



Mari Marni Gonçalves Soares Nascimento

REÚSO DOS EFLUENTES GERADOS NO TRATAMENTO SUPERFICIAL
PRELIMINAR À PINTURA AUTOMOTIVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro
2012

Nascimento, Mari

Reúso dos efluentes gerados no tratamento superficial preliminar à pintura automotiva/ Mari Marni Gonçalves Soares Nascimento. – 2012.

f.: 91p Il. 30cm

Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2012.

Orientador: Juacyara Carbonelli Campos

1. Reúso. 2. Membranas. 3. Ultrafiltração. 4. Pintura. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



UFRJ

REÚSO DOS EFLUENTES GERADOS NO TRATAMENTO SUPERFICIAL
PRELIMINAR À PINTURA AUTOMOTIVA

Mari Marni Gonçalves Soares Nascimento

Orientador: Juacyara Carbonelli Campos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

Presidente, Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Prof. Odir Clécio de Cruz Roque, D. Sc.

Prof. Estevão Freire, D. Sc.

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

RESUMO

Nascimento, Mari Marni Gonçalves Soares. Reúso de efluentes gerados no tratamento superficial preliminar à pintura automotiva. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

O presente trabalho avaliou o desempenho dos processos de separação por membranas (PSM), em específico micro (MF) e ultrafiltração (UF), no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas proveniente das operações de desengraxe de superfícies metálicas. Foram apresentados dois estudos de caso: testes em escala real e em escala de bancada. Nos testes de escala real foram analisados os efluentes e avaliadas as condições operacionais que influenciam o desempenho da UF no tratamento da água utilizada no pré-tratamento da Galvanização. Nos testes em escala de bancada foi testado sistema de MF + UF para a remoção de óleos emulsionados dos efluentes do pré-tratamento da pintura automotiva, avaliando o fluxo de permeado e rejeição da membrana aos poluentes presentes. No estudo de caso 1, a concentração elevada (328 mg.L^{-1}) de óleo na corrente permeada pode se tornar um fator limitante para o reúso. No estudo de caso 2, a concentração de óleo na corrente permeada foi de 19 mg.L^{-1} (rejeição de 97%) e o fluxo médio de $140 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Neste caso, sendo o óleo o fator crítico no banho desengraxante, os baixos teores encontrados são promissores para o reúso. Os resultados obtidos demonstram o potencial da MF e UF, para reúso de efluentes oleosos da pintura automotiva.

Palavras-chave: Reúso. Membranas. Microfiltração. Ultrafiltração. Pintura Automotiva.

ABSTRACT

Nascimento, Mari Marni Gonçalves Soares. Reuse of wastewater generated in the surface treatment preliminary to automotive paint. Rio de Janeiro, 2012. Dissertation (MSc) - Environmental Engineering Program, Polytechnic School and School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

This study evaluated the performance of membrane separation processes (MSP), in particular micro (MF) and ultrafiltration (UF) in the treatment of effluents containing oily emulsions from operations of degreasing of metallic surface. It was presented two case studies: tests in real scale and bench scale. In tests of real scale, the effluent was analyzed and evaluated operating conditions that influence the performance of the UF pretreatment of galvanization. In tests on a bench scale, MF + UF system was tested and for removal of emulsified oil effluent from the pretreatment of automotive paint wastewater, evaluating the permeate flux and rejection of the membrane to pollutants. In Case Study 1, the high concentration (328 mg.L^{-1}) of oil in the permeate stream can become a limiting factor for reuse. In Case Study 2, the oil concentration in the permeate stream was 19 mg.L^{-1} (97% rejection) and the average permeate flow of $140 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. In this case, the oil being the critical factor in the bath washing, the low levels found are promising for reuse. The results demonstrate the potential of MF and UF for oily wastewater for reuse of automotive paint.

Keywords: Reuse. Membranes. Microfiltration. Ultrafiltration. Automotive Paint.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral.....	4
1.2 Objetivos específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Processo de Tratamento Preliminar à Pintura Automotiva	9
2.1.1 Histórico.....	9
2.1.2 Etapas do Pré-tratamento à Pintura Automotiva.....	11
2.1.2.1 Desengraxe	13
2.1.2.2 Ativação	17
2.1.2.3 Fosfatização.....	18
2.1.2.3.1 Características dos Banhos de Fosfatização.....	20
2.1.2.4 Tratamento de Passivação de Superfície.....	20
2.1.2.5 Bases Físico-químicas do Processo de Eletrodeposição	21
2.2 Linha Contínua de Galvanização por Imersão a Quente	23
2.2.1 Pré-tratamento de Fosfatização dos Aços	24
2.3 Lavagem – Pintura Automotiva	27
2.3.1 Técnicas de Lavagem	27
2.4 Impactos Ambientais relacionados ao Desengraxe, Fosfatização e Eletrodeposição	29
2.5 Emulsões	31
2.5.1 Surfactantes	33
2.5.2 Potencial Zeta.....	34
2.6 O Reúso da Água	35
2.6.1 Conceito de Reúso.....	35
2.6.2 Legislação e Reúso da água.....	37
2.7 Tecnologias utilizadas em Reúso de Águas	40
2.7.1 Processo de Separação por Membranas	41
2.7.2 Descrição dos Processos de Microfiltração e Ultrafiltração	44
2.7.2.1 Polarização de concentração	47

2.7.2.2 Incrustação ou <i>fouling</i>	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 Caracterização físico-química dos efluentes	52
3.2 Estudo de caso 1: O processo de pintura e os efluentes gerados.....	53
3.2.1 Coleta de efluentes	56
3.2.2 Sistema de permeação em escala de bancada.....	56
3.2.3 Membranas utilizadas.....	58
3.2.4 Condições operacionais.....	59
3.2.5 Variáveis analisadas	59
3.2.6 Qualidade da água de processo requerida	60
3.3 Estudo de caso 2: O processo de galvanização por imersão a quente e os efluentes gerados	62
3.3.1 Coleta de efluentes	62
3.3.2 Sistema de permeação em escala de industrial.....	63
3.3.3 Membranas utilizadas.....	65
3.3.4 Condições operacionais.....	65
3.3.5 Variáveis analisadas	65
3.3.6 Limpeza do sistema escala industrial	65
3.3.7 Qualidade da água de processo requerida	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 Estudo de caso 1 – sistema de bancada	68
4.1.1 Avaliação da corrente de alimentação da etapa de desengraxe/enxágue do pré-tratamento preliminar a pintura automotiva.....	68
4.1.2 Avaliação da rejeição da membrana aos poluentes presentes	69
4.1.3 Avaliação do fluxo de permeado.....	71
4.2 Estudo de caso 2 – escala industrial	73
4.2.1 Avaliação da corrente de alimentação da etapa de desengraxe/enxágue do pré-tratamento da Galvanização por imersão a quente	73
4.2.2 Avaliação da rejeição da membrana aos poluentes presentes	75
4.2.3 Avaliação do efeito da concentração de óleo e a pressão de operação no fluxo de permeado.....	77

4.2.4 Sugestões de melhoria – sistema escala industrial	79
4.2.4.1 Acompanhamento da evolução das concentrações de SDT	79
4.2.4.2 Aspectos importantes na seleção das técnicas aplicadas na separação de emulsões oleosas e materiais empregados no processo de separação por membranas	80
4.3 Comparativo entre os estudos de caso	83
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	85
5.1 Conclusões	85
5.2 Sugestões.....	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho Esquemático das Etapas da Pintura Automotiva	7
Figura 2. Fluxograma das Etapas da Pintura Automotiva e sua geração de efluentes	8
Figura 3. Mecanismo de remoção de partículas de óleos	15
Figura 4. Comparação entre: a) ativação deficiente, b) ativação eficiente.....	18
Figura 5. Esquema da Linha de Galvanização Imersão a Quente	24
Figura 6. Esquema das três técnicas de lavagem das carrocerias: estanque, corrente e cascata	27
Figura 7. Esquema de definição do processo de separação por membranas	42
Figura 8. Três modos de operação com membranas: (a) fluxo constante, (b) pressão constante e (c) fluxo e pressão variam.	46
Figura 9. Tipos de <i>fouling</i> em membranas causado por acúmulo de sólidos: a) estreitamento do poro; b) entupimento do poro, e c) formação de gel ou camada de rejeito causada pela polarização de sólido.....	48
Figura 10. Fluxograma do pré-tratamento de superfície e os efluentes gerados, na Empresa X.	55
Figura 11. Fluxograma do sistema de permeação de bancada.	57
Figura 12. Esquema de filtração em membranas.....	58
Figura 13. Diagrama de filtração do sistema de bancada, MF integrada a UF.....	59
Figura 14. Fluxograma simplificado da seção de limpeza e o ponto de coleta dos efluentes.	62
Figura 15. Fluxograma do sistema de permeação em escala industrial	64
Figura 16. Comportamento do Fluxo Permeado em função do tempo de Operação da UF. Condições operacionais: pressão = 1,5 bar e vazão de recirculação = 2,5 L/h.....	71
Figura 17. Diagrama do processo de tratamento dos efluentes oleosos na etapa de desengraxe da galvanização e <i>make-up</i> do permeado.	77
Figura 18. Diagrama esquemático para a obtenção da variação da concentração de SDT no efluente e na água de reúso.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros monitorados para cada teste	51
Tabela 2. Métodos de análise físico-química	52
Tabela 3. Características da água de alimentação da etapa de desengraxe do processo de galvanização	67
Tabela 4. Resumo da Performance dos Ensaios Experimentais do Sistema UF com Efluentes do pré-tratamento da Pintura Automotiva	69
Tabela 5. Concentrações das correntes de alimentação e permeado obtidos na ultrafiltração do efluente da etapa de desengraxe do processo de galvanização. .	75
Tabela 6. Efeito da concentração de óleo (alimentação) no fluxo permeado.....	78
Tabela 7. Resumo das concentrações da corrente de alimentação e dos permeados correspondentes dos estudos de caso 1 e 2.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Sequência Típica da Linha de Pré-tratamento e suas respectivas condições de temperatura e duração da operação.....	13
Quadro 2. Comparação entre os métodos de aplicação do desengraxante	16
Quadro 3. Características gerais dos processos por membranas usadas para tratamento de águas e efluentes.....	43
Quadro 4. Características típicas dos processos de microfiltração e ultrafiltração usados para tratamento de efluentes.....	46
Quadro 5. Especificações das membranas	59

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável à sustentabilidade de todos os organismos vivos que habitam o planeta. Não por acaso, cerca de três quartos da superfície terrestre é coberta por este bem, que assume importante papel no desenvolvimento de diversas atividades humanas de caráter econômico, social e cultural. Contrapondo essa abundância, calca-se o fato de as reservas de água doce representarem cerca de 2,5% do volume total disponível; desse percentual, algo próximo a 13% encontram-se no Brasil (WORLD RESOURCES INSTITUTE, 2003, *apud* MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Devido principalmente à má conservação dos mananciais e problemas de gerenciamento de recursos hídricos, incluindo os problemas de escassez em termos de quantidade e qualidade, o interesse por reúso de efluentes industriais vem aumentando nos últimos anos. Em 1992, o documento consensual apresentado na Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, recomendou a todos os países participantes a implementação de políticas de gestão, dirigidas para o reúso e reciclagem de efluentes, integrando proteção da saúde pública de grupos de risco, com práticas ambientalmente adequadas visando principalmente ao desenvolvimento sustentável.

A redução do volume de efluentes, através de recirculação e reaproveitamento de água e recuperação de produtos químicos e subprodutos, sem comprometimento da qualidade do produto acabado, constituem no maior desafio enfrentado pelas indústrias.

Atualmente, existe um grande interesse das indústrias em reduzir a poluição no processo industrial, não apenas na estação de tratamento, mas em cada etapa da cadeia produtiva, através da reciclagem das correntes de efluentes líquidos e da recuperação de produtos e subprodutos, diminuindo, além dos volumes de água requeridos e eliminados, os custos de tratamento da água e efluentes, o consumo de produtos químicos.

As indústrias preferem tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar no processo de produção tanto a água quanto, sempre que possível, os produtos, de elevado valor agregado, contidos no efluente. Assim, os custos de investimento são compensados através da economia com a redução dos custos da água utilizada e do tratamento de efluentes.

A viabilidade de inserção do Brasil no cenário da irreversível economia globalizada implica na conscientização da indústria quanto a uma substancial mudança nos processos de transformação, pela incorporação de práticas de produção mais limpa.

Em decorrência de uma abundância de água, nunca houve uma grande preocupação do setor industrial com este insumo, com exceção dos setores que se utilizam de água como matéria-prima ou com influência direta sobre o produto final. Atualmente, com o surgimento de problemas relacionados à escassez e poluição de água nos centros urbanos, começa haver um maior interesse por parte de vários setores econômicos pelas atividades nas quais a água é utilizada, o que também é motivado pelas políticas federais e estaduais sobre o gerenciamento dos recursos hídricos.

A outorga de direito de uso de recursos hídricos é um dos seis instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelecidos no art. 5º da Lei Federal nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997. Esse instrumento tem como objetivo assegurar o controle quantitativo e qualitativo dos usos da água e o efetivo exercício dos direitos de acesso aos recursos hídricos. No que se refere ao uso racional da água nas plantas industriais será preciso investir em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, na implantação de sistemas de tratamento avançado de efluentes, em sistemas de conservação, em redução de perdas e no reúso da água.

A redução na geração dos efluentes, os descartes de efluentes dentro dos padrões legais e a disposição dos resíduos são as principais questões ambientais enfrentadas por diversos setores industriais que buscam a prevenção da poluição, a melhoria contínua e a redução de custos de tratamento de efluentes e disposição de resíduos.

Segundo o Manual de Conservação e Reúso para a Indústria (FIESP, 2005), as indústrias que buscarem a implantação de um programa de conservação e reúso de água serão beneficiadas nos aspectos ambientais, econômicos e sociais, tais como:

- Redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d'água, possibilitando melhorar a qualidade das águas interiores;
- Redução da captação das águas superficiais e subterrâneas, possibilitando aumento da disponibilidade de água para usos mais exigentes;
- Conformidade ambiental em relação a padrões e normas ambientais;
- Redução dos custos de produção;
- Aumento da competitividade do setor;
- Habilitação para receber incentivos e coeficientes redutores dos fatores da cobrança pelo uso da água;
- Melhoria da imagem do setor produtivo junto à sociedade, com reconhecimento de empresas socialmente responsáveis.

Sendo assim, muda-se o enfoque, que antes era voltado para o tratamento dos efluentes gerados, passando a se encontrar meios de reduzir a geração destes, evitando desperdícios, através da reciclagem das correntes de efluentes líquidos e da recuperação de produtos e subprodutos.

Neste contexto se encontra a indústria metal-mecânica, neste estudo, especificamente, o setor de pintura automotiva. O tratamento superficial preliminar à pintura automotiva compreende as operações de desengraxe, fosfatização e eletrodeposição, nestas etapas são consumidos elevados volumes de água devido à substituição dos banhos, lavagem de tanques e também gerados efluentes líquidos alcalinos e oleosos, com elevada quantidade de carga contaminante dependendo do tipo de processo operacional e matéria-prima utilizada.

De acordo com Srijaroonat *et al* (1999), várias técnicas tradicionais são usadas para tratamento de efluentes oleosos. O óleo livre pode ser facilmente separado por meios

mecânicos, como sedimentação por gravidade, *skimming*, flotação por ar dissolvido, coalescência e centrifugação. Para emulsões instáveis que contém gotas de óleo com diâmetro maior que 100 μ m, técnicas de separação química como floculação e coagulação são aplicadas. Porém as técnicas mencionadas acima têm limitações para separar emulsões estáveis que contém gotas de óleo com diâmetros menores que 20 μ m. Os processos de separação por membranas (PSM) são uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis (SRIJAROONAT *et al* ,1999).

Segundo com Srijaroonat *et al* (1999), os processos de microfiltração e ultrafiltração têm sido usados para tratar emulsões concentradas com alta eficiência de remoção de óleos e com maior economia que os processos convencionais de tratamento.

1.1. Objetivo geral

Neste contexto, utilizando os processos de separação por membranas (PSM), mais especificamente a microfiltração e ultrafiltração, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho do processo de permeação para tratamento de efluentes oleosos provenientes das operações de desengraxe da pintura automotiva em função do fluxo de permeado e da rejeição da membrana aos poluentes presentes.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar e avaliar o desempenho do processo de ultrafiltração para separação de óleos utilizando efluente real gerado na etapa de desengraxe oriundo do processo de galvanização contínua por imersão a quente;
- Caracterizar e avaliar o desempenho dos processos de microfiltração e ultrafiltração integrados para separação de óleos utilizando efluentes gerados na etapa de desengraxe oriundo do processo de pré-tratamento da pintura automotiva, em escala de bancada;
- Avaliar o desempenho do processo de permeação, utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração para tratamento de efluentes oleosos

oriundo do processo de pré-tratamento da pintura automotiva, em função do fluxo de permeado e da rejeição da membrana aos poluentes presentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica compreende uma descrição sucinta das etapas do processo de tratamento da pintura automotiva, envolvendo as operações de desengraxe, fosfatização e eletrodeposição, pormenorizando algumas das técnicas de lavagens utilizadas na pintura automotiva e os impactos ambientais relevantes das operações citadas anteriormente. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático das etapas da pintura automotiva. A Figura 2 apresenta um fluxograma básico do processo de pintura e sua geração de efluentes. A seguir, é apresentado um resumo do processo de galvanização por imersão a quente, dando ênfase na etapa de pré-tratamento de fosfatização dos aços. Neste item são abordadas as similaridades dos processos de pré-tratamento tanto da pintura automotiva quanto da galvanização, sendo que as chapas galvanizadas são utilizadas como matéria-prima das estamparias de peças automotivas, e posteriormente são montadas na armação de cabines (processo de soldagem) e enviadas para o processo de pré-tratamento da pintura automotiva.

A seguir, são abordados o conceito de reúso de água e os processos que fazem parte das tecnologias de separação por membranas que serão utilizadas neste estudo.

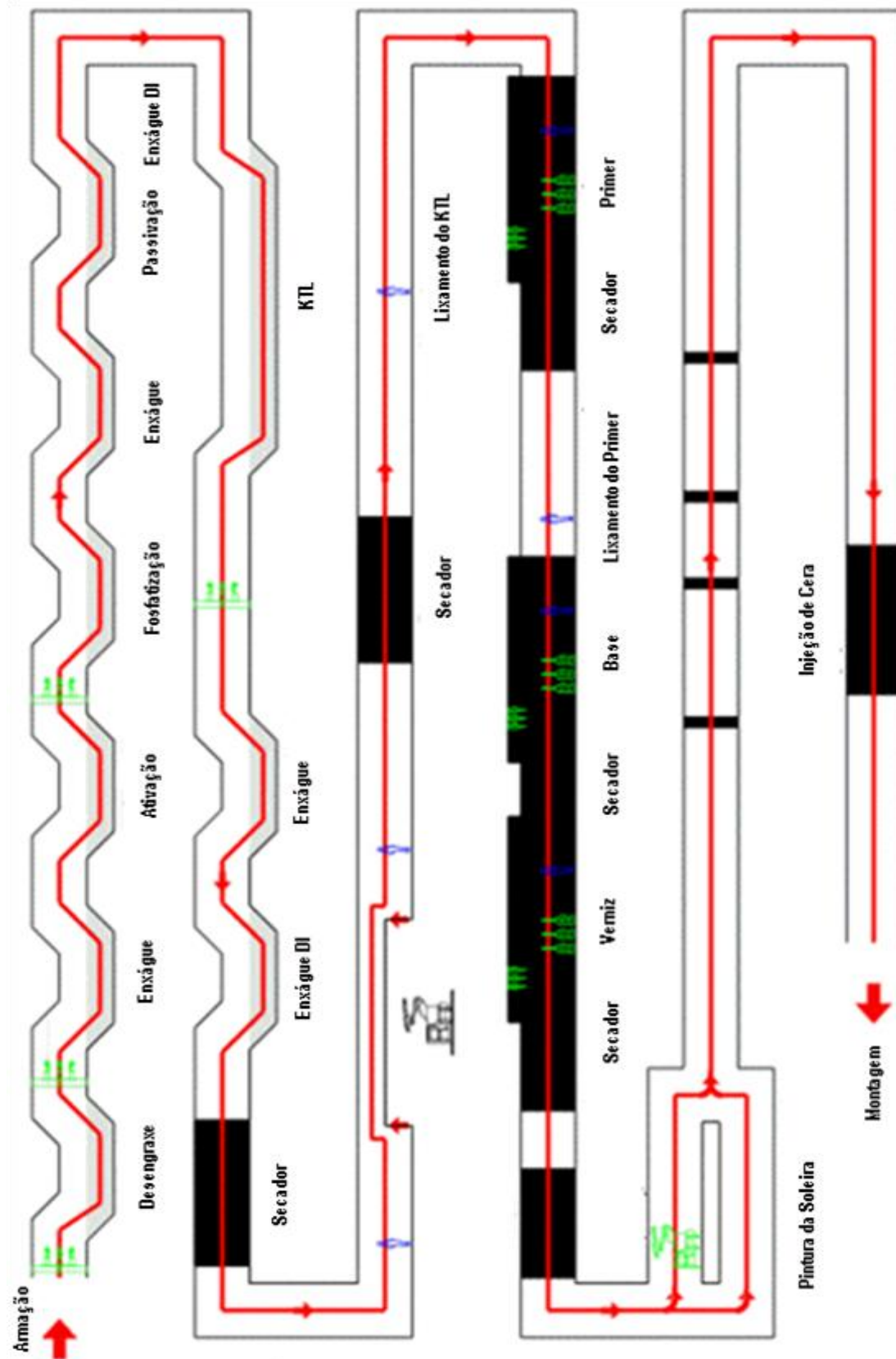


Figura 1: Desenho Esquemático das Etapas da Pintura Automotiva
Fonte: <ftp://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM192/CAPITULO%205.ppt>

