporcionam melhores resultados pelos seguintes motivos:

- sulfato de cálcio tem solubilidade reduzida (precipita sulfato);
- reage com carbonatos presentes na água para formar um precipitado muito ativo em agregar outras partículas. Este efeito pode ser aumentado dosando-se, também, carbonato de sódio. Entretanto, os reagentes tem que ser dosados separadamente e a presença de sódio não ajudará na precipitação de sulfato.
- a presença de um cátion bivalente mais solúvel tende a favorecer a precipitação de outros cátions polivalentes menos solúveis (ou seja, os metais pesados que desejamos remover da solução).

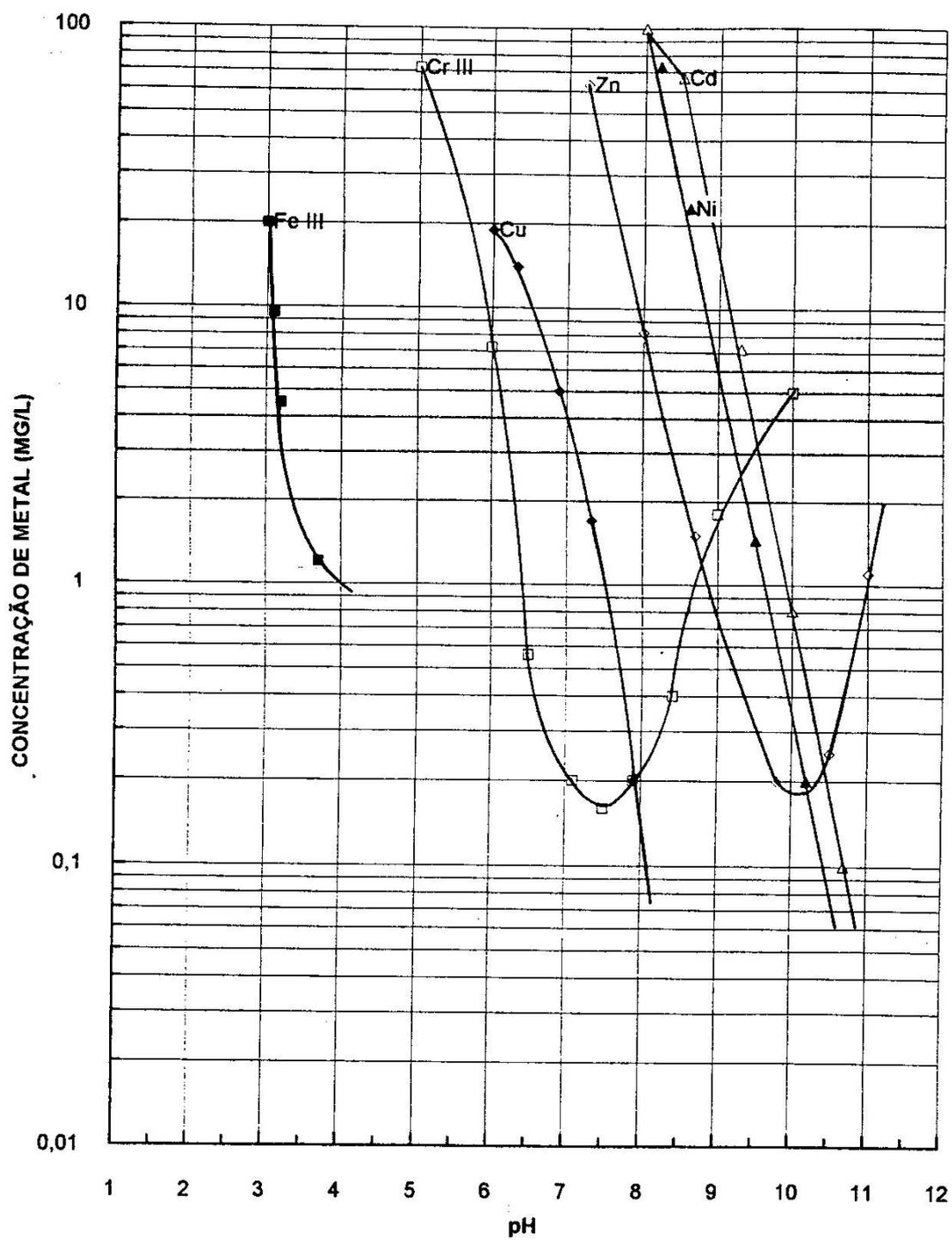
3.2.8.3. Precipitação como sulfetos

A precipitação de metais pesados na forma de sulfeto, pela dosagem de sulfeto de sódio (Na_2S), é comum para a remoção de mercúrio mas não muito utilizado em galvanoplastias.

As vantagens do método são a insolubilidade maior do precipitado em comparação com o hidróxido do mesmo metal. Ao mesmo tempo, a reatividade de S^{2-} permite desestabilizar certos complexos.

No entanto, o método tem as seguintes desvantagens:

- controlar a dosagem de Na_2S para evitar a dosagem em excesso
- cheiro de H_2S quando o reagente é dosado em excesso
- formação de precipitados muito finos de difícil floculação e sedimentação
- o excesso de sulfeto após a decantação precisa ser removido antes do lançamento (Artigo 19A e CONAMA 20, Artigo 21 estabelecem o limite de 1 mg/l para sulfetos). Isto pode ser feito dosando hipoclorito de sódio.



Fonte: *Waste Treatment, Upgrading Metal-Finishing Facilities to Reduce Pollution. Part 2*, EPA 625/3-74-002, 1974.

FIGURA 25 – SOLUBILIDADE DE HIDRÓXIDOS VS. PH

3.2.9. Coagulação e floculação

3.2.9.1. Generalidades

A coagulação é o processo de agregação de partículas devido a desestabilização de partículas coloidais, e o transporte das mesmas, enquanto floculação refere-se apenas a etapa de transporte das partículas. Portanto, floculação é parte integrante do processo de coagulação e não um processo distinto que ocorre opcionalmente após a etapa de coagulação.

