BARBARA ELISABETH WAEKENS

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS MEDIANTE A APLICAÇÃO
DE ARGILA ORGANOFÍLICA E CARVÃO ATIVADO GRANULAR

São Paulo
2010

BARBARA ELISABETH WAELENS

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS MEDIANTE A APLICAÇÃO
DE ARGILA ORGANOFÍLICA E CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2010

BARBARA ELISABETH WAELENS

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS MEDIANTE A APLICAÇÃO
DE ARGILA ORGANOFÍLICA E CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientador: Prof. Dr. Sidney Seckler
Ferreira Filho

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Sidney Seckler Ferreira Filho, pela orientação, paciência e incentivo durante todo o trabalho.

Aos amigos Denilton Lima, Eng. Gerrit Becker, William Capeluppi, Eng. Hudson Watfe, Prof. Dr. Frederico Lage, Eng. Rafael Madureira, Prof. Dr. Luciano Queiroz, M. Eng. Mailer Sene, Eng. Pedro Paulo Gouveia e a todos que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

FICHA CATALOGRÁFICA

Waelkens, Barbara Elisabeth

Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organifílica e carvão ativado granular / B.E. Waelkens. -- São Paulo, 2010.

116 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

1. Tratamento de águas residuárias 2. Adsorção (Tratamento de águas) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II. t.

RESUMO

A presença do óleo pode trazer graves problemas ambientais quando lançado em corpos d'água. A remoção de óleos e graxas de efluentes industriais, principalmente quando na forma emulsificada ainda é um desafio para o tratamento de efluentes industriais. Argilas quimicamente modificadas com sais quaternários de amônio podem ser uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos por apresentarem características organofílicas, podendo desta forma ser utilizadas como material adsorptivo. O presente trabalho estuda a aplicabilidade de uma argila organofílica granular, seja de forma simples ou em combinação com carvão ativado granular, como meio filtrante para a remoção de óleos e graxas de dois efluentes industriais reais oriundos de uma indústria de laminação a frio e uma indústria automobilística. Ambos os efluentes apresentam concentrações baixas de óleos e graxas, variando entre 5 e 30 mg/l de óleos e graxas, entretanto, estes valores não estão sempre em concordância com a legislação vigente. A análise gravimétrica de óleos e graxas não forneceu dados confiáveis, entretanto, foi possível observar uma redução da concentração de carbono orgânico total (COT) após o tratamento com a argila organofílica granular. A redução da concentração de COT foi ainda maior após o tratamento do efluente com a composição Argila Organofílica Granular seguida de Carvão Ativado Granular. Tal composição é a mais recomendada, pois garante bons resultados, além de aumentar a vida útil do carvão ativado.

Palavras Chave: Tratamento de Águas Residuárias, Adsorção (Tratamento de Águas)

ABSTRACT

The presence of oil in rivers, lakes and oceans can cause serious environmental hazards. The removal of oil and grease from industrial effluents, especially in its emulsified form, is still a challenge for the industrial wastewater treatment sector. Clays chemically modified with quarternary ammonium salts can be an alternative for the treatment of oily wastewater. Given its organophilic characteristics these organoclays can be used as adsorptive media. The present study evaluates the applicability of a granular organoclay, be it in its simple form, or combined with activated granular charcoal, as a filtration medium for the oil and grease removal of two industrial effluents. Both effluents, one of a cold lamination industry and one of an automotive industry, have low oil and grease concentrations, between 5 and 30 mg/L, however these concentrations do not always comply with local directives. The data obtained by the gravimetric Oil and Grease analysis were not reliable, however it was possible to observe a reduction in the Total Organic Carbon (TOC) concentration of the effluent treated with the granular organoclay. It was also observed that the TOC concentration of the effluent was even larger when the effluent was treated with the composition, granular organoclay (GOC) followed by granular active charcoal (GAC). Thus, the composition GOC followed by GAC is the most recommended, for it guarantees reliable results and enhances the GAC lifespan.

Key Words: Wastewater Treatment, Adsorption (Water Treatment)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – SKIMMER EM OPERAÇÃO EM TANQUE DE SEPARAÇÃO ÁGUA ÓLEO.	26
FIGURA 2 - RASPADOR EM OPERAÇÃO EM UM TANQUE SAO	27
FIGURA 3 - ESQUEMA DE PRÉ-TRATAMENTO E TRATAMENTO COM MEMBRANAS.....	29
FIGURA 4 - CAMADA TERAÉDRICA E CAMADA OCTAÉDRICA E SUAS INTERAÇÕES (URIBE, BISHOP & PINTO, 2002).....	35
FIGURA 5 - AJUSTE DAS CAMADAS TETRA E OCTAÉDRICA: (I) A ROTAÇÃO DE TETRAEDOS ADJACENTES; (II) O INCREMENTO EM ALTURA DA CAMADA TETRAÉDRICA, REDUZINDO ASSIM A ÁREA BASAL DE CADA TETRAEDRO; (III) O DESLOCAMENTO VERTICAL DOS OXIGÊNIO BASAIS DE CADA TETRAEDRO	37
FIGURA 6 - ESTRUTURA CASTELO DE CARTAS	40
FIGURA 7 – A - ARRANJO EM MONOCAMADA; E B – ARRANJO EM BICAMADA (ADAPTADO DE LAGALY & WEISS, 1969).....	42
FIGURA 8 – A - ARRANJO PSEUDO TRIMOLECULAR; E B – ARRANJO TIPO PARAFINA (ADAPTADO DE LAGALY & WEISS, 1969).....	43
FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DO SAL QUATERNÁRIO NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (ADAPTADO DE EL-NAHHAL, 2003).	48
FIGURA 10 - REMOÇÃO DE ÓLEOS MINERAIS DA ÁGUA ATRAVÉS DE ARGILA ORGANOFÍLICA GRANULAR, COM CARVÃO ATIVADO UTILIZADO COMO CONTROLE PARA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (ADAPTADO DE ALTHER, 2002A)	53
FIGURA 11 - REMOÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS DA ÁGUA ATRAVÉS DE ARGILA ORGANOFÍLICA GRANULAR, COM CARVÃO ATIVADO UTILIZADO COMO CONTROLE PARA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (ADAPTADO DE ALTHER, 2002A)	54
FIGURA 12 – ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS OLEOSAS PELO CARVÃO ATIVADO E O ENTUPIMENTO DE SEUS POROS.	56
FIGURA 13 - A – BENONITA EM SEU ESTADO NATURAL; B – BENTONITA MODIFICADA PELOS SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO; E C – BENTONITA MODIFICADA APÓS ADSORVER MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	56
FIGURA 14 - SATURAÇÃO CAG, AOG E AOG SEGUIDO DE CAG (ADAPTADO DE ALTHER 2002B).....	57
FIGURA 15 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL, BÉQUER DE 2 LITROS COM EFLUENTE BRUTO, SEGUIDO DE BOMBA PERISTÁLTICA DE QUATRO CANAIS DISTRIBUINDO O EFLUENTE PARA OS FILTROS OPERANDO EM PARALELO, SENDO UM DE ARGILA SEGUIDO DE CARVÃO, UM DE ARGILA E OUTRO DE CARVÃO.	60
FIGURA 16 – COLUNAS DE VIDRO COM ARGILA SIMPLES, CARVÃO ATIVADO SIMPLES E CARVÃO ATIVADO COMPOSTO	61
FIGURA 17 – ESQUEMA COM DIMENSÕES DA COLUNA DE VIDRO (FORA DE ESCALA).....	62
FIGURA 18 – IMAGEM DA AOG SECA	63

FIGURA 19 - TANQUE DE EMULSÃO (SAO).....	65
FIGURA 20 - SKIMMER PARA REMOÇÃO DE ÓLEO SOBRENADANTE	65
FIGURA 21 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO.....	65
FIGURA 22 – AERAÇÃO E MISTURA RÁPIDA	66
FIGURA 23 - TANQUE DE SEDIMENTAÇÃO.....	66
FIGURA 24 – EFLUENTE BRUTO COLETADO NA ENTRADA DO TANQUE DE EMULSÃO.....	67
FIGURA 25 - EFLUENTE FINAL	68
FIGURA 26 – FLUXOGRAMA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.	69
FIGURA 27 – TANQUE SEPARADOR ÁGUA ÓLEO	70
FIGURA 28 – TANQUE DE EQUALIZAÇÃO	70
FIGURA 29 - TANQUE DE SEDIMENTAÇÃO.....	71
FIGURA 30 – APARELHO SOXHLET DURANTE UMA EXTRAÇÃO	73
FIGURA 31 - EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	74
FIGURA 32 - FLUXOGRAMA ETE LAMINAÇÃO A FRIO	76
FIGURA 33 – CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NO EFLUENTE FINAL ORIUNDO DA INDUSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO.....	77
FIGURA 34 - CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NO EFLUENTE BRUTO ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA	79
FIGURA 35 – PERDA DE CARGA EM CM NAS COLUNAS DE ARGILA ORGANOFÍLICA COM EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO.....	81
FIGURA 36 – PERDA DE CARGA NAS COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR COM EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO.....	82
FIGURA 37 – PERDA DE CARGA NAS COLUNAS DE ARGILA ORGANOFÍLICA COM EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.	83
FIGURA 38 – PERDA DE CARGA NAS COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR COM EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.	84
FIGURA 39 - COMPORTAMENTO DO PH DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE ENSAIOS 20/11/07 A 19/12/07	85
FIGURA 40 – COMPORTAMENTO DO PH DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE ENSAIOS 14/01/09 A 30/03/09	86
FIGURA 41 - COMPORTAMENTO DO PH DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 01/04/09 A 25/04/09	86
FIGURA 42 - COMPORTAMENTO DO PH NO CICLO 2 DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA	87
FIGURA 43 – REMOÇÃO RELATIVA DA TURBIDEZ NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 20/11/07 A 19/12/07.....	89

FIGURA 44 – REMOÇÃO RELATIVA DA TURBIDEZ NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 14/01/09 A 30/03/09.....	90
FIGURA 45 – REMOÇÃO RELATIVA DA TURBIDEZ NO CICLO 1 DE TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.	91
FIGURA 46 – REMOÇÃO RELATIVA DA TURBIDEZ NO CICLO 2 DE TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO.....	92
FIGURA 47 – CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PARA ENTRADA E SAÍDA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 20/11/07 A 19/12/07.	93
FIGURA 48 – REMOÇÃO RELATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PARA A INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 20/11/07 A 19/12/07.	94
FIGURA 49 – CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PARA ENTRADA E SAÍDA DO EFLUENTE NA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 14/01/09 A 30/03/09.	94
FIGURA 50 – REMOÇÃO RELATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PARA A INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 14/01/09 A 30/03/09.	95
FIGURA 51 – CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NA ENTRADA E SAÍDA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 01/04/09 A 25/04/09.....	95
FIGURA 52 – REMOÇÃO RELATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PARA O EFLUENTE DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 01/04/09 A 25/04/09.	96
FIGURA 53 – CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PARA ENTRADA E SAÍDA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 12/06/09 A 30/08/09.....	96
FIGURA 54 – REMOÇÃO RELATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 12/06/09 A 30/08/09.....	97
FIGURA 55 – CONCENTRAÇÃO DE COT ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 20/11/07 A 19/12/07.	98
FIGURA 56 - REMOÇÃO RELATIVA DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 20/11/07 A 19/12/07.	98
FIGURA 57 – CONCENTRAÇÃO DE COT ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 14/01/09 A 30/03/09	99
FIGURA 58 - REMOÇÃO RELATIVA DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO NO PERÍODO DE 14/01/09 A 30/03/09	100
FIGURA 59 – CONCENTRAÇÃO DE COT ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 01/04/09 A 25/04/09.	101
FIGURA 60 - REMOÇÃO RELATIVA DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 01/04/09 A 25/04/09.	101
FIGURA 61 – CONCENTRAÇÃO DE COT ANTES E APÓS O TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 12/06/09 A 30/08/09.	102

FIGURA 62 - REMOÇÃO RELATIVA DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA NO PERÍODO DE 12/06/09 A 30/08/09.	102
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FAIXA DE CONCENTRÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM ALGUNS EFLUENTES INDUSTRIAIS	20
TABELA 2 – RESUMO DAS ANÁLISES DE ÓLEOS E GRAXAS E SUAS CARACTERÍSTICAS (FONTE, ANO).....	32
TABELA 3 - GRANULOMETRIA TÍPICA DE UMA AOG COMERCIAL	62
TABELA 4 – DESCRIÇÃO DOS EFLUENTES AVALIADOS.	67
TABELA 5 – DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS EFETUADOS DURANTE A.....	72
TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE EM CADA ETAPA DO PROCESSO DE TRATAMENTO	77
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM CADA ETAPA DO TRATAMENTO	78
TABELA 8 – MÉDIA, VARIÂNCIA E DESVIO PADRÃO DA DIFERENÇA ENTRE O pH DO EFLUENTE BRUTO E DO EFLUENTE TRATADO NOS DOIS CICLOS DE ENSAIOS PARA CADA TIPO DE SISTEMA DE ADSORÇÃO (LF = INDÚSTRIA DE LAMINAÇÃO A FRIO E AM = INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA).....	88
TABELA 9 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO LINEARES COM DIFERENTES BENTONITAS E SAIS DE AMÔNIO PARA DIVERSOS POLUENTES	104
TABELA 10 - ISOTERMAS DE LANGMUIR DE DIFERENTES TIPOS DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA DIFERENTES TIPOS DE CONTAMINANTE	105
TABELA 11 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO TIPO FREUNDLICH PARA DIVERSOS TIPOS DE SAL DE AMÔNIO E DIFERENTES POLUENTES	107

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 GENERALIDADES	20
3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS OLEOSOS	21
3.2.1 Tipos de Óleo.....	21
3.2.2 Formas de Óleo	23
3.2.3 Tecnologias para Tratamento de Efluentes Oleosos	25
3.3 ANÁLISE DE ÓLEOS E GRAXAS	30
3.3.1 Cromatografia Gasosa (CG)	31
3.3.2 Espectroscopia por Infra-Vermelho.....	31
3.3.3 Método Gravimétrico.....	31
3.4 ARGILA ORGANOFÍLICA	33
3.4.1 Bentonita.....	33
3.4.2 Bentonitas Modificadas com Sais Quaternários de Amônio.....	41
3.4.3 Fatores que influenciam a capacidade de Adsorção da Argila Organofílica ..	57
3.4.4 Eficiência Teórica da Argila Organofílica Granular	58
4 MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 APARATO EXPERIMENTAL	59
4.2 MATERIAL FILTRANTE	62
4.3 CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES UTILIZADOS NA ETAPA DE COMPARAÇÃO DE TECNOLOGIAS.....	63
4.3.1 Indústria de Laminação a Frio.....	64
4.3.2 Indústria Automobilística	68
4.4 DESCRIÇÃO DO ENSAIO DE BANCADA.....	71
4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	72
4.5.1 Óleos e Graxas	72
4.5.2 Carbono Orgânico Total (COT).....	74
4.5.3 pH	75
4.5.4 Turbidez.....	75
5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	76
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES UTILIZADOS	76
5.1.1 Efluente oriundo de indústria de Laminação a Frio.....	76
Pode-se observar que, apesar de este cumprir a legislação na maioria dos casos, não a cumpre sempre.....	78
5.1.2 Efluente oriundo de indústria Automobilística	78
5.2 ENSAIOS DE COLUNA DE ADSORÇÃO.....	80
5.2.1 Perda de Carga.....	80
5.2.2 pH	85
5.2.3 Turbidez.....	88
5.2.4 Óleos e Graxas	93
5.2.5 Carbono Orgânico Total (COT).....	97

5.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS	103
5.4	VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DA AOG	108
6	CONCLUSÕES	110
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1. Introdução

O mundo consome cerca de 5 bilhões de metros cúbicos de óleo mineral por ano. De acordo com a estimativa publicada pela CIA (*Central Intelligence Agency*) em 2007, o planeta consumiu diariamente 85,3 milhões de barris de óleo mineral, sendo que os EUA estão em primeiro lugar consumindo 20,7 milhões de barris, seguido pela UE com 14,4 e a China com 7,6 milhões de barris. O Brasil fica em nono lugar consumindo cerca de 2,4 milhões de barris diários, o que equivale a 140 milhões de metros cúbicos anuais. Mesmo se apenas uma pequena fração deste volume se transformar em contaminante para a água e o solo, este não pode ser desprezado.

Assumindo que a eficiência do uso do óleo seja de 99,99% (ou seja apenas 0,01% de todo o óleo consumido no mundo é descartado para o meio ambiente) e baseando se no conhecimento geral de que cada litro de óleo contamina 1.000.000 litros de água podemos inferir que diariamente contaminamos cerca de 1.36 trilhões de m³ (ou 1,36 km³) de água. Ao comparar a contaminação de um dia ao volume total de água existente no mundo, cerca de 1.384 milhões de quilômetros cúbicos, esta proporção a priori pode ser considerada insignificante. Ao comparar este número ao volume total de água doce existente no mundo (pouco mais do que 36 milhões de quilômetros cúbicos), este número continua não sendo significativo. Por outro lado, considerando-se que o contato do ser humano com a maioria da água doce existente (Calotas Polares, Geleiras, água subterrânea profunda) é muito pequeno e que o óleo mineral é de difícil degradação no ambiente natural, o pouco de água disponível para o ser humano acaba sendo contaminado de forma bastante intensa.