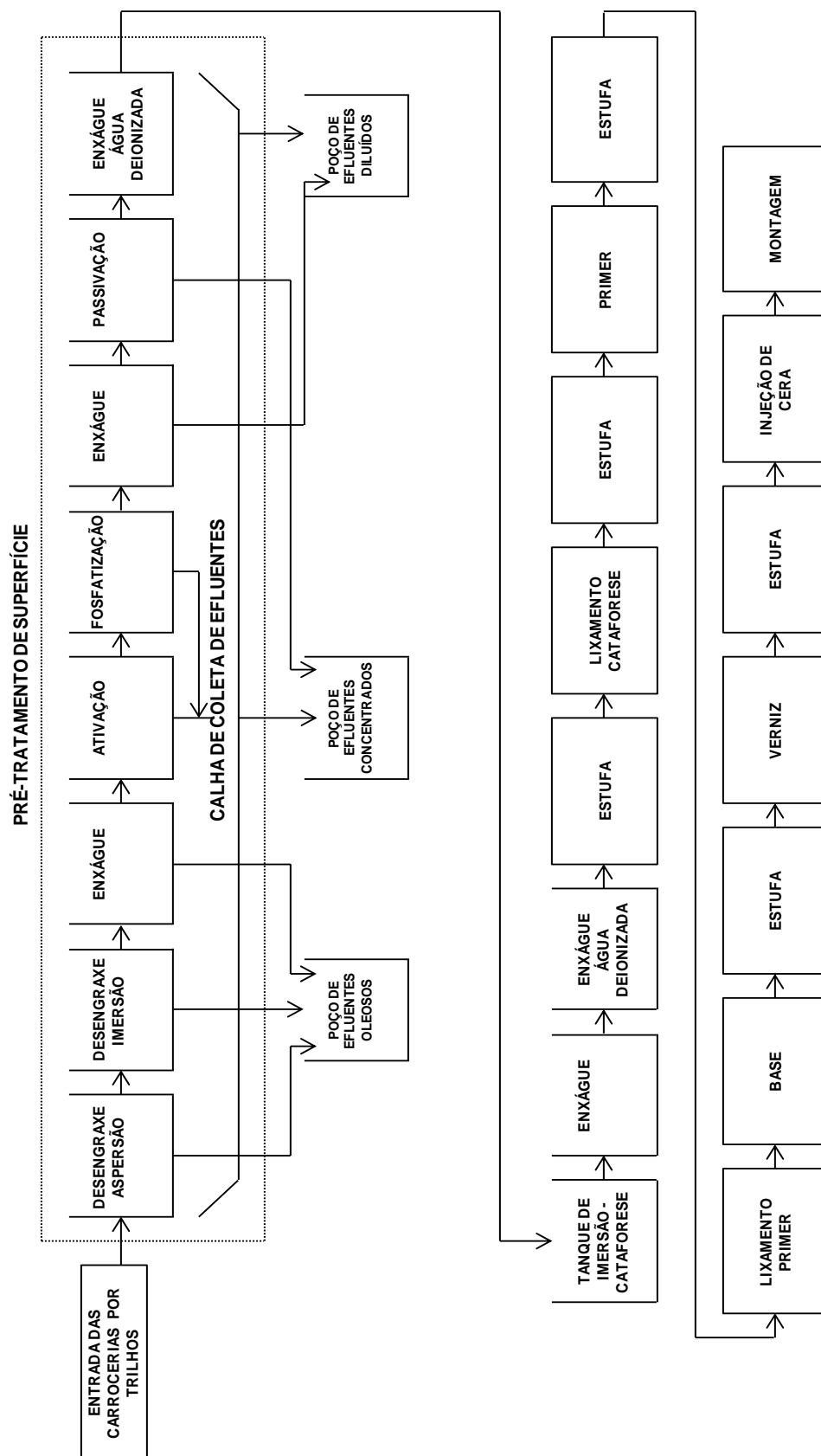


Figura 2: Fluxograma das Etapas da Pintura Automotiva e sua Geração de Efluentes
Fonte: Adaptado de OENNING, JR. A., 2006

2.1. Processo de Tratamento Preliminar à Pintura Automotiva

2.1.1 - Histórico

Os metais não recobertos são suscetíveis à corrosão, sobretudo quando expostos a ambientes urbanos, onde a fuligem e o dióxido de enxofre aceleram a ação corrosiva. Neste sentido, uma medida eficaz para proteção dos metais é o uso de tintas, vernizes e lacas.

Os primeiros veículos que apresentavam pintura surgiram em 1924. O método utilizado na época era o de laca, com uso de spray. Até a primeira metade do século XX, todas as etapas de recobrimento das peças eram feitas manualmente com uso de pistolas de ar; lixava-se cada camada de pintura e, então, fazia-se o polimento. (PFANSTIEHL, 1998).

Abaixo estão enumerados alguns pontos marcantes retirados de Streitberger e Dössel (2008):

- Nos últimos 100 anos, diversas mudanças no setor de pintura contribuíram para o desenvolvimento de processos mais eficientes e rápidos. A produção em massa, além de um processo rápido, exigiu melhores performances de filme em termos de corrosão, durabilidade das cores e um processo automatizado. O resultado disso foi o surgimento do esmalte. Neste ponto, o tempo de duração do processo foi reduzido para dias, incluindo o tempo de preparo para a carcaça do veículo (limpeza, lixamento e reparos).
- A primeira utilização industrial da eletrodeposição veio na década de 1930 com aplicação de resinas hidrossolúveis (polímeros acrílicos que podem ser dispersos em água formando emulsões acrílicas).
- Em 1950, o processo de aplicação da pintura *primer* (primeira demão) foi substituído pelo processo de pintura por imersão, que consistia de um processo mais automatizado, porém, arriscado em termo de emissão de solvente. O risco de incêndio e explosões gerou a necessidade de se implantar um processo a base de água que emitisse uma quantidade

mínima de solventes, minimizando assim o risco de explosões durante o processo.

- Nos anos 1970, a tecnologia de deposição anódica é substituída pela catódica, que apresenta melhor proteção corrosiva, baseada em resina epoxy modificada e base reativa de poliuretano.
- Paralelamente, a única *top coat* (camada de finalização) foi gradualmente substituída por duas camadas que consistiam de uma base e uma cobertura mais espessa na forma “úmido no úmido” (*wet-on-wet*). O revestimento base é responsável pela cor e efeitos especiais, como o efeito metálico, ao passo que a cobertura aumenta a durabilidade, pois usa resinas específicas e ingredientes com absorvedores. A tecnologia de dois componentes, atualmente é a mais usada na Europa, enquanto que o resto do mundo ainda se prefere a tecnologia de um componente.
- Houve um desenvolvimento também do material bruto na seção de pigmentos, com aprimoramento dos flocos de pigmento baseada em alumínio e em novos pigmentos de interferência, que mudam de cor dependendo do ângulo de visão, com brilho reforçado e efeitos de cor nas pinturas.
- Os últimos avanços na tecnologia de pinturas, máquinas e automatização de processo reduzem o tempo de pintura significativamente.
- O processo à base de água surgiu da necessidade de adequação à tendência ambiental dos processos.
- A pintura por eletrodeposição é a principal mudança entre os processos antigos e os novos, em termos de pintura automotiva. A importância desta técnica está atrelada ao aumento da produtividade, com menor desperdício de material e elevada reprodutividade de resultados, eliminando a necessidade de mão-de-obra especializada e treinada, antes exigida pelos processos antigos.

A eletrodeposição é um processo de deposição de pigmentos em uma estrutura metálica em decorrência de quatro fenômenos químicos: eletrólise, eletroforese, eletrocoagulação e eletro-osmose.

O processo de eletrodeposição passou a ser comercializado na indústria automotiva durante os anos 60 e foi impulsionado por diversos fatores. Dentre eles, podem-se citar a preocupação com a segurança industrial e o meio ambiente. Os processos, que usam tanques de mergulho, a base de solventes, são perigosos em termo de risco de incêndio provocado pela emissão de solventes, além de outros problemas de processamento (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

As razões para a completa mudança abrangem um aumento da proteção contra a corrosão através de melhores resinas químicas, passivação de substratos em vez da dissolução durante o processo de deposição e uma aplicação mais robusta fornecida por uma tecnologia de alimentação pré-dispersa bi-componente (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

2.1.2. Etapas do Pré-tratamento à Pintura Automotiva

As carrocerias, geralmente provenientes dos processos de estampagem e solda, chegam à pintura impregnada por uma série de contaminantes (óleos, graxas e outros fluidos) que afetam diretamente à qualidade final do processo de pintura, desta forma, torna-se necessário um processo de pré-tratamento que os elimine. Esta etapa é de fundamental importância para que a eletrodeposição não apresente defeitos. Além da limpeza das peças, o pré-tratamento objetiva auxiliar no processo de proteção anticorrosiva e na melhoria da adesão da pintura.

Os tratamentos de superfícies garantem a conservação das peças e estruturas, aumentando a resistência aos agentes atmosféricos (umidade, luz solar, calor, frio), aos agentes químicos (ácidos, bases, soluções orgânicas e inorgânicas), a efeitos mecânicos (abrasão, riscamento e deformação), além de dar um efeito estético de acabamento e obter propriedades físicas especiais (isolamento,

condutividade térmica e/ou elétrica, coeficiente de radiação) (GULLICHSEN *et al.* 1999).

Sendo assim se torna necessário realizar um pré-tratamento a fim de alcançar uma superfície suficientemente limpa que atenda aos requisitos dos processos subsequentes (EROL; THOMING, 2005). A maioria dos defeitos que aparecem durante a operação de revestimento deve-se a um tratamento preliminar deficiente, ou seja, a superfície não estava livre de sujeiras e depósitos (EROL; THOMING, 2005). Todas as alternativas de limpeza, entretanto, são realizadas com produtos a base de água. O uso ineficiente da água significa equipamentos de maior capacidade como, grandes tanques e fluxos imensos. As novas tecnologias readaptam equipamentos, modificam operações sem a necessidade adicional de espaço físico (EROL; THOMING, 2005).

Nos tratamentos de superfície metálica, a superfície a ser revestida deve estar isenta de qualquer sujidade. Esta condição é fundamental para se conseguir revestimentos de boa aderência, uniformidade e aparência (PONTE *et al.*, 2000, LIMA-NETO *et al.*, 2008). Os métodos de limpeza adotados podem influenciar na aderência à superfície. É essencial remover qualquer tipo de contaminantes oleosos e produtos corrosivos para obter bom acabamento (SANKARA NARAYANAN, 1996a). Ainda, uma etapa de pré-lavagem pode ser utilizada para uma remoção grosseira de óleos e partículas que poderiam tornar difícil à etapa de limpeza (PETSCHER, 1996). Segundo De Bem (2008), estima-se que cerca de 85% das falhas em revestimentos de superfícies sejam consequências de problemas de pré-tratamento.

Considerando o caso específico das carrocerias automotivas, estas, após a montagem, apresentam inúmeras sujidades (óleo de proteção temporária dos componentes, óleos da estampanaria, poeiras, etc.) que é indispensável eliminar antes da pintura. Por tal razão que as primeiras fases de uma linha de pintura automotiva integram vários estágios de pré-limpeza, limpeza alcalina por aspersão e/ou imersão e lavagens com água.

O Quadro 1 nos mostra a sequência típica da linha de pré-tratamento (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). As etapas serão descritas nos subitens seguintes.

Quadro 1: Sequência Típica da Linha de Pré-tratamento e suas respectivas condições de temperatura e duração da operação.

Número do estágio	Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Controle
1	Lavagem	40	60	-
2	Pré-desengraxe	50	90	Alcalinidade total e condutividade
3	Desengraxe	50	15s: spray entrada 120s: submerso 15s: spray saída	Alcalinidade total, condutividade
4	Enxágue	Sem aquecimento	30	-
5	Enxágue	Sem aquecimento	30	-
6	Ativação	<50	Entra/sai	Condutividade e pH
7	Fosfatização	50	135s: submerso 15s: spray saída	Alcalinidade total e concentração de Zn
8	Enxágue	Sem aquecimento	30	-
9	Enxágue	Sem aquecimento	Entra/sai	-
10	Passivação	Sem aquecimento	30	-
11	Enxágue com água deionizada	Sem aquecimento	Entra/sai	Condutividade
12	Enxágue com água deionizada	Sem aquecimento	30	Condutividade

Fonte: Adaptado de STREITBERGER, H.J.; DÖSSEL, K.F., 2008.

2.1.2.1. Desengraxe

Como referido, as superfícies das carrocerias estão normalmente contaminadas, entre outros, com poeiras e óleos de estampagem que estão absorvidos na superfície. Alguns desses produtos são insaponificáveis, tornando ineficiente a limpeza alcalina. É também importante o problema da incompatibilidade entre as sujidades e os desengraxantes utilizados na produção. Algumas dessas sujidades podem mesmo ser corrosivas para alguns dos diferentes metais que compõe as carrocerias. Por tais razões é fundamental que os materiais de limpeza a serem

utilizados numa determinada linha de produção sejam previamente ensaiados e aprovados.

Normalmente, os produtos utilizados são constituídos por uma base mineral e uma mistura tensoativa. A primeira, com pH entre 10 e 12,5 é normalmente solúvel ou miscível em água à temperatura de trabalho. A mistura deve ser compatível com a base mineral e com as sujidades, ser estável às temperaturas de trabalho, ser solúvel em água e não apresentar tendência para a formação de espumas (PPG, 2004 *apud* TEIXEIRA, 2009).

Desengraxantes alcalinos, que são padrões na indústria automotiva, são compostos de sais inorgânicos (parte alcalina) e compostos orgânicos (surfactantes). A função básica da base alcalina é saponificação de óleo, porém em pequena escala, não sendo este o grande responsável pela limpeza da superfície (TEIXEIRA, 2009). Os componentes mais frequentes das bases minerais são os hidróxidos de sódio ou potássio, os fosfatos, os carbonatos e os silicatos, e ainda antioxidantes e aditivos na composição da base (PPG, 2004 *apud* TEIXEIRA, 2009).

Os surfactantes, ou tensoativos, contêm grupos hidrofílicos, ou seja, grupos que possuem afinidade com a água, e hidrofóbicos, grupos que não têm afinidade com a água (TEIXEIRA, 2009). Dessa forma, os grupos hidrofóbicos interagem com os compostos orgânicos e partículas contaminantes removendo-os da superfície do metal na forma de micelas, conforme mostrado na Figura 3.

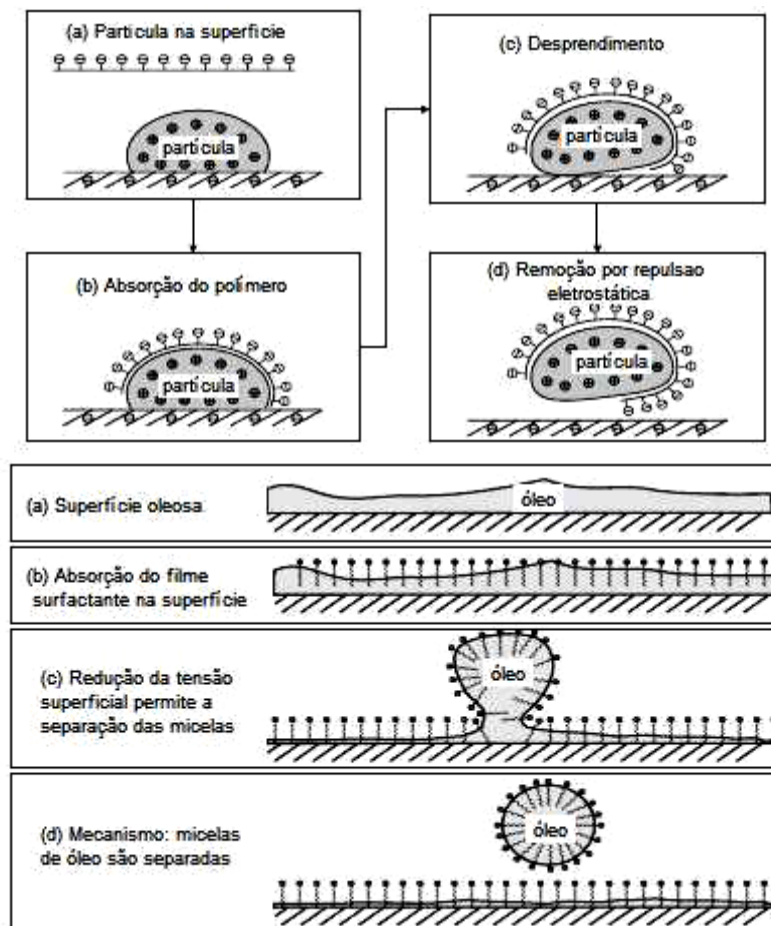


Figura 3: Mecanismo de remoção de partículas de óleos.

Fonte: Adaptado de STREITBERGER, H.J.; DÖSSEL, K.F., 2008.

Os três parâmetros básicos desta fase do pré-tratamento são: a concentração do banho, a duração da operação e a temperatura que a mesma ocorre. Também a pressão é importante quando se opera por aspersão (ALMEIDA, 2000).

O desengraxe pode ser feito por imersão ou por spray. As comparações de cada método de aplicação são mostradas no Quadro 2.

Quadro 2: Comparação entre os métodos de aplicação do desengraxante

Aplicação do desengraxante por sprays	Aplicação do desengraxante por imersão
<ul style="list-style-type: none"> a) Pequeno tempo de tratamentos; b) Usado para geometrias simples; c) Excelente para remoção de partículas; d) Requer um pequeno volume de banho, baixo custo e ocupa pouco espaço; e) Pode ser combinado com operações de escovas. 	<ul style="list-style-type: none"> a) Excelente limpeza em áreas de difícil acesso; b) Requer maior concentração e tempo de tratamento; c) Maior estabilidade devido ao maior volume do banho.

Fonte: STREITBERGER, H.J.; DÖSSEL, K.F., 2008.

Na linha de operação, o tempo é controlado pela velocidade da linha ou por períodos de imersão. A temperatura deve ser bem estudada, pois temperaturas muito baixas reduzem a eficiência do desengraxe, ao passo que temperaturas muito elevadas causam estrias na peça devido à rápida secagem das peças entre os estágios do pré-tratamento (PPG, 2004 *apud* TEIXEIRA, 2009). Outro fator de grande importância é a concentração dos banhos. Uma concentração alta pode atacar a camada de zinco, além de contaminar o estágio subsequente de enxágue uma concentração baixa resulta em limpeza inadequada. Os testes de controle dos banhos de desengraxe compreendem os métodos de medição da alcalinidade total e condutividade (PPG, 2004 *apud* TEIXEIRA, 2009).

O enxágue após o desengraxe tem como objetivo a remoção do resíduo de solução de desengraxe presente na peça. Para se evitar o acúmulo de material no tanque de enxágue, trabalha-se com renovação de água constante e, dessa forma, a temperatura do tanque de enxágue também se mantém baixa resfriando a peça para o próximo estágio, a ativação (TEIXEIRA, 2009).

Como o risco da contaminação de óleos no tanque de eletrodeposição catódica e, portanto a formação de crateras na película de tinta aumenta com a concentração de óleos no banho desengraxante. É essencial dar ênfase a redução dos teores de óleos nos banhos desengraxantes (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

2.1.2.2. Ativação

O processo de ativação, também conhecido como refinador ou condicionador, tem a finalidade de provocar a formação da camada de zinco com cristalização fina e homogênea, resultando num aumento de cristais de fosfato por unidade de área, ideal para o acabamento da pintura, pois reduz o peso da camada de pintura aplicada. Além disso, este processo acelera os efeitos do estágio seguinte, a fosfatização (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Os refinadores são produtos que contêm sais de titânio em estado coloidal (fosfato de titânio, óxido de titânio em meio aquoso). As partículas coloidais são atraídas eletrostaticamente sobre as zonas catódicas do metal tratado, formando núcleos, que dão origem ao início da cristalização (JOHN DEERE DO BRASIL, 2008 *apud* TEIXEIRA, 2009).

O processo pode ser feito por imersão ou por sprays, sendo que ambos apresentam mesma eficiência. No caso do uso do produto na forma de pó é recomendável que o banho não ultrapasse 40⁰C, pois acima deste valor o refinador perde sua eficiência efetiva em decorrência da deterioração do colóide de titânio. Se o produto utilizado for líquido, a temperatura máxima suportável é de 50⁰C, sem perda do poder de refinamento (JOHN DEERE DO BRASIL, 2008 *apud* TEIXEIRA, 2009).

A Figura 4 mostra que, quando o processo de condicionamento é deficiente, a nucleação é prejudicada e, como consequência, os cristais começam a crescer uns mais longe que os outros, deixando-os maiores e com mais falhas na superfície metálica.

