

### III-138 – CARACTERIZAÇÃO DO LODO QUÍMICO PRIMÁRIO GERADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA QUÍMICA TFL DO BRASIL VISANDO A VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO

**Marina Brenner Medtler<sup>(1)</sup>**

Gestora ambiental pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). Mestranda em Engenharia civil - Área: Gerenciamento de resíduos pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

**Luis Alcides Schiavo Miranda<sup>(2)</sup>**

Químico Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Mestre em Ciência dos Alimentos - Área: Biotecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Doutor em Ciências - Área: Biotecnologia Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Pós-Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH/UFRGS).

**Endereço<sup>(2)</sup>:** Laboratório de Saneamento Ambiental- Sala 6B216 - Unisinos. Av. Unisinos, 950 – São Leopoldo – Rio Grande do Sul - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 35901122 – Ramal: 1783 - e-mail: [lalcides@unisinos.br](mailto:lalcides@unisinos.br)

#### RESUMO

A TFL do Brasil, localizada em São Leopoldo, é uma indústria química que produz produtos para acabamento de couro. Durante o processo de tratamento de efluentes da empresa, na etapa de coagulação/floculação, são geradas em média 6,4 toneladas de lodo químico primário por mês. Esse resíduo atualmente é enviado para aterro industrial. O efluente que dá origem ao lodo é decorrente do processo industrial, do curtume experimental, do setor expedição e de lavagem de embalagens. O presente trabalho teve como objetivos realizar a caracterização físico-química do lodo gerado pela empresa, quantificar o lodo gerado bem como custos com transporte, armazenamento e disposição final do resíduo a fim de sugerir através de dados encontrados na literatura para sua valorização. Embora o lodo químico primário possua características de lodo de curtume desejáveis para aplicação no solo, forma mais sustentável de disposição final, a presença de Cromo hexavalente no resíduo o classifica como perigoso. Por fim, sugere-se para a empresa a realização da etapa de coagulação/floculação do efluente do curtume experimental em separado das outras fontes, para possibilitar o tratamento de 50% do lodo gerado em processo de compostagem e posterior utilização agrícola. Para isso, sugere-se ainda a determinação da relação Carbono/Nitrogênio do novo lodo gerado para averiguar seu potencial agrícola.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lodo primário, tratamento de efluentes, indústria química, lodo químico.

#### INTRODUÇÃO

A indústria química é o setor industrial sobre o qual se concentra de maneira mais intensa as preocupações quanto à contaminação ambiental. Da mesma forma, a indústria curtumeira possui grande potencial poluidor devido à utilização de cromo na etapa de curtimento e a grande geração de resíduos e efluentes industriais com alto teor de matéria orgânica.

Com o aumento da concorrência e das preocupações com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias vêm buscando alternativas para diminuir seus custos e reduzir impactos ambientais, aumentando a credibilidade perante o mercado consumidor (FERNANDES, 2002). Dessa forma, a utilização de resíduos industriais em diversos segmentos da indústria e agricultura, como matéria prima ou insumo, vem aparecendo como uma boa alternativa para o gerenciamento de resíduos.

Resíduos perigosos de origem industrial geralmente são dispostos em aterros industriais, que exigem da empresa geradora, pagamento pela quantidade de resíduo disposto no local. Essa forma de disposição final, além de onerosa para a empresa, está longe de ser a alternativa de disposição final mais sustentável, já que o resíduo é confinado em uma vala, muitas vezes sem receber nenhum tipo de tratamento.

O lodo químico primário gerado na etapa de coagulação/floculação do tratamento de efluentes é um resíduo constituído de água, sólidos suspensos e produtos resultantes dos reagentes aplicados ao efluente (RICHTER, 2001). Os custos com a disposição final dos lodos gerados neste processo representam de 20 a 60% dos custos operacionais de uma estação de tratamento (ANDREOLI e PINTO, 2001).

Diversas formas de tratamento e utilização de lodos gerados na etapa primária do tratamento de água, efluentes domésticos e industriais são descritas na literatura. Dentre as formas de utilização e disposição final, destacam-se o uso do lodo na agricultura, sua incorporação como matéria prima em diversos produtos da construção civil e disposição em aterro industrial.