Assumindo que em condições normais na natureza o óleo mineral descartado leva cerca de 10 anos para ser decomposto e que este é despejado em sua totalidade apenas nos rios, lagos e água subterrânea a poucos metros de profundidade, toda a água doce de fácil acesso do planeta, neste período ficaria contaminada com 1 mg/L de óleo. A estimativa acima tem como intuito chamar a atenção para uma classe de contaminantes que merece ser discutida. A contaminação da água por óleo não é de forma alguma trivial.

Existe muita água no mundo, entretanto a maioria da água existente não é apropriada para consumo humano e animal, nem para as aplicações industriais, pode ser de difícil acesso e também não é muito bem distribuída. O Brasil retém cerca de 12% da água doce do mundo principalmente em locais como a bacia Amazônica ou o aquífero Guarani, entretanto estes reservatórios estão relativamente distantes das grandes aglomerações urbanas e centros industriais onde a disponibilidade hídrica é menor e a poluição afeta de forma significativa a qualidade das águas.

Diversas fontes poluem a água com óleo, desde vazamentos de navios petroleiros como o Amoco Cadiz (1978) ou o Exxon Valdez (1989), que causaram grandes catástrofes ecológicas, até atividades do dia a dia como algumas gotas de óleo de motor que caem na rua e são carregadas pela chuva para o corpo d'água mais próximo. O setor industrial participa do grupo dos poluidores da água com óleo, sendo que em geral sua poluição pode ser caracterizada como pontual.

As demandas por água para fins industriais no Brasil têm sido estimadas de forma indireta, não havendo informações apoiadas em cadastros confiáveis de usuários. As informações disponíveis estão dispersas nos órgãos estaduais de recursos hídricos e de meio ambiente, não se dispondo de uma consolidação de abrangência nacional. De acordo com os dados do Ministério do Trabalho (COFECON, 2010), existiam no Brasil em 2004, 255.095 estabelecimentos industriais, empregando 6.067.376 pessoas. Os grandes pólos industriais encontram-se principalmente na zona costeira brasileira, destacando-se as cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Curitiba, Porto Alegre, Recife e Salvador.

A presença do óleo mineral pode prejudicar as diversas funções da água já em pequenas concentrações e é função da Engenharia Ambiental garantir a qualidade da água no planeta, tanto para o equilíbrio ecológico como para os seres humanos e é importante preservá-la, seja evitando sua contaminação ou tratando a água que foi poluída. A medida em que os países se desenvolvem, aumenta o consumo e também a contaminação das águas, e mesmo países ricos em recursos hídricos como o Brasil, sofrem com o estresse de água. Diversos países estão chegando a conclusão de que soluções orientadas apenas para aumento das fontes de abastecimento não são adequadas para suprir as crescentes demandas demográficas, econômicas e climáticas;

tratamento de efluentes, reciclagem da água e gestão de recursos hídricos são apresentados como alternativas contra o suprimento inadequado (UN – WATER, 2008).

Em concordância com este panorama, no Brasil, em 1997, foi estabelecida a lei nº 9433 que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SNGRH). De acordo com esta legislação, em uma situação de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e outros usos tais como a dessedentação de animais, atividades agrícolas e industriais devem ser bem planejados com vistas à água a eles disponibilizada. Além disso, deve ser também considerada a legislação que versa sobre a qualidade da água, sendo esta representada pelo decreto 8468 de 1976 no estado de São Paulo (SAO PAULO, 1976) e pela resolução CONAMA 357 de 2005, vigente em todo território nacional (BRASIL, 2005).

Em muitos casos, o processo produtivo industrial está diretamente relacionado com o consumo de matérias primas e água, e conseqüentemente com a geração de resíduos e efluentes. As águas de lavagem de equipamentos industriais e as águas de arrefecimento, descarregadas em grandes volumes e em temperaturas elevadas, podem modificar profundamente as condições ecológicas dos cursos de água, sendo, portanto de grande relevância o tratamento adequado dos efluentes gerados. Dependendo da disponibilidade hídrica, além de iniciativas para a redução do consumo de água, a produção industrial fica condicionada a cogitar alternativas como a manutenção da utilização de sistemas públicos de distribuição e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos; aquisição de água de reuso, produzida por companhias de saneamento, através de tratamento complementar de seus efluentes secundários; ou, reutilizar os seus próprios efluentes, após tratamento adequado.

Esta última porção costuma ser mais atrativa, com custos de implantação e de operação inferiores aos associados a captação e ao tratamento de águas de mananciais ou a compra de água oferecida por empresas de saneamento de sistemas potáveis como sistemas de água de reúso (HESPANHOL et al, 2006). Esse fato faz com que seja tecnicamente viável para as indústrias – reduzir a captação de água e a geração de efluentes.

Uma das maiores contribuições à adoção de tecnologias de depuração dos efluentes industriais tem sido a crescente exigência da legislação ambiental, estabelecendo padrões de lançamento de efluentes cada vez mais adequados às condições dos ecossistemas aquáticos. (ANA, 2003)

O estudo do tratamento de efluentes industriais é muito mais recente do que do tratamento de efluentes domésticos e por consequência sua base de dados é significativamente mais restrita. Além disso, cada tipo de efluente industrial apresenta características específicas, sendo, desta forma, importante considerar tecnologias específicas para a remoção de contaminantes selecionados. Dificilmente apenas um tipo de tratamento será capaz de alcançar a qualidade da água desejada. No caso dos óleos e graxas algumas das principais indústrias geradoras de efluente são a indústria de laminação a frio e a indústria de acabamento de metais envolvendo os mais diversos processos de usinagem (Cheryan & Rajagopalan, 1998).

Efluentes industriais geralmente apresentam características um pouco mais complexas do que o efluente sanitário doméstico e, portanto, o seu tratamento requer em muitos casos tecnologias mais refinadas. Nem sempre as alternativas tradicionais permitem alcançar as exigências legais. Observa-se também a tendência de setORIZAR o tratamento de efluentes dentro da indústria, de forma a tratar os efluentes específicos de cada processo no local. Assim, efluentes específicos de pior qualidade podem ser “pré-tratados” diminuindo o volume de efluente que precisa ser tratado de forma especial, reduzindo custos e a contaminação do efluente final.

A legislação já exige das empresas um tratamento de efluentes mínimo para descarte em córregos ou na própria rede coletora, a fim de garantir as exigências de qualidade estabelecidas nos artigos 18 e 19^A do decreto 8468 de 1976 (SAO PAULO, 1976). Entretanto existe uma tendência de restringir estas exigências, como por exemplo no caso do parâmetro óleos e graxas: Os artigos 18 e 19^A do decreto 8468 exigem uma concentração máxima de 100 e 150 mg/l de substâncias solúveis em n-hexano (vulgo óleos e graxas) para descarte em córregos e na rede coletora respectivamente. Já o CONAMA 357/05, legislação mais recente e válida para todo território nacional, exige uma concentração de descarte de 20mg/l de óleos minerais e 50 mg/l de óleos vegetais. A tendência restritiva neste caso é nítida. Nestas condições

passa a ser interessante conhecer as alternativas específicas existentes para o tratamento de cada tipo de efluente.

Além das tecnologias de tratamento de efluentes já consagradas, como precipitação físico-química, filtração em meios porosos, tais como areia, carvão antracito e carvão ativado e tratamentos biológicos típicos (lodos ativados convencional, lodos ativados de aeração prolongada, filtros biológicos, etc.), surgiram nos últimos anos novas tecnologias como micro, nano e ultrafiltração por membranas, osmose reversa, ozonização e muitas outras que gradativamente buscam o seu lugar no mercado. Estas tecnologias, em alguns casos confinadas a universos mais restritos, como a indústria química e farmacêutica, centros de pesquisa, etc. vêm se tornando cada vez mais viáveis do ponto de vista econômico e passaram a ganhar espaço no setor de tratamento de efluentes, principalmente industriais.

A fim de aumentar as alternativas de tecnologias para o tratamento para efluentes industriais foi introduzida no tratamento de água e águas residuárias a tecnologia da argila organofílica e argila organofílica granular. Com sua origem nos anos 70 e aplicação principal na indústria de tintas, e exploração de petróleo, a argila organofílica tem como característica principal uma alta capacidade de capturar moléculas orgânicas.

2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da argila organofílica na forma granular em sua aplicação como meio filtrante no tratamento de efluentes industriais oleosos, determinando quais as condições em que a argila se apresenta como alternativa tecnologicamente viável, de forma simples ou em combinação com carvão ativado granular. Desta forma foram avaliadas as seguintes condições para dois efluentes industriais distintos:

- Aplicação da argila organofílica granular para o tratamento de efluentes;
- Aplicação do carvão ativado granular para o tratamento de efluentes; e
- Aplicação da combinação de argila organofílica granular seguida de carvão ativado granular para o tratamento de efluentes.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Generalidades

O aumento da quantidade de efluentes industriais, combinado com a limitação de espaço disponível e a legislação ambiental cada vez mais restritiva tem promovido o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes. Inúmeras tecnologias têm surgido no mercado Brasileiro, muitas delas já consagradas em outras partes do globo, como Europa e EUA, que já enfrentam a questão dos efluentes industriais há mais tempo.

Um dos poluentes típicos de efluentes industriais são os óleos e graxas. Indústrias como a do aço, alumínio, alimentos, têxtil, couros, petroquímica e acabamento de metais são exemplos de indústrias que apresentam um alto teor de óleos e graxas em seus efluentes (Scholz & Fuchs, 2000; Cheryan & Rajagopalan, 1998). A Tabela 1 apresenta um resumo de algumas indústrias que apresentam óleos e graxas em seus efluentes e a concentração média do óleo.

Tabela 1 – Faixa de concentração de Óleos e Graxas em alguns Efluentes Industriais

Fonte Industrial	Concentração de Óleos e Graxas (mg/l)
Laminação	
Laminação a Quente	20
Laminação a Frio	700
Laminação a Frio (Fluido Refrigerante)	2.088 – 48.742
Laminação de Alumínio	5.000 – 50.000
Produção de Latínhas (formação)	200.000
Processamento de Alimentos	3.830
Processamento de Alimentos (Peixe)	520 – 13.700
Lavagem e Penteação de Lã	1605 – 12.260
Curtumes	40.200
Acabamento de Metais	4.000 – 6.000
Refinarias de Petróleo	10 – 3.200

Fonte: Cheryan & Rajagopalan, 1998

A argila organofílica granular (AOG) pode ser citada como um exemplo de nova tecnologia para remoção de óleos e graxas de efluentes no mercado brasileiro. Derivada

da bentonita esta argila possui características lipofílicas, ou seja, tem a capacidade de adsorver moléculas orgânicas.

3.2 Tratamento de Efluentes Industriais Oleosos

Óleos minerais e sintéticos quando ingeridos, inalados ou em contato com a pele podem ter diversos efeitos adversos, desde irritações e narcose até teratogênese, mutações e câncer, como pode ser verificado em diversas Fichas de Informações de Segurança Produtos Químicos (FISPQ ou MSDS em inglês) na “*The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Chemical and Other Safety Information Oxford University*” (Oxford, 2009). O processo de decomposição dos óleos e graxas reduz o oxigênio dissolvido elevando a DBO e DQO, causando alteração no ecossistema aquático (CETESB, 2001).

A legislação que regula a emissão de óleos e graxas tanto na rede de esgoto como nos rios e córregos está se tornando cada vez mais restritiva, como pode ser observado no contraste entre os artigos 18 e 19^A do decreto 8468 de 1976, válidos no estado de São Paulo, que exigem uma concentração de óleo de 150 mg/l para disposição no sistema de esgotos e 100 mg/l para descarte direto em corpo d'água e a resolução CONAMA 357 de 2005, em que as concentrações limites de óleo para descarte são 50mg/l de óleo vegetal e 20 mg/l de óleo mineral em corpos d'água. Segundo Alther, 1997, a legislação federal dos EUA, através de sua Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*) exige um máximo de 29 mg/L de óleo no efluente, sendo que no estado Wyoming a legislação estadual exige concentrações menores do que 10 mg/L no efluente.

A fim de poder encontrar uma solução adequada para o tratamento do efluente oleoso é importante saber: qual o tipo de óleo vai ser tratado (mineral, vegetal, sintético, cadeia longa, cadeia curta, etc.), a forma na qual este se encontra (em suspensão, emulsificado) e em que local ocorre (tipo de indústria, etapa do processo).

3.2.1 Tipos de Óleo

Óleo é uma definição geral para as substâncias líquidas, viscosas, não solúveis em água (hidrofóbicas), mas solúveis em outros óleos (lipofílicas), entretanto

quimicamente a definição “óleo” é um tanto quanto abrangente e pouco específica. É possível encontrar distintas classificações de óleo, variando desde óleos de motor e lubrificantes (API, SAE, ASTM) até óleos essenciais. Segundo Alther, 2002^A, pode se separar os óleos em óleo mineral, petróleo, óleo sintético, óleo animal e óleo vegetal, onde:

Óleo Mineral: são hidrocarbonetos betuminosos. É um líquido viscoso insolúvel em água, mas solúvel em álcool ou éter. É inflamável.

Petróleo: Pode ser separado em óleos crus e óleos refinados. Consiste basicamente de hidrocarbonetos com vários arranjos moleculares. É composto pelas fases: gasosa, líquida e sólida, utilizado como combustível, lubrificante, em tintas e para resfriamento. Sua consistência varia de muito fina e leve até bastante viscoso e pesado. De acordo com a EPA (Estados Unidos, 2009), os óleos crus podem ser classificados da seguinte forma:

Classe A: Óleos voláteis leves – são pouco viscosos, geralmente transparentes, dispersam rapidamente em superfícies sólidas ou líquidas, possuem forte odor, uma alta taxa de evaporação e geralmente são inflamáveis. Não tendem a aderir em superfícies. Podem ser altamente tóxicos para seres humanos e animais. A maioria dos produtos refinados, assim como os crus leves de maior qualidade podem ser incluídos nesta classe.

Classe B: Óleos Não Pegajosos – Estes óleos possuem um toque oleoso. São menos tóxicos e aderem mais firmemente em superfícies do que os óleos da classe A. Caem nesta categoria as parafinas médias e pesadas.

Classe C: Óleos pesados e pegajosos – São tipicamente viscosos, pegajosos e de coloração escura (marrom ou preto). A densidade destes óleos pode estar próxima a densidade da água e estes geralmente afundam. Esta classe engloba o residual de óleos combustíveis e crus médios e pesados.

Classe D: Óleos não fluidos – São relativamente atóxicos e geralmente apresentam coloração marrom ou preta. Engloba óleos crus pesados e parafinas de cadeia longa entre outros.

Já os derivados de petróleo refinados, de acordo com a EPA podem ser subdivididos em:

Gasolina – material de baixo peso molecular, pouco viscoso e altamente volátil. Inflamável e tóxico, mas pode ser biodegradado.

Querosene – material de baixo peso molecular e pouco viscoso. Facilmente dispersável mas persistente no ambiente.

Óleo Combustível No. 2 – baixo peso molecular e pouco viscoso. Não é volátil nem facilmente emulsificável e é relativamente pouco persistente no ambiente.

Óleo Combustível No. 4 – médio peso molecular e pouco viscoso. Baixa volatilidade e flash point moderado. Relativamente persistente no ambiente.

Óleo Combustível No. 5 (Bunker B) – médio a alto peso molecular com baixa volatilidade e *flash point* moderado. Pré-aquecimento do óleo para utilização pode ser necessário no inverno. Dificilmente dispersável.

Óleo Combustível No. 6 (Bunker C) – alto peso molecular, altamente viscoso e requer pré-aquecimento do óleo para uso. Pode ser mais pesado do que a água. Pode empelotar ou formar emulsões. Baixa volatilidade e *flash point* moderado.

Óleo Lubrificante – médio peso molecular e pouco viscoso. Baixa volatilidade e *flash point* moderado. Persistente no ambiente.

Óleo Sintético: Uma forma de óleo sintético é produzida através do processo Fischer Tropsch, que consiste de transformar CO₂ e outros gases em óleo, permitindo assim maior controle de sua composição.

Óleo Animal: compostos de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio, diferem das gorduras animais apenas por serem líquidos ao invés de sólidos. Podem ser obtidas ao se ferver o tecido dos animais resultando em uma capa de óleo na superfície do líquido fervente.

Óleo Vegetal: são derivados de sementes ou folhas como soja, azeitonas, jojoba e outras plantas. Geralmente são utilizados para cozinhar, entretanto, uma subcategoria especial, os óleos essenciais são também utilizados em fragrâncias e cosméticos.

3.2.2 Formas de Óleo

O óleo encontrado em águas contaminadas pode ser subdividido em 5 formas (Alther, 2002^A):

1. Óleo livre, que rapidamente flota para a superfície em condições calmas;

2. Óleo mecanicamente emulsificado, que consiste de finas gotículas de óleo variando no seu tamanho entre microns até milímetros. Estas gotículas são estabilizadas eletrostaticamente sem a influência de surfactantes.
3. Emulsões quimicamente estabilizadas possuem agentes superficiais ativos que aumentam a estabilidade da emulsão devido à interação entre a superfície água-óleo.
4. Óleos quimicamente emulsificados ou dissolvidos que incluem óleos de gotículas muito finas (0,5 micron de diâmetro), benzeno e fenóis;
5. Sólidos “*oil-wet*” (embebidos em óleo), que consistem de óleos que aderem a sedimentos, metais ou outro tipo de material particulado presente no efluente.