Entretanto, no meio industrial, o termo floculação para denominar o processo de envelhecimento dos flocos após dosar o coagulante (polieletrólito), é quase universal.

Coagulantes dividem-se em duas categorias:

- sais inorgânicos tais como o sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$, ou o cloreto férrico $FeCl_3$ que, quando dosados em concentração alta o suficiente para exceder o limite de solubilidade do hidróxido metálico correspondente, formam um precipitado com superfície extremamente ativas.

O mecanismo de desestabilização pode ser adsorção ou “enmeshment” - o envolvimento de partículas coloidais na estrutura do precipitado do hidróxido metálico no ato de sua formação, quando postula-se, são formadas espécies intermediárias de Al(III) ou Fe(III) com caráter polimérico.

O processo de adsorção pode ser no sentido de neutralizar as cargas das partículas (cargas iônicas ou eletrostáticas) ou pode ocorrer pela formação de pontes entre as partículas sem neutralização de cargas.

- Polímeros inorgânicos, tais como silicato, ou sintéticos adicionados ao meio. Quando sintéticos, podem ter caráter não-iônico ou caráter iônico definido: aniônico ou catiônico, estes, sendo conhecido como polieletrólitos. Embora, polieletrólitos possam, teoricamente, causar coagulação por neutralização de cargas, o mecanismo principal parece ser a formação de pontes entre partículas.

Em nosso caso, após o ajuste de pH, já temos hidróxidos metálicos em suspensão, parte dos quais hidróxidos de Fe(II). A fórmula do hidróxido é representada como $Fe(OH)_3$ porém, em suspensão aquosa, a superfície da partícula é ligada a complexos hidroximetálicos. Nas condições de pH reinantes após a neutralização, estes complexos têm a forma $M(OH)_n^-$ (por exemplo: $Fe(OH)_4^-$) e conferem às partículas cargas negativas.

Paradoxalmente, a experiência ensina que o melhor polímero para estas

suspensões é de caráter aniônico, ou seja, a coagulação não ocorre por neutralização de cargas e é provável que o mecanismo dominante seja a formação de pontes entre partículas. Há uma relação estequiométrica direta entre a concentração de partículas e a dosagem do polímero e, se esta dosagem for excedida pode ocorrer dispersão. Adicionalmente, a dosagem em excesso pode dificultar o desaguamento do lodo por aumentar a resistência a filtração.

3.2.9.2. Métodos de aplicação

No tratamento de efluentes de galvanoplastia é normal dosar apenas um polímero sintético (geralmente, um polieletrólito aniônico), com a dosagem compreendendo-se na faixa de 1 a 5 ppm.

É comum denominar o produto como coadjuvante ou auxiliar de coagulação. Polieletrólitos aniônicos são fornecidos em pó ou em forma de uma suspensão concentrada em querosene. A preparação da solução na concentração de aplicação (geralmente, de 0,1 a 0,2 % devido á alta viscosidade da solução) pode ser problemática a partir do pó, podendo ser formadas pelotas gelatinosas no tanque de preparo/estocagem que, subseqüentemente, podem entupir os equipamentos de dosagem. Por este motivo, recomenda-se a utilização das suspensões concentradas.

A dosagem da solução em si deverá ser feita por bomba dosadora e não por gravidade, devido á viscosidade alta, e é estabelecida através de ensaios de “floculação” (jar-test).

Em muitos casos, o polieletrólito pode ser dosado diretamente no tanque de neutralização dispensando assim, em sistemas contínuos, o tanque de “floculação”.

De modo geral, o tanque de floculação oferece segurança para aquelas ocasiões em que o efluente após neutralizado apresenta poucos sólidos e de tamanho pequeno ou alta turbidez. Em geral pode se adotar 20 minutos de tempo de retenção hidráulico com bons resultados.

Em sistemas em batelada, o polieletrólito é dosado após efetuada a neutralização no próprio tanque. A mistura é obtida por insuflamento de ar comprimido no tanque ou pela recirculação do próprio efluente, após o que os sólidos são deixados decantar.

Finalmente, quando a concentração de metais na corrente a ser neutralizada for baixa, apenas a dosagem de polímero sintético poderá ser insuficiente, obrigando a dosagem de FeCl_3 no próprio tanque de ajuste de pH. Se, por um lado, isto traz a desvantagem de aumentar a quantidade de lodo gerado, por outro lado, pode ser a única

maneira de obter-se boa clarificação e um efluente livre de sólidos após o decantador.

3.2.10. Decantação, adensamento e desaguamento

3.2.10.1. Decantação

a) Teoria

Fitch descreveu quatro tipos de sedimentação dependendo da concentração das partículas e sua tendência de agregar:

- Classe 1

Suspensão diluída de partículas com pouca ou nenhuma tendência a agregar.

- Classe 2

Suspensão diluída de partículas com alguma tendência de agregação.

- Sedimentação em zona

Quando as partículas estão próximas o suficiente, forças inter-partículas conseguem fixar a posição relativa entre elas. Nesse momento, as partículas aparentam sedimentar como uma massa, a altura da interface sólidos sobrenadante diminuindo a uma velocidade constante.

- Compactação

Eventualmente as partículas entram em contato entre si formando uma massa sólida cuja estrutura age para impedir mais consolidação, esta ação é denominada compressão.

A Fig.26 ilustra estas quatro categorias de sedimentação.

No caso de efluentes de galvanoplastia (com exceção, novamente, dos de tratamento térmico), as suspensões pertencem à Classe 2 e um grau considerável de coalescência ocorre durante o processo de sedimentação (**Ver Fig.26**).

Na proveta da Fig.27, durante a fase de sedimentação ou zona ou ainda “hindered settling” (sedimentação impedida), a massa sedimentada com velocidade constante – a velocidade de sedimentação em zona, V_s ou ZSV.