As opções de utilização e disposição final requerem caracterização apropriada do resíduo, já que ele pode conter substâncias prejudiciais para o ecossistema, como metais pesados e poluentes orgânicos (MARTINS, VOUTZA e SAMARA 2004). Apenas através da caracterização do resíduo, pode-se indicar a forma mais segura de disposição, bem como tratamentos que aumentem as possibilidades de reciclagem.

A TFL do Brasil (São Leopoldo - RS) é produtora de resinas acrílicas, tintas compactas e outros produtos para acabamento de couros, e produz atualmente cerca de 6,4 toneladas/mês de lodo químico primário, o qual precisa ser enviado para disposição externa, gerando custos de disposição e transporte. Este trabalho tem por objetivo caracterizar o lodo químico gerado pela empresa, visando sua valorização e possibilidades de disposição e/ou utilização.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA

A indústria química TFL do Brasil, localizada no município de São Leopoldo – RS é uma das filiais de uma indústria multinacional alemã. A unidade de São Leopoldo está no mercado desde 1996 e possui atualmente 94 funcionários. A empresa obteve em 2001 a certificação da ISO 9001 e 14001, certificações do sistema de gestão da qualidade e do sistema de gestão ambiental, com a finalidade de atender à exigências de mercado. A unidade produz produtos para acabamento de couro: polimerização de resinas acrílicas, dispersões de sílicas, emulsões de ceras sintéticas e naturais, misturas de óleos vegetais e animais, *compounds* (misturas de resinas, ceras, e outros), emulsões de silicones, dispersões de dióxido de titânio, dispersões de negro de fumo e neutralizações de ácidos e bases. Por esse motivo, a empresa possui um curtume experimental para testar seus produtos em couro.

Quanto aos insumos químicos utilizados na produção, são mais de 400 produtos, dos quais se pode destacar sais inorgânicos, ácidos orgânicos, álcalis, sílicas, resinas de poliuretanos, resinas acrílicas e tensoativos.

A TFL fabrica por mês aproximadamente 200 toneladas de produtos enzimáticos e sais inorgânicos diversos, 500 toneladas de *compounds* e auxiliares para acabamento de couro e 600 toneladas de tensoativos e produtos para ribeira líquidos.

### ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A estação de tratamento de efluentes da empresa trata, além do efluente gerado no processo produtivo, o efluente gerado nos laboratórios e no curtume experimental. O curtume experimental é responsável por 50% dos efluentes gerados. Neste curtume, são realizadas todas as etapas de tratamento do couro. O couro é curtido ao Cromo. Os efluentes dessas três fontes vão para tanques de mistura. Cada tanque possui volume de 12m<sup>3</sup> e pertence a um setor produtivo diferente. Os tanques 1 e 2 recebem efluente dos laboratórios de aplicação (curtume) e controle de qualidade, de lavagem de embalagens e de expedição. O terceiro tanque recebe efluente do setor de fabricação de resinas acrílicas e o quarto do setor de lacas, tintas e bases para tintas. Os efluentes dos quatro tanques são homogeneizados no tanque de mistura, de 36 m<sup>3</sup>, recebendo o mesmo tratamento.

O primeiro tratamento recebido pelo efluente é físico-químico, onde é feita a coagulação, floculação, sedimentação e remoção do lodo. Para a coagulação/floculação do efluente bruto são usados três reagentes nas seguintes concentrações: policloreto de alumínio (300 ppm), polieletrólito à base de poliácridamida (7 ppm) e coagulante orgânico à base de tanino - Tanfloc (1800 ppm). A desidratação do lodo é geralmente realizada em

um filtro prensa, sendo utilizados leitos de secagem apenas quando é realizada a limpeza do tanque de mistura. O lodo úmido e a torta de lodo desidratado gerada pelo filtro prensa encontram-se na Figura 1.



**Figura 1: Lodo químico primário gerado na TFL do Brasil antes e após desaguoamento em filtro prensa (Foto: TFL do Brasil).**

Após o tratamento primário, o líquido é enviado para o tratamento secundário em uma lagoa aerada com volume de 210 m<sup>3</sup>, e desta para o corpo d'água. Atualmente a empresa está pesquisando, em uma unidade piloto, a possibilidade de pós-tratamento através de um sistema de banhados construídos de escoamento vertical.