Produtos do Petróleo tendem a flotar na água como uma camada, entretanto uma pequena fração é solúvel em água. Alguns compostos podem ser adsorvidos a sólidos ou afundar. Alcanos de baixo peso molecular como pentano e hexano são levemente solúveis em água. Alcenos são um pouco mais solúveis em água do que alcanos, e aromáticos são ainda mais solúveis em água, por exemplo os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno). Mesmo quando o óleo cru entra em contato com a água uma pequena porção dissolve. Todos os produtos de petróleo apresentam uma fração solúvel em água, sendo que os óleos mais leves possuem uma fração solúvel maior do que os óleos mais pesados. Quanto mais pesado o hidrocarboneto, maior seu ponto de ebulição e menor sua solubilidade em água. (Atkins & de Paula, 2001)

Uma emulsão pode ser definida como um sistema heterogêneo que consiste de ao menos um líquido imiscível intimamente dispersado em outro líquido na forma de gotículas. Óleo emulsificado é um óleo que foi quebrado em gotículas que dispersam na água. Quanto menores as gotículas, mais estável a emulsão. Quando as gotículas entram em contato umas com as outras estas tendem a coalescer e se elevar até a superfície. Se o óleo não é emulsificado ele naturalmente flota na superfície da água na forma de um filme.

Quando o óleo é emulsificado, este sofre ou uma emulsão mecânica ou química. Nas emulsões químicas, um emulsificante – geralmente um surfactante, detergente ou sabão – está presente. Surfactantes consistem de uma ponta hidrofílica/organofóbica e outra hidrofóbica/organofílica. Eles agem como um agente de união entre a fase água e

óleo. Como o emulsificador é polar em uma ponta e apolar na outra este previne que as gotículas de óleo se encontrem e coalesçam. Surfactantes e sólidos finamente divididos aumentam a estabilidade da emulsão porque agem como uma carga nas moléculas de óleo causando a repulsão mútua e conseqüente dispersão. Alguns exemplos de emulsões são: alimentos como manteiga, margarina, leite e vinagretes; o lado foto sensível de um filme fotográfico; e fluido de corte para usinagem.

3.2.3 Tecnologias para Tratamento de Efluentes Oleosos

As tecnologias para tratamento de óleo são baseadas na separação física (SAO, membranas), adsorção (carvão ativado, argila organofílica), oxidação química (ozonização) e decomposição biológica (lodos ativados). Apesar de existirem diversas tecnologias, ainda existe muito espaço para a otimização do tratamento. Cada tratamento é viável dentro de suas limitações e eventualmente é necessário utilizar as tecnologias disponíveis em conjunto para alcançar um melhor resultado. Segue uma breve descrição de diversas tecnologias de tratamento de efluentes oleosos com suas vantagens, desvantagens e aplicações.

Tratamento Convencional através de Separador Água Óleo (SAO)

A função do separador água óleo é separar o óleo livre e mecanicamente emulsificado da água. Este sistema é a tecnologia mais tradicional para remoção de água e óleo e funciona através da separação por gravidade. Óleo e água geralmente apresentam densidades diferentes, sendo que o óleo é ligeiramente mais leve. Esta propriedade permite separar o óleo da água de uma forma bastante simples. O SAO é basicamente uma caixa onde o efluente oleoso fica em repouso, permitindo a gradual separação do óleo. Este vai para a superfície, onde é removido por um raspador ou skimmer. A água é removida por um dreno no meio ou no fundo do SAO. O SAO é um pré-tratamento necessário para a grande maioria dos tratamentos de óleo. A maior vantagem deste sistema é que o mesmo é extremamente simples, entretanto também apresenta algumas desvantagens como não separar as moléculas emulsificadas quimicamente, nem partículas muito pequenas.

Para auxiliar o separador água-óleo existem algumas etapas auxiliares como o *Skimming*, cuja função é recolher o sobrenadante separado no SAO. O *skimmer*

consiste de uma faixa (de tecido, estopa ou até mesmo borracha) com alta capacidade de absorção que é inserida no sobrenadante a fim de remover o óleo absorvendo o e soltando o mesmo em um recipiente separado. Pode-se imaginar o processo como uma esponja de óleo. A Figura 1 apresenta um *skimmer* sendo utilizado no tratamento de efluentes de uma indústria de laminação a frio.

Figura 1 – *Skimmer* em operação em tanque de separação água óleo.

Sua principal vantagem é que remove apenas o óleo sobrenadante e possui baixo custo. Por outro lado o sistema mecânico pode emperrar devido a impurezas e coágulos no óleo e o tecido utilizado vai sendo degradado e precisa ser trocado.

Uma alternativa ao *Skimmer* é o raspador, cuja função também é remover o sobrenadante. Este atua através de um raspador que passa na superfície do efluente entre a camada de óleo flotado e o restante do líquido removendo o excesso de óleo. A Figura 2 apresenta um raspador em operação em um tanque SAO.

Figura 2 - Raspador em operação em um tanque SAO

Sua principal vantagem é que é mais limpo e mais eficiente do que o *skimmer* e requer manutenção menos frequente. Por outro lado, a manutenção é mais complexa, seu custo é maior e pode haver carregamento da água junto com o óleo.

Outro processo que pode complementar o separador água óleo (SAO) é a quebra de emulsão através do aumento da temperatura ou adição de ácido. Isso ocorre a fim de desestabilizar a emulsão com intuito de facilitar a remoção por gravidade. As gotículas de óleo da emulsão água-óleo devem entrar em contato uma com a outra aumentando o seu tamanho favorecendo a desestabilização da emulsão. Esta quebra da emulsão pode ocorrer de duas formas: através do aumento da temperatura e através da acidificação da emulsão. O aumento da temperatura reduz a viscosidade do óleo fazendo com que este possa fluir mais livremente dentro da emulsão. A facilidade de movimento favorece o encontro das gotículas de óleo e conseqüente coalescência. A acidificação, por outro lado, reduz o efeito dos surfactantes presentes, de forma que a tensão interfacial seja recuperada, favorecendo assim a coalescência das gotículas de

óleo. A vantagem é que esta técnica permite remoção de óleo emulsificado, entretanto a qualidade do efluente final é comprometida sendo necessário um pós-tratamento, seja resfriamento ou correção do pH.

Remoção de Óleo de Água através de Flotação

A flotação tem como objetivo separar o óleo da água através de injeção de ar no sistema. Ou seja, o processo de flotação consiste basicamente de um processo de separação no qual as bolhas de ar ascendentes no líquido removem as partículas em suspensão sejam estas oleosas ou sólidas. Existem diversas formas de gerar estas bolhas de ar e, portanto diversos tipos de flotação, serão descritos alguns processos que tipicamente são utilizados na separação água-óleo:

A flotação via ar dissolvido ou *dissolved air flotation (DAF)* ocorre através da saturação com ar de uma água sob uma pressão maior do que a atmosférica. A água supersaturada com ar é forçada através de um orifício e na sua descompressão se formam nuvens de micro bolhas com diâmetros entre 30 e 100µm (Rubio, Souza e Smith, 2002).

A eletroflotação é um processo que se baseia na eletrólise da água formando pequenas bolhas de hidrogênio e oxigênio por meio de um eletrodo imerso na água. A reação no cátodo e ânodo resulta respectivamente na formação de gás hidrogênio e gás oxigênio. As bolhas formadas em um processo com anodo de titânio possuem tipicamente um diâmetro de 15 a 45µm (Chen, 2004).

Na flotação por ar induzido ou disperso (*Induced Air Flotation - IAF*): as bolhas são formadas a partir da combinação de um agitador mecânico de alta velocidade com um sistema de injeção de ar. O gás e o líquido ficam completamente misturados formando bolhas com um diâmetro entre 700 e 1500µm (Rubio, Souza e Smith, 2002).

Na flotação via bocais (*Nozzle Flotation – NF*) este processo utiliza um bocal para aspirar o gás para dentro do tanque de flotação de uma forma similar às máquinas de flotação via ar dissolvido. As bolhas possuem um diâmetro entre 400 e 800µm. Apresentam algumas vantagens em relação a flotação via ar induzido como menor custo inicial e menos gastos com manutenção (Rubio, Souza e Smith, 2002).

De uma forma geral, quanto menor o diâmetro da bolha, mais eficiente é a flotação. É apenas uma questão de custo/benefício avaliar qual a tecnologia de flotação mais apropriada para cada processo. A flotação é interessante para a remoção de óleo por causa da característica do óleo de ser geralmente mais leve do que a água e, portanto de fácil remoção via flotação. Por outro lado, a quantidade de energia consumida pode tornar a flotação economicamente inviável (dependendo do tipo e concentração do efluente).

Membranas

A tecnologia de membranas separa o óleo da água através separação física por diferença de pressão, onde a membrana funciona basicamente da mesma forma que uma peneira, separando as partículas maiores (óleos e graxas) das menores (água). Entretanto este processo ocorre em dimensões microscópicas. A Figura 3 apresenta um esquema típico do tratamento de efluentes oleosos por membranas de ultra filtração que consiste de um pré-tratamento para remover partículas e óleo livre seguido de um sistema de membranas com reciclo do concentrado. Geralmente este processo ocorre em um sistema de semi-batelada, onde é necessária a interrupção do processo para a limpeza das membranas. Das principais categorias de água contaminadas com óleo (óleo livre, mecanicamente emulsificado, etc.), as membranas são recomendadas principalmente para o tratamento de emulsões estáveis (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998).

Figura 3 - Esquema de pré-tratamento e tratamento com membranas

A tecnologia é versátil, sendo aplicável em diversos tipos de indústria, fornece uma qualidade uniforme do permeado, não importando quão contaminada está a água bruta, não é necessária a adição de outros produtos químicos, ocorre uma redução da quantidade de resíduo a ser tratada devido à concentração do mesmo, ocupa menos espaço na planta e a estação pode ser altamente automatizada. Por outro lado não existe economia de escala, pode ocorrer degradação da membrana durante seu uso e ser necessária trocar a mesma, o que envolve altos custos. (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998)

Decomposição Biológica

Os processos de decomposição biológica podem ser aeróbios, como lodos ativados, ou anaeróbios, como digestores anaeróbios e Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente (RAFA), e consistem basicamente da decomposição da matéria orgânica por microorganismos. Dependendo do tipo e da concentração da molécula orgânica esta pode ter uma ação inibidora na atividade das bactérias, portanto, para poder decompor efluentes oleosos estes microorganismos precisam estar preparados para tanto, sendo as vezes necessário selecionar estes por algum tempo até se desenvolverem de forma adequada. A decomposição biológica não é um processo específico para a remoção de óleos e graxas, entretanto é capaz de realizar esta decomposição dentro de suas limitações.

Sedimentação

Apesar de os óleos e graxas geralmente serem mais leves do que a água e conseqüentemente terem uma tendência a flotar, o processo físico químico de sedimentação também pode contribuir para a remoção de óleos e graxas.

3.3 Análise de Óleos e Graxas

O estudo "Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media", Weisman, 1998 (Análise de Hidrocarbonetos do Petróleo no Meio Ambiente), aborda em detalhe diversas alternativas existentes para a análise dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, ou TPHs (sigla em inglês), tais análises também são utilizadas para determinação de Óleos e Graxas.

3.3.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Nos métodos de cromatografia gasosa (CG) são identificáveis óleos e graxas extraíveis por um solvente ou um gás de purga e detectável pela cromatografia gasosa com “*Flame Ionization Detector*” (FID) dentro de um alcance específico relacionado com o comprimento da cadeia carbônica. A vantagem dos métodos baseados em CG é que estes fornecem informações referentes aos tipos de hidrocarbonetos presentes na amostra além de informar sua quantidade. Os limites de detecção dependem do método e matriz utilizadas e podem chegar a 0,5 mg/L na água e 10 mg/kg no solo.

3.3.2 Espectroscopia por Infra-Vermelho

Métodos baseados na Espectroscopia por infravermelho definem os óleos e graxas como qualquer material extraível por um solvente (Freon 113), não removido por sílica gel e que pode ser detectado por um comprimento de onda específico dentro do espectro do infravermelho. Limites de detecção típicos para ensaios utilizando IV são aproximadamente um mg/L em água e 10 mg/kg no solo. No Standard Methods este método (5520C) é recomendado para amostras que possam conter hidrocarbonetos voláteis que seriam perdidos nos métodos de extração por solvente dos métodos gravimétricos, assim como para soluções com baixas concentrações de óleos e graxas (<10mg/l), devido à falta de precisão dos métodos gravimétricos.

3.3.3 Método Gravimétrico

Os métodos gravimétricos medem qualquer substância que seja extraível por um solvente, não removida durante a evaporação do solvente e capaz de ser pesada. Limites de detecção são de aproximadamente 5 a 10 mg/L na água e 50 mg/kg no solo. Eles não são especialmente adequados para medir hidrocarbonetos leves que volatilizem em temperaturas menores do que 70-85°C, pois estes volatilizam na etapa de evaporação do solvente. São recomendados para amostras que contenham hidrocarbonetos com alto peso molecular, ou para amostras líquidas quando o hexano é preferido como solvente. Tanto os métodos de infravermelho, como o método gravimétrico, não fornecem informações referentes ao tipo de hidrocarboneto presente e conseqüentemente não é possível estabelecer o nível de risco toxicológico. A Tabela 2

mostra um resumo das possíveis análises de óleos e graxas e algumas de suas características.

Tabela 2 – Resumo das análises de óleos e graxas e suas características (Fonte, ano)

Método	Produtos Detectados	Comprimento da Cadeia Carbônica	Tipo de Detector	Limites de Detecção	Vantagens	Limitações
CG	Gasolina, diesel e óleos combustíveis até #2 – podem ser modificados para identificar misturas de hidrocarbonetos mais pesados como óleos lubrificantes.	Geralmente entre C6 e C25-35, mas pode ser modificado para maiores cadeias carbônicas.	CG/FID	Pode alcançar até 0,5 mg/L na água e 10 mg/kg no solo	Pode detectar uma grande quantidade de compostos; simples e sensível; pode fornecer informação sobre produtos específicos	Geralmente não detecta substâncias abaixo de C6; pode não detectar hidrocarbonetos polares; solventes clorados podem ser quantificados como O&G
IV	Basicamente diesel e óleos combustíveis	Maioria dos hidrocarbonetos com exceção dos voláteis e de cadeia carbônica muito longa.	Espectrômetro de infravermelho	1 mg/L na água e 10 mg/L no solo	Técnica simples e barata	Freon é uma substância (CFC); baixa sensibilidade; alta perda de voláteis; baixa extração de hidrocarbonetos com alto peso molecular; susceptível à interferências; não especifica substâncias
Gravimétricos	Geralmente apropriado para óleos mais pesados como óleo cru ou lubrificante.	Todas as substâncias que sejam extraíveis com exceção dos voláteis que são perdidos.	Balança gravimétrica	5 a 10 mg/L na água e 50 mg/kg no solo	Técnica simples e barata	Freon é uma substância (CFC), mas existem outros solventes; baixa sensibilidade; alta perda de voláteis; susceptível à interferências; não especifica substâncias

Além dos métodos apresentados acima também existem equipamentos disponíveis no mercado para identificação de hidrocarbonetos como o TD500 da Turner Designs ou o FP 360 SC da Hach Lange. Nestes é utilizada uma sonda de luz ultravioleta que, ao

invés de medir a adsorção, identifica características de fluorescência que estão relacionados com a presença de determinados hidrocarbonetos.

3.4 Argila Organofílica

A fim de compreender o funcionamento e aplicações da Argila Organofílica Granular (AOG) é necessário conhecer suas propriedades, e consequentemente as propriedades de sua matéria prima, Bentonita.

3.4.1 Bentonita

A indústria da bentonita possui um pouco mais de 100 anos, entretanto o nome já foi utilizado muito antes, em 1848 por Knight para denominar uma argila altamente plástica encontrada nos arredores de Fort Benton no Wyoming (CLEM & DOEHLER, 1961). Em seus primórdios a produção de bentonita mundial significava apenas algumas toneladas ao ano, sendo que a produção atual ultrapassa as 14 milhões de ton por ano (WORLD MINERAL PRODUCTION, 2008).

A origem da bentonita é atribuída a alteração de cinza ou vidro vulcânico, mas o conceito se expandiu para incluir todo material composto basicamente de montmorilonita. Várias definições de bentonita tem sido citadas pela literatura especializada, mas de uma forma geral todas concordam que bentonita é um termo chave para descrever um argilomineral, que ocorre de forma natural, possui granulometria muito fina, e é composto essencialmente de um silicato conhecido como montmorilonita. Além da montmorilonita, a bentonita também contém uma pequena porção de outros minerais, como quartzo, feldspato, vidro vulcânico, material orgânico, gesso e pirita (CLEM & DOEHLER, 1961).

Existem diversos tipos de bentonita, sendo que de uma forma geral suas principais características são: alta capacidade de inchamento quando em contato com água e a capacidade de formar géis tixotrópicosⁱ em meio aquoso, mesmo que em baixas concentrações (SANTOS, 1992). A bentonita é utilizada em diversas atividades industriais, como lama para perfuração, aglomerante para areia de fundição, aglomerante para alimentos de animais, aglomerante e substrato para pesticidas e

ⁱ Propriedade de alguns fluidos que são viscosos (grossos) quando parados mas que fluem quando submetidos a forças de cisalhamento, como a agitação. É uma propriedade de fluidos não Newtonianos.

remédios, aglomerante para peletização de minério de ferro, liners minerais em aterros e lagoas, espessantes para paredes diafragma e floculantes. (ALTHER, 2004)

As propriedades dos argilominerais dependem de diversos fatores, incluindo a estrutura e composição química, natureza dos átomos superficiais, tipo e extensão dos defeitos cristalinos, carga superficial e tipo de cátions trocáveis.