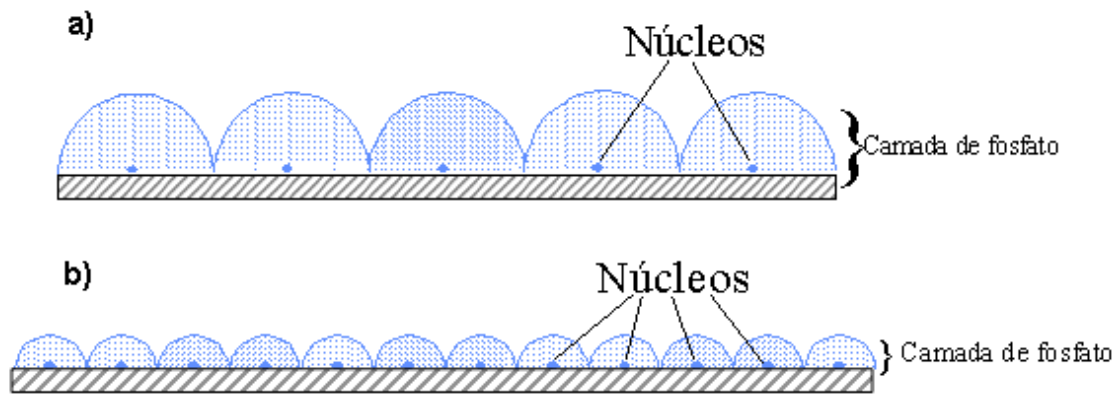
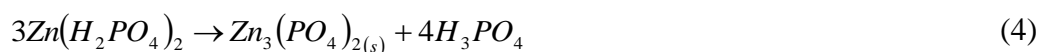
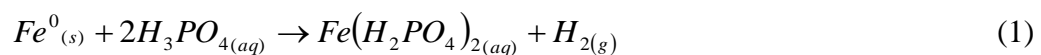


Figura 4: Comparação entre: a) ativação deficiente, b) ativação eficiente.
 Fonte: John Deere do Brasil, Informação Privada, 2008.

O controle analítico deste sistema consiste no monitoramento da condutividade e do pH (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

2.1.2.3. Fosfatização

Também chamada de processo de conversão, a fosfatização consiste na transformação de uma superfície metálica em uma camada de fosfato metálico. Para o caso específico da fosfatização, trata-se da conversão do metal em um fosfato (sal) insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais. Neste estágio, ocorrem as reações principais, mostrados nas Equações 1, 2, 3 e 4: Na Equação 1 o ácido fosfórico (H_3PO_4) atua como agente corrosivo formando o fosfato primário $[Fe(H_2PO_4)_2]$ do metal base (solúvel), portanto, a partir de uma solução contendo um fosfato primário obtém-se a formação de fosfatos com a liberação de hidrogênio. Os fosfatos secundários ($ZnHPO_4$) (solúvel) e terciários $[Zn_3(PO_4)_2]$ (insolúveis) formados segundo as relações de equilíbrio químico podem se depositar sobre a superfície metálica, como mostrado nas Equações 3 e 4. (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).



Os tratamentos de superfícies metálicas por fosfatização fazem parte de processos de conversão química superficial, e são largamente utilizados, tanto no setor industrial de deformação a frio (extrusão, trefilação, etc.), como no setor de preparação de superfícies metálicas antes da pintura. Neste último caso, com a fosfatização procura-se melhorar a aderência da pintura por intermédio da camada de fosfato, bem como a resistência à corrosão do conjunto constituído pelo revestimento/camada de conversão/substrato (DE BEM, 2008).

A fosfatização foi descoberta por Thomas Coslett no final do século XIX (patente registrada em 1906), mas só após a Segunda Guerra Mundial ela veio a ter importância industrial (ALMEIDA, 2000). Somente no início da década de 50 surgem processos mais eficientes, quer da fosfatização cristalina, quer da fosfatização ao ferro, os quais vêm a sofrer nas décadas de 60 e 70 novos desenvolvimentos, que após implementados, foram fundamentais para indústria automobilística (ALMEIDA, 2000).

A etapa de pré-tratamento de superfícies mais amplamente utilizadas para metais ferrosos e não ferrosos é a fosfatização. (SANKARA NARAYANAN, 1996b). Ela corresponde a um processo onde se realiza o contato entre uma solução fosfatante e uma superfície metálica, de tal forma, que os cristais possam aparecer e desenvolver-se em todos os pontos da referida superfície. Os produtos que constituem estes cristais provêm naturalmente não só do meio fosfatante (o banho), mas também do material metálico a tratar superficialmente (ALMEIDA, 2000). O banho de fosfatização não é mais que uma solução aquosa diluída, contendo elementos anódicos e catódicos, capazes de reagir com a superfície metálica, para provocar a formação de cristais sobre essa superfície. Outros componentes dos banhos de fosfatização, conhecidos como “aceleradores”, atuam sobre a cinética da reação e permitem controlar as reações de redução e oxidação na interface, por exemplo, o cátion Zn^{2+} e o ânion $H_2PO_4^-$ (ALMEIDA, 2000).

O filme formado durante a fosfatização fornece uma proteção temporária contra a corrosão e prepara a superfície para uma camada de tinta (EROL; THOMING, 2005).

2.1.2.3.1. Características dos Banhos de Fosfatização

A solução fosfática, que pode ser aplicada por aspersão, imersão, ou por ambos os processos, é normalmente constituída por água, ácido fosfórico livre, uma mistura de sais de fosfato de zinco e agentes oxidantes (BENDER *et al*, 1980). O ácido fosfórico ataca o substrato metálico, verificando-se consumo de hidrogênio, aumento de pH e precipitação de fosfatos nos locais do ataque.

A composição da solução de fosfatização e a concentração dos seus constituintes determinam a natureza do revestimento formado. Altas concentrações de íons de metais pesados na fosfatização resultam em melhor proteção do material (SANKARA NARAYANAN, 1996a).

Com a conversão de fosfatos de metais primários solúveis em metais pesados insolúveis na regeneração de ácidos fosfóricos, acredita-se que a presença de certa quantidade de ácidos fosfóricos livres é necessária para inibir a hidrólise e manter o banho estável para que ocorra a deposição do revestimento de fosfato. Elevadas temperaturas favorecem a precipitação de fosfatos terciários em um tempo mais curto, no entanto, demandam maior quantidade de ácido fosfórico (SANKARA NARAYANAN, 1996a).

A lavagem pós-fosfato deve ser realizada com abundância de água para diluir a concentração de sais na superfície e diminuir a temperatura, com intuito de parar a reação.

2.1.2.4. Tratamento de passivação da superfície

Com o objetivo de aumentar a resistência contra corrosão de fosfato, a peça ganha uma película protetora que pode ser de passivadores a base de cromo (hexa ou tri-valente) ou isentos de cromo. Atualmente, os passivadores de cromo VI (agente cancerígeno) estão sendo evitados por causa dos impactos ambientais e toxicidade. Estes estão sendo substituídos por soluções à base de zircônio (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Segundo Spring (1965), frequentemente, a película de fosfatização é selada para evitar a permeação de agentes agressivos através de seus poros, o que permitiria que a corrosão se iniciasse. Tal selagem foi feita durante numerosos anos usando um banho de passivação diluído baseado em ácido crômico. Este tratamento, que reduzia a porosidade da película fosfática em cerca de 50%, atuava por deposição de cromato insolúvel nos poros da película. Ainda que usado numa gama de concentração compreendida entre 0,04% e 0,07%, tal tratamento conduzia a um excesso de ácido crômico na superfície passivada, originando empolamentos e outros defeitos dos revestimentos por pintura aplicados posteriormente (SPRING, 1965). Por tal razão, a manutenção e o controle destes banhos são muito críticos na sua fase de lavagem final, sendo em algumas instalações industriais a descarga dos efluentes desta lavagem feita diariamente (SPRING, 1965). Entretanto, ainda que os custos dos referidos banhos seja baixo, o custo do tratamento de efluentes não o é, o que torna este processo cada vez menos adequado à legislação emergente (o cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno).

2.1.2.5. Bases Físico-químicas do Processo de Eletrodeposição

A pintura por eletrodeposição é um processo aquoso por dispersão que contém ingredientes típicos de pinturas tradicionais, tais como, agentes formadores de filme (resinas), pigmentos, aditivos e alguns solventes. A dispersão é estabilizada por forças eletrostáticas (TEIXEIRA, 2009).

Para viabilizar o processo de deposição da pintura, o objeto deve estar imerso em um tanque preenchido com tinta de eletro-revestimento e conectado a um retificador. A composição do banho é basicamente água deionizada (usada para preenchimento inicial do banho, manutenção do nível do banho, enxágue das instalações e lavagem final de peças), resina, pasta pigmentada (composta por pigmentos e cargas dispersas na resina, dão cor ao sistema) e aditivos ou solventes (auxiliadores da formação do filme e das propriedades aplicativas) (TEIXEIRA, 2009).

Um eletrodo auxiliar deve ser imerso ao mesmo tempo e uma carga direta deve ser fornecida para aplicar a voltagem suficiente de mais de 300V (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Durante o processo, os quatro fenômenos físico-químicos, que ocorrem simultaneamente, são (PPG, 2004 *apud* TEIXEIRA,2009):

- a) Eletrólise, em que se separam os elementos químicos de um composto com uso da eletricidade. No caso da eletrodeposição, consiste em uma reação de oxidação-redução com separação de íons hidrogênio e oxigênio em solução, quando há aplicação de uma diferença de potencial;
- b) Eletroforese, definida como fenômeno de migração de espécies carregadas eletricamente quando há aplicação de corrente elétrica. As substâncias podem estar dissolvidas ou em suspensão. As partículas de tinta eletricamente carregadas deslocam-se em direção ao objeto a ser pintado;
- c) Eletrocoagulação, que consiste na aproximação entre a partícula de tinta carregada e o pólo contrário a sua carga, com uma troca de carga elétrica que promove a adesão da partícula ao substrato (fundo onde se aplica a tinta), formando um filme de tinta insolúvel no meio aquoso.
- d) Eletro-osmose, na qual há eliminação dos eletrólitos contidos na tinta aplicada, fazendo com que o filme eletrodepositado perca quase toda a água. O mecanismo usado é o processo de transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico.

2.2. Linha Contínua de Galvanização por Imersão a Quente

A matéria-prima usada no processo contínuo de galvanização por imersão a quente são bobinas laminadas a frio sem recozimento (*full hard*). Essas bobinas são soldadas na entrada da linha e seguem continuamente para a seção de limpeza e de recozimento contínuo, conforme mostra a Figura 5. Em seguida ao recozimento, a tira é imersa em um tanque (pote) com zinco fundente. Após alguns segundos de imersão, a tira recoberta passa por jatos de ar ou nitrogênio a alta pressão para remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada depositada sobre a superfície da tira (FERNANDES, *et al* 2000). Se o revestimento desejado for o GI (aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco), o material é resfriado em uma torre de ar e névoa de água até atingir a temperatura de aproximadamente 320⁰C, permitindo a solidificação completa da camada de revestimento (FERNANDES, *et al* 2000). Quando o revestimento desejado for GA (aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco), a tira recoberta entra em um forno vertical de aquecimento por indução e posteriormente em um forno de aquecimento elétrico com temperaturas entre 470⁰C a 570⁰C, para conversão do revestimento de zinco em soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro contendo entre 7% p/p e 16% p/p de ferro, sendo resfriada da mesma forma descrita para o revestimento de GI (FERNANDES, *et al* 2000). Na sequência, a tira dos dois tipos de revestimento passa por um laminador de encruamento e, posteriormente, poderá ser submetida ou não a tratamento químico, oleada (ou não) e bobinada (FERNANDES, *et al* 2000).

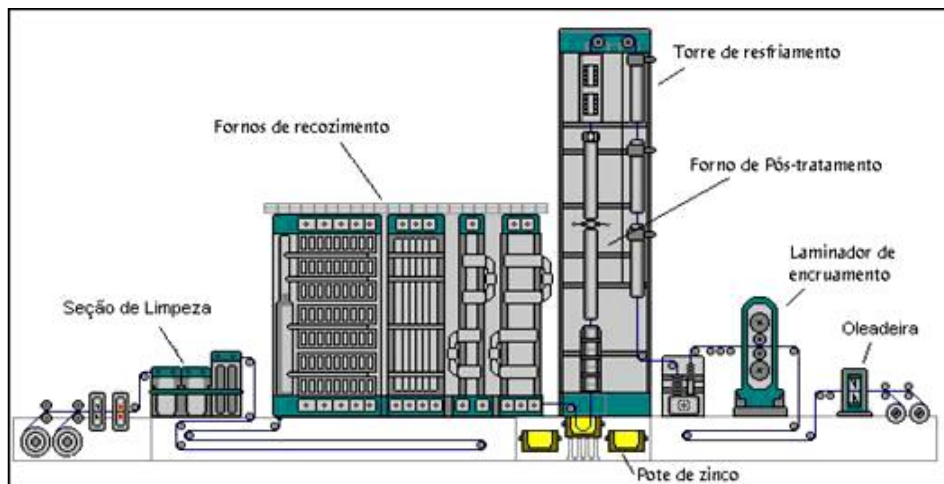


Figura 5: Esquema da Linha de Galvanização Imersão a Quente.
 Fonte: FERNANDES, *et al.*, 2000.

2.2.1. Pré-tratamento de Fosfatização dos Aços

A fosfatização é um processo de tratamento de superfície em que metais como o ferro, o zinco e o alumínio e suas ligas são tratados com uma solução de ácido fosfórico e outros aditivos. A camada de fosfato inibe os processos corrosivos e constitui-se, em virtude da sua rugosidade, em excelente base para pintura. A reação entre a superfície dos metais e a solução de fosfatização resulta na formação de uma camada de fosfato cristalino insolúvel (FERNANDES, *et al* 2000).

As etapas normalmente utilizadas no processo de fosfatização são: desengraxe, ativação e fosfatização. Entre cada etapa, normalmente é lavado com água desmineralizada (BUSTAMANTE, 2000).

O desengraxe é um estágio para a remoção de óleos, gorduras e contaminantes que podem ter influência negativa no processo de conversão química ou fosfatização da superfície metálica. O teor de carbono na superfície do aço destinado a fosfatização deve situa-se dentro de limites especificados (SANKARA, 2005). Contaminações maiores do que 8mg/m^2 deterioram a camada de fosfato e conseqüentemente a resistência à corrosão após pintura. Sankara (2005) argumenta que o ideal seria um teor máximo de 7mg/m^2 ou até mesmo 4mg/m^2 para um bom desempenho, uma vez que somente obtêm-se bons

resultados de resistência à corrosão quando o teor de resíduos de carbono se situa entre 4mg/m^2 e 6mg/m^2 .

A solução de desengraxe normalmente contém uma mistura de compostos alcalinos inorgânicos e surfactantes. Os compostos típicos utilizados são: hidróxidos, carbonatos, fosfatos ou silicatos. O pH da solução de limpeza normalmente está entre 8,5 a 12. No caso de aços galvanizados a escolha de soluções de limpeza alcalina é limitada, pois a solução pode reagir com o zinco e até destruir o revestimento (FERNANDES, *et al* 2000).

Os pré-tratamentos de limpeza superficiais utilizados antes da etapa de fosfatização podem afetar consideravelmente a taxa de crescimento da camada, sua espessura e o tamanho do cristal de fosfato (RAUSH, 1990).

A etapa de ativação é realizada com o objetivo de refinar o tamanho do cristal de fosfato (aumento do número de cristais por unidade de área, cristais menores, peso de camada e tempo de fosfatização reduzidos). Soluções de fosfato de titânio coloidal são usualmente utilizadas como ativador químico. Durante o estágio de ativação, as partículas de fosfato de titânio são absorvidas na superfície da chapa, agindo como agentes nucleantes na formação de cristais de fosfato (FERNANDES, *et al* 2000).

Para a formação da camada de fosfato é necessário haver duas reações: a primeira é a reação química de ataque ácido ao substrato metálico pelo ácido fosfórico; a segunda, a reação de quebra do equilíbrio hidrolítico entre o ácido fosfórico, os fosfatos solúveis monoácido e biácido e o fosfato terciário insolúvel, todos de um metal alcalino ou de um metal pesado (FERNANDES, *et al* 2000).

A formação da camada de fosfato sobre os aços é o resultado de cinco etapas fundamentais (PARANHOS, 2002):

- Dissolução do filme de óxido presente na superfície do substrato metálico;

- Ataque eletroquímico da superfície metálica pelo ácido presente na solução fosfatizante;
- Precipitação de cristais de fosfatos extremamente pequenos, formando uma camada, algumas vezes, denominada amorfa;
- Cristalização grosseira dos fosfatos formados e
- Reorganização cristalina, dando origem à estrutura final do revestimento.

2.3. Lavagem – Pintura Automotiva

2.3.1. Técnicas de Lavagem

No estágio de preparação das carrocerias é importante que as peças passem por enxágue intensivo entre as diferentes etapas da linha, com isto evita-se o arraste dos componentes do banho anterior para o posterior, sendo que a lavagem atua na diluição ou diminuição dos sais arrastados de um banho a outro, os quais influenciam negativamente a eletrodeposição (BERNARDES, *et al*, 2000).

Considerando a água como um importante insumo do processo, pensa-se erroneamente que uma boa lavagem só pode ser realizada com o emprego de um grande consumo de água. No entanto, é possível uma boa lavagem com uma pequena quantidade de água, uma vez que com 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 (PONTE *et al*, 2000).

As três técnicas de lavagem, são ilustrados na Figura 6, a saber: (a) lavagem estanque; (b) lavagem corrente; (c) lavagem cascata. A seguir são descritas as técnicas de lavagem (PONTE, 1998 e PONTE *et al*, 2000):

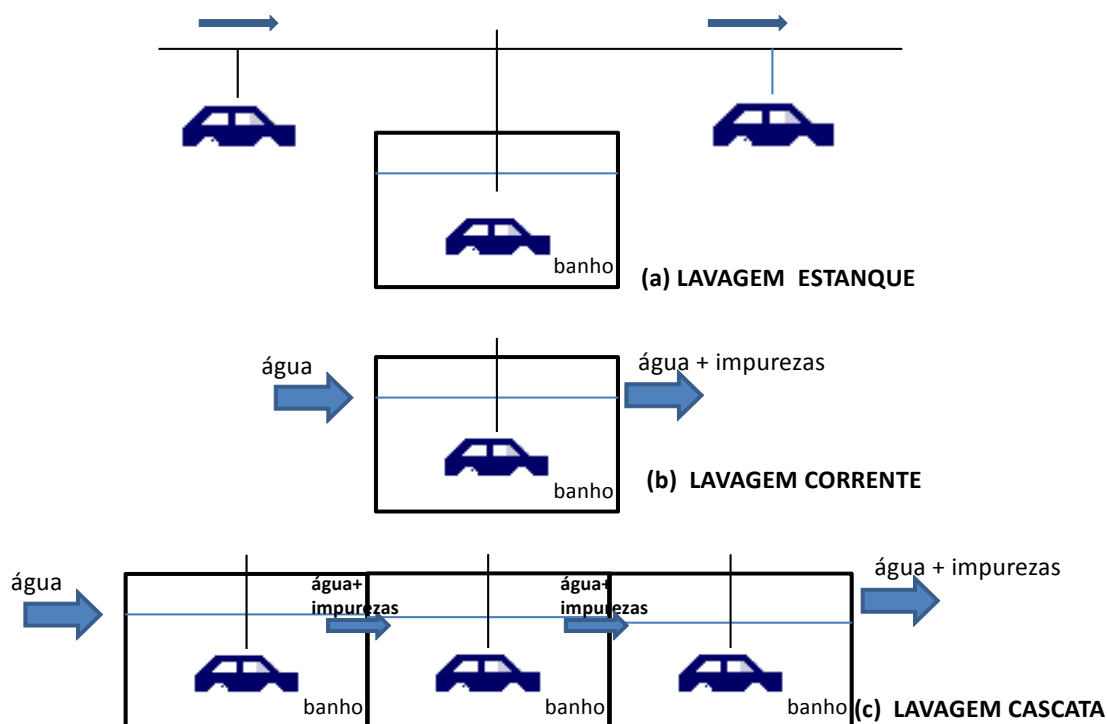


Figura 6: Esquema das três técnicas de lavagem das carrocerias: estanque, corrente e cascata.

- Lavagem estanque

Na lavagem estanque o volume é constante, ou seja, sem entrada ou saída de água. Devido a esta característica, o arraste está presente neste tipo de lavagem, acarretando aumento contínuo da concentração do banho. Depois de um determinado tempo, o banho estanque alcança uma concentração limite de mesmo valor da concentração do banho do processo. Este tempo varia de acordo com o volume do tanque. O controle desta concentração é fundamental, uma vez que a qualidade do banho é diretamente relacionada a ela.

- Lavagem corrente

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

- 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. 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 na lavagem em cascata a mesma água lava mais vezes, o consumo de água é menor 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.

2.4. Impactos Ambientais relacionados ao Desengraxe, Fosfatização e Eletrodeposição

O revestimento superficial é frequentemente aplicado na indústria automotiva quando se busca a prevenção da corrosão e boa aparência na pintura final. Este processo envolve a utilização de produtos químicos, que podem gerar subprodutos indesejáveis, e devem ser descartados ao ambiente adequadamente. Por isto é importante realizar considerações ambientais quando do desenvolvimento de novas técnicas de revestimento superficial. A prevenção da poluição vem sendo tema de discussões entre fornecedores de fosfatos para a indústria automotiva. Na maioria dos casos as alterações químicas nos produtos são reflexo das decisões do fornecedor em respeitar o meio ambiente (PETSCHER, 1996).

A minimização dos impactos ambientais pode ser alcançada pela reutilização ou pela recuperação máxima dos recursos utilizados, tais como: água, energia e produtos químicos. Este dilema indica as necessidades de otimização com objetivos múltiplos, através de um processo eco-eco (ecológico e econômico) (EROL; THOMING, 2005).

A reutilização e a conservação da água devem ser estimadas nas indústrias, através da utilização de processos industriais. A melhoria no processo de

lavagem representa uma importante estratégia para redução de consumo de água e é o primeiro passo para habilitar a empresa a implementar um programa progressivo de prevenção da poluição, como recuperação de produtos químicos e fechamentos dos ciclos de água de processo (NCDENR, 2003 *apud* TOCHETTO e PEREIRA, 2007). Técnicas baseadas em programas de minimização de resíduos e prevenção da poluição reduzem o consumo de produtos químicos e de água nos banhos em até dois terços (SOLVIE, 2002 *apud* TOCHETTO e PEREIRA, 2007).