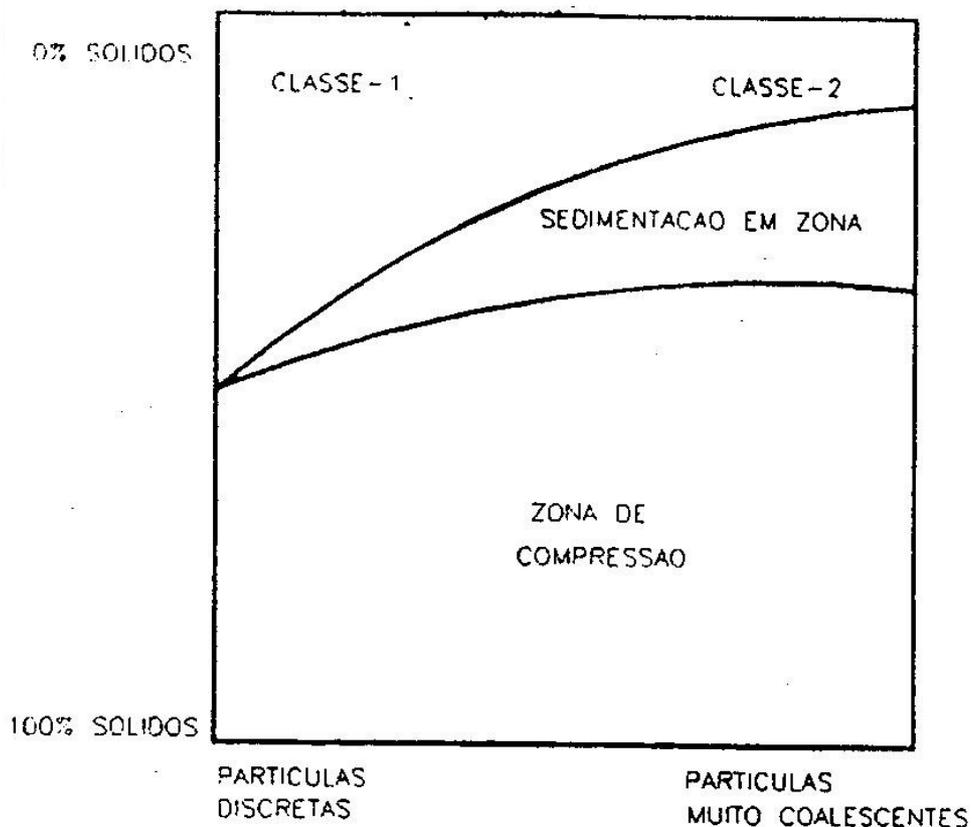


FIGURA 26 – CATEGORIAS DE SEDIMENTAÇÃO

A primeira lição desta observação é que, se a velocidade de transbordamento do decantador for superior a ZSV medida, sólidos transbordarão do decantador no efluente “clarificado”.

A velocidade de transbordamento, V_o , é dada por:

$$V_o = \frac{Q_e - Q_u}{A}$$

Onde:

Q_e = vazão de efluente na entrada;

Q_u = vazão de lodo extraído;

A = área superficial do equipamento.

Entretanto, para determinar Q_u , precisamos saber C_u – a concentração de sólidos

do lodo extraído.

O primeiro método sistemático para a determinação da área necessária do decantador é mostrado na Fig.27 e é resultado dos trabalhos de Talmadge e Fitch (1955) e Eckenfelder e Milbinger (1957).

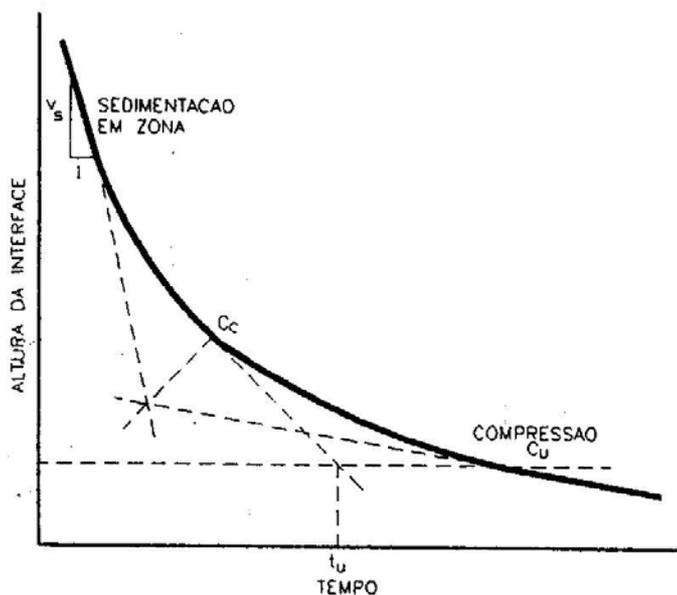


Figura 27. curva da altura da interface lodo-sobrenadante vs. tempo construída

Os primeiros mostraram que a área necessária para o adensamento adequado do lodo sedimentado pode ser calculada segundo:

$$A = \frac{Q \cdot t_u}{h_0}$$

Onde:

t_u = tempo decorrido para chegar a congregação desejada de lodo, C_u , determinado em ensaios de sedimentação em batelada na proveta da Fig.28;

h_0 = altura inicial da interface.

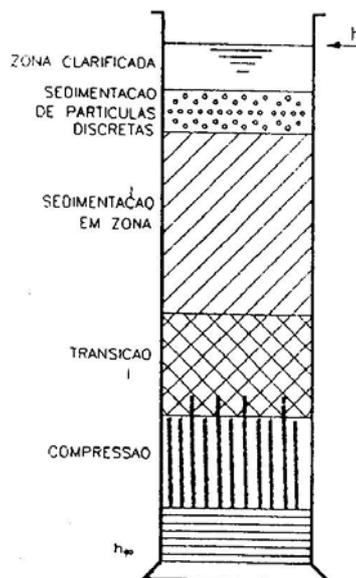


Figura 28. Proveta indicando zonas de decantação de lodo.