Quimicamente a montmorilonita pode ser descrita como um alumino-silicato hidratado contendo pequenas quantidades de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (CLEM & DOEHLER, 1961). Os silicatos têm como sua unidade estrutural básica os tetraedros de silício e oxigênio (SiO_4^{4-}). Em todos os silicatos, os átomos de silício estão com número de coordenação quatro com o oxigênio, onde cada átomo de silício fica no centro de um tetraedro com os quatro oxigênios nos vértices. Estes tetraedros se unem, compartilhando três de seus quatro oxigênios com outros vizinhos, formando capas de extensão infinita da forma $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Nestas, os tetraedros se distribuem formando hexágonos. Os tetraedros podem estar ligados entre si por vértices comuns, porém nunca por arestas ou faces (SANTOS, 1992).

Os oxigênios do quarto vértice do tetraedro (oxigênios apicais), se dirigem perpendicularmente à capa e fazem parte da capa octaédrica adjacente, formada por octaedros do grupo OH^- que se unem compartilhando as arestas. Os cátions da capa octaédrica são geralmente: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , e mais raramente, Li, Cr, Mn, Ni, Cu e Zn. O plano de união ocorre entre os oxigênios apicais dos tetraedros e pelos grupos OH^- , de forma que um grupo hidroxila fique no centro de seis oxigênios apicais. As demais hidroxilas são substituídas por átomos de oxigênio (ROMERO, 2008). A Figura 4 apresenta a estrutura química dos silicatos, mais especificamente uma montmorilonita cáustica.

Figura 4 - Camada Teraédrica e Camada Octaédrica e suas interações (URIBE, BISHOP & PINTO, 2002)

Uma união similar pode ocorrer na superfície oposta da capa octaédrica. Assim, os silicatos podem ser formados por duas capas, uma tetraédrica e outra octaédrica, denominadas bilaminares, ou 1:1, ou três capas, duas tetraédricas e uma octaédrica, denominadas trilaminares, ou 2:1. A unidade formada pela união de uma capa octaédrica mais uma ou duas tetraédricas é denominada lâmina (ROMERO, 2008). Nos silicatos do tipo 2:1 as camadas tetraédricas estão invertidas uma em relação à outra e

dois terços dos grupos hidroxila octaédrica são substituídos pelos oxigênios apicais dos tetraedros. Ambas as superfícies desta lâmina consistem dos oxigênios basais das camadas tetraédricas.

Na ausência de substituições isomórficas e sítios defeituosos, a superfície dos argilominerais é composta basicamente de átomos de oxigênio envolvidos em uma ligação com silício, sendo que estes possuem um comportamento consideravelmente covalente, o que torna a superfície hidrofóbica. Hidrofilia é introduzida pelas substituições isomórficas que induzem a presença de cátions trocáveis, que são hidrofílicos e polarizam os oxigênios basais (SCHOONHEYDT & JOHNSTON, 2006).

A dimensão lateral, onde se encontram os oxigênios apicais da camada tetraédrica, é geralmente maior do que da camada octaédrica. Este “desencaixe” lateral entre as duas camadas requer um ajuste em uma ou ambas as camadas, causando o desvio da estrutura da simetria hexagonal ideal. A distorção das camadas, resultante do ajuste das camadas tetra e octaédrica, geralmente ocorre através de três mecanismos: (i) a rotação de tetraedros adjacentes (por exemplo o desvio dos 120° de cada ângulo no anel hexagonal) – Figura 5 - i; (ii) o incremento em altura da camada tetraédrica, reduzindo assim a área basal de cada tetraedro – Figura 5 - ii; e (iii) o deslocamento vertical dos oxigênios basais de cada tetraedro – Figura 5 – iii (BRIGATTI, GALAN & THENG, 2006).

Figura 5 - Ajuste das camadas tetra e octaédrica: (i) a rotação de tetraedros adjacentes; (ii) o incremento em altura da camada tetraédrica, reduzindo assim a área basal de cada tetraedro; (iii) o deslocamento vertical dos oxigênios basais de cada tetraedro

Estes desencaixes permitem mutações na estrutura dos silicatos, de forma que podem ocorrer substituições dos átomos centrais das camadas tetra e octaédricas (Si, Al, etc.). Tal mutação ocorre através de substituições isomórficas, que consiste da substituição dos átomos existentes por outros átomos de mesma forma. O imenso número de silicatos naturais deriva do fato de vários íons poderem substituir isomorficamente o silício da camada tetraédrica. Nos reticulados cristalinos em que há substituição isomórfica, tem-se a restrição de que os íons substituintes devem ser de dimensões próximas (iso = igual; morfos = forma) e de mesma atividade química, além das considerações de carga elétrica: assim dois átomos de Na^+ podem substituir um átomo de Ca^{2+} ou Mg^{2+} , um átomo de Al^{3+} e um átomo de K^+ podem balancear eletricamente um átomo de silício substituído por um átomo de alumínio. Os elementos substituintes usualmente encontrados em silicatos naturais são *Be*, *Ti*, *Al*, *Mg*, *Li*, *Fe*, *Na*, *Ca* e *K* (SANTOS, 1992).

A princípio a superfície siloxânica (silício + oxigênio) é eletricamente neutra. Carga permanente é introduzida à superfície siloxânica dos argilominerais como um resultado da substituição isomórfica. Dependendo da extensão da substituição isomórfica, os sítios carregados negativamente são separados por distâncias variando entre 0,7 e 2 nm na superfície basal, superfície onde se encontram os oxigênios basais da camada tetraédrica. A carga negativa que resulta da substituição isomórfica é balanceada pela presença de cátions trocáveis como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ (BRIGATTI, GALAN & THENG, 2006).

Propriedades

Os argilominerais têm íons em sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina, que podem ser trocados através de reações químicas por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina (SANTOS, 1992). A propensão dos silicatos para substituir espécies catiônicas da solução é dada como capacidade de troca catiônica (CTC). Valores de CTC são expressos em centimols de carga positiva por kilo seco de argila ($\text{cmol}(+)/\text{kg}$) ou miliequivalentes iônicos por 100g de argila ($\text{meq}/100\text{g}$) o que representa a mesma unidade ($10^{-2}\text{mol}/1000\text{g} = 10^{-3}\text{mol}/100\text{g}$). A troca entre os cátions que balanceiam a carga negativa das camadas com os cátions em solução apresenta as seguintes características: (i) são reversíveis, (ii) são controlados por difusão (sendo que o fator limitante é a troca de um íon balanceador de carga por outro), (iii) é estequiométrico, e (iv) na maioria dos casos existe uma seletividade de um cátion sobre o outro. (BRIGATTI, GALAN & THENG, 2006)

Esta capacidade de troca catiônica pode ser resultado de: (i) desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórfica na estrutura cristalina, (ii) das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e (iii) da substituição de hidrogênio por hidroxilas. Os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais e podem ser agrupados segundo uma série de “facilidade de substituição ou troca”, sendo que essa série varia ligeiramente para cada argilomineral. Em sequência decrescente de facilidade de troca temos, de um modo geral: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{H}_3\text{O}^+$. A facilidade de troca varia ainda

com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e sua hidratação, com a natureza do ânion e ainda outros fatores (SANTOS, 1992). Da mesma forma que os diferentes cátions podem ser trocados, moléculas orgânicas catiônicas (como, por exemplo, aminas alifáticas e aromáticas, piridinas e azul de metileno) podem substituir os cátions trocáveis no espaço interlamelar. A bentonita possui uma capacidade de troca catiônica de cerca 70 a 110 meq/100g de argila.

Uma das características típicas dos cátions de sódio e cálcio presentes nos espaços interlamelares da bentonita é que todos possuem uma significativa entalpia de hidrataçãoⁱⁱ, com valores entre -300 e -1500 kJ/mol. Como resultado, estes cátions são capazes de adquirir camadas de hidratação parcial ou completa, de forma que a característica hidrofílica do argilomineral seja ampliada.

Estes cátions são hidratados no momento em que entram em contato com a água e se arranjam de forma relativamente ordenada, principalmente nas superfícies basais da argila. Com o aumento da hidratação, as lâminas de argila adjacentes se separam mais, resultando em um aumento do volume geral que a argila ocupa. O inchamento da argila é distinto para os diferentes tipos de cátions substituintes (ALTHER, 2004).

A bentonita quando em solução pode ser considerada um colóide. Tixotropia é a designação dada para o fenômeno no qual um colóide tem sua viscosidade alterada, seu estado de gel para solução ou solução para gel. Trata-se da propriedade de um fluido não-newtoniano ou pseudoplástico que apresenta uma alteração dependente de forças de cisalhamento e do tempo em sua viscosidade. Quanto mais se submete tal fluido a esforços de cisalhamento, mais diminui sua viscosidade. Em suma, um fluido tixotrópico é aquele que demora um tempo finito para alcançar uma viscosidade de equilíbrio quando ocorre uma mudança instantânea no ritmo do cisalhamento.

A propriedade tixotrópica da bentonita ocorre devido à estrutura tipo castelo de cartas que a bentonita forma quando em suspensão na água. A fim de visualizar de uma melhor forma a formação desta estrutura deve-se recordar que a carga basal da bentonita, devido as substituições isomórficas é essencialmente negativa. Nos cantos das lamina de bentonita a carga muitas vezes é positiva devido a quebras que ocorrem

ⁱⁱ Energia que se libera quando se hidrata 1 mol de íon. Quanto mais negativa, mais favorável a hidratação.

nestas extremidades. As cargas positivas dos cantos ficam atraídas pelas cargas negativas da base e assim formam a estrutura castelo de cartas. A Figura 6 apresenta de forma simplificada esta estrutura.

Figura 6 - Estrutura castelo de cartas

As propriedades de inchamento e tixotropia da bentonita podem ser utilizadas industrialmente. De um lado a bentonita sódica, cujas aplicações industriais estão diretamente ligadas a formação de géis tixotrópicos; do outro a bentonita cálcica, utilizada principalmente em areias de fundição. As bentonitas sódicas e cálcicas têm, respectivamente, o sódio e o cálcio como cátions trocáveis e, de acordo com o maior ou menor grau de hidratação destes cátions, essas bentonitas industriais também podem ser divididas em dois grupos:

- Bentonitas que incham: são constituídas pelo argilomineral montmorilonita cujo cátion adsorvido predominante é o sódio. Expostas a umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume. Essa adsorção contínua de água pela bentonita sódica, provoca um desfolhamento individualizado das partículas até completa dispersão em água, proporcionando a bentonita sódica os seus usos tecnológicos específicos.
- Bentonitas que não incham: são constituídas pelo argilomineral montmorilonita cujo cátion adsorvido é o cálcio. Expostas a umidade atmosférica as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas de

água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam rapidamente quando em dispersões aquosas. Essas argilas são largamente usadas como aglomerante de areias de fundição; apresentam vantagens de poder ser tratadas por ácidos inorgânicos, tornando-se “argilas ativadas”, muito usadas no descoramento de óleos minerais, animais e vegetais. (SANTOS, 1992)

3.4.2 Bentonitas Modificadas com Sais Quaternários de Amônio

O emprego industrial de bentonitas modificadas com sais quaternários de amônio, também conhecidas como argilas organofílicas, aumentou enormemente na América do Norte e na Europa desde 1975; de outro lado, a pesquisa sobre a síntese e propriedades do sistema “argilominerais + compostos químicos orgânicos” é cada dia mais intensa, sendo que hoje significa mais de um terço dos artigos publicados nas revistas sobre argilas. No Brasil estão se iniciando os usos de argilas organofílicas; a Petrobrás é a maior usuária de esmectitas organofílicas. (SANTOS, 1992) Classicamente, esta é utilizada como lama para fluidos de perfuração a base de petróleo, como espessante para tintas a base de solventes e aglomerantes para areias de fundição a base de petróleo. (ALTHER, 2004)

Sabe-se que a substituição dos cátions inorgânicos na montmorilonita por íons oriundos dos sais de quaternários de amônio causa modificações significativas nas propriedades de hidratação e inchamento da argila. Diversos autores passaram a estudar estas características. Theng, Greenland & Quirk, 1967, expandiram estudos anteriores ao estudar as características de sorção não apenas de sais de amônio primários, mas também de sais de amônio di, tri e quaternários. Seu intuito foi obter informações sobre o efeito do tamanho e forma da molécula na capacidade de adsorção destes compostos. Seus resultados mostraram que a afinidade do cátion com a argila aumenta de acordo com o aumento do tamanho da molécula, justificando a utilização de sais quaternários de amônio como íons substituintes.

Lagaly e Weiss, 1969 determinaram a relação entre a carga nas superfícies basais da argila com a expansão dos argilominerais. O arranjo dos cátions quaternários de amônio intercalados nos espaços interlamelares da bentonita depende da carga da lâmina de argila, assim como do comprimento da cadeia carbônica. Íons de alquilamônio

de cadeia curta são arranjados em monocamadas (Figura 7 - a), íons de alquilamônio mais longos são arranjados em bicamadas, com os eixos alquila paralelos as lâminas de silicato (Figura 7 - b). A monocamada possui um espaçamento basal de cerca 1,4 nm, enquanto a bicamada cerca de 1,8 nm.

Figura 7 – a - Arranjo em monocamada; e b – Arranjo em Bicamada (adaptado de LAGALY & WEISS, 1969)

As estruturas de três camadas das cadeias alquila são observadas em esmectitas com alta carga (muitas substituições isomórficas) e/ou no caso de longas cadeias carbônicas (Figura 8 - a). Este arranjo pseudo tri molecular exibe um espaçamento basal de cerca 2,2 nm. O termo pseudo é utilizado, pois os grupos positivos do surfactante ficam presos a camada do silicato, enquanto as cadeias carbônicas formam um arranjo tri molecular devido a torções na própria cadeia. Arranjos do tipo parafina no espaço interlamelar das esmectitas são formados por íons quaternários de amônio com duas ou mais longas cadeias alquila (Figura 8 - b).

Figura 8 – a - Arranjo pseudo trimolecular; e b – Arranjo tipo Parafina (adaptado de LAGALY & WEISS, 1969)

Janes & Boyd, 1991^B, estudaram a capacidade de troca catiônica de diversas argilas para um mesmo sal quaternário de amônio, o Hexadecil-Trimetil-Amônio (HDTMA). Neste estudo observaram que o argilomineral com maior capacidade de troca catiônica para o HDTMA foi uma montmorilonita, o que implica em mais substituições dos íons inorgânicos (que compensam as cargas das substituições isomórficas) na superfície interlamelar. Estes estudos foram a base para o estudo da capacidade de adsorção da argila organofílica para diversos poluentes, buscando determinar quais os mecanismos operantes e quais as eventuais aplicações.

Processo de Sorção das Argilas Organofílicas

A partição de um composto orgânico i entre duas fases (1 e 2) pode ser considerado como uma reação química na qual “ligações” são quebradas e formadas. Neste caso, no entanto, as “ligações” envolvem forças de atração intermoleculares, muito mais fracas do que as ligações covalentes. Por exemplo, se o processo de interesse envolve mover i de dentro de uma fase 1 (dessorção da fase 1) para dentro de uma fase diferente 2 (absorção para dentro da fase 2), ou vice-versa, podemos escrever a seguinte “reação” de partição:

onde os dois pontos indicam forças de atração intermoleculares, que são quebradas e refeitas durante a troca. Neste caso se indica que o composto foi englobado pela fase 1 ou 2 por este estar entre os dois números.

Podemos distinguir esta troca por absorção de uma em que o composto i particiona para uma interface. Neste caso, o processo deve ser visto como uma adsorção de i para a superfície da fase 2:

Aqui a reação mostrada na Equação 2 indica a presença de uma interface entre as fases 1 e 2. Diferentemente do caso de absorção onde as atrações entre 2 e 2 tiveram de ser quebradas e outras entre 1 e 1 foram feitas, neste caso de adsorção ligações intermoleculares entre 1 e 2 precisam ser quebradas e ligações entre 1 e 1 precisam ser feitas.

Este ponto de vista de “reação” permite organizar o pensamento sobre o processo de partição. Primeiramente é preciso identificar a combinação de materiais que está justaposta antes e após o processo de partição. Em segundo lugar é preciso estar ciente de que tipos de elementos estão presentes na estrutura química ($-CH_2-$, $-OH$) nas moléculas particionadas (em i) e o material do qual cada fase participante é feita (fases 1 e 2). Isso permite identificar os tipos de interações intermoleculares que estão regendo as forças das ligações que estão sendo formadas ou quebradas. Finalmente, precisa-se considerar o número de interações, ou área de contato, que são modificadas no processo.

A isoterma mais simples de se definir é a isoterma *Linear*:

$$C_s = K * C \quad \text{Equação 3}$$

Neste caso existe uma relação direta entre o material adsorvido (C_s [mg/g]) e a concentração final C [mg/L].

Uma aproximação matemática muito comum para ajustar dados experimentais de adsorção usando um mínimo de parâmetros de ajuste é a relação empíricaⁱⁱⁱ conhecida como isoterma de *Freundlich*:

$$C_s = K_F * C^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde K_F é a constante de *Freundlich* ou fator de capacidade e n é o expoente de *Freundlich*. Note que para um tratamento termodinâmico correto da Eq. 4 sempre teriam de ser utilizadas atividades adimensionais do composto em questão tanto na fase aquosa como na adsorvida, a fim de obter um K_F adimensional. Entretanto, na prática C_s e C são expressos em uma variedade de unidades de concentração e portanto, K_F é apresentado nas unidades correspondentes, o que significa que para $n \neq 1$, K_F depende não linearmente das unidades em que C é expresso.