São gastos pela empresa R\$ 8,24 por m<sup>3</sup> de efluente tratado, estando incluso neste valor os gastos com a disposição do lodo gerado na primeira etapa do tratamento. A estação de tratamento de efluentes recebe em média 14 m<sup>3</sup>/dia de efluentes.

### **CARACTERIZAÇÃO DO LODO QUÍMICO PRIMÁRIO**

A empresa forneceu a caracterização do efluente bruto e os laudos da última caracterização de seu lodo químico primário contendo ensaios de lixiviação e solubilização, conforme as normas NBR 10005 e NBR 10006 e análise dos parâmetros: pH, fenol, óleos e graxas totais, sulfetos, arsênio, chumbo, cromo total, cromo hexavalente, mercúrio, níquel, cianeto total, densidade, umidade, óleos e graxas mineral e óleos e graxas vegetal/animal. Havendo a empresa fornecido estes dados optou-se por acrescentar a caracterização os seguintes: STV (sólidos totais voláteis), nitrogênio, nitrogênio Amoniacal, fósforo, potássio, ferro, manganês, alumínio, zinco, cobre, cálcio, molibdênio e boro. Para determinação de STV foi utilizado método gravimétrico e para a análise de Nitrogênio e Nitrogênio Amoniacal, método titulométrico, ambos de acordo com APHA, 1995. Os demais parâmetros foram determinados por Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES).

Para a caracterização físico-química foi realizada uma única coleta de lodo desaguoado em filtro prensa no dia 08 de junho de 2010, visto que o processo produtivo industrial não muda ao longo do tempo.

Os dados de custo com armazenamento, transporte e disposição do lodo químico primário foram fornecidos pela indústria geradora, bem como os dados da caracterização da indústria e os utilizados para caracterização do efluente bruto.

### **RESULTADOS**

A seguir, os resultados do trabalho são apresentados em três subseções: caracterização do efluente bruto; quantidade de lodo gerado, despesas de armazenamento, transporte e disposição final; e classificação e caracterização físico-química do lodo.

## CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

Para melhor entendimento dos resultados de caracterização do lodo químico primário algumas considerações sobre a caracterização do efluente bruto serão feitas nessa seção. A caracterização do efluente bruto encontra-se na Tabela 1.

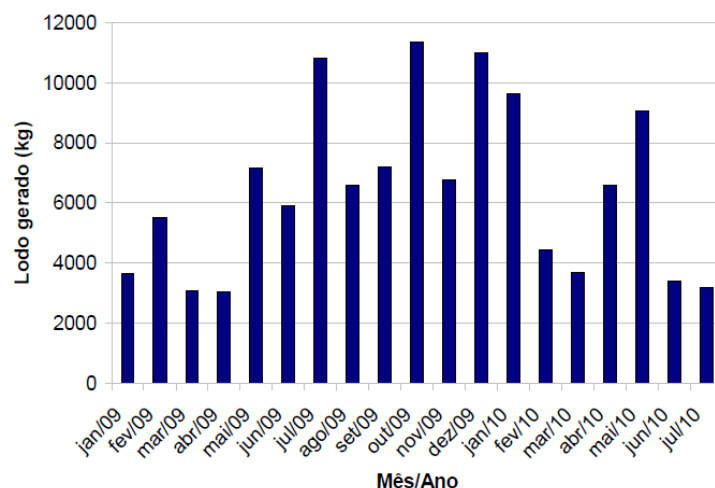
**Tabela 1: Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do efluente bruto gerado pela TFL do Brasil de janeiro a maio de 2010**