Existe uma concentração crítica, C_c , na zona de transição entre sedimentação em zona e a fase de compressão que determina a área máxima do equipamento e é esta concentração crítica que é determinante no projeto do decantador.

Eckenfelder e Milbinger propuseram o seguinte método para estimar, C_c .

A Fig.27 mostra a curva da altura da interface lodo-sobrenadante vs. tempo construída a partir de dados experimentais. Existem duas zonas de gradiente constante referente à fase de sedimentação em zona e à de compressão. As linhas que estendem estas curvas cruzam-se em algum ponto abaixo da zona de transição.

O ângulo formado por estas duas linhas é biseccionado. O encontro da linha de biseção com a curva de sedimentação fornece o valor C_c .

Visto que a massa de sólidos na proveta é constante, existe uma altura de interface que corresponde à concentração desejada para o lodo extraído:

$$hu = \frac{h_0 \cdot C_u}{C_0}$$

A interseção desta linha com a tangente da curva de sedimentação no ponto C_c , fornece o tempo t_u necessário para obter a concentração C_u no lodo extraído.

A concentração de sólidos no lodo extraído é apenas parte da solução: o efluente clarificado deverá estar livre, ou praticamente livre, de sólidos tendo em vista sua

composição (a proporção do próprio metal nos hidróxidos metálicos fica em torno de 50 a 60 % em peso). Na época do desenvolvimento do dimensionamento acima, módulos lamelares para melhorar o desempenho do decantador em termos de clarificação, eram desconhecidos ou pouco divulgados. Hoje são empregados universalmente, desde clarificadores para tratamento de água potável em estações municipais até em adensadores na indústria de mineração.

As vantagens dos decantadores lamelares são:

- a área de clarificação efetiva é muitas vezes superior a área superficial do equipamento em si, proporcionando um formato compacto;
- a qualidade do líquido clarificado, na maioria dos casos, dispensa a filtração sobre areia do efluente clarificado;
- devido a redução da área superficial em relação aos decantadores clássicos, retangulares ou circulares, o decantador pode ser dotado de fundo piramidal fortemente inclinado (45 a 60⁰), sem prejudicar o perfil hidráulico da instalação, dispensando, assim, o mecanismo submerso de raspagem de lodo necessário nos equipamentos clássicos.

Hazen e Camp desenvolveram uma relação aplicável á remoção de partículas discretas para o decantador ideal. Embora no caso em pauta, as partículas sejam de caráter coalescente, na zona de clarificação, podemos considerar que seu comportamento obedece ao das partículas discretas. A relação considera que os sólidos estejam distribuídos uniformemente sobre a ares transversal da entrada do tanque, que o líquido desloca-se como pistão ideal, e que uma vez alcançado o fundo do tanque, a partícula pode ser considerada como tendo sido removida. A velocidade de sedimentação da partícula que sedimenta através da profundidade efetiva do tanque no tempo de relação teórico é equivalente á uma velocidade ascensional:

$$V_t = \frac{\text{profundidade do tanque}}{\text{tempo de retenção}} = \frac{\text{profundidade}}{\text{vol. tanque/vazão}}$$

$$V_t = \frac{\text{profundidade}}{(\text{area} \cdot \text{profundidade})/\text{vazão}} = \frac{Q}{A}$$

A teoria dos módulos lamelares consiste em reduzir a profundidade que a partícula precisa atravessar para poder-se considerar como tendo sido removida. As lamelas são dispostas a uma inclinação de 55 a 60⁰ com intervalos de 20 a 50 mm. A profundidade vertical do módulo para clarificação, geralmente, não passa de 600 mm embora em decantadores cuja função principal seja espessamento, este valor pode chegar 2 m.

Com um intervalo de 50 mm e inclinação de 60° , a distância vertical máxima atravessada pela partícula é 98 mm, ao invés de 2000 mm em decantadores verticais convencionais.

A Fig 29 mostra um decantador lamelar típico. A área projetada por uma lamela inclinada é dado por:

$$P_L = (\cos\alpha)(L_L)W \text{ em m}^2/\text{lamela}$$

Onde:

L_L = o comprimento da lamela;

W = a largura da lamela;

α = o ângulo de inclinação em relação ao horizontal.

E a área efetiva é dada por:

$$S_E = \left(\frac{C}{e-t} - 1 \right) P_L$$

Onde:

C = o comprimento do compartimento que abriga o módulo de lamelas;

e = o espaço entre lamelas;

t = a espessura da lamela;

Portanto, para uma inclinação de 55° , largura de lamela de 1000 mm, comprimento de lamela de 700 mm com espessura de 6 mm, e comprimento do compartimento do módulo de 1000 mm, a área efetiva para clarificação é, aproximadamente, 8 m^2 para uma área superficial do equipamento de apenas 1 m^2 .

Entretanto, a possibilidade de redução da área superficial do equipamento é limitada pelas considerações de adensamento exposta acima.

b) A aplicação prática dos decantadores lamelares

A aplicação específica de lodos de hidróxidos metálicos proveniente do tratamento de efluentes de galvanoplastia, recomenda-se taxas de aplicação de sólidos da ordem de $0,8 \text{ kg/m}^2$, obtendo-se, a esta taxa, lodo com concentração da ordem de 1,5 a 2 % de sólidos secos no lodo extraído, o que é uma concentração adequada para alimentação de filtros-prensa.