Os estágios do tratamento superficial preliminares à pintura têm elevados consumos de energia, produtos químicos e água, especialmente nos diferentes processos de fosfatização (EROL; THOMING, 2005).

A maior poluição gerada no processo é decorrente das operações onde ocorrem surfactantes, íons metálicos e lodo, no entanto, também ocorrem nas etapas auxiliares no processo de revestimento, que contribuem largamente para aumentar o impacto ambiental da operação (PETSCHER, 1996). Os surfactantes são compostos caracterizados pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido.

O processo de desengraxe é aplicado para remover óleos e outras impurezas que possam estar impregnadas na superfície metálica a ser pintada. A utilização de fórmulas a base de água ao invés de solventes orgânicos contribui significativamente para a redução dos compostos orgânicos voláteis nesta etapa. A alteração dos compostos a base água também permite a utilização de surfactantes que são compatíveis com os estágios subsequentes do processo. A escolha de surfactantes é feita com base em características de biodegradabilidade e toxicidade (PETSCHER, 1996).

Como visto anteriormente, os metais e reagentes químicos são a base dos processos de tratamento de superfície. Sua utilização produz resíduos e efluentes que poderão afetar o meio ambiente, bem como causar problemas de saúde na

população. Alguns efeitos podem ser observados rapidamente, outros levam anos até de manifestarem em sua forma mais agressiva.

Após 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 a redução das perdas de reagentes químicos.

Outras fontes geradoras de perdas de reagentes para o meio ambiente são: estocagem, transferência e manuseio de reagentes, tratamento de efluentes, disposição de resíduos e reutilização ou disposição de recipientes de reagentes químicos (PONTE, *et al*, 2000).

2.5. Emulsões

Emulsões são sistemas heterogêneos constituídos de duas fases líquidas, onde no mínimo um líquido imiscível está disperso em outro líquido na forma de gotas, onde a fase dispersa ou interna é finamente dividida e distribuída em outra fase contínua ou meio de dispersão (SCHULZ, 2005).

Efluentes oleosos são frequentemente classificados em três categorias gerais de acordo com a distribuição das fases do óleo: óleo livre; emulsões óleo/água instáveis; emulsões óleo/água estáveis. Óleo pode ser combinado com água da seguinte forma (FLEISCHER, 1998; CARDEW e LE, 1998 *apud* LIN, 2006):

- 1 – Dispersões primárias: gotículas acima de 50 μ m de diâmetro. Estas têm velocidades de ascensão crescente em água e podem ser separadas por gravidade.
- 2 – Dispersões secundárias: gotículas na faixa de 3 a 50 μ m de diâmetro. Estas também podem ser removidas por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá fundamentalmente da distribuição de diâmetros de gotas e da presença de agentes desestabilizantes.
- 3 – Emulsões mecânicas: gotículas abaixo de 3 μ m. Estas são pouco prováveis de serem separadas por processos físicos. A separação pode ser facilitada pela adição de determinados produtos químicos.

4 – Emulsões químicas: gotículas menores que $2\mu\text{m}$ de diâmetro em que surfactantes são adsorvidos e criam uma barreira para inibir o processo de coalescência, também conhecida como floculação rápida, processo no qual as gotas colidem e imediatamente coalescem em gotas maiores (SCHULZ, 2005).

A separação só é possível por meios químicos.

5 – Microemulsões: dispersões coloidais termodinamicamente estáveis.

6 – Hidrocarbonetos dissolvidos (incluindo óleos): alguns óleos, em particular as frações mais leves serão solúveis em água e não podem ser separados por processos físicos.

Os processos de separação por membranas (PSM) são cada vez mais aplicados para o tratamento de efluentes oleosos. Das três categorias gerais de efluentes oleosos: o óleo livre é facilmente removido por meio de dispositivos de separação mecânica que usam a força gravitacional como força motriz; as emulsões óleo/água instáveis podem ser mecanicamente ou quimicamente quebradas e então separadas por gravidade; as emulsões óleo/água estáveis são dificilmente separadas por métodos convencionais. Os métodos de separação por membranas são eficazes para separação de emulsões óleo/água estáveis (CHERYAN, 1998 *apud* LIN, 2006).

Segundo Ducom *et al* (2002), com base nos estudos sobre o assunto, emulsões óleo/água não estabilizadas tem maior afinidade entre as gotas de óleo e a superfície da membrana do que as emulsões estabilizadas. Para as emulsões não estabilizadas (sem surfactantes), a gota de óleo poderá mais facilmente depositar na superfície da membrana e entrar em colapso. Isto explica porque a emulsão não estabilizada tem maior capacidade do que uma estabilizada na formação do *fouling* da membrana.

Além disso, as interações entre gotas na emulsão dependem do tipo de emulsão (DUCOM, *et al*, 2002):

- Na emulsão estabilizada, o diâmetro da gota permanece pequeno e não coagula ou coalesce facilmente.
- Na emulsão não estabilizada, as gotas podem facilmente coagular e então, coalescer.

2.5.1. Surfactantes

A palavra “Surfactante” é derivada da contração da expressão "surface active agent", termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. Ou seja, surfactante é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido (JONSSON *et al.*, 1998 e WATERS, 1991). Outra propriedade fundamental dos surfactantes é a de formar agregados chamados micelas que, geralmente, se formam a baixas concentrações em água. Estas propriedades tornam os surfactantes adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases.

Os surfactantes podem levar à desaglomeração das partículas nas quais estão adsorvidas. Neste caso dois mecanismos de dispersão atuam: o mecanismo estérico e o mecanismo eletroestérico (SOARES, 2009).

No caso do mecanismo estérico as forças de dispersão são geradas pela adsorção de uma molécula neutra que possui alta afinidade pela superfície do material. Essa molécula, que possui cadeia longa, impede fisicamente as partículas de se aglomerarem, contrabalanceando a força atrativa Van der Waals (CESARANO; AKSAY, 1998 e PANDOLFELI, 2000 *apud* SOARES, 2009). No mecanismo eletroestérico ocorrem dois fenômenos: o impedimento estérico da aglomeração das partículas devido às cadeias adsorvidas e a repulsão eletrostática pela camada elétrica gerada pela carga dessas cadeias (PANDOLFELI, 2000 *apud* SOARES, 2009).

2.5.2. Potencial Zeta

Potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou atração entre partículas. Segundo Lin (2006), a teoria DLVO (Dejarguin, Landau, Verveij, Overbeek), a magnitude do potencial zeta fornece uma indicação da estabilidade potencial do sistema coloidal. O potencial zeta é a consequência da existência de carga superficial e pode dar informações sobre as forças de interação elétrica entre partículas suspensas (LIN, 2006).

Partículas suspensas em meio aquoso tendem a aglomerar-se devido à atuação da força atrativa de Van der Waals. Quando existem forças de natureza elétrica ou estérica (repulsão devido à adsorção de moléculas na superfície que impedem a coagulação) suficientes para contrabalancear essa força atrativa, o sistema pode adquirir estabilidade e as partículas mantêm-se dispersas (REED, 1995 *apud* SOARES, 2009).

Emulsões de óleo/água são estabilizadas principalmente pelas interações eletrostáticas e/ou adsorção de macromoléculas ou partículas sólidas na interface. A força iônica do meio contínuo tem uma forte influência sobre o potencial zeta da gotícula de óleo, e este parâmetro controla a interação eletrostática, influenciando assim a estabilidade da emulsão (RIOS *et al*, 1998 *apud* LIN, 2006).

A teoria DLVO (Dejarguin, Landau, Verveij, Overbeek) explica a interação entre coloides liofóbicos (repulsão com o meio de dispersão) suspensos em meio aquoso através do estudo da energia potencial de interação em função da distância de separação das partículas. A energia total do sistema é a soma da energia potencial atrativa de Van der Waals e da energia repulsiva total. A energia repulsiva é composta pela contribuição eletrostática (repulsão devido a cargas superficiais do mesmo sinal) e pela contribuição estérica (repulsão devido à adsorção de moléculas na superfície que impedem a coagulação) (PASHLEY; KARAMAN, 2004 E REED, 1995 *apud* SOARES, 2009).

2.6. O Reúso de Água

2.6.1. Conceito de Reúso

De acordo com Mancuso (2003), o reaproveitamento ou reúso da água é o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada para a mesma ou outra finalidade. De maneira geral, a prática do reúso implica em identificar as demandas para o efluente disponível e avaliar os requisitos de qualidade exigidos na aplicação de interesse, confrontando com as características do efluente disponível. Um dos conceitos mais antigos sobre reúso de água veio através da Organização Mundial de Saúde que define o reúso direto, indireto e reciclagem da água, decorrentes de ações planejadas ou não planejadas, (WHO, 1973):

- a) Reúso indireto não planejado da água: ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Caminhando até o ponto de captação para o novo usuário, a mesma está sujeita às ações naturais do ciclo hidrológico (diluição, autodepuração);
- b) Reúso indireto planejado da água: ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizadas a jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico. O reúso indireto planejado da água pressupõe que exista também um controle sobre as eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes, que também atendam aos requisitos de qualidade do reúso objetivado.
- c) Reúso direto planejado das águas: ocorre quando os efluentes, após serem tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local de reúso, não sendo descarregados no meio ambiente. É o caso com maior ocorrência, destinando-se a uso em indústria ou irrigação.
- d) Reciclagem de água: é o reúso interno de água, antes de sua descarga em um sistema geral de tratamento ou outro local de disposição. Essas tendem, assim, como fonte suplementar de abastecimento do uso original. Este é um caso particular do reúso direto planejado.

Considerando os aspectos ambientais, a implantação de um programa de reúso de água pode contribuir para a preservação dos recursos hídricos, favorecendo o desenvolvimento sustentável. Sob a ótica social, reduzir a captação de água gera um incremento da disponibilidade hídrica à população. No aspecto econômico, o reúso pode reduzir os custos com insumos, como água, energia e produtos químicos, e ainda racionalizar custos operacionais e de manutenção.

Os elevados custos da água industrial associados às crescentes demandas têm levado as indústrias a avaliar as possibilidades de reúso interno. De acordo com o Manual de Conservação e Reúso da Água na Indústria (HESPANHOL *et al*, 2007), o reúso dentro da própria indústria pode ser feito, por exemplo, em cascata ou com efluentes tratados. No reúso em cascata o efluente gerado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado, sem tratamento, em um outro subsequente, pois o efluente gerado atende aos requisitos de qualidade de água exigidos pelo processo subsequente. Uma outra forma é a mistura do efluente com água de qualquer outro sistema de coleta convencional. Este caso ocorre quando o efluente gerado apresenta características de qualidade próximas das necessárias para uma determinada aplicação, não sendo, entretanto, suficiente para possibilitar o reúso, ou quando a vazão deste efluente não atende à demanda total. A qualidade da água de reúso é um fator preocupante para quaisquer tipos de reúso em cascata, principalmente quando as características do efluente variam significativamente.

A reutilização de efluentes tratados é a forma de reúso mais utilizada na indústria e consiste na utilização de efluentes gerados na própria indústria, após tratamento adequado para a obtenção da qualidade necessária aos usos pré-estabelecidos. O potencial de reúso dos efluentes tratados é avaliado através do aumento da concentração de contaminantes que não são eliminados pelas técnicas de tratamento empregadas. Muitas vezes, para viabilizar o reúso, é necessário um tratamento adicional a fim de compatibilizar a concentração de um poluente específico com o processo o qual será encaminhado (HESPANHOL *et al*, 2007).

O reúso interno específico consiste em efetuar a reciclagem de efluentes de quaisquer processos industriais, nos próprios processos nos quais são gerados, ou em outros processos que se desenvolvem em sequência e que suportam qualidade compatível com o efluente em consideração.

2.6.2. Legislação e Reúso da Água

A crise econômica do final do século XIX e início do século XX mudou o modelo econômico do país, que passou de agrário para industrial. Desde o início do século passado, o Brasil vem, então, elaborando legislações e políticas que buscam consolidar uma forma de valorização de seus recursos hídricos. Neste contexto sócio econômico, foi publicado em 10 de julho de 1934 o decreto 24.643, que aprovou o Código das Águas Brasileiro com o objetivo de estabelecer um regime jurídico de gestão das águas, dispondo sobre a classificação, utilização e aproveitamento do potencial hidráulico do país.

Visando ao suporte institucional e técnico para a gestão ambiental do país, surge a Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação.

Posteriormente é elaborada a Constituição de 1988 que estabelece que a água é um bem da União e que compete a ela e aos estados registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos em seus territórios.

Com base na Constituição de 1988, elaborou-se através da Lei 9.433 de 1997, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) que define a água como um bem de domínio público, um recurso natural limitado dotado de valor econômico, cuja gestão deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades. O Capítulo IV da Lei 9.433 trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança por este uso. A cobrança pelo

uso da água é também um incentivo a sua racionalização visando a melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis.

De acordo com HESPANHOL *et al.* (2007), a norma técnica NBR 13.969, de setembro 1997 da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – foi o primeiro critério sugerido que tratou de reúso de águas no Brasil. Essa norma trata da construção e operação de tanques sépticos - unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos, e no item 5.6 - aborda o reúso de esgotos domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável.

Através da Lei 9.984 de julho de 2000, foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA), entidade federal de implementação de Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), que promove o desenvolvimento desse sistema como previsto no inciso XIX do art. 21 da Constituição e criado pela Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997.

Em 2005, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), embasado nas Leis 9.433/97 e 9.984/00, publicou a Resolução nº 54 que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável. No artigo 3º desta Resolução são definidas cinco modalidades de reúso de água: o reúso para fins urbanos, para fins agrícolas e florestais, para fins ambientais, para fins industriais e, por fim, o reúso na aquicultura.

Apesar de não haver legislações para prever expressamente o reúso de água, é implícito o crescente interesse pelo tema. Considerando os aspectos de qualidade e quantidade de água, os altos custos do tratamento de água e ainda que a prática de reúso não objetiva apenas a racionalização, mas também a preservação do meio ambiente torna-se importante estabelecer diretrizes, critérios e padrões de qualidade e procedimentos que regulem a prática de reúso no Brasil.

No Brasil, o reúso, embora seja muito difundido, ainda é uma técnica pouco utilizada, além de não ser regulamentada. No entanto, a legislação vigente de

recursos hídricos prevê diversos instrumentos de gestão que podem assessorar na sua implementação (FIESP, 2005).

Para águas de reúso, apenas para reúso em atividades agrícolas e florestais, a qualidade da água é prevista em lei (Resolução CNRH nº121, 2010). Para uso industrial, não há definições de critérios de qualidade regulamentada. Em 2005, a FIESP (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo) editou um documento conhecido como Manual de Conservação e Reúso de Água para a Indústria, onde são apresentadas propostas com os requisitos de qualidade para água de uso industrial para algumas aplicações industriais, tais como: padrão de qualidade recomendado para água de resfriamento e geração de vapor, uso na indústria farmacêutica, indústria têxtil, papel e celulose, produtos químicos e ferro e aço. Ainda não foram estabelecidos padrões de referência para as aplicações industriais deste estudo, para tanto se faz necessário devido à especificidade dos processos produtivos, acompanhamento e avaliação em campo.

2.7. Tecnologias utilizadas em Reúso de Águas

Neste item são abordados os processos de separação por membranas (PSM) que são utilizados neste estudo, pormenorizando os mecanismos de separação dos processos de microfiltração e ultrafiltração.

Os tipos de tratamento mais empregados quando se tem como objetivo o reúso são: adsorção em carvão ativado, oxidação com ozônio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, coagulação/floculação, separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), troca iônica, destilação e precipitação (MIERZWA & HESPANHOL, 2005; METCALF & EDDY, 2003; MANCUSO & DOS SANTOS, 2003).

A escolha de uma ou a combinação entre duas ou mais técnicas sempre dependerá do potencial de cada tecnologia envolvida na redução do contaminante de interesse e da qualidade da água de reúso que se necessita (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

O processo de separação por membranas se baseia em mecanismos físicos, isto é, não envolvendo processos químicos, biológicos ou trocas térmicas. Refere-se, apenas, à separação dos componentes de uma mistura pela rejeição daqueles que não possuem tamanho para atravessar os poros da membrana e a eficiência deste tipo de filtração depende inteiramente da diferença de tamanho entre o poro e a partícula a ser removida (ECKENFELDER, 1989).

A separação por membranas semipermeáveis pode ser entendida como uma operação em que o fluxo de alimentação se separa em duas linhas distintas, denominados permeado e concentrado, onde permeado se refere à parcela que passa através da membrana, enquanto o concentrado é a que fica enriquecida com solutos, ou sólidos retidos na membrana (VIDAL, 2006 *apud* TELLES e COSTA, 2010).

A escolha dos processos de tratamento de águas residuárias é fundamental para o sucesso do projeto. Por isso, esta deve ser bastante criteriosa e fundamentada na

caracterização adequada do efluente a ser tratado, no conhecimento das técnicas de tratamento existentes e nas necessidades e requisitos de qualidade da aplicação do reúso proposto, bem como na estimativa de custos (METCALF & EDDY, 2003).

2.7.1. Processo de Separação por Membranas

As membranas são meios filtrantes, em geral produzidos a partir de materiais poliméricos, que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como fracionar moléculas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes (DIAS, 2006).

De acordo com HABERT *et al.* (2006), membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

Os processos de separação por membranas (PSM), aplicados ao tratamento de águas e efluentes incluem a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) a osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED). Os processos de PSM também podem ser classificados de outras formas incluindo: (1) a natureza da força motriz, (2) o tipo de material que a membrana é feita, (3) o mecanismo de separação, e (4) pelo tamanho nominal com que se queira atingir a separação (WAGNER, 2001; METCALF & EDDY, 2003).

Deve-se salientar que as separações por MF, UF, NF e OI utilizam a pressão como força motriz, enquanto na ED o processo de transporte de constituintes ocorre através de uma membrana semipermeável onde a força motriz resultante é a diferença de potencial elétrico. (MANCUSO e SANTOS, 2003).

A Figura 7 apresenta um esquema de definição do processo de separação por membranas, segundo Metcalf & Eddy (2003).

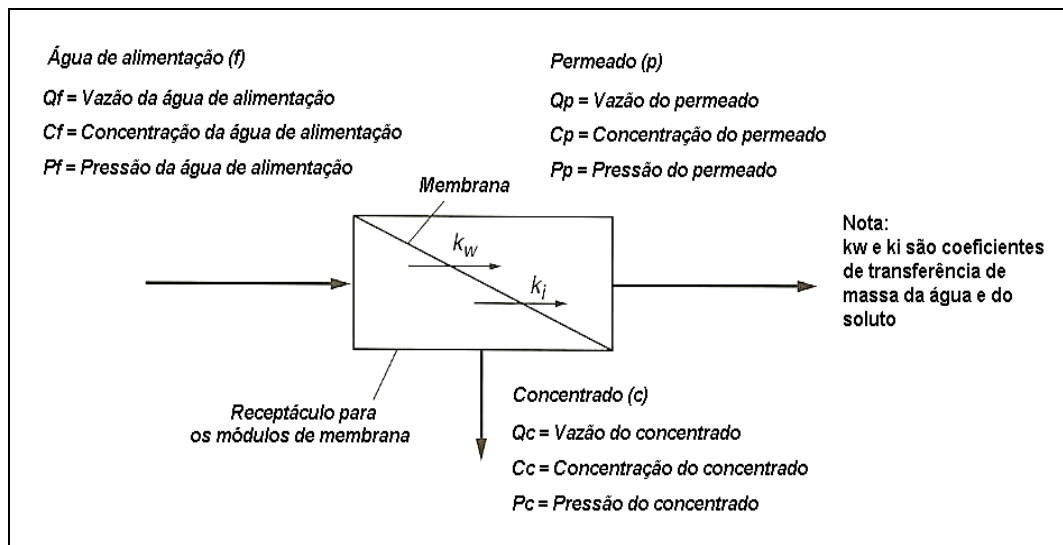


Figura 7: Esquema de definição do processo de separação por membranas
 Fonte: Adaptado de METCALF & EDDY (2003).

Em relação ao tipo de material, as membranas podem ser classificadas em orgânicas, em sua grande maioria polímeros, ou inorgânicas, como metais e cerâmicos. Tipicamente, as membranas utilizadas em tratamento de efluente são de material orgânico.

A classificação por configuração refere-se ao tipo de módulo que a membrana se apresenta, podendo ser de forma tubular, fibras ocas, espiral e placas planas (ECKENFELDER, 1989; WAGNER, 2001; MANCUSO e SANTOS, 2003; METCALF & EDDY, 2003). Metcalf & Eddy (2003) demonstraram as características gerais dos processos no Quadro 3.

Quadro 3: Características gerais dos processos por membranas usadas para tratamento de águas e efluentes.

Processo	Força Motriz	Mecanismo de Separação	Estrutura de Operação	Material que Permeia	Material Retido
MF	Diferença de pressão hidrostática e de vácuo.	Por tamanho	Macroporos (> 50nm)	Água + sólidos dissolvidos	Sólidos suspensos + bactérias.
UF	Diferença de pressão hidrostática.	Por tamanho	Mesoporos (2 - 50nm)	Água + moléculas pequenas	Macromoléculas, vírus e proteínas.
NF	Diferença de pressão hidrostática	Por tamanho/ exclusão	Microporos (< 2nm)	Água + moléculas pequenas, íons	Micropoluentes e íons bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}).
OI	Diferença de pressão hidrostática	Difusão/ exclusão	Densa (< 2nm)	Água + moléculas pequenas + íons	Íons monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^-) e dureza.
ED	Diferença de potencial elétrico.	Troca iônica com membrana seletiva.	Microporos (< 2nm)	Água + íons	Macromoléculas e compostos não iônicos.