Parâmetro	Datas de Coleta (dia/mês)					Mínimo	Maximo	Média	Desvio padrão
	29/1	1/3	29/3	26/4	24/5				
DQO (mg/L)	3240,0	3564,0	3178,0	6220,0	6710,0	3178,0	6710,0	4582,4	1733,5
DBO (mg/L)	804,0	1225,0	1127,0	1960,0	2058,0	804,0	2058,0	1434,8	547,9
pH	8,09	7,59	8,10	8,19	8,20	7,6	8,2	8,0	0,3
NTK (mg/L)	135,00	67,1	238,0	305,0	406,0	67,1	406,0	230,2	134,4
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	52,2	30,5	210,0	122,0	154,0	30,5	210,0	113,7	73,6
Cromo Total (mg/L)	0,63	0,73	1,98	5,45	3,60	0,63	5,45	2,48	2,1
Fósforo Total (mg/L)	27,9	4,4	20,0	28,0	34,0	4,4	34,0	22,9	11,5
Sulfeto Total (mg/L)	0,04	0,15	4,54	2,65	9,35	0,04	9,35	3,35	3,8
Sólidos Suspensos (ml/L)	1937,0	622,0	2750,0	1307,0	2630,0	622,0	2750,0	1849,2	898,4
Sólidos Sedimentáveis (ml/L)	40,0	45,0	75,0	33,3	18,9	18,9	75,0	42,4	20,7

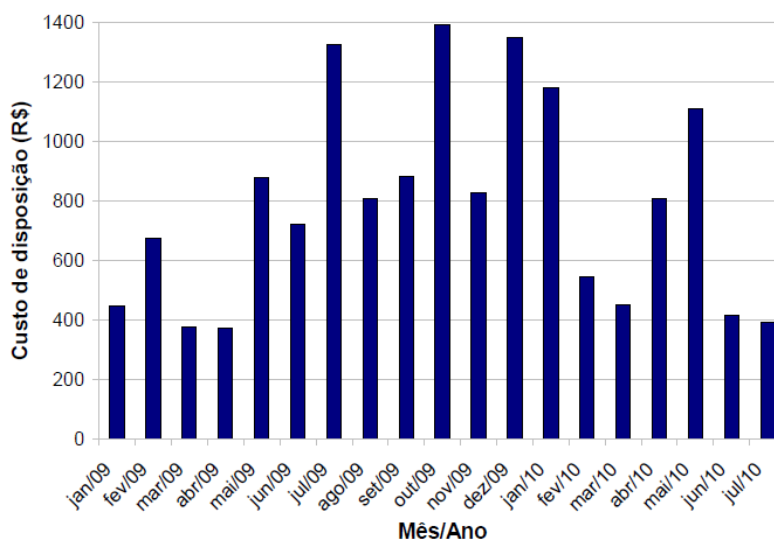
Observando a tabela acima é possível constatar que o efluente bruto da TFL apresenta características de efluente de curtume, que segundo CRUZ, MITTEREGER e BRAUN (2010) APUD FORESTI (1972), são principalmente a presença de cromo, pH elevado, a presença de sulfetos livres, grande quantidade de matéria orgânica e elevado teor de sólidos suspensos. Salienta-se a baixa relação DBO/DQO de 0,24 caracterizando um efluente de baixa biodegradabilidade. Entretanto esta relação pode ser alterada pelo pré-tratamento físico-químico.

## QUANTIDADE DE LODO GERADO, DESPESAS DE ARMAZENAMENTO, TRANSPORTE E DISPOSIÇÃO FINAL

Na etapa primária do tratamento são gerados em média 6426 kg de lodo desidratado por mês. Atualmente o lodo gerado pela indústria é disposto em aterro industrial. O valor cobrado da empresa geradora é de R\$ 122,56 por tonelada de lodo disposto. A Figura 1 apresenta um gráfico com a quantidade mensal de lodo (kg) gerado pela indústria química de janeiro de 2009 a julho de 2010. Em seguida, é apresentado na Figura 2 gráfico dos valores mensais pagos pela indústria para a disposição do lodo em aterro industrial no mesmo período.



**Figura 2: Quantidade de lodo primário (kg) gerado pela indústria química**



**Figura 3: Valores (R\$) pagos pela indústria química para dispor o lodo químico primário em aterro industrial.**

A empresa gastou no ano de 2009 R\$ 10059,72 com a disposição do lodo gerado. Em 2010, até o mês de julho, foram gastos R\$ 4903,50.

Além da despesa com a disposição do resíduo, há também despesas com o armazenamento e transporte do lodo. O lodo químico primário desidratado em filtro prensa é armazenado em sacos plásticos pretos, para acondicionamento de resíduos perigosos, exigidos pelo aterro industrial para o recebimento do resíduo. São comprados 4000 sacos por ano, com valor unitário de R\$ 0,75, totalizando um gasto de R\$ 3000,00.