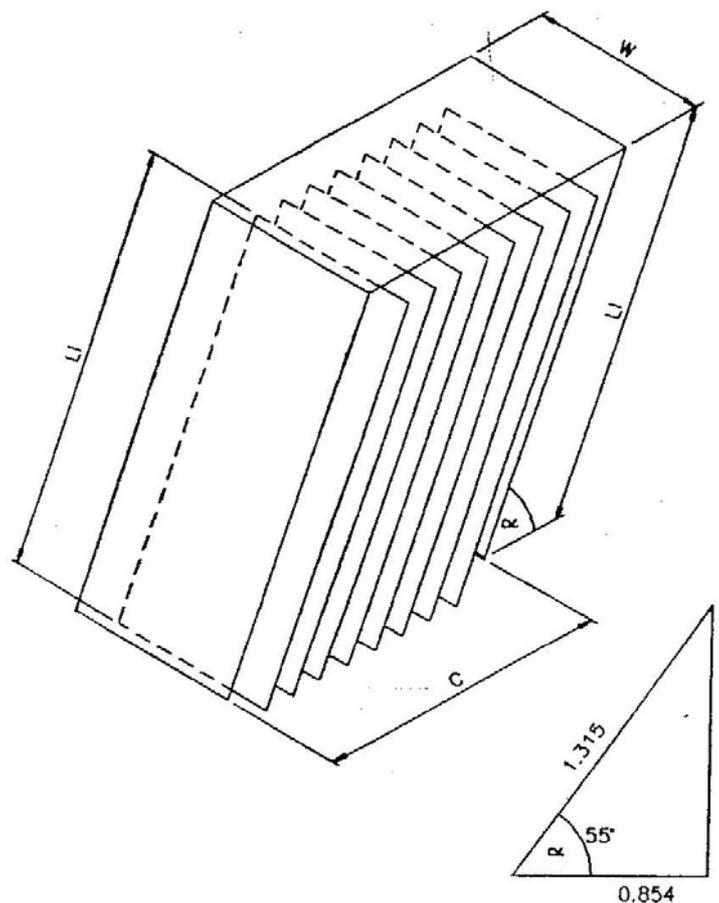


FIGURA 29 – DECANTADORES LAMELARES

3.2.10.2. Desaguamento de lodo

Para a maioria das aplicações, desaguamento do lodo proveniente do tratamento de efluentes de galvanoplastia é feito em filtros-prensa convencionais, o volume gerado não justifica o emprego de prensas desaguadoras do tipo esteira contínua.

A filtração de lodos em filtros-prensa é uma operação denominada “Filtração a taxa declinante”, inicialmente, com as câmaras do filtro vazias, a resistência a filtração é baixa e a vazão de alimentação é alta e a contra-pressão é baixa. Na medida que as câmaras enchem de lodo, a resistência a filtração aumenta provocando um aumento correspondente na contra-pressão que a bomba de alimentação tem de vencer. Mais para o fim do ciclo de filtração, a vazão de filtrado é apenas uma fração da vazão inicial e, sendo a bomba do tipo deslocamento progressivo, corre-se o risco da contra-pressão alta provocar danos ao filtro ou á bomba ou a ambos. Por este motivo, são adotados medidas ou para aliviar o excesso de pressão desde a descarga da bomba através de uma válvula de alívio que devolve o excesso de vazão para o poço de lodo, ou, preferencialmente, a bomba alimenta um pulmão de pressão que, estando com boa parte de seu volume ocupado por ar que é comprimido

pela ação da bomba, armazena pressão. Este dispositivo é operado com um pressostato que ao alcançar uma pressão de descarga ao redor de 8 bar, desliga a bomba. No entanto, a pressão residencial acumulada no pulmão continua forçando lodo para dentro do filtro, provocando com isso uma queda gradativa da pressão acumulada. Quando esta pressão abaixar-se de 4 Bar, o pressostato liga a bomba outra vez.

O modelo de filtro-prensa mais utilizado para lodo de galvanoplastia tem placas com dimensões de 400 x 400 mm e com uma espessura de torta (equivalente a distância entre as faces opostas da câmara) de 25 mm, comportando 2,7 l de torta por câmara.

É sempre aconselhável deixar o fabricante do filtro-prensa definir o modelo, quantidade de placas, pressão de operação e vazão da bomba de alimentação em função do período de funcionamento da unidade, da quantidade diária de sólidos a ser desaguada, da concentração inicial provável do lodo, da concentração fina; desejada na torta e da composição química dos sólidos e efluentes.

Entretanto, um dado prático que pode ser usado para chegar a um dimensionamento preliminar do equipamento, em termos da quantidade de placas, é a taxa de filtração. A área da placa no exemplo acima é 0,11 m². A área para os efeitos de filtração é o dobro deste valor e a taxa de filtração recomendada para lodos de hidróxidos metálicos é cerca de 300 l/m².h, ou seja, aproximadamente, 30 l/placa.h.

REFERÊNCIAS

Environmental Aspects of the Metal Finishing Industry. A Technical Guide. Artigo Técnico Série #1 - UNEP

Manual de Procedimentos para Utilização de Tecnologia Limpa na Indústria Galvânica. Série SIDEE # 18. Haroldo A Ponte.

Tratamento de Efluentes Galvânicos. Associação Brasileira de Engenharia Química. Kurt F Rügél e John T McDonell

Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização – Tipologia Galvanoplastia. GTZ/CPRH. Haroldo A Ponte.

Padrões internacionais:

| PAIS OU ENTIDADE | Unidade | COMUNIDADE ECONÔMICA EUROPÉIA - CEE (3) | | | ALEMANHA (4) | JAPÃO (5) | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|--|--------|--------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | A1 | A2 | A3 | II - III | AA | A | B | C | D | E |
| PARÂMETROS | | | | | | | | | | | |
| pH | - | - | - | - | 6,0 - 9,0 | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 | 6,0 - 8,5 | 6,0 - 8,5 |
| Oxigênio Dissolvido | mg/l O ₂ | - | - | - | ≥ 4 | ≥ 7,5 | ≥ 7,5 | ≥ 5,0 | ≥ 5,0 | ≥ 2,0 | ≥ 2,0 |
| DBO | mg/l O ₂ | - | - | - | ≤ 7 | ≤ 1,0 | ≤ 2,0 | ≤ 3,0 | ≤ 5,0 | ≤ 8,0 | ≤ 10 |
| DQO | mg/l O ₂ | - | - | - | ≤ 20 | - | - | - | - | - | - |
| Sólidos Suspensos | ppm | - | - | - | - | ≤ 25 | ≤ 25 | ≤ 25 | ≤ 50 | ≤ 100 | - |
| Cor | mg Pt/L | 20 | 100 | 200 | - | - | - | - | - | - | - |
| Temperatura | ° C | 25 | 25 | 25 | 28 | - | - | - | - | - | - |
| SUBST. POTENC. PREJUDICIAIS | | | | | | | | | | | |
| Arsênio | mg/l As | 0,05 | 0,05 | 0,1 | - | - | - | - | - | - | - |
| Bário | mg/l Ba | 0,1 | 1,0 | 1,0 | - | - | - | - | - | - | - |
| Cádmio | mg/l Cd | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | - | - | - | - | - | - | - |
| Cianeto | mg/l CN | 0,05 | 0,05 | 0,05 | - | - | - | - | - | - | - |
| Chumbo | mg/l Pb | 0,05 | 0,05 | 0,05 | - | - | - | - | - | - | - |
| Cobre | mg/l Cu | 0,05 | - | - | 0,05 | - | - | - | - | - | - |
| Cromo Total | mg/l Cr | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | - | - | - | - | - | - |
| Índice Fenol | mg/l C ₆ H ₅ OH | 0,001 | 0,005 | 0,1 | - | - | - | - | - | - | - |
| Ferro | mg/l Fe | - | - | - | 2,0 | - | - | - | - | - | - |
| Ferro Solúvel | mg/l Fe | 0,3 | 2,0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluoretos | mg/l F | 1,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Merúrio | mg/l Hg | - | 0,001 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Níquel | mg/l Ni | - | - | - | 0,05 | - | - | - | - | - | - |
| Nitrato | mg/l N | 50 | 50 | 50 | - | - | - | - | - | - | - |
| Selênio | mg/l Se | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfatos | mg/l SO ₄ | 250 | 250 | 250 | - | - | - | - | - | - | - |
| Zinco | mg/l Zn | 3,0 | 5,0 | 5,0 | 1,0 | - | - | - | - | - | - |
| Pesticidas Totais | μ g/L | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | - | - | - | - | - | - | - |
| Coliformes (7) Total | n° / 100 ml | 50 | 5000 | 50000 | - | 50 | 1000 | 5000 | - | - | - |
| Coliformes (7) Fecal | n° / 100 ml | 20 | 2000 | 20000 | - | - | - | - | - | - | - |

Padrões recomendados Conama...

| PAIS OU ENTIDADE | Unidade | CONAMA (1) | | | | | | | | |
|------------------|---------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| | | Classe Especial (6) | Classe 1 | Classe 2 | Classe 3 | Classe 4 | Classe 5 Salinas | Classe 6 Salinas | Classe 7 Salobras | Classe 8 Salobras |
| pH | - | - | 6,0 - 9,0 | 6,0 - 9,0 | 6,0 - 9,0 | 6,0 - 9,0 | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|---|---------|---------|---------|-----|-------|------|-------|-----|
| Oxigênio Dissolvido | mg/l O ₂ | - | ≥ 6 | ≥ 5 | ≥ 4 | ≥ 2 | ≥ 6 | ≥ 4 | ≥ 5 | ≥ 3 |
| DBO | mg/l O ₂ | - | ≤ 3 | ≤ 5 | ≤ 10 | - | ≤ 5 | ≤ 10 | ≤ 5 | - |
| DQO | mg/l O ₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Turbidez | UNT | - | ≤ 40 | ≤ 100 | ≤ 100 | - | - | - | - | - |
| Sólidos Suspensos | ppm | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cor | mg Pt/L | - | Natural | ≤ 75 | ≤ 75 | - | - | - | - | - |
| Mat. Flut. Incl. Esp. não Naturais | - | - | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A |
| Óleos e Graxas | - | - | V.A | V.A | V.A | I.T | V.A | I.T | V.A | I.T |
| Subst. Q. Comuniq. Gostos ou Odor | - | - | V.A | V.A | V.A | N.O | V.A | V.A | V.A | V.A |
| Corantes Artificiais | - | - | V.A | - (9) | - (9) | - | V.A | V.A | V.A | V.A |
| Subst. Q. Formem Dep. Objet. | - | - | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A | V.A |
| Temperatura | ° C | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SUBST. POTENC. PREJUDICIAIS | | | | | | | | | | |
| Alumínio | mg/l Al | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 | - | 1,5 | - | - | - |
| Amônia | mg/l N | - | - | - | 1,0 | - | - | - | - | - |
| Amônia não Ionizável | mg/l NH ₃ | - | 0,02 | 0,02 | - | - | 0,4 | - | 0,4 | - |
| Arsênio | mg/l As | - | 0,05 | 0,05 | 0,05 | - | 0,05 | - | 0,05 | - |
| Bário | mg/l Ba | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | - | 1,0 | - | - | - |
| Berílio | mg/l Be | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 | - | 1,5 | - | - | - |
| Boro | mg/l B | - | 0,75 | 0,75 | 0,75 | - | 5,0 | - | - | - |
| Benzeno | mg/l | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - |
| Benzo-a-Pireno | mg/l | - | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | - | - | - | - | - |
| Cádmio | mg/l Cd | - | 0,001 | 0,001 | 0,01 | - | 0,005 | - | 0,005 | - |
| Cianeto | mg/l CN | - | 0,01 | 0,01 | 0,2 | - | 0,005 | - | 0,005 | - |
| Chumbo | mg/l Pb | - | 0,03 | 0,03 | 0,05 | - | 0,01 | - | 0,01 | - |
| Cloretos | mg/l Cl | - | 250 | 250 | 250 | - | - | - | - | - |
| Cloro Residual | mg/l Cl ₂ | - | 0,01 | 0,01 | - | - | 0,01 | - | - | - |
| Cobalto | mg/l Co | - | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - | - | - | - | - |
| Cobre | mg/l Cu | - | 0,02 | 0,02 | 0,5 | - | 0,05 | - | 0,05 | - |
| Cromo Hexavalente | mg/l Cr | - | 0,05 | 0,05 | 0,05 | - | 0,05 | - | 0,05 | - |
| Cromo Trivalente | mg/l Cr | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | - | - | - | - |
| 1,1 Dicloroetano | mg/l | - | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | - | - | - | - | - |
| 1,2 Dicloroetano | mg/l | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - |
| Estanho | mg/l Sn | - | 2,0 | 2,0 | 2,0 | - | 2,0 | - | - | - |
| Índice Fenol | mg/l C ₆ H ₅ OH | - | 0,001 | 0,001 | 0,3 | 1,0 | 0,001 | - | 0,001 | - |
| Ferro | mg/l Fe | - | - | - | - | - | 0,3 | - | - | - |
| Ferro Solúvel | mg/l Fe | - | 0,3 | 0,3 | 5,0 | - | - | - | - | - |
| Fluoretos | mg/l F | - | 1,4 | 1,4 | 1,4 | - | 1,4 | - | 1,4 | - |

| | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|---|--------|--------|-------|---|--------|---|--------|---|
| Fosfato Total | mg/l P | - | 0,025 | 0,025 | 0,025 | - | - | - | - | - |
| Lítio | mg/l Li | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | - | - | - | - | - |
| Manganês | mg/l Mn | - | 0,1 | 0,1 | 0,5 | - | 0,1 | - | - | - |
| Mercurio | mg/l Hg | - | 0,0002 | 0,0002 | 0,002 | - | 0,0001 | - | 0,0001 | - |
| Níquel | mg/l Ni | - | 0,025 | 0,025 | 0,025 | - | 0,1 | - | 0,1 | - |
| Nitrato | mg/l N | - | 10 | 10 | 10 | - | 10 | - | - | - |
| Nitrito | mg/l N | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | - | 1,0 | - | - | - |
| Prata | mg/l Ag | - | 0,01 | 0,01 | 0,05 | - | 0,005 | - | - | - |
| Pentaclorofenol | mg/l | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - |
| Selênio | mg/l Se | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | 0,01 | - | - | - |
| Tálio | mg/l Tl | - | - | - | - | - | 0,1 | - | - | - |
| Sólidos Dissolvidos Totais | mg/l | - | 500 | 500 | 500 | - | - | - | - | - |
| Surfactantes | mg/l LAS | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | 0,5 | - | - | - |
| Sulfatos | mg/l SO4 | - | 250 | 250 | 250 | - | - | - | - | - |
| Sulfetos como (H2S N, Dissoc.) | mg/l S | - | 0,002 | 0,002 | 0,3 | - | 0,002 | - | 0,002 | - |
| Tetracloroetano | mg/l | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - |
| Tricloroetano | mg/l | - | 0,03 | 0,03 | 0,03 | - | - | - | - | - |
| Tetracloroeto de Carbono | mg/l | - | 0,003 | 0,003 | 0,003 | - | - | - | - | - |
| 2,4,6 - Tricloro Fenol | mg/l | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - |
| Urânio Total | mg/l U | - | 0,02 | 0,02 | 0,02 | - | 0,5 | - | - | - |
| Vanádio | mg/l V | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 | - | - | - | - | - |
| Zinco | mg/l Zn | - | 0,18 | 0,18 | 5,0 | - | 0,17 | - | 0,17 | - |
| Aldrin | µ g/L | - | 0,01 | 0,01 | 0,03 | - | 0,003 | - | 0,003 | - |
| Clordano | µ g/L | - | 0,01 | 0,01 | 0,3 | - | 0,004 | - | 0,004 | - |
| DDT | µ g/L | - | 0,002 | 0,002 | 1,0 | - | 0,001 | - | 0,001 | - |
| Dieldrin | µ g/L | - | 0,005 | 0,005 | 0,03 | - | 0,003 | - | 0,003 | - |
| Endrin | µ g/L | - | 0,004 | 0,004 | 0,2 | - | 0,004 | - | 0,004 | - |
| Endosulfan | µ g/L | - | 0,056 | 0,056 | 150 | - | 0,034 | - | 0,034 | - |
| Epóxido de Heptacloro | µ g/L | - | 0,01 | 0,01 | 0,1 | - | 0,001 | - | 0,001 | - |
| Heptacloro | µ g/L | - | 0,01 | 0,01 | 0,1 | - | 0,001 | - | 0,001 | - |
| Lindano | µ g/L | - | 0,02 | 0,02 | 3,0 | - | 0,004 | - | 0,004 | - |
| Metoxicloro | µ g/L | - | 0,03 | 0,03 | 30 | - | 0,03 | - | 0,03 | - |
| Dodecacloro + Nonacloro | µ g/L | - | 0,001 | 0,001 | 0,001 | - | 0,001 | - | 0,001 | - |
| PCB's | µ g/L | - | 0,001 | 0,001 | 0,001 | - | - | - | - | - |
| Toxafeno | µ g/L | - | 0,01 | 0,01 | 5,0 | - | 0,005 | - | 0,005 | - |
| Demeton | µ g/L | - | 0,1 | 0,1 | 14,0 | - | 0,1 | - | 0,1 | - |
| Gusation | µ g/L | - | 0,005 | 0,005 | 0,005 | - | 0,01 | - | 0,01 | - |
| Malation | µ g/L | - | 0,1 | 0,1 | 100 | - | 0,1 | - | 0,1 | - |
| Paration | µ g/L | - | 0,01 | 0,01 | 35 | - | 0,04 | - | 0,04 | - |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------------|--------------|------|------|------|---|------|------|------|------|
| Carbaril | µ g/L | - | 0,02 | 0,02 | 70 | - | - | - | - | - |
| Org. Fosforados e Carbamatos | µ g/L em Paration | - | 10 | 10 | 10 | - | 10 | - | 10 | - |
| 2,4 D | µ g/L | - | 4,0 | 4,0 | 20 | - | 10 | - | 10 | - |
| 2,4,5 - TP | µ g/L | - | 10 | 10 | 10 | - | 10 | - | 10 | - |
| 2,4,5 - T | µ g/L | - | 2,0 | 2,0 | 2,0 | - | 10 | - | 10 | - |
| Pesticidas Totais | µ g/L | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Coliformes (7) Total | nº / 100 ml | Ausentes (8) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Coliformes (7) Fecal | nº / 100 ml | - | 200 | 1000 | 4000 | - | 1000 | 4000 | 1000 | 4000 |