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

As membranas apresentam uma série de vantagens que as permitem competir com as técnicas clássicas de separação. Algumas vantagens são a economia de energia, pois promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, a seletividade e a simplicidade de operação e de aumento de escala, visto que os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos piloto operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente.

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade. Em função das aplicações a que se destinam, as

membranas apresentam diferentes tipos de estruturas, podendo ser orgânicas ou inorgânicas, densas ou porosas (HABERT *et al.* 2006). As membranas orgânicas são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas mais variadas. As membranas de materiais inorgânicos apresentam vida útil maior, porém têm custo mais elevado do que as poliméricas. Com relação à estrutura, tanto as membranas densas como as porosas podem ser anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT *et al.* 2006).

Os processos de separação com membranas utilizam uma combinação das propriedades seletivas das membranas poliméricas (porosidade, distribuição de poros, tipo de material) com a força motriz aplicada ao processo (temperatura, pressão, concentração, potencial químico) para efetuar a separação.

2.7.2. Descrição dos Processos de Microfiltração e Ultrafiltração

Os processos de microfiltração e ultrafiltração são utilizados para o tratamento de águas e efluentes como alternativas para remoção de sólidos. Além de remover sólidos em suspensão a MF e UF combinadas removem macromoléculas, coloides e microorganismos. A MF é mais comumente usada para reduzir a turbidez e suspensões coloidais.

Na UF, as membranas apresentam um diâmetro de poro significativamente menor que 0,1 μm e permeabilidade menor, e a pressão de operação necessária para que se obtenha um fluxo aceitável de permeado é maior que o processo de microfiltração, devendo-se trabalhar com valores na faixa de 1 a 10 bar (METCALF & EDDY, 2003; SINGH, 2005). Com o diâmetro de poro nesta ordem de grandeza, o processo de ultrafiltração se mostra adequado para a remoção de coloides e compostos orgânicos com elevada massa molar (SINGH, 2005).

As membranas de microfiltração e ultrafiltração são operadas em condições similares, mas diferem no tamanho da abertura do poro (LAUTENSCHLAGER,

2006). Microfiltração é um processo de separação por membranas com filtração *cross flow*, de baixa pressão de partículas coloidais e em suspensão na faixa entre 0,1 a 10 μm . (SINGH, 2005).

As membranas de microfiltração podem ser considerados como filtros absolutos, com diâmetro dos poros variando entre 0,1 μm a 3 μm , podendo ser fabricadas em polímeros, metais ou cerâmicas, sendo que o diferencial de pressão utilizado para promover a separação dos contaminantes está na faixa de 1 até 2 bar (SINGH, 2005).

De acordo com HABERT *et al* (2006) a ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. Tendo em vista que as membranas de UF apresentam uma distribuição de tamanho de poros elas são caracterizadas através da chamada curva de retenção nominal, que relaciona o coeficiente de rejeição em função da massa molar do soluto (HABERT *et al.* 2006).

As membranas de UF, normalmente, são especificadas através da retenção nominal (*cut off*). A retenção nominal de uma membrana é definida como sendo o valor da massa molar para a qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%. Assim, uma membrana com retenção nominal de 20 kDa é aquela capaz de rejeitar 95% das moléculas presentes em uma solução de um soluto com massa molar de 20.000 Dalton (HABERT *et al.* 2006).

Uma propriedade importante das membranas é o seu fluxo, o qual é definido como o volume de permeado que passa por meio de uma dada unidade de área da membrana. Comumente, o fluxo em ultrafiltração tratando efluente encontra-se entre 50 a 200 L/h.m^2 , dependendo da pressão aplicada sobre a membrana. Fluxos permeados bem menores podem ser obtidos em função da polarização de concentração e da incrustação, em função da natureza da solução a ser tratada e das condições de operação do sistema (LAUTENSCHLAGER, 2006; HABERT *et al.* 2006).

As características gerais dos processos de microfiltração e ultrafiltração, incluindo suas faixas de operação, são relacionadas no Quadro 4.

Quadro 4: Características típicas dos processos de microfiltração e ultrafiltração usados para tratamento de efluentes

Processo	Pressão de operação, bar	Fluxo, L/m ² .d	Configuração
Microfiltração	< 2	400 – 1.600	Tubular, espiral e fibra oca, placa plana.
Ultrafiltração	1 – 10	400 – 800	Tubular, espiral e fibra oca, placa plana.

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003) e Singh (2005)

Três diferentes estratégias operacionais podem ser usadas para o controle de operação de uma membrana em relação ao fluxo e a pressão transmembrana (TMP). Os três modos, são ilustrados na Figura 8, são: (1) o fluxo é constante e a pressão varia (aumenta) com o tempo; (2) A pressão é constante e o fluxo varia (reduz) com o tempo; (3) tanto fluxo quanto pressão variam com o tempo (METCALF & EDDY, 2007). Tradicionalmente, a operação de fluxo constante tem sido mais utilizada. Entretanto, com base nos resultados de um estudo com variados efluentes, parece que o modo em que tanto o fluxo quanto a pressão variam com o tempo podem ser o modo mais eficaz de operação.

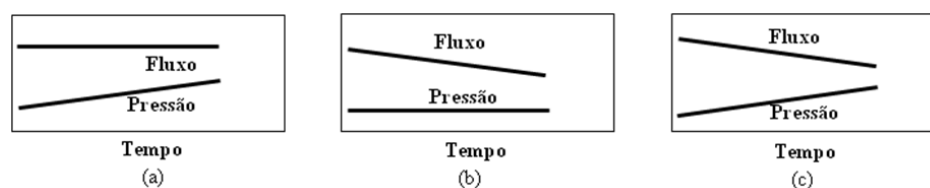


Figura 8: Três modos de operação com membranas: (a) fluxo constante, (b) pressão constante e (c) fluxo e pressão variam.

Fonte: Bourgeois *et al*, 1999 *apud* METCALF & EDDY (2007).

2.7.2.1. Polarização de concentração

Quando se processa uma solução com solutos de baixa massa molecular ou macromoléculas utilizando-se PSM, devido à seletividade do processo, independente da operação ser do tipo filtração frontal ou tangencial, sempre haverá aumento da concentração de espécies retidas próximo à superfície da membrana (HABERT *et al.*, 2006). Segundo, HABERT *et al.* (2006), o fato de a concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução, provoca um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução.

No caso da filtração tipo frontal, mesmo havendo este retorno de soluto pelo mecanismo difusivo, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto na região próxima à membrana e o processo será transiente. Por outro lado, se o sistema é operado em escoamento tangencial é possível obter um equilíbrio entre a quantidade de soluto que se difunde da região próxima à superfície da membrana em direção ao seio da solução (HABERT *et al.*, 2006). O resultado deste equilíbrio é um perfil de concentração de soluto, próximo à membrana, independente do tempo, o que possibilita o sistema ser operado em condições de regime estabelecido de transferência de massa, ou seja, fluxo permeado constante. Este fenômeno conhecido com polarização de concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo (HABERT *et al.*, 2006).

2.7.2.2. Incrustação ou *fouling*

A incrustação é um fenômeno limitante para as operações de separação por membranas e é função das características químicas, físicas e biológicas da água de alimentação, do tipo de membrana e das condições de operação (METCALF & EDDY, 2007). Esse fenômeno pode reduzir significativamente o fluxo do permeado, elevando o custo de operação e reduzindo a tempo de vida da membrana. Sendo assim, ainda na fase de projeto é importante considerar: a necessidade de pré-tratamento da água de alimentação, os critérios de limpeza de membranas, condições de operação, custo e desempenho do sistema (METCALF & EDDY, 2007).

Com a operação, o fluxo de filtração da membrana pode ser comprometido. Nesta condição se usa o termo *fouling*, que é usado para descrever o potencial de deposição e acumulação de constituintes na membrana provindos da água de alimentação. Segundo Metcalf & Eddy (2003), o *fouling* em membranas pode ocorrer devido a três situações:

- Deposição e acúmulo de constituintes na superfície da membrana provindos da água de alimentação;
- A formação de precipitado químico devido à composição química da água de alimentação, e;
- Dano na membrana devido à presença de substâncias químicas que possam reagir com a membrana ou agentes biológicos que possam colonizar a superfície da membrana.

No caso específico de redução de fluxo causado por *fouling* provindo do acúmulo de sólidos na membrana, estes são causados por: (1) estreitamento dos poros, (2) entupimento dos poros, e (3) formação de gel ou camada de rejeito causada pela polarização da concentração de sólidos (AHN *et al*, 1998 *apud* METCALF & EDDY, 2003), conforme mostra Figura 9.

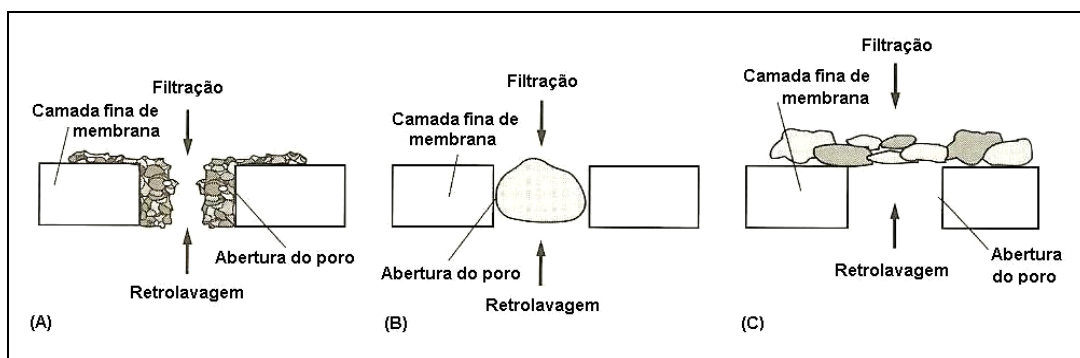


Figura 9: Tipos de *fouling* em membranas causado por acúmulo de sólidos: a) estreitamento do poro; b) entupimento do poro, e c) formação de gel ou camada de rejeito causada pela polarização de sólido.

Fonte: Metcalf & Eddy, 2003

Os mecanismos de estreitamento e entupimento dos poros só ocorrem quando o material particulado presente na água de alimentação possui o tamanho dos poros menor que o tamanho dos poros ou *cut-off* (retenção nominal) da membrana (METCALF & EDDY, 2007). A obstrução dos poros ocorre quando

as partículas ficam presas nos poros da membrana. Estreitamento dos poros é constituído por moléculas ou partículas em suspensão, e pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior (METCALF & EDDY, 2007). Uma vez que o tamanho dos poros é reduzido, o fenómeno de polarização de concentração é intensificado causando um aumento nas incrustações (METCALF & EDDY, 2007).

O controle de *fouling* em membranas pode ocorrer de três formas: (1) fazendo o pré-tratamento da água de alimentação, (2) fazendo a retrolavagem da membrana e (3) fazendo a limpeza química da membrana. O pré-tratamento é usado para redução sólidos suspensos totais (SST) e bactérias, enquanto a retrolavagem serve para eliminar o acúmulo de material na superfície da mesma. O tratamento químico é usado para remover constituintes que não são removidos pelo retrolavagem (METCALF & EDDY, 2003).

A retrolavagem é um método que melhora o desempenho dos processos de filtração com fluxo cruzado, pela redução da concentração da polarização e efeito do *fouling* na superfície da membrana. Pode ser realizada com ar, água ou permeado. No ciclo de retrolavagem, o fluxo de permeado é aplicado através da membrana na direção contrária a filtração, por alguns segundos a cada vários minutos, para remover a camada de gel (SRIJAROONRAT *et al.*, 1999 apud SCHULZ, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item é feita a descrição dos materiais utilizados no estudo e os métodos aplicados para se alcançar os objetivos especificados.

Foram utilizadas amostras simples dos efluentes oleosos provenientes das etapas de desengraxe/enxágue de duas indústrias distintas com características similares no processo de pré-tratamento de superfícies metálicas.

Os efluentes foram cedidos por uma indústria de pintura automotiva (Empresa X) e por uma indústria de galvanização por imersão a quente (Empresa Y).

O trabalho foi dividido em duas fases: testes com sistema em escala de bancada (MF + UF) e a avaliação de um sistema em escala industrial (UF).

Para o desenvolvimento do caso 1, foram utilizados os efluentes brutos gerados nas correntes de desengraxe/enxágue do pré-tratamento preliminar à pintura automotiva da empresa X para testes de tratabilidade em escala de laboratório. No caso 2, foram utilizados os efluentes (bruto/permeado) gerados em uma unidade de UF em escala industrial instalada na empresa Y. A unidade de UF do caso 2 é alimentada com a mistura dos efluentes gerados nas correntes de desengraxe/enxágue (seção de limpeza da galvanização por imersão a quente) de bobinas laminadas a frio sem recozimento (*full hard*). Estes efluentes foram caracterizados para avaliação do desempenho do processo de UF.

A metodologia adotada para os estudos de tratabilidade e reúso em operações de desengraxe baseia-se nos seguintes tópicos:

- Estudo de caso 1:

- Caracterização físico-química do efluente bruto e tratado;
- Separação de emulsões oleosas, em escala de bancada, do pré-tratamento da pintura automotiva, estágio de desengraxe;

- Estudo de caso 2:

- Caracterização físico-química do efluente bruto e tratado;
- Separação de emulsões oleosas, em escala industrial, do pré-tratamento da fosfatização dos aços, no estágio de desengraxe.

Os parâmetros monitorados para cada estudo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros monitorados para cada teste

Parâmetros	Unidade	Caso 1	Caso 2
Vazão de alimentação	m ³ /h	x	-
Vazão do permeado	m ³ /h	x	x
Vazão de recirculação	m ³ /h	x	x
Pressão de operação	Bar	x	x
Turbidez	NTU	x	x
SDT	mg/L	x	x
DQO	mg/L	x	x
DBO	mg/L	x	x
Óleos e graxas	mg/L	x	x
COT	mg/L	x	x
Cloreto	mg/L	-	x
Fósforo	mg/L	-	x
Nitrogênio total	mg/L	-	x
Surfactantes	mg/L	x	x
Metais (Al, Fe, Zn)	mg/L	-	x
Sulfato	mg/L	-	x

3.1. Caracterização físico-química dos efluentes

Para a caracterização físico-química dos efluentes seguiram-se as recomendações analíticas da *American Publican Health Association* – APHA (2005). A Tabela 2 relaciona os métodos de análise utilizados.

Tabela 2: Métodos de análise físico-química

Parâmetros	Unidade	Métodos de Referência
Turbidez	NTU	SMEWW 2130B
SDT	mg/L	SWEMM 2540 C
DQO	mg/L	SWEMM 5220 D
DBO	mg/L	SWMM 5210
Óleos e graxas	mg/L	SMEWW 5520
COT	mg/L	SMEWW 5310
Cloreto	mg/L	USEPA SW 846 – MÉTODO 300.1
Fósforo	mg/L	USEPA SW 846 – MÉTODO 6010 C
Nitrogênio total	mg/L	SMWW 4500
Surfactantes	mg/L	SMEWW 5540 C
Metais (Al, Fe, Zn)	mg/L	USEPA SW 846 – MÉTODO 6010 C
Sulfato	mg/L	USEPA SW 846 – MÉTODO 300.1

SMEWW: Standard Methods for Water and Wastewater Examination

USEPA: United States Environmental Protection Agency

3.2. Estudo de Caso 1: O processo de pintura e os efluentes gerados

Para promover a pintura das carrocerias, a empresa X utiliza o processo de pintura cataforética. Este processo envolve, basicamente, as operações de desengraxe, fosfatização e eletrodeposição. Nestas etapas são gerados efluentes oleosos (banhos da etapa de desengraxe), concentrados (banhos das etapas de ativação, fosfatização e passivação) e diluídos (águas de lavagem entre os banhos).

Segundo o Engenheiro de processo da Empresa X (Comunicação pessoal, 2012a), esses processos ocorrem como descrito a seguir. Inicialmente as carrocerias entram no “túnel” de tratamento superficial onde são movimentadas por trilhos. Estes trilhos seguem até o tratamento de superfície, onde as carrocerias entram inicialmente nos banhos por aspersão e imersão em uma solução desengraxante a 50°C com o objetivo de remover as sujidades aderida a superfície metálica. Em seguida, as carrocerias entram nas etapas de ativação e fosfatização. A função destas etapas são melhorar a aderência da pintura por intermédio da camada de fosfato, bem como a resistência à corrosão. O enxágue pós-fosfato é realizado dilui a concentração de sais na superfície e diminui a temperatura, com o intuito de parar as reações. A próxima etapa, a passivação, tem como objetivo aumentar a resistência contra a corrosão de fosfato. Finalizando esta etapa, as carrocerias seguem para o enxágue com água deionizada. Após o tratamento superficial as carrocerias seguem para o tanque de imersão onde recebem a pintura através do método de eletrodeposição, também conhecido como eletroforese, KTL ou catarofese. O processo consiste na imersão das carrocerias no banho (tinta diluída em água) através da diferença de potencial aplicado, ocorre a deposição do revestimento. A aplicação da tinta por eletrodeposição está baseada no princípio da eletroforese que é a migração das partículas de tinta carregadas eletricamente por um potencial elétrico. Na próxima etapa, as carrocerias seguem para a estufa de secagem onde ficam por 45 minutos a uma temperatura de 155°C. Terminada a secagem, as carrocerias enviadas ao acabamento final e posteriormente para a montagem.

A geração de efluentes na linha de pintura se dá basicamente de duas formas: do excedente dos enxágues e banhos que caem nas calhas e de descartes programados na linha. No tratamento de superfície existem calhas que direcionam os efluentes dos banhos desengraxante e enxágue para o poço de efluentes oleosos. Os efluentes gerados nas etapas de ativação, fosfatização e passivação são direcionados para o

poço de efluentes concentrados. E as águas de enxágue são encaminhadas para o poço de efluentes diluídos. A Figura 10 apresenta o fluxograma do pré-tratamento de superfície que ocorre na Empresa X.

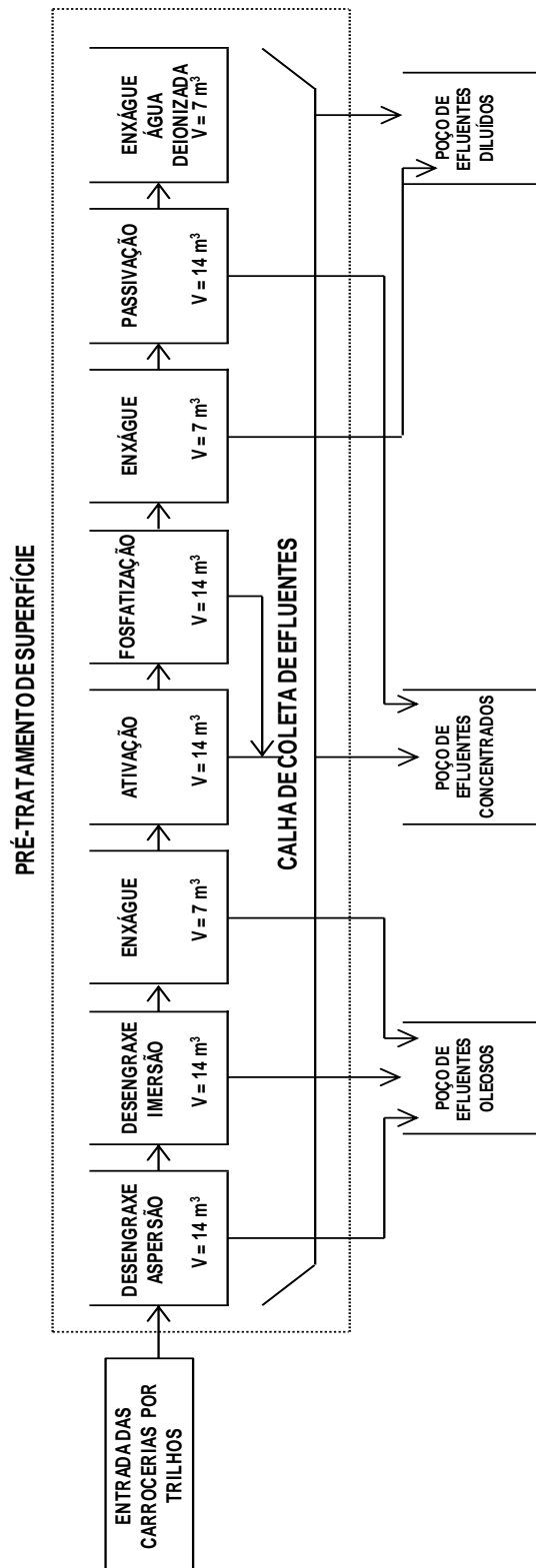


Figura 10: Fluxograma do pré-tratamento de superfície e os efluentes gerados, na Empresa X.

3.2.1. Coleta de efluentes

A coleta dos efluentes brutos foi realizada nas correntes de desengraxante e enxágue do pré-tratamento de superfície da pintura. Os efluentes foram coletados em recipientes de 5 litros e mantidos refrigerados (4°C) durante a realização dos experimentos.

3.2.2. Sistema de permeação em escala de bancada

O sistema é constituído basicamente de uma célula de permeação com 77,7 cm² de área filtrante, uma bomba Procon (modelo 103B125F31BA), que promove a circulação do efluente pelo sistema, medidores de pressão e vazão, válvulas de pressurização e um trocador de calor. O sistema de permeação de bancada está apresentado na Figura 11 e a foto do sistema na Figura 12.