Para o transporte do lodo, são pagos à transportadora contratada pela TFL do Brasil R\$ 104,50 por caçamba de resíduo transportado. Em 2009, foram gastos pela empresa R\$ 2200,00 para o transporte de lodo e em 2010, até o mês de agosto, R\$ 1463,00.

No ano de 2009, foram gastos com o armazenamento, transporte e disposição do lodo químico primário R\$ 15259,72. Embora os valores pagos pela empresa para dispor o resíduo sejam baixos, considerando a demanda de locais para disposição de resíduos pelas indústrias, o valor gasto poderia ser utilizado para tratar o lodo possibilitando sua utilização.

### CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO

Quanto a classificação do resíduo, nenhum dos parâmetros analisados no substrato obtido através do ensaio de lixiviação foi superior aos limites máximos estabelecidos no anexo F da norma NBR 10004 (ABNT, 2004). No ensaio de solubilização, os elementos alumínio e ferro foram encontrados em concentrações superiores aquelas definidas no anexo G da norma. Sendo assim, de acordo com os ensaios, o lodo químico primário gerado na etapa de coagulação/floculação do tratamento de efluentes da indústria química foi classificado como classe II A, não inerte. Entretanto, 50% do efluente que dá origem ao lodo primário da indústria química é proveniente do curtume experimental. Lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos originados no processo de curtimento de couro ao cromo (código K195) constam no anexo B da norma NBR 10004, lista de resíduos perigosos de fontes fixas, como perigosos, independente do resultado dos ensaios de lixiviação e solubilização.

A caracterização físico-química do lodo químico primário encontra-se no quadro 1:

**Quadro 1: Caracterização físico-química do lodo químico gerado na etapa primária do tratamento de efluentes da indústria química TFL do Brasil**

Parâmetro	Unidade	Concentração	Método
pH		12,34	Eletrometria
ST	g/kg	74,62	Gravimetria
Teor STV	%	50,28	
Cinzas		15,35	
Umidade		61,12	
Nitrogênio Total	mg/L	41,2	Titulometria
Nitrogênio Amoniacal		21,7	
Fósforo	mg/kg	827,87	Espectrometria de Emissão Atômica
Alumínio		1474,27	
Cálcio		24325,77	
Sódio		690,85	
Zinco		127,80	
Cobre		4,00	
Ferro		433,81	
Manganês		19,36	
Potássio		104,96	
Cádmio		0,05	
Bário		7,51	
Boro		2,81	
Selênio		0,05	
Molibdênio		0,05	
Fenol		7,092	Colorimetria
Sulfetos		7,873	
Teor de Cromo Hexavalente		89,71	
Teor de Cromo Total		210,99	Espectrofotometria Absorção Atômica
Teor de Arsênio		< 0,020	
Teor de Chumbo		30,903	
Teor de Mercúrio		< 0,05	
Teor de Níquel		3,395	
Cianeto Total		< 0,025	
Óleos e Graxas Totais		131,37	Gravimetria - Extração Soxhlet
Óleos e Graxas Mineral		44,79	
Óleos e Graxas Animal/Vegetal		86,58	
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,82	Refratometria

Ao observar o quadro 1 pode-se constatar que o lodo químico primário possui características de lodo de curtime desejáveis para utilização agrícola, como a alta concentração de cálcio (24325,77 mg/kg), que torna o lodo um bom corretivo para solos ácidos, bem como, quantidade desejável de matéria orgânica (50,28% de STV), que pode melhorar as propriedades físico-químicas do solo.

Ao se tratar de macronutrientes, especialmente de Nitrogênio, para aplicação do lodo ao solo como fonte de nutrientes, o mesmo necessita ser misturado a outros resíduos orgânicos com alto teor de Nitrogênio devido à baixa concentração desse elemento no resíduo.

Os metais pesados encontrados no lodo não ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006) que estabelece parâmetros para utilização agrícola de lodos de esgoto. Boa parte dos micronutrientes foi encontrada no lodo em concentrações típicas em solos. Entretanto, o lodo contém cromo hexavalente, metal potencialmente tóxico não contemplado nesta legislação por ser originado em processos industriais.