Padrões recomendados pela CETESB:

| PAIS OU ENTIDADE | PARÂMETROS | Unidade | CETESB (2) | | | | | Artigo 18 Dec. 8468 | Artigo 19-A Dec. 15425 |
|------------------|------------------------------------|---------|--------------|----------|----------|----------|-------|------------------------|---------------------------|
| | | | Classe 1 (6) | Classe 2 | Classe 3 | Classe 4 | | | |
| | pH | - | - | - | - | - | 5 - 9 | 6 - 10 | |
| | Oxigênio Dissolvido | mg/l O2 | - | ≥ 5 | ≥ 4 | ≥ 0,5 | - | - | |
| | DBO | mg/l O2 | - | ≤ 5 | ≤ 10 | - | 6 | - | |
| | Mat. Flut. Incl. Esp. não Naturais | - | - | V.A | V.A | V.A | - | - | |
| | Óleos e Graxas | - | - | V.A | V.A | V.A | 100 | 150 | |
| | Subst. Q. Comuniq. Gostos ou Odor | - | - | V.A | V.A | N.O | - | - | |
| | Subst. Q. Formem Dep. Objet. | - | - | V.A | V.A | - | - | - | |
| | Temperatura | ° C | - | - | - | - | - | < 40 | |
| | | | | | | | | | |
| | SUBST. POTENC. PREJUDICIAIS | | | | | | | | |
| | Amônia | mg/l N | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | - | |
| | Arsênio | mg/l As | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 1,5 | |
| | Bário | mg/l Ba | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 0,2 | |
| | Berílio | mg/l Be | - | - | - | - | - | 1,5 | |
| | Boro | mg/l B | - | - | - | - | 5,0 | - | |
| | Cádmio | mg/l Cd | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,2 | 1,5 | |
| | Cianeto | mg/l CN | - | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 1,5 | |
| | Chumbo | mg/l Pb | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 5,0 | |
| | Cobre | mg/l Cu | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 4,0 | |
| | Cromo Hexavalente | mg/l Cr | - | - | - | - | 0,1 | 5,0 | |
| | Cromo Total | mg/l Cr | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 5,0 | - | |
| | Cromo Trivalente | mg/l Cr | - | - | - | - | - | 15,0 | |
| | 1,1 Dicloroetano | mg/l | - | - | - | - | - | 10,0 | |
| | Estanho | mg/l Sn | - | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | - | |

| | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|---|-------|-------|-------|------|------|
| Índice Fenol | mg/l C6H5OH | - | 0,001 | 0,001 | 0,001 | - | - |
| Ferro | mg/l Fe | - | - | - | - | - | 1,5 |
| Ferro Solúvel | mg/l Fe | - | - | - | - | 15,0 | 2,0 |
| Fluoretos | mg/l F | - | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 10,0 | - |
| Lítio | mg/l Li | - | - | - | - | - | 1,5 |
| Manganês | mg/l Mn | - | - | - | - | 1,0 | - |
| Mercurio | mg/l Hg | - | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,01 | - |
| Níquel | mg/l Ni | - | - | - | - | 2,0 | - |
| Nitrato | mg/l N | - | 10 | 10 | 10 | - | - |
| Nitrito | mg/l N | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | - | - |
| Prata | mg/l Ag | - | - | - | - | 0,02 | 1000 |
| Pentaclorofenol | mg/l | - | - | - | - | - | 1,0 |
| Selênio | mg/l Se | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - |
| Sólidos Dissolvidos Totais | mg/l | - | - | - | - | - | - |
| Tetracloroetano | mg/l | - | - | - | - | - | 5,0 |
| Zinco | mg/l Zn | - | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | - |
| Coliformes (7) Total | nº/100 ml | - | 5000 | 20000 | 20000 | - | - |
| Coliformes (7) Fecal | nº/100 ml | - | 1000 | 4000 | 4000 | - | - |

| OBSERVAÇÕES: | NOTAS: | FONTES DE CONSULTA: |
|--|---|---|
| (1) Resolução CONAMA nº 20/86 | V.A. - Virtualmente Ausente | Legislação Federal - CETESB (86) |
| (2) Decreto Estadual nº 8468/76 | N.O - Não Objetável | Legislação Estadual - CETESB (88) |
| (3) Directive 75/440/CEE | I.T - Iridiscência Tolerável | Materialen Zur Ermittlung Und Sanierung Von Altlasten/Nordrhein - Westfalen Band 2 (89) |
| (4) Landesamt Fur Wasser Und Abfall (NRW)/82 | UNT - Unidade Nefelométrica de Turbidez | Quality of the Environment in Japan (85) |
| (5) Environment Agency Notification nº 59/71 Amendments 74,75 | LAS - Alquibenzeno Sulfonado | |
| (6) Prevalece a Qualidade Natural do Corpo Receptor | | |
| (7) Quando Destinado a Balneabilidade, Observar o Art. 26 da Resolução CONAMA nº 20/86 | | |
| (8) Quando para Uso de Abastecimento sem Prévia Desinfecção. | | |
| (9) Presença não permitida de corantes artificiais, não removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencional | | |

FONTE: COMPILAÇÃO DE PADRÕES AMBIENTAIS - CETESB