O sistema em escala de bancada foi operado nas condições de permeação, segundo os seguintes procedimentos: Durante os experimentos de permeação o sistema operou com a recirculação do permeado. Nesta situação as válvulas VE-01 e VE-02 permaneceram fechadas enquanto as válvulas VA-01, VA-02 e VE-03 permaneceram abertas. Para realizar a medição da vazão de permeado a válvula VE-03 era mantida fechada e media-se, com o auxílio de um cronômetro, o tempo gasto para o permeado ascender na pipeta.

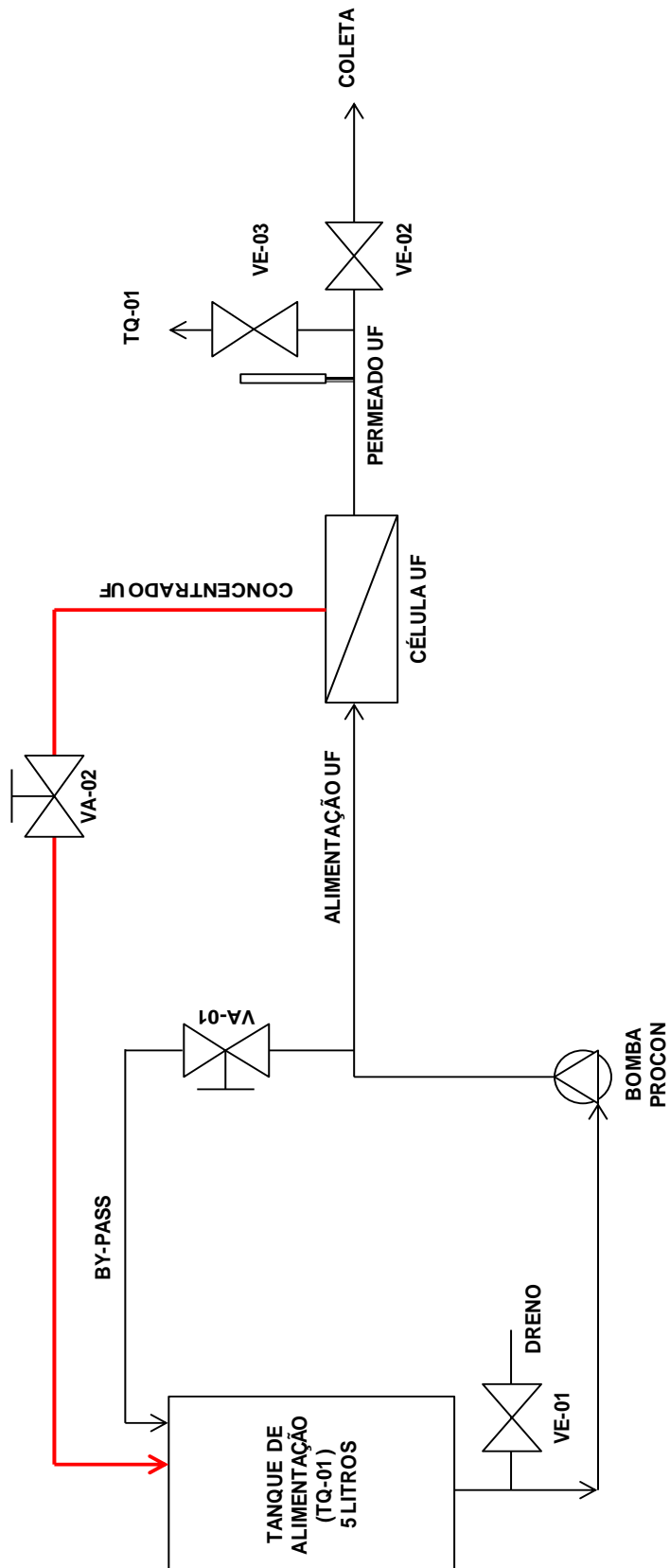


Figura 11: Fluxograma do sistema de permeação de bancada

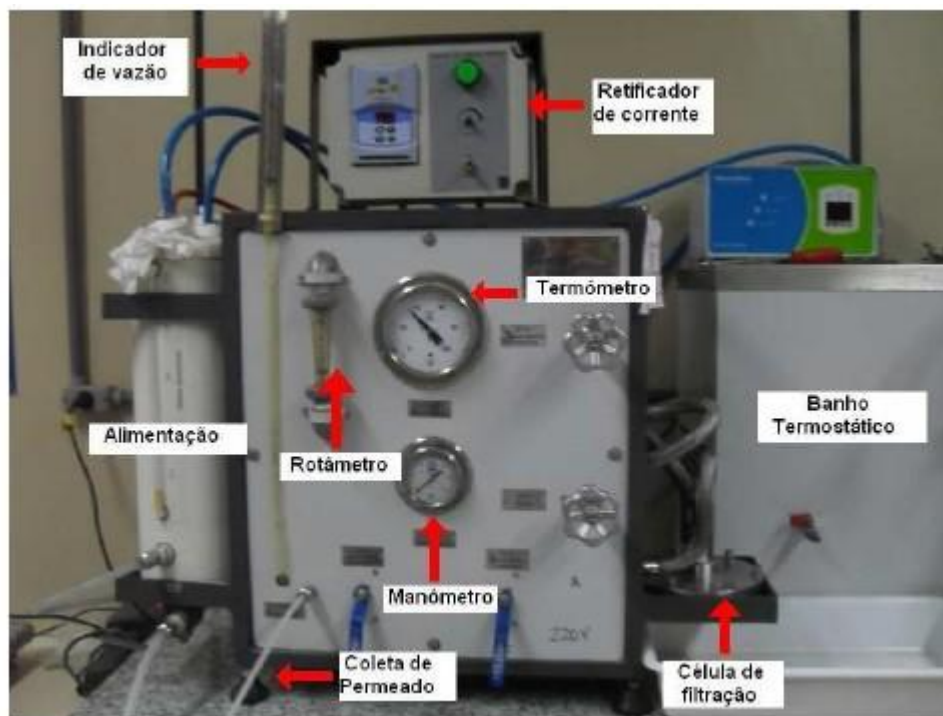


Figura 12: Esquema de filtração em membranas.

A microfiltração foi utilizada como pré-tratamento ao processo de ultrafiltração, com o objetivo de retirar o material grosseiro em suspensão e minimizar a incrustação na membrana de ultrafiltração.

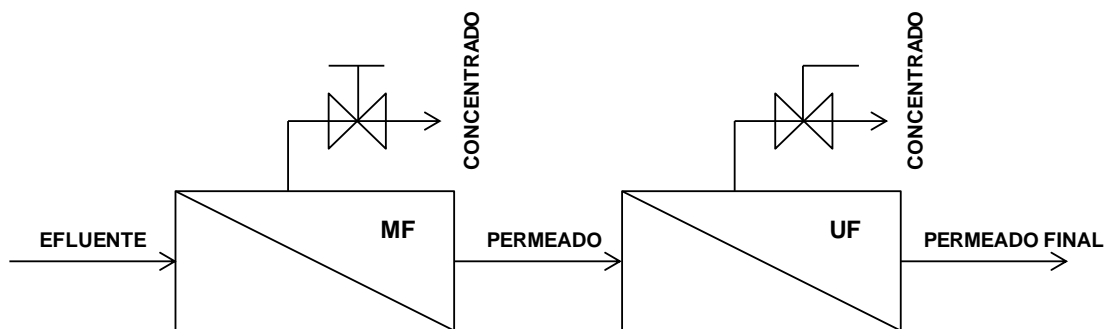
3.2.3. Membranas utilizadas

Nos testes de permeação com efluente real foram utilizadas membranas planas comerciais hidrofílicas de MF com tamanho de poro de $0,05\mu\text{m}$ (MP005) e de UF com retenção nominal de 20 kDa (UP020), ambas da empresa Nadir, conforme especificações do Quadro 5.

No estudo utilizou-se como pré-tratamento do efluente bruto, a MF para a redução de turbidez e retenção de materiais em suspensão e emulsão, com o objetivo de minimizar o acúmulo de material na superfície da membrana de UF, conseqüentemente a perda do desempenho do sistema. Após o pré-tratamento o permeado da MF foi usado como alimentação do sistema de UF. A Figura 13 ilustra o PSM integrado MF e UF.

Quadro 5: Especificações das membranas

Membrana	Tamanho do poro ou <i>cut-off</i>	Fluxo água pura, L/m ² .d	Material membrana
MF (plana) MP005	0,05 µm	>800	Poli (éter sulfona) (PES)
UF (plana) UP020	20 kDa	>200	Poli (éter sulfona) (PES)

**Figura 13:** Diagrama de filtração do sistema de bancada, MF integrada a UF.

3.2.4. Condições operacionais

Foram utilizadas as mesmas condições operacionais para as membranas testadas. O valor de vazão de alimentação (Q) foi de 0,025 m³/h (2,5 L/h) e a diferença de pressão através da membrana (P) de 1,5 bar.

3.2.5. Variáveis analisadas

Foram analisados o fluxo de permeado e a rejeição das membranas aos poluentes presentes. O fluxo de permeado foi calculado através da Equação 5.

$$J = \left(\frac{Q}{A} \right) \quad (5)$$

onde, J é o fluxo de permeado, Q a vazão de permeado e A é a área de permeação.

Os parâmetros avaliados seguiram as recomendações analíticas da *American Publican Health Association* – APHA (2005). O efluente foi caracterizado com relação aos parâmetros Demanda Química do Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica do Oxigênio (DBO), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), teor de óleos e

graxas, Carbono Orgânico Total (COT), cloreto, nitrogênio, fósforo, sulfato, surfactantes e metais (Al, Fe e Zn).

A eficiência de remoção ou rejeição pela membrana foi calculada conforme a Equação 6

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_a} \right] \times 100 \quad (6)$$

Sendo R rejeição (%); C_a a concentração do poluente na corrente de alimentação (mg L^{-1}) e C_p a concentração do poluente na corrente permeada (mg L^{-1}).

3.2.6. Qualidade da água de processo requerida

Para a presente aplicação não há uma determinação de um parâmetro de qualidade requerida para a água de reúso. Diante disso, utiliza-se requisitos da qualidade do produto para estimar a qualidade da água de reúso. Neste trabalho, torna-se imprescindível uma meta para a concentração e óleos e graxas do efluente a ser reutilizado. A seguir é detalhado como foi determinado um critério para adequação da água de reúso.

Quando uma solução desengraxante utilizada no pré-tratamento preliminar à pintura automotiva perde suas funções específicas, devido ao ciclo de concentração, que é o número de vezes que uma água se concentra num sistema, e, portanto, a concentração de sais fica bastante elevada, e também a concentração de óleo nos banhos desengraxantes que poderão provocar o risco de contaminação das etapas subsequentes ao desengraxe, suas concentrações devem ser reduzidas. Nesses casos, há necessidade da substituição dos banhos parcial (purgas) ou total.

O ciclo de concentração dos banhos é determinado pelo controle de condutividade, sendo que seus valores devem ser mantidos na faixa de 20 a 30 mS (Comunicação pessoal, 2012a). Em termos práticos, os banhos desengraxantes removem os óleos e outros contaminantes que estão absorvidos na superfície metálica e depositam nos tanques de desengraxe, em intervalos regulares é necessário o descarte ou a remoção destes contaminantes de forma contínua através de sistemas de filtração, tal com os processos de separação por membranas, MF ou UF. Estes processos têm como

principal objetivo a remoção de óleos dos banhos, devido à importância de manter baixos teores nos tanques. Porém, não são estabelecidos limites de referência quantitativos para as concentrações de óleo nos banhos ou outros parâmetros, e consequentemente, não há um padrão para a água de processo requerida.

Com o objetivo de repor as perdas do sistema causadas por purga (água descartada dos banhos para controlar a concentração de sais ou outras impurezas) utilizando águas de reúso tratadas através da reciclagem das correntes de efluentes no estágio de desengraxe pelo PSM, propõem-se adotar como limite de referência da água de reúso o valor de 20 mg.L^{-1} para o parâmetro óleos e graxas. Esse valor é o utilizado na NT 202 (INEA-RJ) como valor para descarte de óleo. Diante disso, acredita-se que esse teor de óleo em água será adequado para o reúso.

De maneira geral, a prática do reúso só poderá ser aplicada caso as características do efluente sejam compatíveis com os requisitos de qualidade exigidos pela aplicação. Para a prática de reúso de efluentes é necessário uma avaliação das características do efluente e dos requisitos de qualidade exigidos.

A identificação das possíveis aplicações para o efluente pode ser feita por meio da comparação entre parâmetros genéricos de qualidade, assim como os parâmetros do próprio efluente.

3.3. Estudo de Caso 2: O processo de galvanização por imersão a quente e os efluentes gerados.

Para produzir bobinas galvanizadas a empresa Y utiliza o processo de galvanização por imersão a quente. É um processo de aplicação de revestimento de zinco a chapas de aço através da imersão destas em um banho de zinco fundido. Para tanto, é necessário a preparação das superfícies metálicas através do pré-tratamento de fosfatização dos aços que compreende as etapas de desengraxe, ativação e fosfatização. Nestas etapas são gerados efluentes oleosos, concentrados e diluídos. Na etapa de desengraxe são gerados efluentes oleosos que são enviados para um sistema de separação por membranas, ultrafiltração, que após tratados são recirculados na corrente de alimentação da seção de limpeza. A Figura 14 mostra o ponto de geração dos efluentes oleosos.

Neste estudo de caso, foi acompanhada a operação, em escala industrial, de um sistema de tratamento já existente, com utilização membrana de ultrafiltração (UF).

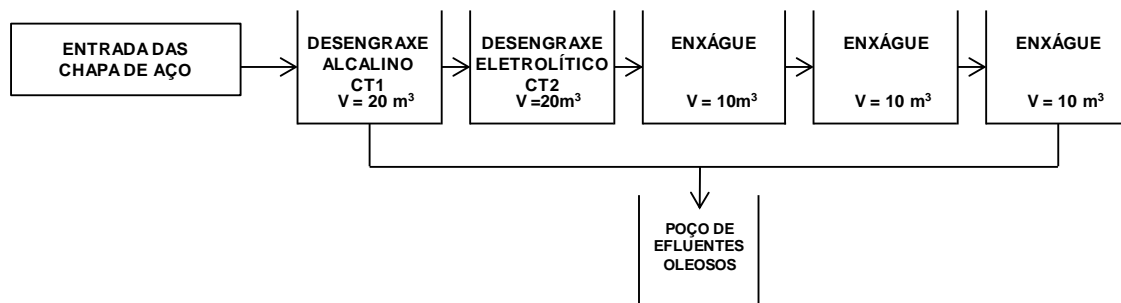


Figura 14: Fluxograma simplificado da seção de limpeza e o ponto de coleta dos efluentes oleosos

3.3.1. Coleta dos efluentes

A coleta dos efluentes brutos foi realizada nas correntes de desengraxe (desengraxe alcalino e eletrolítico) e nas correntes de enxágue da seção de limpeza da linha de galvanização por imersão a quente. O efluente tratado (permeado) foi coletado após a UF.

Os efluentes foram coletados em recipientes de 1 litro e mantidos a temperatura ambiente durante a realização das análises de caracterização.

3.3.2. Sistema de permeação em escala industrial

Os efluentes gerados na etapa de desengraxe/enxágue do processo de galvanização por imersão a quente, após pré-tratamento (filtro cartucho de 100 μ m) são enviados para tratamento no sistema de ultrafiltração (área filtrante de 100 m²) onde a alimentação impulsionada por intermédio de uma bomba. A UF é realizada, com o objetivo de remoção de óleos e graxas, contidos nos banhos desengraxantes, e posterior recirculação na corrente de alimentação. A Figura 15 mostra o fluxograma do sistema de permeação em escala industrial.

Na prática, a bomba recircula continuamente o efluente contido no tanque de armazenamento fazendo com que ele passe pela membrana e retorne ao tanque. Cada passagem pela membrana resulta em um afluente mais concentrado, em óleos e graxas e outras substâncias, enquanto a água e outros solutos de tamanho menor que o poro da membrana saem no permeado. O volume filtrado é direcionado para o tanque de coleta e o líquido é reprocessado várias vezes até que se reduza a concentração de óleos e graxas.

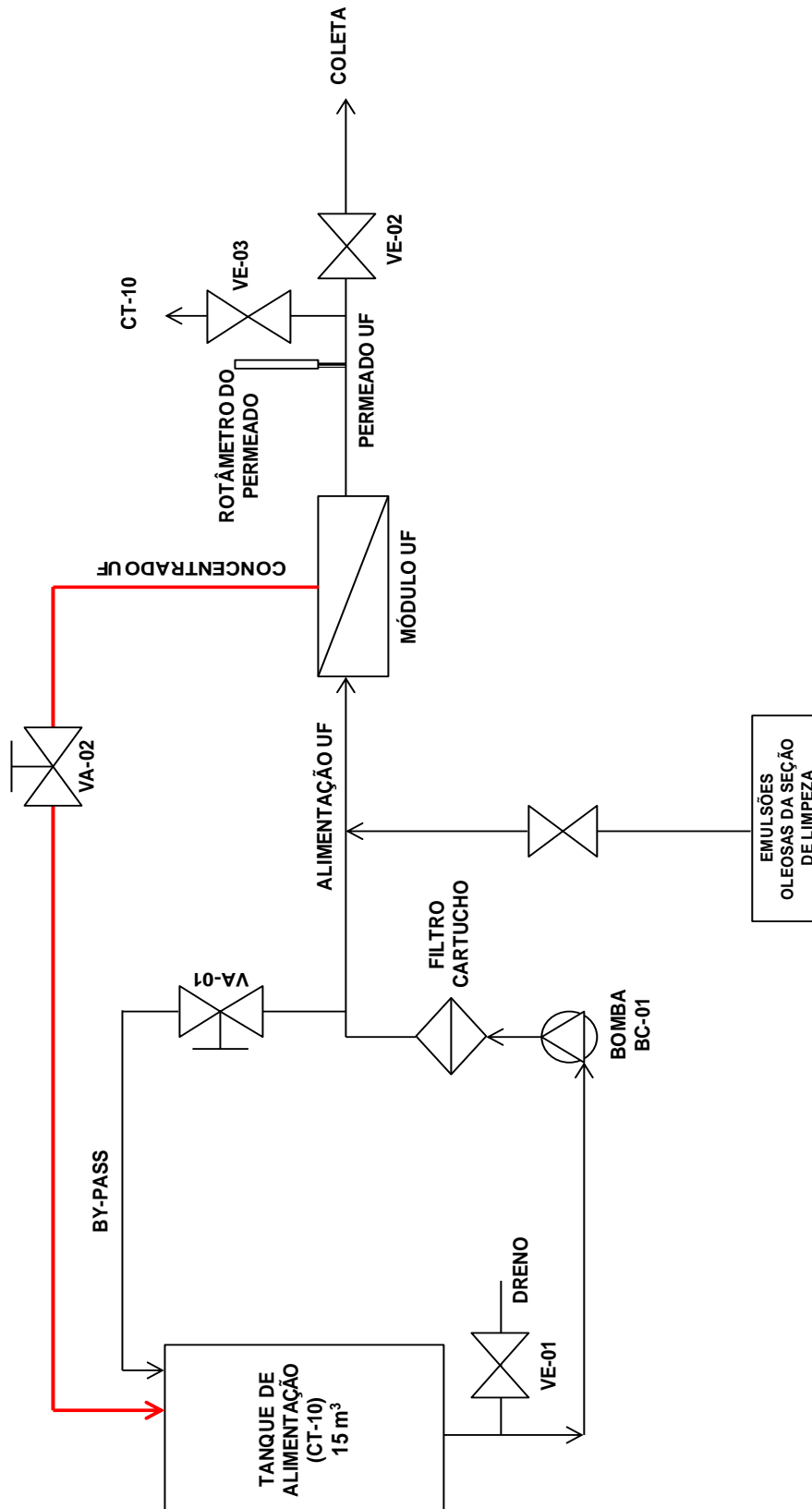


Figura 15: Fluxograma do sistema de permeação em escala industrial

3.3.3. Membranas utilizadas

Na unidade industrial o sistema de ultrafiltração contém módulos de membranas (fibra oca com retenção nominal de 50 kDa).

3.3.4. Condições operacionais

O valor de vazão de alimentação (Q) foi de 3 m³/h. A faixa de pressão de operação é de 4,0 à 6,0 bar e a vazão do permeado varia de 0,5 à 2 m³/h.

3.3.5. Variáveis analisadas

Através dos parâmetros monitorados na planta, foi avaliado o desempenho do tratamento da unidade de UF analisando a rejeição das macromoléculas, medidas indiretamente, por parâmetros como: sólidos dissolvidos totais (SDT), carbono orgânico total (COT), DBO DQO, óleos e graxas e turbidez, também as condições operacionais para reúso do permeado no ponto de geração do efluente bruto e sugestões de melhoria do sistema.

Como no sistema de bancada, as variáveis analisadas foram fluxo de permeado (Equação 5) e a rejeição da membrana aos poluentes presentes (Equação 6).

3.3.6. Limpeza do sistema escala industrial

Após cada ciclo de operação, ou seja, uma vez por semana é realizada a limpeza das membranas. O procedimento tem as seguintes etapas: inicialmente todo o efluente oleoso é drenado do sistema, e o sistema é enxaguado com a circulação de água a 40°C por 15 minutos. Após esta etapa, o sistema é lavado circulando uma solução de NaOH a 5% por 2 horas até restaurar a permeabilidade da membrana. Finalmente, o sistema é enxaguado usando água deionizada.