A relação da Equação 4 assume que existem múltiplos tipos de sítios de adsorção exibindo diferentes energias livres de adsorção e abundância infinita de sítios de adsorção. O expoente é um índice da diversidade das energias associadas com a sorção do soluto por múltiplos componentes de um sorbato heterogêneo. Quando $n = 1$, a isoterma é linear e podemos inferir que as energias de adsorção são constantes em todas as concentrações de sorbato; quando $n < 1$, a isoterma é côncava para baixo e pode-se inferir que a medida que a concentração de sorbato aumenta a energia livre de adsorção vai ficando mais fraca; finalmente, quando $n > 1$, a isoterma é convexa para cima e pode-se inferir que quanto maior a concentração de sorbato maiores as energias livres de adsorção.

ⁱⁱⁱ Atualmente já foi encontrada uma prova matemática para esta relação, portanto não tem mais a característica de ser empírica, apesar de ter sido descoberta desta maneira.

Por outro lado, se os sítios de adsorção são limitados e podem ser saturados C_s não pode aumentar indefinidamente com o aumento de C . Neste caso a isoterma de Langmuir pode servir como um modelo mais adequado:

$$C_s = \left(\frac{C_{\max} * K_L * C}{1 + K_L * C} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde $C_{\max}$ representa o número total de superfícies de adsorção disponíveis por massa de sorvente. No caso ideal $C_{\max}$ seria igual para todos os sorbatos. Entretanto, na realidade, $C_{\max}$ pode variar um pouco para diferentes compostos. Portanto, usualmente representa a concentração de adsorção máxima de um determinado composto ($C_{\max} = C_{s, \max}$).

Uma variante da Isoterma de Langmuir é a Isoterma BET (Brown, Emmet e Teller) que diferentemente da Isoterma de Langmuir também leva em consideração as moléculas que são adsorvidas nas moléculas adsorvidas. A Equação 6 apresenta a Isoterma BET:

$$C_s = \left(\frac{A * C * X_m}{(C_{sat} - C) * \left(1 + (A - 1) * \frac{C}{C_{sat}} \right)} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde: C_s é a quantidade de material adsorvido [mg/g]; A é uma constante para descrever a energia de interação entre o soluto a superfície adsorvente [adim]; X_m é uma constante relacionada a quantidade de soluto adsorvida quando a formação da camada inicial ou “*monolayer*” completa [adim]; C_{sat} é a concentração de saturação do soluto no solvente [mg/L] e C é a concentração do soluto no solvente [mg/L].

Boyd, Mortland & Chiou, 1988, investigaram o papel das fases orgânica e mineral dos complexos de argila organofílica através do estudo da capacidade de adsorção de substâncias orgânicas e foi possível observar que a argila organofílica age como um sorvente duplo, uma vez através de adsorção na fase inorgânica, e por outro lado através da ação da fase orgânica como um meio de partição. Janes & Boyd, 1991^A, apoiaram estes resultados ao observar que quando ocorre troca iônica dos cátions

inorgânicos presentes na superfície interlamelar por sais quaternários de amônio de cadeia curta como o Trimetil-Fenil-Amônio (TMPA) a capacidade de adsorção da argila aumenta significativamente, ou seja, uma vez eliminada a ação hidrofílica devida aos cátions inorgânicos como Na^+ e Ca^{+2} a argila se comporta de forma organofílica. As isotermas do tipo Langmuir obtidas justificam a adsorção típica em sólidos e, portanto a afirmação de que a superfície siloxânica é hidrofóbica e contribui para a adsorção de moléculas orgânicas. Burns et al, 2006, observaram que o processo de sorção que se destacou nas argilas organofílicas com HDTMA pode ser caracterizado como partição, o que é comprovado pela natureza linear das isotermas formadas.

Podem ocorrer, portanto dois mecanismos de seqüestro de moléculas orgânicas: através de adsorção, quando da ação das forças de Van der Waals da superfície dos oxigênios basais, ou através da partição da molécula orgânica nas moléculas orgânicas presas à argila organofílica.

Com estas propriedades as argilas organofílicas passaram a ser de interesse também do setor ambiental. A argila organofílica é um meio de partição muito mais forte do que solo rico em material orgânico para a remoção de moléculas orgânicas e por isso diversos estudos focaram na possibilidade de utilizar esta argila para contenção de poluentes (BOYD, MORTLAND & CHIOU, 1988; LI, SMITH & WINQUIST, 1996; BOLDT-LEPPIN, HAUG & HEADLEY, 1996; LO, MAK & LEE, 1997; LO, 2001; HEADLEY et al, 2001; LO & YANG, 2001; LO, 2003; YANG & LO, 2004) e estabilização de poluentes em áreas contaminadas (LO, 1996; URIBE, BISHOP & PINTO, 2002). A capacidade de adsorção de moléculas orgânicas pela argila organofílica também foi estudada para a aplicação na área de tratamento de água substituindo o carvão ativado devido a sua seletividade (DENTEL et al, 2004) e principalmente no tratamento de efluentes contaminados com moléculas orgânicas (ALTHER, 1997; RAMOS VIANNA et al, 2001; ALTHER, 2002^A; LEE et al, 2003; ALTHER, 2004; PEREIRA et al, 2005; MOAZED & VIRARAGHAVAN, 2005; QUEIROZ et al, 2007).

Tipos de Argilas Organofílicas

Dentre as aplicações da argila organofílica podem se citar inúmeros exemplos, relacionados com as características dos sais de amônio específicos. O grau de

hidrofobicidade obtido depende da natureza do sal de amônio utilizado, notadamente do comprimento da cadeia carbônica, e conseqüentemente está relacionado com a capacidade de adsorção de determinada substância. El-Nahhal estudou a capacidade de adsorção de acetocloro por diferentes argilas organofílicas, nas quais utilizou além do sal de amônio um sal a base de fósforo. Parte de seus resultados são apresentados na Figura 9 e ilustram como o tipo do sal quaternário utilizado influencia na capacidade de adsorção.

Figura 9 – Influência do sal quaternário na capacidade de adsorção (Adaptado de El-Nahhal, 2003).

A lista a seguir apresenta alguns dos sais de amônio utilizados para pesquisas relacionadas à área ambiental:

- Trimetil-fenil-amônio (TMPA) (JANES & BOYD, 1991^a)

- Benzil-trietil-amônio (BTEA) (LI et al, 1996; SOULE & BURNS, 2001; BURNS et al, 2006)

- Tetrametil-amônio (TMA) (SOULE & BURNS, 2001; LEE et al, 2004)

- Decil-trimetil-amônio (DTMA) (SOULE & BURNS, 2001; LEE et al, 2004)

- Hexadecil-trimetil-amônio (HDTMA) (JANES & BOYD, 1991^B; SOULE & BURNS, 2001; LEE et al, 2004; BURNS et al, 2006)

- Cetil-trimetil-amônio (CTMA) (ZHU et al, 2008)

Argilas Organofílicas na remoção de Óleo

A fim de compreender o processo de remoção do óleo da água vale retomar alguns conceitos básicos.

Origens das Atrações Intermoleculares

As forças de atração entre moléculas não carregadas geralmente resultam da interação entre regiões pobres em elétrons com regiões ricas em elétrons de moléculas ou átomos vizinhos. A afinidade total entre moléculas resulta da soma de todas as atrações. As interações resultantes podem ser divididas em duas categorias:

- (1) *Interações não específicas* que existem entre quaisquer tipos de moléculas, não importando sua estrutura química. Estas interações não específicas são geralmente conhecidas como forças de *van der Waals* (vdW) que são uma superposição dos seguintes componentes:
 - a. Forças de London: atrações variantes no tempo devido à distribuição irregular de elétrons de moléculas adjacentes. A intensidade da irregularidade de elétrons de uma determinada molécula ou material está relacionada a sua capacidade de ser polarizada.
 - b. Forças de Debye (interações Dipolo – Dipolo induzido): Dipolos existem dentro das estruturas químicas devido a justaposição de átomos com eletronegatividades diferentes (como o oxigênio e o carbono). Quando este tipo de momento dipolo permanente de um produto químico é justaposto a um material com uma distribuição de elétrons uniforme no tempo, a primeira molécula gera um desequilíbrio dos elétrons na segunda molécula.
 - c. Forças de Keesom (interações Dipolo – Dipolo): Neste caso, as duas substâncias possuem um dipolo permanente causando uma orientação das moléculas de forma que os dois dipolos interajam entre si de uma forma “*head to tail*”.
- (2) *Interações Específicas* resultam de estruturas moleculares específicas que permitem atrações locais relativamente fortes entre partes permanentemente pobres em elétrons de uma estrutura química (como o hidrogênio na molécula da água) e partes permanentemente ricas em elétrons de uma outra molécula (os elétrons livres de átomos como oxigênio e nitrogênio). Estas interações específicas, conhecidas como interações polares, são possíveis apenas em

moléculas que apresentem as características adequadas, ou seja, se parte da molécula agir como um doador de elétrons (receptor de H^+) e outra como um receptor de elétrons (doador de H^+). Na ausência de interações receptor/doador de elétrons, as energias dispersivas de London são o principal contribuinte para as relações intermoleculares.

Classificação dos Compostos Orgânicos de acordo com sua Capacidade de Realizar Determinadas Interações Moleculares

Compostos que apenas estão sujeitos a forças de vdW (London + Debye + Keesom) são comumente conhecidos como apolares. Exemplos incluem alcanos, benzenos clorados e PCBs (Poli-Chlorinated Biphenyls, ou Bifenilas Poli Cloradas). Se uma substância química exibe um grupo funcional que é ou doador ou receptor de elétrons, mas não apresenta ambos, estes são conhecidos como compostos monopolares. Exemplos incluem estruturas que tem a função, $-C-O-C-$ (doador de elétrons ou receptor de H^+), um grupo ceto, $>C=O$ (doador de elétrons ou receptor de H^+), ou um anel aromático carregando substituintes receptores de elétrons.

Algumas moléculas possuem grupos funcionais como o grupo amino ($-NH_2$), hidroxila ($-OH$) e carboxila ($-COOH$) que exibem ambas as propriedades de receptor e doador de elétrons. Estes compostos são conhecidos como bipolares.

Para compostos grandes e complexos, muitas vezes não é óbvio em que categoria o composto deve ser classificado. Tais compostos muitas vezes possuem grupos funcionais que participam de interações polares locais muito fortes, entretanto, devido ao grande tamanho da molécula as interações predominantes são as de vdW.

Processo de Dissolução de Óleo em Escala Molecular

A água é um solvente único que possui duas características marcantes: (1) o pequeno tamanho de suas moléculas e (2) as fortes ligações por pontes de hidrogênio entre suas moléculas. Portanto, quando consideramos os fatores moleculares que governam a energia livre de transferência de uma molécula orgânica para dentro de uma fase aquosa temos de nos dar conta de que são necessárias várias moléculas de água para circundar apenas uma molécula orgânica. Além disso, as moléculas de água adjacentes ao soluto orgânico estão em uma situação especial com respeito às pontes de hidrogênio, em comparação com as outras moléculas de água.

No modelo clássico, se diz que as moléculas de água formam uma estrutura tipo a do gelo ao redor da molécula orgânica. Isso resulta da necessidade da água de maximizar o potencial das pontes de hidrogênio. Como as porções apolares dos solutos orgânicos não conseguem participar deste tipo de interação intermolecular, acreditava-se que as moléculas de água ao redor da cavidade ocupada pelo soluto eram orientadas de modo a maximizar as pontes de hidrogênio para longe do soluto. Tal orientação limitaria as direções para as quais as moléculas de água na camada limite entre soluto e solvente poderiam se orientar, desta forma “congelando” as mesmas no espaço.

Entretanto, resultados de inúmeros trabalhos mais recentes defendem um outro ponto de vista. Neste cenário, a água ao redor do soluto apolar mantém, mas não aumenta, a sua rede de pontes de hidrogênio. É possível imaginar que, a temperatura ambiente, os pacotes de moléculas da água adjacentes a molécula orgânica apolar perdem apenas uma pequena parte de suas pontes de hidrogênio. Nisso, a água é capaz de receber um soluto apolar de tamanho limitado sem perder um número significativo de suas pontes de hidrogênio.

Alther, 2002^A desenvolveu um extenso estudo sobre a capacidade de adsorção de moléculas orgânicas pela argila organofílica. As Figuras 10 e 11 apresentam alguns dos resultados obtidos por Alther.

Óleos Minerais - % removida por Argila Organofílica não iônica da água

Figura 10 - Remoção de óleos minerais da água através de argila organofílica granular, com carvão ativado utilizado como controle para capacidade de adsorção na Terpentina (Adaptado de Alther, 2002^A)

Óleos Vegetais - % Removida por Argila Organofílica Não Iônica da Água

Figura 11 - Remoção de óleos vegetais da água através de argila organofílica granular, com carvão ativado utilizado como controle para capacidade de adsorção no Azeite de Oliva (Adaptado de Alther, 2002^A)

Em diversas publicações (1997, 2002^A, 2002^B, 2004) Alther defende a utilização da argila organofílica como substância adsorvente de óleos e graxas podendo substituir ou complementar o carvão ativado aumentando sua vida útil.

Além de estudos referentes à capacidade de adsorção de moléculas orgânicas pela argila organofílica também é necessário considerar a cinética da adsorção. Moazed e Viraraghavan (2005) efetuaram estudos sobre a cinética de adsorção de uma argila organofílica em pó obtida comercialmente para diversos tipos de óleos. Estudos em batelada mostraram que o tempo de equilíbrio necessário é menor do que uma hora para todos os casos. Tais informações podem ser úteis para o dimensionamento de um reator para promover a adsorção.

Argila Organofílica Granular

A argila organofílica é industrializada na forma de um pó muito fino que não se mistura muito bem com a água, principalmente no caso de substituintes com cadeia mais longa como o HDTMA. No caso do tratamento de água e efluentes, a baixa solubilidade pode ser um empecilho para o seu funcionamento ótimo, exigindo muita energia ou grandes quantidades de argila a fim de garantir um mínimo de adsorção das moléculas orgânicas apolares diluídas na água.

A fim de otimizar tal processo foi desenvolvida a argila organofílica granular, ou AOG. Bentonitas em sua forma granular não são utilizadas como meio de filtração pois assim que seus grânulos entram em contato com água os mesmos incham e rapidamente se desintegram. Em contraste, a argila organofílica pode ser granulada por causa da amina quaternária que também age como um ligante. Apesar de a água também causar um leve inchamento na argila organofílica, o mesmo não é o suficiente para causar a desintegração do grânulo de argila.

A AOG é uma argila organofílica que foi pelletizada a fim de assumir a forma de grãos, próprios para serem utilizados em filtros. Suas propriedades permitem que esta seja utilizada em diversas situações, seja sozinha ou como complemento ao tratamento de efluentes industriais contaminados. Pode ser aplicada em sistemas como:

- Único meio filtrante para remoção de contaminantes orgânicos do efluente;
- Pré-tratamento para proteger outros processos unitários como o carvão ativado, membranas filtrantes ou osmose reversa da contaminação e/ou entupimento por óleos, graxas e demais moléculas orgânicas pesadas;
- Polimento em processos de remoção de óleos e graxas. Melhorando a característica do efluente, o que pode permitir o reuso da água.

Uma vez adsorvidas à argila as espécies orgânicas ficam encapsuladas no material filtrante sendo este removido após a sua saturação. A Figura 12 apresenta o mecanismo de adsorção das moléculas de óleo pelo carvão ativado e como as mesmas podem entupir os seus poros. A Figura 13 apresenta a bentonita em seu estado natural (Figura 13-A), quando modificada com os sais quaternários de amônio (Figura 13-B) e

quando a argila modificada adsorveu moléculas orgânicas (Figura 13-C). Se utilizada de forma correta, pode se aumentar a vida útil tanto do carvão ativado como de outros processos que possam acontecer após a sua aplicação.

Figura 12 – Adsorção de moléculas oleosas pelo carvão ativado e o entupimento de seus poros.

Figura 13 - A – Bentonita em seu estado natural; B – Bentonita modificada pelos sais quaternários de amônio; e C – Bentonita modificada após adsorver moléculas orgânicas.

Uma aplicação interessante da argila organofílica granular é como complemento ao carvão ativado. Alther 2002^B efetuou ensaios de coluna comparando a eficiência de remoção de gasolina por um filtro de carvão ativado, um filtro de argila organofílica granular e uma composição de um filtro de argila organofílica granular seguido de um filtro de carvão ativado granular. A Figura 14 apresenta o ponto de saturação para as 3 situações.

Figura 14 - Saturação CAG, AOG e AOG seguida de CAG (Adaptado de Alther 2002^B).

Observa-se que o trespasse para a composição AOG seguida de CAG ocorreu muito mais tarde, o que implica que esta composição é mais favorável do que a utilização apenas de argila ou apenas de carvão para o caso da gasolina.

3.4.3 Fatores que influenciam a capacidade de Adsorção da Argila Organofílica

pH

Dentel, 1994, Uribe, Bishop e Pinto, 2002 observam que o pH influi dependendo do estado de ionização da molécula a ser adsorvida. Um exemplo bem ilustrativo é o caso do fenol. Quando este está em um ambiente básico (pH 12) este ioniza liberando o hidrogênio para compensar a falta do mesmo na água. Sua afinidade com moléculas mais apolares é perdida e conseqüentemente a capacidade de adsorção da argila organofílica é reduzida. Tal fenômeno pode acontecer com outras moléculas ionizáveis, entretanto não foi observada mudança no comportamento de adsorção de moléculas apolares.