O lodo possui concentração considerável de alumínio, que se deve à utilização do policloreto de alumínio como coagulante na etapa primária do tratamento de efluentes. Em lodos com alta concentração de Alumínio, a recuperação de coagulante torna-se uma alternativa interessante. No entanto, no caso da indústria química em questão, que gera em média 6426 kg de lodo por mês, a quantidade recuperada seria muito pequena. Considerando a concentração de Alumínio do lodo (1474,27mg/kg), se 84,2% do Alumínio for recuperado (quantidade de coagulante recuperada em lodo de esgoto no estudo de Xu et. al, 2008) seriam recuperados 7,97 kg de Alumínio por mês. Considerando ainda as despesas com produtos químicos, equipamentos e mão de obra, a recuperação de coagulante do lodo gerado na empresa torna-se economicamente inviável.

## CONCLUSÕES

Nenhum dos parâmetros analisados no substrato obtido através do ensaio de lixiviação foi superior aos limites máximos estabelecidos no anexo F da norma NBR 10004 (ABNT, 2004). No ensaio de solubilização, os elementos Alumínio e Ferro foram encontrados em concentrações superiores àquelas definidas no anexo G da referida norma. De acordo com os padrões por ela estabelecidos, o lodo químico primário gerado na etapa de coagulação/floculação do tratamento de efluentes da indústria química TFL do Brasil foi classificado como classe II A, não inerte.

O lodo químico gerado na TFL possui características de lodo de curtume desejáveis para utilização agrícola, como a alta concentração de cálcio, que torna o lodo um bom corretivo para solos ácidos, e a grande quantidade de matéria orgânica, que pode melhorar as propriedades físico-químicas do solo.

Ao se tratar de aplicação do lodo ao solo como fonte de nitrogênio para determinada cultura, o mesmo necessita ser misturado a outro resíduo orgânico rico em nitrogênio, devido à baixa concentração desse elemento no lodo químico primário.

Os metais pesados encontrados no lodo não ultrapassaram limites máximos estabelecidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006) para lodo de esgoto. Boa parte dos micronutrientes foram encontrados no lodo em concentrações típicas em solos. Entretanto, como 50% do efluente bruto que dá origem ao lodo químico primário é originado no curtume experimental da empresa, em que se utiliza cromo para o curtimento do couro, o resíduo é automaticamente considerado como perigoso por constar no anexo B da NBR 10004 (ABNT, 2004) como resíduo perigoso de fonte fixa, devendo ser encaminhado para aterro industrial.

Sugere-se que a etapa de coagulação/floculação do efluente do curtume seja realizada separadamente aos efluentes provenientes de outras fontes, possibilitando que 50% do lodo gerado pela TFL do Brasil não seja considerado como perigoso, nem enviado para aterro industrial, podendo ser utilizado na agricultura.

O lodo proveniente da coagulação do efluente do processo industrial, dos laboratórios, da expedição e lavagem de embalagens, após a prensagem, poderá ser encaminhado para compostagem e posterior utilização agrícola. Para isso, sugere-se a realização de análise para determinação da relação carbono/nitrogênio do lodo, para avaliar a possibilidade de compostagem deste resíduo, ou a sua incorporação em um processo de co-compostagem, misturado a outro resíduo, permitindo o aproveitamento do seu potencial agrícola.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004 - Classificação de Resíduos**, 61 páginas, Rio de Janeiro, 2004.
2. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2006. **Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006**. p. 6. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acessado em: Agosto/2010.
3. CRUZ, Clovis Oliveira Heiden da; MITTEREGGER Júnior, Horst; BRAUN, José Everton. Estudos Preliminares da Produção de Biogás e Subprodutos a partir do lodo primário originado do tratamento de efluentes de curtume. **Revista da Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro**, Estância Velha, v. 210, p.40-45, 2010.

4. FERNANDES, Patrícia de Freitas. **Reaproveitamento do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria Cerâmica**. 2002. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
5. ANDREOLI, Cleverson Vitorio; PINTO, Marcelo A. Teixeira. Processamento de Lodos de Estação de Tratamento de Esgotos. In: ANDREOLI, Claverson Vitorio et al. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento reciclagem e disposição final**, 2001. Projeto PROSAB.
6. MARTINS, I.; VOUTZA, D.; SAMARA, C. Assesment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, Thessaloniki, v. 62, p.397-407, 2004.