As águas de lavagem do sistema são encaminhadas ao tanque de alimentação (CT-10) para tratamento.

3.3.7. Qualidade da água de processo requerida

Quando uma solução desengraxante utilizada no pré-tratamento da galvanização por imersão a quente eleva a sua concentração de sais, e também a concentração de óleo nos tanques de desengraxe e enxágue poderá provocar contaminação das etapas subsequentes, e, portanto suas concentrações devem ser reduzidas. Nesses casos, há necessidade da substituição dos banhos parcial (purgas) ou total, do mesmo modo que mencionado no caso 1.

Os banhos desengraxantes têm como principal propósito a remoção de contaminantes da superfície da chapa de aço, sua limpeza deficiente poderá provocar defeitos superficiais nos estágios subsequentes. Para tanto, o ciclo de concentração dos banhos deve ser controlado. O ciclo de concentração dos banhos é determinado pelo controle de condutividade, sendo que seus valores devem ser mantidos na faixa de 35 a 45 mS (Comunicação pessoal, 2012b). Em termos práticos, os banhos desengraxantes removem os óleos e outros contaminantes que estão absorvidos na superfície metálica e depositam nos tanques de desengraxe, em intervalos regulares é necessário o descarte ou a remoção destes contaminantes de forma contínua através de sistemas de filtração, tal com os processos de separação por membranas, MF ou UF.

Segundo o engenheiro de processo da galvanização as características de qualidade da água de alimentação são estabelecidas para a água utilizada para a preparação inicial dos banhos (Comunicação pessoal, 2012b), como mostrado na Tabela 3. Porém, não são estabelecidos limites de referência quantitativos para as concentrações de contaminantes nos banhos, após purga, reposição de água e ajuste da concentração de desengraxante, somente é realizado o controle do banho através do parâmetro condutividade e conseqüentemente, não há um padrão para a água de reúso (permeado UF) requerida.

Tabela 3: Características da água de alimentação da etapa de desengraxe do processo de galvanização.

Parâmetros	Unidade	Valor de Referência
SDT	mg/L	11 - 80
SST	mg/L	1 - 20
Cloreto	mg/L	4 - 10
Ferro	mg/L	0,5 - 2

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas unidades experimental e industrial com a aplicação dos PSM, com membranas de MF e UF são apresentados a seguir.

4.1. Estudo de caso 1 – sistema de bancada

4.1.1. Avaliação da corrente de alimentação da etapa de desengraxe/enxágue do pré-tratamento preliminar a pintura automotiva

O efluente bruto proveniente dos banhos de desengraxe/enxágue de carrocerias, geralmente é contaminado com óleos, graxas e outras impurezas dos processos anteriores (estampagem e solda) à pintura automotiva e com os desengraxantes alcalinos que são compostos de sais inorgânicos (parte alcalina) e compostos orgânicos (surfactantes). Estes possuem elevada concentração de poluentes (óleos emulsionados ou dissolvidos, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e metais, etc.). A caracterização do efluente bruto foi essencial para assegurar que o sistema de membrana selecionado fosse compatível com o efluente a ser tratado, e para a determinação, caso necessário, de um pré-tratamento para evitar a deterioração precoce da membrana.

A caracterização da corrente de alimentação está mostrada na Tabela 4. A concentração de COT, DBO e DQO na corrente de alimentação foram respectivamente, 985 mg/L, 1.010 mg/L e 6.500 mg/L e estão relacionados com a presença de compostos orgânicos presentes no efluente, devido à presença de óleos, surfactantes e outros produtos de natureza orgânica utilizados nos banhos de desengraxe.

O teor de sais da alimentação é elevado (12.065 mg/L), porém não é devido à presença de cloreto que é baixa (13,5 mg/L).

A concentração de óleos e graxas na corrente de alimentação foi de 750 mg/L e é proveniente da operação de desengraxe das cabines.

4.1.2. Avaliação da rejeição da membrana aos poluentes presentes

As concentrações e rejeições obtidas no processo em dois estágios (MF + UF), assim como os valores esperados para rejeição de compostos orgânicos e inorgânicos no tratamento de efluentes secundários em sistemas de UF relatado em Metcalf & Eddy (2007) na Tabela 4.

Tabela 4: Resumo da Performance dos Ensaio Experimentais do Sistema UF com Efluentes do pré-tratamento da Pintura Automotiva.

Parâmetros	Unidade	Alimentação	Permeado (MF+UF)	Remoção (%)	Remoção relatada na literatura (%)
Cloreto	mg/L	13,5	16,3	-	0 - 1
SDT	mg/L	12.065	4.875	59,59	0 - 2
Turbidez	NTU	-	8,56	-	-
COT	mg/L	985	169	82,84	50 - 75
DBO	mg/L	1.010	147	85,44	80 - 90
DQO	mg/L	6.500	578	91,11	75 - 90
O&G	mg/L	750	19	97,47	> 97
Zinco	mg/L	5,91	0,077	98,71	-
Fósforo	mg/L	262,2	112,7	57,02	-
Ferro	mg/L	3,37	0,09	97,33	-
Alumínio	mg/L	0,32	0,003	99,06	-
Nitrogênio	mg/L	7,69	5,84	24,06	-
Sulfato	mg/L	806,0	24,5	96,95	-
Surfactantes	mg/L	32,56	1,35	95,85	-

Fonte: Metcalf & Eddy (2007)

Pode-se constatar um desempenho satisfatório do sistema experimental, chegando a mais de 95% de remoção para os seguintes parâmetros: óleos e graxas, surfactantes, metais (Al, Fe e Zn) e sulfato, a remoção de DQO, COT e DBO, foram respectivamente, 91%, 83% e 85% com exceção dos SDT com 59% e do nitrogênio com 24%. O que era esperado, pois para remoção dessas substâncias, o processo mais adequado seria de osmose inversa. Os valores de rejeição para efluentes oleosos testados são equivalentes aos valores relatados por Metcalf & Eddy (2007), no tratamento secundário de efluentes em sistemas de MF e UF.

Na corrente permeada a concentração de óleos e graxas foi de 19 mg.L^{-1} . Esta redução dos teores de óleos e graxas na corrente permeada é fundamental para prover o reúso do afluente no banho desengraxante, também para evitar o risco de contaminação das etapas subsequentes ao desengraxe, por exemplo no tanque de eletrodeposição que provocaria crateras na película de tinta.

Considerando o valor de referência adotado (óleos e graxas $\leq 20 \text{ mg/L}$) para a água de reúso (corrente de alimentação do desengraxe), sendo este o parâmetro crítico como mencionado anteriormente, o tratamento combinado MF+UF atende ao requerido pelo processo produtivo.

4.1.3. Avaliação de fluxo de permeado

A Figura 16 representa o perfil do fluxo de permeado durante o experimento.

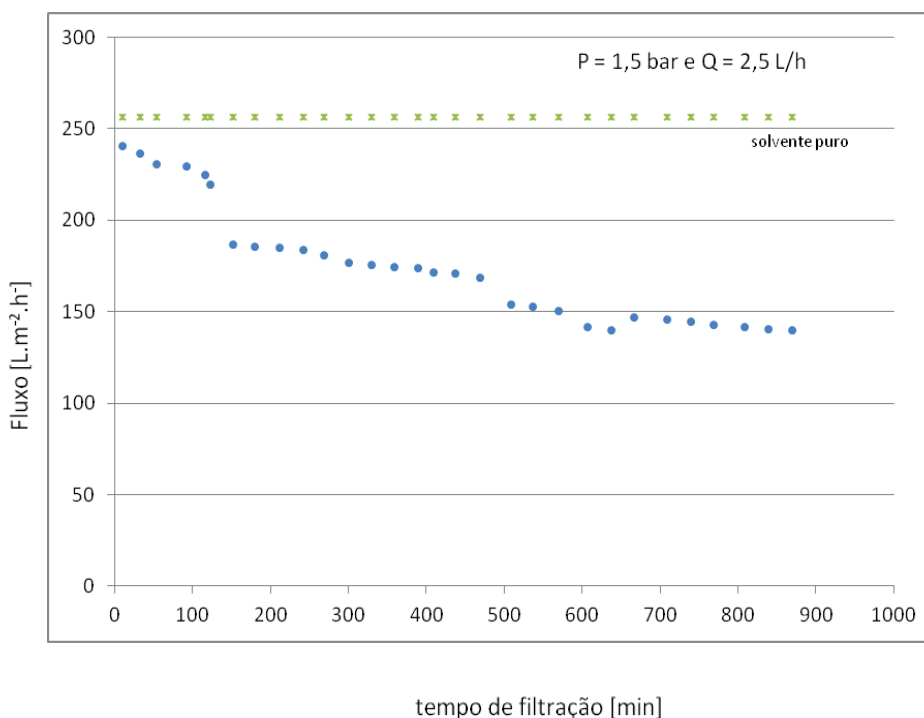


Figura 16: Comportamento do Fluxo Permeado em função do tempo de Operação da UF. Condições operacionais: pressão = 1,5 bar e vazão de recirculação = 2,5 L/h.

A pressão é constante e o fluxo varia (reduz) com o tempo. O processo apresentou uma redução de fluxo de 42% do fluxo inicial, decorridos 900 minutos de experimento, caracterizando o *fouling* de longo período, sendo o valor do fluxo estabilizado em 140 L/h.m². O fluxo permeado do efluente testado apresentou-se dentro da faixa para sistemas de UF, conforme mencionado por Lautenschlager (2006), o fluxo em ultrafiltração tratando efluentes encontra-se entre 50 a 200 L/h.m², dependendo da pressão aplicada sobre a membrana.

O decréscimo de fluxo de permeado também pode estar relacionado a fenômenos como elevação da intensidade de polarização da concentração e mecanismos de obstrução de poros, devido à elevada concentração de material oleoso.

Outro problema que deve ser considerado no tratamento de efluentes oleosos por processo de separação por membranas é influência do surfactante na performance das membranas, onde estudos mostram resultados contraditórios:

Field *et al* (1994) estudaram a influência do surfactante na performance das membranas de MF. Os autores observaram que as interações entre os solutos e a membrana podem conduzir à adsorção dentro dos poros, na entrada do poro e frequentemente na superfície da membrana. Isto normalmente reduz o fluxo de permeado. Ainda, segundo os autores, surfactantes testados (iônicos e não iônicos) causaram significativa redução no fluxo. Porém, segundo estudos de Ducon *et al* (2002), foi observado que o *fouling* é substancialmente mais alto para as emulsões óleo/água não estabilizadas (sem surfactantes). Esta diferença pode ser devido à influência dos surfactantes na carga da membrana, na carga da gota de óleo ou potencial zeta. No caso das macroemulsões óleo/água estabilizadas, o principal mecanismo de *fouling* continua sendo a deposição de óleo (DUCOM *et al.* , 2002). Por esta razão, sugere-se vários métodos diferentes para o aumento do fluxo, sendo que alguns deles são parte do ciclo de operação, enquanto outros são realizados durante o processo de parada. Estes processos incluem, principalmente, fluxos pulsantes, membranas rotativas, promoção de turbulência no canal de alimentação e/ou retrolavagens periódicas.

Ressalta-se que durante o período de operação do presente trabalho não foi testada nenhuma estratégia de limpeza.

Como mencionado anteriormente, o controle de operação de uma membrana em relação ao fluxo, a pressão transmembrana (TMP), e a concentração são fatores que podem afetar o PSM de efluentes oleosos. Segundo Harbert *et al* (2006), o aumento da pressão corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte do solvente o que resulta em um aumento do fluxo permeado. Entretanto, o aumento do fluxo permeado provoca uma maior concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, o que tende a provocar uma queda no fluxo permeado, devido à polarização de concentração. Operação em pressões reduzidas e, portanto fluxos permeados menores, pode parecer uma incoerência, no entanto, os resultados para tempos longos de operação podem ser melhores (HARBERT *et al.*, 2006). Elevado fluxo permeado também podem ser obtidos em baixas concentrações de óleo na alimentação.

O modo de operação adotado em dois estágios de filtração (MF + UF) apresentou rejeição satisfatória para os parâmetros analisados e as baixas concentrações de óleo no permeado mostram o sistema como uma boa opção para tratamento de efluentes oleosos provindos do pré-tratamento da pintura automotiva.

4.2. Estudo de caso 2 – escala industrial

4.2.1. Avaliação da corrente de alimentação da etapa de desengraxe/enxágue do pré-tratamento da Galvanização por imersão a quente.

O efluente bruto proveniente dos banhos desengraxantes de chapas de aço, geralmente é contaminado com óleos de laminação, óxidos de ferro e outras impurezas dos processos anteriores à galvanização e com os desengraxantes alcalinos que são compostos de sais inorgânicos (parte alcalina) e compostos orgânicos (surfactantes).

Os resultados da caracterização estão ilustrados na Tabela 4. Os valores obtidos de COT, DBO e DQO na corrente de alimentação foram respectivamente, 5.640 mg/L, 10.020 mg/L e 28.000 mg/L. Os dados relacionados ao teor de matéria orgânica (COT, DBO e DQO) da corrente de alimentação apresentam-se elevados devido à presença de óleos, surfactantes e outros produtos de natureza orgânica utilizados nos banhos de desengraxe, da mesma maneira que citado anteriormente.

A concentração de óleos e graxas na corrente de alimentação da UF foi de 2.466 mg/L e 50.333 mg/L está relacionada aos contaminantes oleosos presentes na superfície do metal proveniente da laminação de bobinas a frio sem recozimento e a periodicidade substituição dos banhos (purgas parciais/totais).

Foram encontradas grandes variações nos teores de óleo, devido às amostras terem sido coletadas em períodos distintos: uma antes (50.333 mg/L) e outra após (2.466 mg/L) a substituição total do banho desengraxante. Segundo o engenheiro de

processo da Empresa Y (Comunicação pessoal, 2012b), o aumento da concentração de óleo está associado a reposição do banho desengraxante com o uso do permeado e a adição de reagentes químicos (sem reposição de água clarificada), em períodos superiores a 3 (três) meses, pois à medida que o reúso do efluente é efetuado; uma carga adicional (devido ao ciclo de concentração, que é o número de vezes que uma água se concentra) de poluentes vai sendo incorporada ao banho. O valor obtido com concentração de óleo elevada no banho deve-se a alteração do intervalo de substituição total do banho (banho em uso a quase 5 (cinco) meses, somente com purgas parciais e reposição com permeado), devido a descontinuidade do processo de produção.

4.2.2. Avaliação da rejeição da membrana aos poluentes presentes

A Tabela 5 apresenta os resultados da caracterização da corrente de alimentação e do permeado, assim como os valores esperados para rejeição de compostos orgânicos e inorgânicos no tratamento de efluentes secundários em sistemas de UF relatado em Metcalf & Eddy (2007).

Tabela 5: Concentrações das correntes de alimentação e permeado obtidos na ultrafiltração do efluente da etapa de desengraxe do processo de galvanização.

Parâmetros	Unidade	Alimentação	Permeado	Remoção (%)	Remoção relatada na literatura (%)
SDT	mg/L	31.911	27.098	15	0 - 2
COT	mg/L	5.640	1.610	71	50 - 75
DBO	mg/L	10.020	1.852	82	80 - 90
DQO	mg/L	28.000	4.240	85	75 - 90
O&G^(*)	mg/L	2.466	328	87	>97
		50.333	1.632	97	>97
Turbidez	NTU	1.864	16,5	99	>99

Fonte: Metcalf & Eddy (2007)

(*) Foram coletadas amostras em diferentes períodos

A turbidez na corrente de alimentação foi 1.864 NTU e na corrente permeada 16,5 NTU o que representa uma remoção próxima de 99% de sólidos suspensos.

A concentração de SDT na corrente de permeado da UF foi de 27.098 mg/L, a concentração elevada encontrada é devido principalmente, a presença de hidróxidos (elevada alcalinidade) em banhos desengraxantes, e a baixa rejeição (15%) destes compostos em sistemas de UF.

A concentração de COT, DQO e DBO na corrente de permeado da UF foram respectivamente, 1.610 mg/L, 4.240 mg/L e 1.852 mg/L, com rejeição de respectivamente, 71%, 85% e 82%, e estão relacionados a presença de óleo dissolvido na corrente de permeado da UF.

Acredita-se que esse óleo está na forma tanto dissolvida quanto livre, devido aos elevados valores obtido no permeado (328 e 1.632 mg/L). Segundo Lin (2006), isso ocorre porque elevadas concentrações de óleo presentes na corrente de alimentação contêm maior proporção de gotículas de óleos, sendo assim possuem maior possibilidade de atravessar mais facilmente os poros da membrana. Outro fator também a ser considerado que devido às gotas de óleo serem deformáveis, dependendo da pressão aplicada elas podem ser espremidas através dos poros e contaminar o permeado.

Os estudos de Lin (2006), para tratamento de emulsões oleosas com membranas inorgânicas (α -Al₂O₃), com tamanho de poros de 50 nm e 100 nm e concentrações de óleo na faixa de 250 a 2000 mg/L, demonstraram que elevadas concentrações de óleo, ou seja, concentrações de óleo acima de 1000 mg/L, resultam em elevadas concentrações de COT na corrente permeada. Como apresentado na Tabela 5, a concentração de óleo do efluente neste estudo foi superior a 1000 mg/L na corrente de alimentação o que resultou uma elevada concentração de COT na corrente de permeado devido a presença de óleo.

Adotando o valor de referência (20 mg/L) para a concentração de óleos, como no estudo anterior, as elevadas concentrações de óleo obtidas no permeado (328 e 1.632 mg/L), com o tratamento UF não atende os requisitos mínimos de qualidade para a água de reúso.

4.2.3. Avaliação do efeito da concentração de óleo e a pressão de operação no fluxo permeado

Segundo informações do engenheiro de processo da linha de galvanização (Comunicação pessoal, 2012b), a vazão de alimentação (Q_a) da UF é de $3\text{ m}^3/\text{h}$ e vazão de permeado ($Q_p = 2\text{ m}^3/\text{h}$), após o tratamento da corrente de alimentação é realizado um *make-up* ($Q_m = 2\text{ m}^3/\text{h}$), do banho nos tanques de desengraxe (CT1 e CT2) com o permeado gerado, sendo que cada um dos tanques tem volume de 20 m^3 . A Figura 17 ilustra o processo de tratamento dos efluentes oleosos e o *make-up* do permeado na etapa de desengraxe da galvanização.

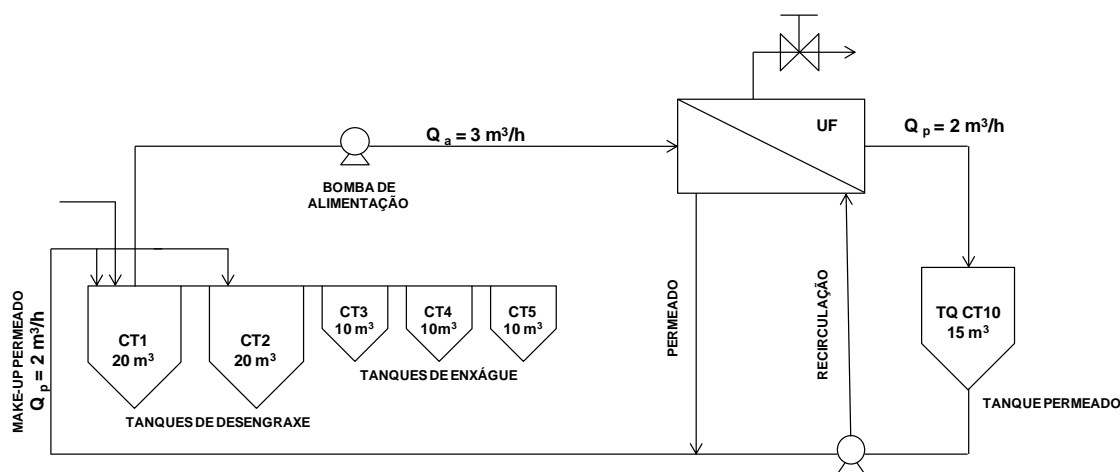


Figura 17: Diagrama do processo de tratamento dos efluentes oleosos na etapa de desengraxe da galvanização e *make-up* do permeado.

A taxa de recuperação (que se refere à água) é de 66%. Essa taxa de recuperação representa a redução no consumo de água clarificada e no descarte de efluentes, de 1.440 m^3 por mês, em condições normais de operação. As variáveis de controle do banho são alcalinidade total e condutividade.

O *make-up* do permeado nos tanques de desengraxe é realizado considerando as faixas das variáveis de controle mencionadas acima, e também os defeitos superficiais causados na laminação por pontos de sujeira provenientes da limpeza deficiente das tiras. Os banhos de desengraxe são descartados totalmente a cada seis meses devido à elevação da concentração SDT, que provoca a saturação do banho.

O concentrado provindo do processo de UF contém óleos concentrados proveniente do banho desengraxante e são misturados com outros efluentes oleosos gerados no processo da galvanização e enviados a cada três meses para unidades de rerefino.

O efeito da concentração de óleo (2.466 e 50.333 mg/L) no fluxo de permeado, para a corrente dos efluentes oleosos do estudo de caso 2, estão apresentados na Tabela 6. Conforme observado na Tabela 6 quanto maior a concentração de óleo na alimentação, menor o fluxo de permeado. Em princípio, o aumento da concentração da fase dispersa favorece o fenômeno de polarização de concentração próximo à superfície da membrana, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de coalescência, acúmulo e obstrução superficial dos poros. Como existe possibilidade da gota de óleo se deformar devido à pressão aplicada que pode atingir a pressão crítica, as gotas de óleo podem ser espremidas através dos poros e contaminar o permeado.

Tabela 6: Efeito da concentração de óleo (alimentação) no fluxo de permeado.