Salinidade

El-Nahhal, 2003 observou que existe uma relação direta entre o aumento da salinidade e o aumento da capacidade de adsorção da argila organofílica para acetocloro. O autor sugeriu que tal fenômeno ocorre devido a redução da solubilidade da substância na água, favorecendo a adsorção.

3.4.4 Eficiência Teórica da Argila Organofílica Granular

O polimento, além de garantir melhor qualidade do efluente final também contribui para o cumprimento da legislação vigente. O pré-tratamento com argila para remoção de óleo pode aumentar significativamente a vida útil destes sistemas, assim como sua eficiência. A argila organofílica granular tem, portanto, como aplicação, otimizar sistemas já existentes de tratamento, assim como ser incorporada em novos projetos de maneira simples e eficaz, mostrando-se desta forma flexível e adaptável.

Segundo o fabricante a Argila Organofílica Granular tem capacidade de adsorver cerca de 50% de sua massa em óleo, o que significa que cada quilo de AOG é capaz de adsorver cerca de 500g de óleo. Conhecendo a concentração de óleo no efluente e a eficiência de captura para este efluente específico é possível determinar a massa de argila necessária e conseqüentemente o volume dos filtros necessários.

4 Materiais e Métodos

A parte experimental consistiu de análises da eficiência da argila organofílica granular como filtro em escala de bancada, seja sozinha ou seguida de um filtro de carvão ativado, e pode ser dividida em duas etapas:

Etapas 1: Determinação dos tipos de efluentes a serem utilizados, estudando-se o processo de tratamento de duas indústrias com efluentes oleosos.

Etapas 2: Comparação entre um filtro de argila organofílica granular (AOG) com um filtro de carvão ativado granular (CAG). Esta etapa foi realizada com dois efluentes comparando a eficiência da AOG e do CAG no tocante a remoção de óleos e graxas, carbono orgânico total e turbidez, além de se realizar um monitoramento do pH. Os efluentes foram selecionados com base nos resultados da Etapa 1.

4.1 *Aparato Experimental*

A instalação experimental consiste de um sistema composto por um béquer de dois litros, uma bomba peristáltica de quatro canais (apenas 3 são utilizados) com controle de vazão, e de quatro colunas de vidro.

O efluente no béquer é mantido sob agitação constante por um agitador magnético. A bomba peristáltica de múltiplos canais permite que a mesma vazão seja enviada para diversos pontos, garantindo assim que as diversas colunas sejam alimentadas de forma homogênea.

As colunas de vidro são utilizadas como meio suporte tanto para a argila organofílica granular como para o carvão ativado granular e estão divididas de forma que duas delas contêm argila e as outras duas contêm carvão. As duas colunas contendo argila e uma das colunas contendo carvão são dispostas paralelamente, de forma que todas recebam ao mesmo tempo a mesma quantidade de efluente. A quarta coluna, também contendo carvão, fica em série com uma das colunas contendo argila. A Figura 15 mostra um esquema do aparato experimental instalado.

Figura 15 - Esquema do aparato experimental, béquer de 2 litros com efluente bruto, seguido de bomba peristáltica de quatro canais distribuindo o efluente para os filtros operando em paralelo, sendo um de argila seguido de carvão, um de argila e outro de carvão.

A base da coluna possui um leito de pedras a fim de evitar carreamento do meio filtrante. Sobre este leito foram alocados 50 gramas de meio filtrante, seja este AOG ou CAG. No caso da AOG a altura da coluna era de aproximadamente 21 cm e no caso do CAG a altura da coluna era de aproximadamente 28 cm. É dada atenção para que o meio filtrante fique abaixo da linha de saída do efluente, de forma que este esteja sempre submerso durante o funcionamento do filtro, garantindo assim o tempo de contato adequado. A Figura 16 mostra parte do aparato experimental, uma foto das colunas carvão (simples), argila (simples) e carvão (combinado) instalado no laboratório.

Figura 16 – Colunas de Vidro com Argila simples, Carvão Ativado simples e Carvão Ativado composto

As colunas utilizadas são de vidro com dimensões de um metro de altura e diâmetro interno de dois centímetros. A saída do efluente ocorre por meio de uma tubulação de meio centímetro de diâmetro presa à base da coluna. Pequenas aberturas na lateral da coluna permitem coletar o efluente durante a filtração. Estas saídas não foram utilizadas no presente estudo. A Figura 17 mostra as dimensões das colunas de vidro utilizadas.

A vazão em cada coluna de adsorção era de 7,5 mL/min, sendo portanto a taxa de filtração “q” ($q = \text{Vazão} / \text{Área Superficial}$) cerca de 34 m³/m²/dia. No caso da adsorção, no entanto, o mais relevante não é a taxa de filtração, mas sim o tempo de detenção dentro do filtro. Neste caso o tempo de detenção “TD” ($TD = \text{Volume Filtro} / \text{Vazão}$) para o filtro de AOG foi de cerca 9 minutos e para o filtro de CAG cerca de 12 minutos.

Figura 17 – Esquema com dimensões da Coluna de Vidro (fora de escala).

4.2 Material Filtrante

A AOG é um composto granulado de bentonita, com sais quaternários de amônio em seu espaço interlamelar. A AOG utilizada possui o nome comercial PM-199, e é produzida pela CETCO e importada pela Bentonit União NE, possui cor marrom, gravidade específica de 2,5 e granulometria variada. A Argila Organofílica Granular utilizada no presente estudo possui grãos com tamanhos entre #200 e #20, sendo que a maioria de seus grãos está na faixa do #30. A Tabela 3 apresenta uma distribuição típica da AOG comercial.

Tabela 3 - Granulometria típica de uma AOG comercial

Peneira (# mesh)	mm	% Retido
18 mesh	1,00	1% Máx
40 mesh	0,425	70% Mín
50 mesh	0,3	25% Máx
100 mesh	0,15	3% Máx

O produto PM 199 (AOG utilizada nos ensaios) possui uma condutividade hidráulica (para água destilada) de $1,0 \cdot 10^{-2}$ cm/s à uma pressão de 3.515 bar (5 psi) e $5,1 \cdot 10^{-3}$ cm/s à uma pressão de 17.577 bar (25 psi). O fabricante informa que deve

ocorrer uma redução da condutividade hidráulica com o tempo, sendo esta função do tipo de contaminante que está sendo adsorvido, assim como concentração e vazão. Dependendo da aplicação é sugerido adicionar areia ou outro material inerte para preservar as características hidráulicas. (CETCO – Referencia Técnica). Por se tratar de um produto natural pode apresentar ainda uma pequena concentração de Sílica Cristalina (quartzo, CAS 14808-60-7). É estável a temperatura ambiente, possui alta capacidade de adsorção de materiais orgânicos apolares como óleos e graxas. A Figura 18 mostra uma foto da argila organofílica granular seca.

Figura 18 – Imagem da AOG seca

O carvão ativado utilizado no presente estudo é vegetal (origem casca de coco) fabricado pela Carbomafra com granulometria entre 0,6 e 0,8 mm. Possui um numero de iodo maior do que 800 e uma porosidade interna de 0,50. Sua massa específica aparente é de 390 kg/m³.

4.3 Características dos Efluentes utilizados na etapa de comparação de tecnologias

A etapa principal do trabalho consiste de uma comparação entre a eficiência do tratamento exclusivo com AOG, exclusivo com CAG e da composição AOG seguido de CAG. Para tanto foram utilizados dois efluentes reais, um de uma indústria de laminação a frio e outro de uma indústria automobilística. Foram estudados os processos de

tratamento dos dois sistemas e determinado o local ideal para a coleta do efluente. Este efluente foi então coletado e levado para o laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Garcez” para ser estudado.

4.3.1 Indústria de Laminação a Frio

A indústria de laminação a frio realiza em seu processo as atividades de decapagem, têmpera, laminação e revestimento final com Cobre, Zinco, Níquel e Cromo. Seu tratamento de efluentes é dividido em duas estações. A primeira estação trata os efluentes oriundos da decapagem, da laminação e da primeira parte do processo de revestimento (desengraxe das lâminas). A segunda estação trata o efluente oriundo da têmpera e do revestimento, entretanto não é foco deste trabalho.

Os efluentes oriundos da laminação e do desengraxe do revestimento, por possuírem características oleosas, são encaminhados inicialmente para um tanque de emulsão (Figura 19). Neste ocorre uma separação entre a parte livre do óleo, a borra sedimentável e o efluente líquido remanescente. O óleo sobrenadante é removido através de um Skimmer (Figura 20), adensado e coletado por uma empresa de reciclagem de óleo. A borra sedimentada é enviada para o desaguamento no filtro prensa e posteriormente coletada para disposição em aterro. O efluente final é encaminhado para o tratamento físico-químico.

Figura 19 - Tanque de Emulsão (SAO)

Figura 20 - Skimmer para remoção de óleo sobrenadante

O efluente oriundo da decapagem possui alta concentração de ferro e é bastante ácido, entretanto não possui características oleosas, e, portanto é encaminhado diretamente para o tratamento físico-químico. A Figura 21 apresenta um fluxograma do processo de tratamento.

Figura 21 - Fluxograma do Processo de Tratamento

O efluente oleoso é enviado ao tanque separador água-óleo de forma que este possa operar em batelada, onde fica armazenado por um tempo de cerca 48h, com intuito de atingir a maior eficiência de separação de óleo do efluente. O material flotado é removido via um *Skimmer* e o material sedimentado é recolhido e enviado para um filtro prensa.

O tratamento físico-químico consiste das etapas de: “chegada do efluente”, correção do pH, aeração e mistura rápida (Figura 22), floculação e sedimentação em um decantador laminar (Figura 23). O material sedimentado no decantador vai para um adensador, no qual o efluente sobrenadante retorna para o processo e o lodo adensado é encaminhado para um filtro prensa para desaguamento. O efluente final é encaminhado para a rede de esgoto.

Figura 22 – Aeração e mistura rápida

Figura 23 - Tanque de Sedimentação

O efluente coletado foi caracterizado na entrada e saída do tanque de emulsão, no início do processo físico-químico e na saída do tanque de sedimentação, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Descrição dos efluentes avaliados.

Descrição
Efluente Bruto Decapagem
Efluente do Revestimento após tratamento Físico Químico ETE 2
Efluente Bruto Desengraxe do Revestimento
Efluente Bruto Tanque de Emulsão – Entrada do Tanque de Emulsão
Efluente Tratado Tanque de Emulsão – Saída para Físico Químico
Efluente Tratado ETE Decapagem – Sem operação do Tanque de Emulsão
Efluente Tratado ETE Decapagem – Com operação do Tanque de Emulsão

As Figuras 24 e 25 mostram respectivamente o efluente bruto coletado e a coleta do efluente final.

Figura 24 – Efluente Bruto Coletado na entrada do tanque de emulsão.

Figura 25 - Efluente Final

Nestes pontos o efluente foi caracterizado para os parâmetros de pH, turbidez, Carbono Orgânico Total (COT), Sólidos em Suspensão Totais (SST) e Óleos e Graxas (O&G).

4.3.2 Indústria Automobilística

A fim de compreender as características do efluente da ETE da indústria automobilística estudada é importante conhecer de uma forma geral o seu processo produtivo. Este pode ser dividido em duas partes, a fabricação de componentes e montagem.

Grande parte de suas peças, principalmente as metálicas são produzidas na própria planta. Os processos de usinagem e suas variantes (aplainamento, torneamento, fresamento (ou fresagem), furação, eletroerosão etc.), a estamparia e o tratamento térmico fazem parte desta etapa. O fluido de resfriamento das máquinas de usinagem, a solução para remoção do óleo na estamparia e os banhos no tratamento térmico são as principais fontes de efluentes nesta etapa.

A etapa de montagem consiste da funilaria (soldagem das peças), pintura, tapeçaria e montagem final. Nesta etapa a principal fonte de resíduos vem da cabine de pintura, onde efluentes gasosos são o principal problema. A lavagem de peças e

tanques é uma outra fonte significativa de efluentes. Por gerar diversos tipos de efluentes, a estação de tratamento da fábrica em questão é dividida em 3. Uma parte trata o efluente doméstico gerado na fábrica, constituída basicamente de um sistema de lodos ativados convencional, seguido de um filtro aerado, uma parte trata os efluentes com metais pesados através de precipitação, e uma terceira parte trata os demais efluentes industriais através de um processo físico-químico antecedido de um separador água-óleo e dois tanques de equalização. O fluxograma da Figura 26 apresenta um esquema da estação de tratamento de efluentes via processo físico-químico.

Figura 26 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria Automobilística.

As Figuras 27 a 29 mostram o tanque de separação água-óleo, o tanque de equalização após o SAO e o tanque de decantação do processo de separação do tratamento físico-químico.

Figura 27 – Tanque Separador Água Óleo

Figura 28 – Tanque de Equalização

Figura 29 - Tanque de Sedimentação.

O efluente utilizado para a avaliação da aplicabilidade dos sistemas AOG, CAG e AOG seguido de CAG foi selecionado baseado em informações fornecidas pela própria indústria do ano de 2007.

4.4 Descrição do Ensaio de Bancada

Uma vez coletado na indústria, o efluente era encaminhado para o laboratório, onde era efetuado o ensaio em escala de bancada. O efluente era filtrado paralelamente nos filtros de AOG, CAG e AOG seguida de CAG. A fim de simular uma condição real da indústria o efluente era coletado e caracterizado semanalmente, de forma que o filtro recebia sempre um efluente o mais real possível.

À medida que o material particulado presente no efluente aumentava a perda de carga dos filtros, os mesmos eram lavados, sem se alterar o material filtrante. A lavagem dos filtros ocorreu de forma manual através da adição de água destilada e agitação lenta a fim de separar o material particulado fino preso ao material adsorvente, seguido da remoção desta água com material particulado fino. A troca do material filtrante foi efetuada apenas uma vez para cada efluente a fim de se obter resultados mais

confiáveis e avaliar a reprodutibilidade do ensaio, ou seja, cada efluente foi tratado duas vezes nas mesmas condições: mesma massa de meio filtrante e mesmo tempo de detenção. A Tabela 5 apresenta os ensaios efetuados, o volume de efluente tratado por filtro em cada ensaio e o período de realização dos mesmos.

Tabela 5 – Descrição dos ensaios efetuados

Efluente	Volume Tratado	Período de Realização
Indústria de Laminação a Frio	30 L	20/11/07 – 19/12/07
Indústria de Laminação a Frio	45 L	14/01/09 – 30/03/09
Indústria Automobilística	24 L	1/04/09 – 25/04/09
Indústria Automobilística	75 L	12/06/09 – 30/08/09

Primeiramente são comparados os resultados obtidos entre as diferentes colunas para os dois ciclos distintos do mesmo efluente e em seguida são comparados os resultados das diferentes colunas para os dois efluentes distintos. São avaliados a perda de carga, a alteração do pH, a remoção de turbidez, a remoção de Óleos e Graxas e a remoção do Carbono Orgânico Total. Por se tratar de um efluente real a avaliação da remoção de poluentes deve ser realizada por parâmetros que avaliem condições globais, como óleos e graxas e carbono orgânico total.

4.5 Análises Físico-Químicas

A fim de determinar a eficiência do processo de adsorção foram avaliados os parâmetros de óleos e graxas (OG), carbono orgânico total (COT), pH e turbidez, todos baseados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21 Edição, 2005.

4.5.1 Óleos e Graxas

A análise gravimétrica de óleos e graxas 5520D do *Standard Methods*, extração Soxhlet, é a análise utilizada quando se deseja determinar hidrocarbonetos pesados relativamente polares, ou quando os níveis de graxas não voláteis podem ser tão grandes a ponto de desafiar o limite de solubilidade do solvente. Também é o método sugerido pelos artigos 18 e 19^A do Decreto 8.468 de 1976 para caracterização de

efluentes enviados para corpos d'água e redes de esgoto. A Figura 30 apresenta o aparelho de Soxhlet durante a extração.

Figura 30 – Aparelho Soxhlet durante uma extração

Por outro lado os autores do estudo “Análise de Hidrocarbonetos do Petróleo no Meio Ambiente”, 1988, afirmam que o hexano não é um bom solvente para hidrocarbonetos de alto peso molecular. Dizem que na teoria este método deveria apresentar resultados inferiores aos métodos que utilizam freon ou solventes clorados para amostras com hidrocarbonetos pesados. Na prática, observou-se que em alguns casos a utilização de n-hexano como solvente às vezes resultava em uma concentração maior e às vezes em concentração menor do que a duplicata utilizando freon, sugerindo que a eficiência de extração depende de uma variedade de fatores, não apenas do tipo de solvente.

A Resolução CONAMA 357 de 2005, pede, além da determinação de óleos e graxas, a distinção entre óleos de origem mineral e vegetal. Alguns métodos gravimétricos como o 5520F do *Standard Methods* incluem uma etapa de lavagem para remover material de origem biogênica na qual as moléculas polares são separadas das apolares através de um tratamento prévio com Sílica Gel.

Os efluentes avaliados no presente estudo estão contaminados principalmente com óleos lubrificantes, tipicamente de cadeia longa, o que justifica a seleção do método 5520D do Standard Methods. Entretanto, por em muitos casos as concentrações de óleos e graxas estarem abaixo de 10 mg/l, e não haver viabilidade de se executar o método 5520C no laboratório, foi também executado paralelamente uma avaliação do Carbono Orgânico Total (COT) da amostra. Foi estudada a alternativa de se utilizar os métodos comerciais de avaliação de óleos e graxas, entretanto, por estes requererem calibração constante para os diferentes materiais a serem avaliados, e estes não serem facilmente identificáveis, a alternativa foi descartada.

4.5.2 Carbono Orgânico Total (COT)

A fim de complementar a análise de óleos e graxas foi selecionada a análise de Carbono Orgânico Total com o intuito de servir como uma segunda referência para a determinação da quantidade de carbono presente no efluente bruto e tratado. A análise de COT foi selecionada devido à sua confiabilidade. A Figura 31 mostra o equipamento de COT.

Figura 31 - Equipamento de Análise de Carbono Orgânico Total

Os efluentes estudados têm origem em empresas que trabalham com processo de usinagem e conseqüentemente possuem ferro. Por se tratar de efluentes finais esta concentração não pode ultrapassar os 15 mg/l, entretanto mesmo esta pequena

concentração precisa ser removida a fim de evitar danos ao aparelho de medição de COT. Isso se dá, pois o ferro não pode ser queimado na análise de TOC e portanto pode se acumular dentro do equipamento. Este ferro foi removido através de centrifugação.

4.5.3 pH

Uribe, Bishop e Pinto, 2002, observaram que o pH tem influencia na capacidade de adsorção de alguns compostos orgânicos polares pela argila organofílica, como fenol e cloro-fenol. Isto se deve ao fato de que quando em pH alto estas moléculas se dissociam e ficam ionizadas negativamente, dificultando assim a adsorção na AOG. Por outro lado, os autores não observaram diferença na capacidade de adsorção em pH neutro ou ácido. Também não foi possível observar influencia do pH na adsorção de compostos não polares como o clorobenzeno. Os efluentes estudados não apresentaram pH acima de 8, e portanto o pH não foi corrigido, apenas monitorado.

4.5.4 Turbidez

Os efluentes estudados em alguns casos apresentaram a presença de sólidos finos que contribuíram para o entupimento dos filtros. Para tanto foi monitorada a turbidez com intuito de procurar relações entre a eficiência do material de adsorção e a presença de sólidos no filtro.

5 Apresentação e Análise dos Resultados

5.1 Caracterização dos Efluentes Utilizados

5.1.1 Efluente oriundo de indústria de Laminação a Frio

Inicialmente foi caracterizada cada etapa de tratamento da Estação de Tratamento de Efluentes da indústria de laminação. A Figura 32 retoma o fluxograma das etapas de tratamento.

Figura 32 - Fluxograma ETE Laminação a Frio

Foram estudadas as características do efluente de cada etapa do processo de tratamento da ETE para ser possível determinar qual o efluente mais apropriado para a execução da pesquisa. Para cada etapa do tratamento foram obtidos dados referentes a concentrações de Carbono Orgânico Total, Óleos e Graxas e Sólidos em Suspensão Totais, além dos parâmetros Turbidez e pH. A Tabela 6 apresenta uma média dos resultados obtidos.

Tabela 6 - Caracterização do Efluente em cada etapa do processo de tratamento

Identificação	pH	Turb (NTU)	TOC (mg/L)	O&G (mg/l)	SST (mg/l)
Efluente Decapagem	1,83	65,18	5,15	7	32
Efluente Desengraxe	12,11	> lim	1374,00	1980	8360
Efluente Laminação	4,00	>lim	nd	4960	nd
Tratado Tanque de Emulsão	4,76	590,00	216,00	52	367
Tratado apenas Decapagem	7,72	21,23	21,16	5	53
Tratado Decapagem + Efluente T. Emulsão	5,22	63,50	8,53	36	50

O efluente oriundo da decapagem apresenta uma concentração de óleos e graxas baixa, tanto no início como ao final do tratamento Físico-Químico (7 e 5 mg/l). Este efluente, portanto, não é interessante para a presente pesquisa. Já os efluentes do desengraxe e laminação, possuem alta concentração de óleos e graxas (1980mg/l e 4960mg/l respectivamente) e passam pelo tanque de emulsão antes de ser encaminhados para o tratamento Físico Químico. A presença destes efluentes aumenta a concentração de óleos e graxas no efluente final. Portanto o efluente utilizado na presente pesquisa foi o efluente final quando estiver em operação o tanque de emulsão. A Figura 33 mostra um histórico do efluente final coletado.

Figura 33 – Concentração de óleos e graxas no efluente final oriundo da industria de laminação a frio e limite legal estabelecido pelo CONAMA 357, 2005.

Pode-se observar que, apesar de este cumprir a legislação na maioria dos casos, não a cumpre sempre.

5.1.2 Efluente oriundo de indústria Automobilística

De acordo com os livros de operação, no ano de 2007, o efluente oriundo da indústria automobilística apresentou, em cada uma de suas etapas, a concentração de óleos e graxas apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração de Óleos e Graxas em cada etapa do tratamento

	SAO	EQ.	Trat.
data	OG	OG	OG
17.01.07	293		8
07.02.07	152	76,8	6
07.03.07	646	321	7,6
21.03.07		174	7,2
04.04.07	53	7,2	4,8
18.04.07		146	5,2
09.05.07	871	484	
23.05.07		88,4	7,6
13.06.07	683	125	10
20.06.07		91,4	24,3
05.07.07	129	46,8	23,8
18.07.07		52,8	3,6
08.08.07	53,7	248	
22.08.07		26,4	24,4
05.09.07	156	76,5	4,4
19.09.07		197	22,1
03.10.07	82	60,9	7,8
17.10.07		79	5,4
07.11.07	36,3	52,5	19,2
21.11.07		146	17,8
05.12.07	20,2	34,5	1,7
12.12.07		272	7,7

A Figura 34 mostra a concentração de óleos e graxas para o efluente na saída do processo de tratamento físico-químico, com os dados apresentados acima e dados obtidos em laboratório durante a execução dos ensaios de bancada. De uma forma geral os dados obtidos em laboratório estão coerentes com as informações obtidas dos livros de operação de 2007.

Concentração de Óleos e Graxas do Efluente Oriundo da Indústria Automobilística

Figura 34 - Concentração de Óleos e Graxas no Efluente Tratado oriundo da indústria automobilística

Observa-se que na maioria dos casos a legislação é cumprida, entretanto em 7 destas medidas pontuais a concentração ultrapassa o limite legal.

De acordo com a literatura e experimentos prévios realizados em laboratório, a AOG é adequada para o tratamento de efluentes com um residual de óleo, sendo a concentração inicial apropriada menor do que 100 mg/l, uma vez que concentrações maiores podem ocasionar entupimentos e conseqüentemente trocas muito freqüentes do material. Tanto o efluente da indústria de laminação a frio como o efluente da indústria automobilística apresentam tais características e ao mesmo tempo não cumprem a legislação CONAMA 357 para óleos e graxas. Portanto, o tratamento dos efluentes apresentados, seja com Argila Organofílica Granular (AOG), Carvão Ativado Granular (CAG) ou AOG seguido de CAG deve permitir o cumprimento da Legislação

Nacional para Óleos e Graxas, e eventualmente permitir o reuso do mesmo, uma vez que as condições iniciais do efluente já são boas.

5.2 *Ensaios de Coluna de Adsorção*

Para os ensaios de coluna de adsorção foi utilizado o efluente final das ETEs da indústria de laminação a frio e automobilística (após o tratamento Físico-Químico). No caso da ETE da Indústria de Laminação a Frio o efluente foi sempre coletado quando o tanque de emulsão está em operação. O intuito é garantir a Legislação CONAMA 357 de 2005, que exige uma concentração de óleos e graxas de origem mineral menor do que 20 mg/L.

5.2.1 Perda de Carga

Durante a execução dos ensaios de coluna foi monitorada a perda de carga. No caso de ser alcançado o limite de perda de carga (altura máxima da coluna de adsorção), foram efetuadas lavagens para remoção das partículas. As Figuras 35 a 38 apresentam a evolução da perda de carga durante os ensaios efetuados.

Perda de Carga dos Filtros de Argila

Figura 35 – Perda de Carga em cm nas colunas de Argila Organofílica com efluente oriundo da Indústria de Laminação a Frio.

Perda de Carga dos Filtros de Carvão

Figura 36 – Perda de Carga nas colunas de Carvão Ativado Granular com efluente oriundo da Indústria de Laminação a Frio.

Figura 37 – Perda de Carga nas colunas de Argila Organofílica com efluente oriundo da Indústria Automobilística.

Figura 38 – Perda de Carga nas colunas de Carvão Ativado Granular com efluente oriundo da Indústria Automobilística.

Tanto no caso do efluente oriundo da indústria de laminação a frio como da indústria automobilística o comportamento de perda de carga é semelhante. Entre as argilas pode se observar uma consistência de comportamento. Independentemente do ciclo avaliado as perdas de carga são semelhantes. Tal resultado é esperado, uma vez que as condições iniciais são as mesmas. Naturalmente, por se tratar de um sistema complexo existem algumas pequenas diferenças. Já no caso do carvão a principal diferença entre as duas colunas é que uma é antecedida por uma coluna de argila, o que reflete em uma menor perda de carga.

Uma vez que a faixa de tamanho das partículas de carvão ativado granular e de argila organofílica granular são semelhantes os dois sistemas podem ser comparados. Foi observado que a perda de carga nas colunas de carvão foi na maioria dos casos menor do que a perda de carga da AOG. A diferença de perda de carga entre a AOG e o CAG pode ser devido a presença de pequenas partículas presentes na própria argila que acabam tendo um efeito de entupimento na argila.

5.2.2 pH

A partir do monitoramento na saída do sistema de adsorção foi possível observar que cada coluna, ou sistema de colunas de adsorção exerceu um efeito distinto sobre o pH. As Figuras 39 a 42 mostram o pH bruto e na saída do sistema de tratamento. De uma forma geral a tendência do pH foi de se aproximar da neutralidade.

Figura 39 - Comportamento do pH da Indústria de Laminação a Frio no período de Ensaios 20/11/07 a 19/12/07

Figura 40 – Comportamento do pH da Indústria de Laminação a Frio no período de Ensaios 14/01/09 a 30/03/09

Figura 41 - Comportamento do pH da Indústria Automobilística no período de 01/04/09 a 25/04/09

**Características do pH antes e após Colunas de Adsorção
(12/06/09 a 30/08/09)**

Figura 42 - Comportamento do pH no Ciclo 2 da Indústria Automobilística

Nas Figuras 39, 41 e 42 observa-se que quando o pH é neutro, a influência sobre o mesmo devido aos sistemas de adsorção é muito pequeno. Já na Figura 40 observa-se que argila organofílica afeta o pH de forma significativa, tentando “corrigi-lo” na direção do valor neutro. A Tabela 8 apresenta a média, a variância e o desvio padrão da diferença entre o pH do efluente bruto e o pH após tratamento na coluna de adsorção para os dois ciclos de ensaios realizados tanto com o efluente da indústria de laminação a frio como da indústria automobilística destacando novamente a influência da AOG na correção do pH.

Tabela 8 – Média, Variância e Desvio Padrão da diferença entre o pH do Efluente Bruto e do Efluente Tratado nos dois ciclos de ensaios para cada tipo de sistema de adsorção (LF = Indústria de Laminação a Frio e AM = Indústria Automobilística)

	Indústria	Ciclo	pH Bruto	Argila + Carvão	Argila	Carvão
Média	LF	C1	7,47	0,25	0,22	0,50
Variância	LF	C1	0,29	0,01	0,03	0,17
Desvio Padrão	LF	C1	0,54	0,10	0,16	0,42
Média	LF	C2	5,79	0,13	-0,50	-0,12
Variância	LF	C2	2,57	0,45	0,50	0,70
Desvio Padrão	LF	C2	1,60	0,67	0,71	0,84
Média	AM	C1	7,40	0,55	0,29	0,59
Variância	AM	C1	0,44	0,96	0,56	1,32
Desvio Padrão	AM	C1	0,67	0,98	0,75	1,15
Média	AM	C2	7,19	0,57	0,29	0,64
Variância	AM	C2	0,40	0,30	0,13	0,30
Desvio Padrão	AM	C2	0,63	0,55	0,36	0,55

De uma forma geral em pH neutro nem a AOG, nem o CAG apresentam influência significativa sobre o pH, entretanto, quando o pH fica mais ácido, tanto a AOG como o CAG influenciam o pH de forma que este fique mais próximo do neutro. Por outro lado, quando da combinação de AOG seguido de CAG, a influência sobre o pH é menor. Isso se deve provavelmente devido ao tipo de partícula adsorvida por cada meio.

5.2.3 Turbidez

A turbidez foi medida durante a operação dos sistemas de adsorção e as Figuras 43 a 46 apresentam a remoção relativa de turbidez para cada sistema. Por remoção relativa se entende neste caso a quantidade de turbidez removida em relação a turbidez do efluente bruto e pode ser calculada de acordo com a equação 7.

$$RR = \frac{(C_B - C_T)}{C_B} \quad \text{Equação 7}$$

Onde: RR = Remoção Relativa

C_B = Concentração do Efluente Bruto (mg/l)

C_T = Concentração do Efluente Tratado (mg/l)

Figura 43 – Remoção relativa da turbidez no tratamento do efluente da indústria de laminação a frio no período de 20/11/07 a 19/12/07.

Na Figura 43 é possível observar que o sistema composto AOG seguido de CAG é mais robusto do que os outros dois sistemas, o que se deve provavelmente ao maior volume do filtro, pois o sistema composto AOG seguido de CAG possui mais ou menos o dobro do volume dos sistemas individuais de AOG e CAG. A eficiência na remoção de turbidez da AOG e do CAG são relativamente semelhantes, sendo que o CAG é ligeiramente mais eficiente.

Figura 44 – Remoção relativa da turbidez no tratamento do efluente da indústria de laminação a frio no período de 14/01/09 a 30/03/09.

No período de tratamento de 14/01 a 30/03 de 2009 o sistema AOG seguido de CAG e o sistema apenas com CAG não apresentaram diferenças marcantes, foi possível, no entanto, observar que o sistema de AOG apresentou uma eficiência menor do que os outros dois sistemas. Durante o desenvolvimento do estudo foi possível observar que a AOG gradativamente vai soltando partículas, uma vez que sua forma original é em pó. Pode ser que isso tenha influenciado na eficiência da remoção da turbidez. Lembra-se, no entanto, que a função deste sistema não é a redução da turbidez e sim da concentração de óleos e graxas. É possível observar também que houve uma certa discrepância na eficiência de remoção de turbidez entre o primeiro e o segundo ciclo.

Figura 45 – Remoção relativa da turbidez no ciclo 1 de tratamento do efluente da indústria automobilística.

Neste caso os três sistemas de tratamento apresentam eficiências semelhantes. O tipo de efluente neste caso é distinto dos efluentes utilizados nos casos anteriores, uma vez que aqui é utilizado o efluente da industria automobilística. Observa-se que a turbidez chegou a aumentar em relação à turbidez do efluente bruto. Isso pode ocorrer devido à saturação da capacidade de filtração do sistema de tratamento, ou devido à formação de curtos circuitos no filtro, sendo que o sistema de CAG foi o mais atingido.

Remoção Relativa da Turbidez (12/06/09 a 30/08/09)

Figura 46 – Remoção relativa da turbidez no ciclo 2 de tratamento do efluente da indústria de laminação a frio.

Neste caso pode se observar que os três sistemas de tratamento apresentaram eficiências semelhantes, sendo que o sistema AOG seguido de CAG se apresenta levemente mais eficiente e o sistema de CAG um pouco menos eficiente.

As linhas verticais marcadas indicam o momento de lavagem do filtro, como é de se esperar esta lavagem não tem uma relação direta com a eficiência da remoção de turbidez. Na teoria deveria ser possível observar uma correlação atrasada entre a lavagem do filtro e a eficiência de remoção de turbidez, o que pode ser observado durante o tratamento do efluente oriundo da indústria de laminação a frio, mas não durante o tratamento do efluente oriundo da indústria automobilística.

A composição AOG seguido de CAG, por ser um sistema composto e consequentemente com maior volume de filtração tem maior eficiência como filtro e por isso contribui mais para a remoção da turbidez.

5.2.4 Óleos e Graxas

A concentração de óleos e graxas foi medida na maioria das amostras, com exceção das amostras que apresentaram concentração de carbono orgânico total baixos, pois foi observado que para estas concentrações a avaliação de óleos e graxas é inviável por estar abaixo do limite de detecção resultando em dados inconclusivos. Além das medidas absolutas também é apresentada a remoção de óleos e graxas em relação a concentração inicial de óleos e graxas, uma vez que, por se tratar de um efluente real, as concentrações iniciais não eram sempre as mesmas. As Figuras 47 a 54 apresentam os resultados obtidos referentes a concentração de óleos e graxas.

Figura 47 – Concentração de óleos e graxas para entrada e saída do efluente da indústria de laminação a frio no período de 20/11/07 a 19/12/07.

Figura 48 – Remoção relativa da concentração de óleos e graxas para a indústria de laminação a frio no período de 20/11/07 a 19/12/07.

Figura 49 – Concentração de óleos e graxas para entrada e saída do efluente na indústria de laminação a frio no período de 14/01/09 a 30/03/09.

Figura 50 – Remoção relativa da concentração de óleos e graxas para a indústria de laminação a frio no período de 14/01/09 a 30/03/09.