Concentração de O&G (mg/L)	P (bar)	Q permeado (L/h)	Fluxo médio de permeado (L/h.m²)
50.333	6	500	5,0
2.466	4	2.000	20,0

A elevada concentração de óleo tanto na corrente de alimentação quanto na permeada torna-se um fator limitante (gotículas de óleo podem atravessar mais facilmente os poros da membrana). Outro fator limitante é a elevada concentração de sólidos suspensos na corrente de alimentação o que poderia provocar o entupimento dos poros da membrana. Sendo assim, seria viável um pré-tratamento da corrente de alimentação, como por exemplo, a microfiltração que permite a retenção da fase emulsionada e de sólidos suspensos, facilitando a operação do processo subsequente, a ultrafiltração.

4.2.4. Sugestões de melhoria – sistema escala industrial

4.2.4.1. Acompanhamento da evolução das concentrações de SDT

A evolução das concentrações de SDT nos banhos desengraxantes em reúso de efluentes deve ser avaliada devido ao aumento de sua concentração, pois à medida que o reúso do efluente é efetuado, uma carga adicional de sais vai sendo incorporada. Isto permitirá a determinação do máximo potencial de reúso do efluente, sem que a qualidade requerida para o uso e os limites máximos para lançamento de efluentes sejam ultrapassados.

Segundo o Manual de Conservação e Reúso para a Indústria (FIESP, 2005), a evolução da concentração de SDT em um sistema onde a prática de reúso é utilizada pode ser obtida por meio de um balanço de massa. A partir deste balanço de massa, com base nos dados disponíveis sobre a demanda de água, perdas da água de reúso/industrial e efluentes lançados, podem obter-se a carga de SDT (massa SDT/tempo) que é incorporada à água no processo produtivo. A Figura 18 mostra uma sugestão para a obtenção da carga de SDT.

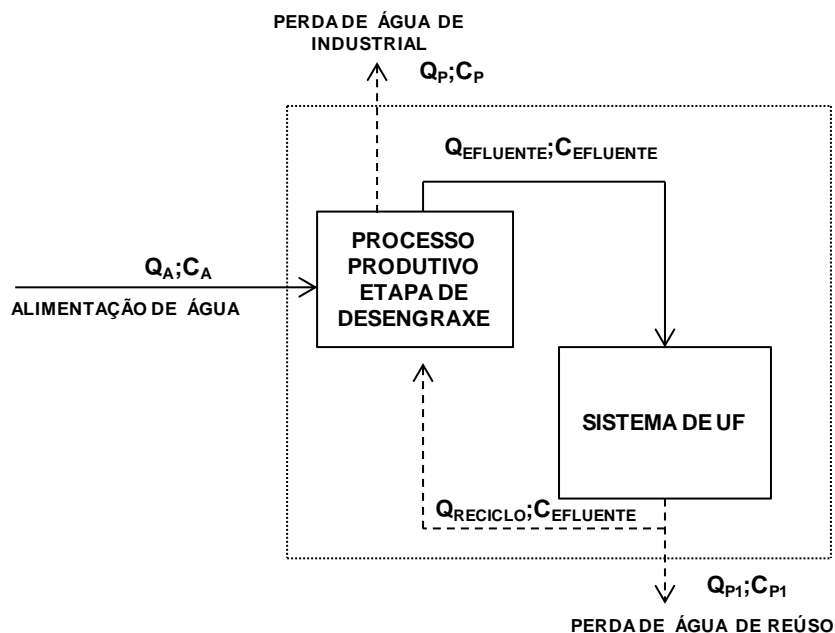


Figura 18: Diagrama esquemático para a obtenção da variação da concentração de SDT no efluente e na água de reúso

Uma vez obtida a carga de SDT incorporada ao sistema, deve-se avaliar a variação da concentração de SDT no efluente e na água de reúso em função da fração de efluente que é recirculada.

4.2.4.2. Aspectos importantes na seleção de técnicas aplicadas na separação de emulsões oleosas e materiais empregados no processo separação por membranas

Inúmeras técnicas tradicionais são utilizadas na separação do óleo da água. Métodos de separação por meios mecânicos, como sedimentação por gravidade e coalescência são bem conhecidos no tratamento de efluentes oleosos, cuja eficiência depende do tamanho da gota de óleo. Técnicas de separação química como floculação e coagulação, também são bastante aplicadas no tratamento de efluentes oleosos. Entretanto, estes métodos produzem uma enorme quantidade de resíduos (lama), e limitações para separar emulsões oleosas, em específico as emulsões estáveis.

Os processos de separação por membranas são uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos. Segundo Hua *et al* (2006), muitos estudos sobre PSM para o tratamento de efluentes oleosos têm sido relatados, especialmente a UF com membranas orgânicas. No entanto, poucos estudos estão relacionados com a aplicação de membranas inorgânicas (cerâmicas) em tratamento de efluentes oleosos.

Segundo Harbert *et al* (2006), normalmente, as membranas comerciais são sintetizadas a partir de materiais poliméricos. A polisulfona tem sido usada na fabricação de membranas de MF e UF. A vantagem principal deste tipo de material é a sua excelente resistência a altas temperaturas e variações de pH. Outros polímeros que proporcionam melhorias significativas em nível de resistência mecânica, química e térmica das membranas de MF e UF são, respectivamente, o polipropileno e o poliácrlonitrilo (HARBERT *et al* 2006; HUA *et al* 2006). Mais recentemente, têm surgidos no mercado membranas baseadas em materiais inorgânicos, dos quais se destacam aquelas preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como alumina,

zircônio e sílica (HARBERT *et al* 2006; HUA *et al* 2006). Estas apresentam maior vida útil, permitem operar em intervalos variados de pH, temperatura e em meios quimicamente agressivos . Entre as desvantagens, estão o seu elevado custo e a pouca flexibilidade por serem materiais duros e quebradiços e com baixa resistência ao impacto (HARBERT *et al* 2006).

Segundo Singh (2005), algumas das membranas poliméricas hoje utilizadas não contêm as propriedades desejadas, pois são suscetíveis à incrustação ou apresentam baixa vida útil. Membranas hidrofílicas, por exemplo, PES – poli(éter sulfona), são menos suscetíveis a incrustação irreversível do que as membranas hidrofóbicas, tais como: PVDF – poli(fluoreto de vinilideno), PP – poli(propileno) e PE – poli(etileno). A influência do material da membrana sobre o potencial de disposição e acumulação de constituintes na membrana (*fouling*) mostra que a redução do fluxo na membrana hidrofílica é menor quando comparada a membrana hidrofóbica (redução mais significativa) (SINGH, 2005).

Um método também empregado que melhora o potencial de resistência ao “fouling” da membrana de UF é a aplicação de uma camada de revestimento hidrofílico. Sob certas condições, tal revestimento aumenta a resistência a incrustação sem comprometer o fluxo (HAO JU, 2010). Adaptadas as propriedades do material do revestimento hidrofílico, a camada atua com elevado fluxo e barreira seletiva de água, desse modo eliminando ou minimizando a incrustação de contato. Por conseguinte, a obstrução interna é reduzida. Além disso, a sua natureza hidrofílica torna a camada de revestimento altamente resistente à adesão de contaminantes orgânicos, reduzindo assim a incrustação de superfície (HAO JU, 2010).

Como a concentração de óleos na alimentação apresenta-se superior a 1.000 mg/L, conforme relatado anteriormente no estudo de Lin (2006), nos submete a seguinte análise: como as membranas orgânicas são mais sensíveis a elevadas concentrações de óleo na alimentação e também em meios quimicamente agressivos, seria viável após o término do ciclo de vida das membranas em operação, um teste piloto para

verificar a possibilidade do uso de membranas inorgânicas que são menos suscetíveis a deteriorização em elevadas concentrações de óleo e tamanho de poros menores que utilizados em Lin (2006).

Outro fator limitante para os PSM, especificamente neste estudo, o sistema de UF, é função das características químicas, físicas e biológicas da água de alimentação que potencializa o fenômeno de incrustação, (membranas comerciais de UF quando expostas a partículas em suspensão e emulsão diminuí catastroficamente sua vida útil e desempenho). Estas partículas em suspensão e emulsão causam incrustação tanto na superfície da membrana como no seu interior, o que resulta uma redução substancial e irreversível no fluxo de permeado (HARBERT *et al* 2006).

A MF aplicada como pré-tratamento da água de alimentação (efluente bruto) da membrana de UF, reduz a turbidez e retém as partículas em suspensão e emulsão, removendo os constituintes do efluente e melhorando o desempenho da UF.

4.3. Comparativo entre os estudos de caso

A Tabela 7 resume os valores e as concentrações obtidas para a corrente de alimentação e do permeado.

Tabela 7: Resumo das concentrações da corrente de alimentação e dos permeados correspondentes dos estudos de caso 1 e 2.

Parâmetros	Unidade	Alimentação	Permeado	Alimentação	Permeado
		caso 1	(MF+UF) caso 1	caso 2	caso 2
SDT	mg/L	12.065	4.875	31.911	27.098
COT	mg/L	985	169	5.640	1.610
DBO	mg/L	1.010	147	10.020	1.852
DQO	mg/L	6.500	578	28.000	4.240
O&G	mg/L	750	19	2.466 50.333	328 1.632

Os efluentes da alimentação do pré-tratamento da pintura automotiva contêm menor concentração de matéria orgânica, devido à natureza dos processos anteriores (estapagem e solda). Segundo informações da engenheira de processo da pintura (Comunicação pessoal, 2012a), as sujidades presentes na superfície das cabines são de no máximo de 3 mg/m². Enquanto, segundo informações do engenheiro de processo da galvanização (Comunicação pessoal, 2012b), no processo anterior (laminação a frio) a galvanização, estas concentrações na superfície da tira variam na faixa de 4 a 8 mg/m². Estes fatores influenciam no aumento das concentrações dos parâmetros, como SDT, COT, DQO e O&G na alimentação, como relatado na comparação da Tabela 7.

A membrana de polietersulfona com corte de 50 kDa usada na operação do sistema de UF no processo de galvanização quando comparada com a membrana de polietersulfona com corte de 20 kDa utilizada nos experimentos do processo de pré-tratamento da pintura automotiva, apresenta remoções inferiores dos parâmetros relacionados acima, e portanto menor desempenho. Quando analisamos o parâmetro O&G a elevada concentração (328 mg/L) no permeado, devida à camada de óleo

aderida à superfície da membrana, formada mais facilmente quando a alimentação contém elevadas concentrações de óleo (> 1000 mg/L), como mencionado anteriormente.

Além do citado acima, a membrana com corte de 50 kDa possui o poro mais aberto, que influencia na parcela de óleo que permeia a membrana provocando elevação deste parâmetro no permeado, e também elevadas concentrações de matéria orgânica devido a presença de óleos dissolvidos no permeado.

Quando comparado os dois estudos, no caso 1 o modo de operação adotado em dois estágios de filtração (MF + UF) apresentou melhor rejeição para os parâmetros analisados e a baixa concentração de óleo no permeado mostra-se como uma alternativa mais promissora para o reúso de efluentes oleosos.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Estudo de caso 1

Nos testes de permeação, os resultados obtidos para o fluxo permeado apresentaram valores estabilizados em torno de $140 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$, observando-se um declínio contínuo do fluxo permeado. Este comportamento indica a possibilidade de aumento da coalescência da fase oleosa próximo à superfície da membrana e entupimento dos poros da membrana.

O outro parâmetro avaliado, rejeição da membrana à fase oleosa, para as condições operacionais estabelecidas, apresentaram retenção de óleos e graxas superiores a 97%, indicando que a membrana utilizada foi capaz de reter óleo durante o período em que os experimentos foram realizados. Os baixos teores de óleos e graxas na corrente permeada, 19 mg/L, torna o reúso do permeado no banho de desengraxante uma alternativa promissora.

Estes resultados indicam o potencial do processo de UF para tratamento das águas oleosas provenientes do pré-tratamento de pintura automotiva.

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que: o processo de UF apresenta-se como uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos provenientes da etapa de desengraxe da pintura automotiva, possibilitando a remoção de óleos da corrente, com a possibilidade de reúso na corrente de alimentação para tanto se recomenda que uma unidade piloto seja instalada e as variáveis de controle monitoradas.

Estudo de caso 2

Nos testes de acompanhamento com a membrana de UF (polietersulfona com retenção nominal de 50 kDa) na galvanização, observou-se um satisfatório desempenho do processo. Em geral, a rejeição ficou em 87% para O&G, em 71%, 82% e 85%, respectivamente, para COT, DBO e DQO. Entretanto, os elevados valores de óleo na alimentação provocam o aumento da concentração de óleo na superfície da membrana, possibilitando uma maior coalescência próximo à interface membrana-emulsão e potencializando a passagem do mesmo na corrente permeada. Os óleos dissolvidos presentes no permeado, provocam aumento nas concentrações

de matérias orgânicas: COT, DBO e DQO, respectivamente, 1.610, 1.852 e 4.240 mg/L. Estes fatores reduzem o ciclo do reúso do banho, o que pode provocar descartes em períodos mais curtos, portanto melhorias no processo de ultrafiltração em questão deverão ser implementadas.

5.2. Sugestões

Realizar análise econômica dos tratamentos de MF + UF no tratamento de efluentes oleosos;

Otimizar as condições de limpeza do sistema de MF + UF, em escala piloto;

Utilizar membranas compostas por outros polímeros ou mesmo membranas inorgânicas e comparar a eficiência de separação como a membrana utilizada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.969: *Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação*. Rio de Janeiro, 60 p., 1997.

ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T.C.; SOARES, A.M. *Corrosão e Proteção de Materiais*. 4, 1999, 18.

ALMEIDA, M.E.M. *Guia sobre proteção anticorrosiva na indústria automobilística*. Protap, 2000.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. Ed. Washington: IWWA, 2005

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Lei nº 9.984 de julho de 2000.

BENDER, H.; CHEVEER, G. WOSTKOWIAK, J. *Progress in Organic Coatings*. 8, 1980, 241.

BERNARDES, A.M.; NÍQUEL, C.L.V.; SCHIANETZ, K.; SOARES, M.R.K.; SANTOS, M.K.; SCHNEIDER, V.E. *Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica*. Porto Alegre: Senai, 2000.

BUSTAMANTE, G. O. *Avaliação de Desempenho do Aço Eletroligado Pré-fosfatizado em relação à Resistência à Corrosão*. Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE: Maio, 2000.

CNRH - CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Resolução nº 54, de 05 de outubro de 2001. Decreto Federal nº. 24.643, de 10 de julho de 1934.

CNRH - CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Resolução nº 121, “Diretrizes e critérios para a prática de reúso direto não potável de água na modalidade agrícola e florestal,” 16 de dezembro de 2010.

COMUNICAÇÃO PESSOAL, Engenheira de Processo, julho 2012a.

COMUNICAÇÃO PESSOAL, Engenheiro de Processo, julho 2012b.

DE BEM, P.P T. *Minimização do efluente gerado em pré-tratamento de pintura automotiva: um caso industrial*. Paraná: Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica: 2008.

DIAS, T.; *Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada*. Meio Filtrante. Ano V – Edição nº 23 – Novembro/Dezembro de 2006.

Disponível em <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=265>. Acessado em Setembro de 2011.

DUCOM, G., MATAMOROS, H., CABASSUD, C., 2002, “*Air sparging for flux enhancement in nanofiltration membranes: application to O/W stabilised emulsions*”, *Journal of Membrane Science*, v. 204, pp. 221-236.

EROL, P.; THOMING, J. *ECO-optimization of pre-treatment processes in metal finishing*. *Computers and Chemical Engineering*, 587-598. 2005

ECKENFELDER JR, W. W., *Industrial Water Pollution Control*. 2^a Edição. New York: McGraw-Hill, 1989.

FERNANDES, J. N., KOBAYASHI, M., REIS, D. T. *Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal*. CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2000. p. 414 a 419.

FIESP. (2005). *Manual de conservação e reúso de água para a indústria*. FIESP; CIESP. v.1.

FIELD, R., HANG, S., ARNOT, T., 1994, “*The influence of surfactante on water flux through microfiltration membranes*”, *Journal of Membrane Science*, v. 86, pp. 291-304.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.; AROMAA, J.; KLARIN, A.; ATTWOOD, B e BENNETT, D. *Materials, Corrosion Prevention, and Maintenance*. Paper making Science and Technology, Book 15, Editora: TAPPI PRESS, 1999.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., *Processos de Separação por Membranas*. E-Papers, 2006.

HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C., RODRIGUES, L. D. B., *et al.*, 2007, *Manual de Conservação e Reúso de água na Indústria*. Divisão de Documentação e Normas. Disponível em: http://www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf. Acesso em: Setembro, 2011.

MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., *Água na indústria: uso racional e reúso*, São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

HAO JU, B.S. *Water Transport Study in Crosslinked Poly(ethylene oxide) Hydrogels as Fouling Resistant Membrane Coating Materials*. Tese (Mestrado) – Universidade do Texas. Texas, 2010.

HUA, F.L., TSANG, Y.F., ARNOT, WANG, S.Y., CHAN, H., CHUA, S.N. 2006, “*Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment*”, *Journal of Membrane Science*, v. 128, pp. 169-175.

JÖNSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutioneds*; eds. Wiley: New York, 1998, cap. 1

LAUTENSCHLAGER, S.R. *Otimização do processo de ultrafiltração no tratamento avançado de efluentes e águas superficiais*. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

LIN, F.H. *Ceramic Membrane Technology Applied to Oily Wastewater Separation*. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de Hong Kong. Hong Kong, 2006.

LIMA-NETO, P.; ARAÚJO, A.P.; ARAÚJO, W.S.; CORREIA, A.N. *Study of the anticorrosive behavior of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigment*. Progress in Organic Coatings 62 (2008) 344–350.

MANCUSO, P.C.S.; SANTOS, H.F. *Reúso de água*. São Paulo: Manole, 2003.576p.

MARKS, J. S., 2006, *Taking the public seriously: the case of potable and non potablereuse*, *Desalination*, v. 187, n. 1-3, pp. 137–147.

METCALF & EDDY. *Water Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*. Singapura: McGraw-Hill, 2003.

METCALF & EDDY. *Water Reuse: Issues, Technologies and Applications*. Singapura: McGraw-Hill, 2007.

MIERZWA, J.C, HESPANHOL, I. *Água na Indústria – Uso Racional e Reúso*. 1ª. Ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MORLOK, R. *Ind. M. Prod. Finish*. 14, 1990.

OENNING, JR., A., PAWLOWSKY, U., 2007, *Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry*, *Sanitary Engineering and Environmental*, v. 12, n. 3, p. 305–316.

OENNING, JR, A. *Avaliação de Tecnologias Avançadas para o reúso de água em Indústria metal-mecânica*. 223 p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 2006.

PARANHOS, R. M. V. *Avaliação da Resistência à Corrosão Atmosférica de Aços Fosfatizados e Pintados para Aplicação na Indústria da Construção Civil*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2002.

PETSCHER, M. *Pollution Prevention and Conversion Coating in the Automobile Industry*. Metal Finishing. 26-29. Setembro, 1996.

PFANSTIEHL, John. *Automotive Paint, Handbook: Paint technology for auto enthusiasts & body shop professionals*. HP Books, 1998. 186 p.

PNMA - POLÍTICA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981.

PNRH - POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Lei nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997.

PONTE, H.A.; PONTE, M.J.J.S.; MAUL, A. M. *Apostila de Pintura Automotiva*. Curitiba, 2000.

RAUSH et alli *The Phosphating of Metals*, 1st ed., Ohio, USA, ASM International, 1990.

SANKARA NARAYANAN, T.S.N. *Influence of Various Factors on Phosphatability – An Overview*. Metal Finishing. 86-90. Junho, 1996a.

SANKARA NARAYANAN, T.S.N. *Performance Evaluation of Phosphating Formulations in Continuous Operation*. Metal Finishing. 40-43. Setembro, 1996b.

SANKARA NARAYANAN, T.S.N. - *Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings* - A REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, v. 9, n. 2, p. 130-177, 2005.

SILVA, M.C.C. *Clarificação do concentrado gerado no tratamento de água por ultrafiltração: estudo de caso na represa do Guarapiranga*. Tese (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

STREITBERGER, H. J.; DÖSSEL, K.F. *Automotive paints and coating*. 2^a ed. Alemanha: Wiley – VCH, 2008. 493p.

SCHULZ, C.K., *Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas*, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, 2005.

SINGH, R. *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations*. Colorado, USA, Elsevier, (2005). 384p.

SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., 1999, “*Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing*”, Journal of Membrane Science, v. 159, pp.11-20.

SOARES, V.F., *Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários*, Tese de Mestrado, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

SPRING, S. *Preparation of Metals for Painting*. Reinhold Publishing Corporation, Nova York, 204, 1965

TEIXEIRA, R.C. *Pintura por Eletrodeposição – Proteção Anticorrosiva de Materiais*, monografia, Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2009.

TELLES, D. D.A; COSTA, R. H. P. G. *Reúso da água: conceitos, teorias e prática*. 2^a Ed. São Paulo: Blucher, 2010. 408p.

TOCCHETTO, M.R.L.; PEREIRA, L.C. *Avaliação do Uso da Água e Reflexos Ambientais: Estudo de Caso em Indústrias do Rio Grande do Sul*. Disponível em <http://www.marta.tocchetto.com>. Acessado em Setembro de 2011.

WAGNER, J., *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*. 2^a. Ed. Minnetonka: Osmonics Inc., 2001.

WATERS, J. *Recent Developments in the Analysis of Surfactants*; eds. Crown House: UK, 1991, cap. 6

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION, *Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards*, Of a WHO meeting of experts. Technical report series, Genebra: n. 517, 1973.