Figura 51 – Concentração de óleos e graxas na entrada e saída do efluente da indústria automobilística no período de 01/04/09 a 25/04/09.

Figura 52 – Remoção relativa da concentração de óleos e graxas para o efluente da indústria automobilística no período de 01/04/09 a 25/04/09.

Figura 53 – Concentração de óleos e graxas para entrada e saída do efluente da indústria automobilística no período de 12/06/09 a 30/08/09.

Figura 54 – Remoção relativa da concentração de óleos e graxas do efluente da indústria automobilística no período de 12/06/09 a 30/08/09.

Não foi possível observar uma tendência no comportamento de adsorção dos óleos e graxas. Existem grandes oscilações na saída das colunas de adsorção. Também não foi possível, em nenhum caso, estabelecer um padrão para a remoção relativa dos óleos e graxas. Motivo para isso pode ser a baixa concentração de óleo no afluente que pode afetar a confiabilidade da análise de Óleos e Graxas *Standard Methods* 5520D utilizada.

5.2.5 Carbono Orgânico Total (COT)

O Carbono Orgânico Total (COT), apesar de não ser padrão de controle de lançamento é um parâmetro interessante por representar, assim como os Óleos e Graxas uma análise generalista. Entretanto a análise de Carbono Orgânico Total é um método muito mais confiável para concentrações menores. As Figuras 55 a 62 apresentam os resultados referentes à medição de COT.

Figura 55 – Concentração de COT antes e após o tratamento de efluente oriundo da indústria de laminação a frio no período de 20/11/07 a 19/12/07.

Figura 56 - Remoção Relativa do Carbono Orgânico Total do tratamento de efluentes da indústria de laminação a frio no período de 20/11/07 a 19/12/07.

Nas Figuras 55 e 56 observa-se que o sistema composto AOG seguido de CAG é ligeiramente mais eficiente do que o sistema CAG e significativamente mais eficiente do que o sistema de AOG, independentemente da concentração de COT inicial.

Carbono Orgânico Total no Efluente Bruto e Tratado (14/01/09 a 30/03/09)

Figura 57 – Concentração de COT antes e após o tratamento de efluente oriundo da indústria de laminação a frio no período de 14/01/09 a 30/03/09

Figura 58 - Remoção Relativa do Carbono Orgânico Total para o tratamento de efluentes da indústria de laminação a frio no período de 14/01/09 a 30/03/09

As Figuras 57 e 58 mostram que o sistema de AOG apresentou a menor remoção de COT, enquanto que os sistemas AOG seguido de CAG e CAG apresentaram resultados semelhantes, sendo que neste caso o sistema CAG foi ligeiramente mais eficiente.

Figura 59 – Concentração de COT antes e após o tratamento de efluente oriundo da indústria automobilística no período de 01/04/09 a 25/04/09.

Figura 60 - Remoção Relativa do Carbono Orgânico Total no tratamento de efluentes da indústria automobilística no período de 01/04/09 a 25/04/09.

COT no efluente Bruto e Tratado (12/06/09 a 30/08/09)

Figura 61 – Concentração de COT antes e após o tratamento de efluente oriundo da indústria automobilística no período de 12/06/09 a 30/08/09.

Remoção Relativa do COT (12/06/09 a 30/08/09)

Figura 62 - Remoção Relativa do Carbono Orgânico Total no tratamento de efluentes da indústria automobilística no período de 12/06/09 a 30/08/09.

Nas Figuras 59 e 60 é possível observar nitidamente que no período de 01/04/09 a 25/04/09, o tratamento com a combinação AOG seguido de CAG é mais eficiente do que o sistema apenas com CAG, que por sua vez é mais eficiente do que o sistema apenas com AOG. É possível observar o mesmo fenômeno nas figuras 61 e 62, que representam o período de 12/06/09 a 30/08/09, entretanto de forma menos nítida. Isso ocorre provavelmente porque o volume de efluente tratado no período de 12/06/09 a 30/08/09 é significativamente maior do que o volume tratado no período de 01/04/09 a 25/04/09 e, portanto sujeito a maiores oscilações. De uma forma geral foi possível observar que o sistema combinado AOG seguido de CAG foi mais eficiente do que os sistemas individuais CAG e AOG, sendo que entre estes dois sistemas, o sistema com CAG foi mais eficiente do que o sistema com AOG. Não foi possível estabelecer uma correlação entre o COT e a análise de óleos e graxas.

5.3 *Isotermas de Adsorção e Comparação com Outros Estudos*

Para determinar a capacidade da Argila Organofílica de adsorver algum material específico, diversos autores avaliaram sua capacidade de adsorção através da utilização de isotermas. Avaliando estes trabalhos foi possível observar que a capacidade de adsorção da argila depende de algumas características, principalmente: tipo de sal de amônio, quantidade de sal de amônio na superfície interlamelar e tipo da substância que deve ser removida. As Tabelas 9 a 11 apresentam algumas isotermas encontradas na literatura. Por outro lado, Alther 2002^A, defende que isotermas não podem ser executadas de forma efetiva com efluentes oleosos, pois muitos deles, principalmente os mais pesados, tendem a cobrir os equipamentos utilizados para a mistura. Como se pode observar a maioria das isotermas realizadas avalia substâncias que não são necessariamente caracterizadas como óleos.

Tabela 9 - Isotermas de Adsorção Lineares com Diferentes Bentonitas e Sais de Amônio para Diversos Poluentes

	Substância	K (L/g)	r2
Boyd, Mortland & Chiou - 1988			
Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium (70 e 100% da CEC)	Benzeno	0,060	
	Tricloroeteno	0,043	
Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium (35% da CEC)	Benzeno	0,008	
	Tricloroeteno	0,004	
Janes & Boyd – 1991 a			
Saz - Trimethyl-Phenyl-Ammonium	Tolueno	0,049	0,979
	Etilbenzeno	0,063	0,944
	Propilbenzeno	0,088	0,98
	Butilbenzeno	0,165	0,976
	Naftaleno	0,644	0,939
Janes & Boyd – 1991 b			
Saz - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Benzeno	0,184	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium		0,053	
Saz - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Tolueno	0,319	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium		0,074	
Saz - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Etilbenzeno	0,538	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium		0,127	
Saz - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Propilbenzeno	1,412	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium		0,331	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Butilbenzeno	1,031	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	t - Butilbenzeno	0,350	
Saz - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Naftaleno	4,818	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Naftaleno	1,130	
SWy - Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Bifenila	3,257	
Lo, Mak & Lee – 1997			
Dicetyl-Dimethyl-Ammonium BB-40 Biomin	o-Xileno	0,6633	0,9774
	Etilbenzeno	0,4878	0,9847
		0,3275	0,9368
	Toluene	0,3665	0,9956
	Benzeno	0,2201	0,9957
		0,205	0,9942
Uribe, Bishop & Pinto – 2002			
PT 1E Biomin Inc.	Phenol	0,1318	0,9784
	Anilina	0,0519	0,9585
	Cloro-benzeno	0,6071	0,964
Burns et al – 2006			
Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium	Benzeno	0,00827	
		0,0165	
		0,0208	
		0,0316	

Ao se observar as isotermas lineares referentes ao Benzeno (em itálico) podemos observar semelhanças entre as constantes de adsorção de Boyd, Mortland e Chiou, 1988 e Janes e Boyd, 1991, e Lo, Mak & Lee, 1997, na qual a ordem de grandeza é mantida. As discrepâncias têm origem provavelmente na saturação dos espaços interlamelares, o que está relacionado com o tipo de argila utilizado. Ao se comparar os dados referentes ao tolueno, de Janes e Boyd, 1991^a e 1991^b, é possível observar como os distintos sais de Amônio podem fazer diferença no tocante a capacidade de adsorção.

Tabela 10 - Isotermas de Langmuir de diferentes tipos de argila organofílica para diferentes tipos de contaminante

$Cs = (a \cdot K \cdot Ce) / (1 + K \cdot Ce)$		K (L/mg)	a (mg/g)	r2
Janes & Boyd, 1991				
SAC - Trimetil-Fenil-Amônio	Benzeno	0,018	64,98	0,994
Swa - Trimetil-Fenil-Amônio		0,003	46,06	0,978
Saz - Trimetil-Fenil-Amônio		0,002	44,03	0,981
SAC - Trimetil-Fenil-Amônio	Tolueno	0,045	43,16	0,995
Swa - Trimetil-Fenil-Amônio		0,005	32,67	0,955
SAC - Trimetil-Fenil-Amônio	Etilbenzeno	0,054	42,72	0,984
Swa - Trimetil-Fenil-Amônio		0,012	21,53	0,995
SAC - Trimetil-Fenil-Amônio	Propilbenzeno	0,145	36,25	0,983
Swa - Trimetil-Fenil-Amônio		0,047	12,38	0,969
SAC - Trimetil-Fenil-Amônio	Butilbenzeno	0,897	28,60	0,981
Swa - Trimetil-Fenil-Amônio		0,255	6,66	0,971
Lo, 1996				
Dodecyl-Dimethyl-Ammonium (BB40 - Biomin)	Fenol	0,010	3,40	
	2 - Clorofenol	0,014	17,59	
	2,4 - Diclorofenol	0,005	158,15	
Uribe, Bishop & Pinto, 2002				
PT 1E Biomin Inc.	2 - Chlorofenol	0,016	98,00	0,9951
		0,031	63,00	0,9905
		0,030	68,00	0,9968
Moazed & Viraraghavan, 2005				
Biomin Comercial Product (em pó)	VAL – Oleo de Corte	0,200	135,9	0,86
Burns et al, 2006				
Benzyl-trimethyl-ammonium	Benzeno	0,052	14,90	
		0,063	14,50	
		0,050	12,20	
		0,044	10,55	

Quando um comportamento de adsorção pode ser associado a uma isoterma de Langmuir as suas constantes passam a ter um significado físico. A constante “a” indica a

capacidade máxima de adsorção em mg/g. Ao se avaliar os resultados apresentados na Tabela 10 observa-se uma capacidade de adsorção de até de 16% em massa, principalmente para as moléculas orgânicas maiores como o 2,4 – Diclorofenol e o óleo de corte.

As isotermas de Langmuir de Janes e Boyd 1991 mostram como o tipo do sal de amônio influi na característica de adsorção. Neste caso o sal de amônio é fortemente aromático e favorece a adsorção de substancias aromáticas como o benzeno (6,4% em massa), em relação a outras como o Butil-benzeno (2,8% em massa). Também é possível observar esta influência do tipo de sal de amônio nas isotermas de Lo, 1996 e Uribe, Pinto e Bishop, 2002 referente a capacidade de adsorção do 2 – Clorofenol, onde é possível observar uma certa diferença entre a capacidade de adsorção.

A Isoterma BET (Brown, Emmet e Teller) é uma isoterma que leva em consideração as moléculas que são adsorvidas nas moléculas adsorvidas, diferentemente da isoterma de Langmuir que leva apenas em conta a adsorção das moléculas em solução em uma camada. Moazed e Viraraghavan, 2005, em estudo sobre adsorção de diversos compostos em uma argila organofílica, encontraram uma condição a qual se encaixa o comportamento de adsorção do tipo isoterma BET para um efluente de refinaria:

$$C_s = \frac{0,09 * 7,66 * C}{\left\{ (C_s - C) * \left[1 + (0,09 - 1) * \frac{C}{C_s} \right] \right\}}$$

Trata-se de um efluente final real oriundo de uma Refinaria de Petróleo com concentrações iniciais semelhantes aos efluentes finais reais estudados no presente trabalho. Através da adsorção em uma argila organofílica os autores observaram uma redução da concentração inicial de 25,7 mg/L de Óleos e Graxas para cerca de 16 mg/L de Óleos e Graxas. Resultado semelhante ao obtido no presente estudo. Em comparação com outras emulsões a eficiência de remoção da argila organofílica neste caso foi relativamente baixa (cerca de 34% em relação a outras com eficiência de até 80%).

Tabela 11 - Isotermas de Adsorção tipo Freundlich para diversos tipos de sal de amonio e diferentes poluentes

Tipo de Sal de Amonia	Substância	K [(mg/g)/(mg/L)] ^{1/n}	1/n (adim)	r2	Temp. (oC)
Lo - 1996					
Dicetyl-Dimethyl-Ammonium - BB-40 Biomin	Fenol	0,0775	0,686		
	2-Clorofenol	0,3754	0,767		
	2,4-Diclorofenol	0,9881	0,795		
Lo, Mak & Lee - 1997					
Dicetyl-Dimethyl-Ammonium - BB-40 Biomin	Fenol	0,0367	0,8455	0,9832	
		0,0777	0,6509	0,9832	
	2 - Clorofenol	0,6310	0,6094	0,9239	
		0,4412	0,5166	0,8572	
	2,4 - Diclorofenol	1,3204	0,6740	0,8932	
		0,8564	0,3953	0,9618	
	2,4,6 - Triclorofenol	1,9774	0,6303	0,9988	
		1,5171	0,2549	0,9672	
Ramos Vianna, Diaz & Büchler - 2001					
Alquil-Benzil-Dimetil-Amonio (Alquil C12)	Fenol	0,0106	1,587	0,9653	33
		0,0042	1,667	0,9687	44
	Dextrana	0,1977	0,637	0,9017	33
		0,2049	0,562	0,9463	44
	Vinhoto	0,0723	0,649	0,9768	33
		0,0399	0,730	0,9799	44
	Glicose	0,0833	0,538	0,9477	33
		0,0762	0,515	0,9699	44
	Frutose	0,147	0,405	0,9013	33
		0,0278	0,654	0,9344	44
	Glicerina	0,0882	0,441	0,9036	33
		0,1385	0,352	0,9921	44
Lo - 2001					
Dicetyl-Dimethyl-Ammonium - BB-40 Biomin + 5 tipos of Soil Admixture	TOC	3E-12	4,236	0,93	
		6E-11	3,655	1,00	
		8E-18	5,937	0,95	
		2E-10	3,469	0,98	
		6E-10	3,367	0,99	
Moazed & Viraraghavan - 2005					
Biomin Comercial Product (em pó)	Standard Mineral Oil (SMO)	0,53	1,724	0,96	
	Kutwell45 (óleo de corte)	5,77	1,786	0,96	
	Água Produzida	0.006	2,857	0,34	

Ao se analisar a equação da isoterma de Freundlich ($C_s = K \cdot C_e^{1/n}$) observa-se que: 1) se $1/n < 1$ a isoterma é convexa, o que significa que mesmo para pequenas concentrações de equilíbrio $[C_e]$ a capacidade de adsorção já é grande, e se $1/n > 1$ a

isoterma é côncava e 2) quanto maior K, maior é o ângulo entre a isoterma e o eixo x e conseqüentemente maior a capacidade de adsorção para determinada concentração de equilíbrio. A maioria das isotermas apresentadas na Tabela 11 não possui estas características favoráveis.

As isotermas em Lo, 2001, apresentam constantes muito inferiores as outras, pois não se trata de argila em sua forma pura e sim de diferentes composições de solo e argila.

Alther, 2002^A, realizou diversos ensaios de Jar Teste para avaliar a eficiência de adsorção de uma argila organofílica granular para diferentes tipos de óleo na água e observou uma eficiência de remoção de cerca 30% para óleo lubrificante. Tal observação pode se aplicar no presente caso, pois os efluentes tanto da indústria de laminação a frio, bem como da indústria automobilística possuem alto teor de óleo lubrificante.

5.4 Viabilidade de Aplicação da AOG

Os efluentes industriais estudados cumprem com folga os artigos 18 e 19^a do Decreto 8468, exigido pela CETESB, entretanto não garantem sempre o cumprimento da legislação CONAMA 357 de 2005. A Resolução CONAMA é mais restritiva e exige uma concentração menor do que 50 mg/L para óleos vegetais e menor do que 20 mg/L para óleos minerais, enquanto o decreto 8468 exige concentrações menores do que 100 mg/L (Art. 18) para disposição em corpos d'água e 150 mg/L (Art. 19a) para disposição na rede de esgoto.

De acordo com a literatura, apesar de a AOG ser capaz de reduzir a concentração de Óleos e Graxas, para altas concentrações, estes sistemas facilmente entopem. Uma concentração de óleos e graxas maior do que 100 a 150 mg/L já é bastante alta e, portanto, a vida útil do sistema de AOG seria muito curta e conseqüentemente inviável economicamente.

A AOG é interessante sempre que for necessária uma baixa concentração de óleos e graxas, tipicamente efluentes industriais que precisam cumprir legislações restritivas (EUA, Alemanha, Japão), água para reúso e pré-tratamento para tratamentos avançados como ozonização, osmose reversa, etc. Existem diversos tipos de tarifas relacionadas à cobrança de esgoto, geralmente relacionadas com a qualidade do

efluente despejado na rede ou nos corpos d'água. Para as empresas estas tarifas podem variar desde R\$ 3,00/m³ até mais do que R\$ 12,00/m³, dependendo do local e tipo de efluente. O tratamento com AOG é interessante quando sua aplicação favorece a redução desta tarifa.

O custo médio do quilograma de argila organofílica granular é de cerca R\$ 15,00 a R\$ 20,00, um fator que eventualmente inviabilize a aplicação da tecnologia no Brasil atualmente, uma vez que o custo do carvão ativado granular, a tecnologia equivalente pode variar entre R\$ 3,00 a R\$ 10,00 e muitas vezes não é utilizado por ser muito caro. Por outro lado, no caso de existir a necessidade de se utilizar a tecnologia do carvão ativado granular, a utilização da argila organofílica granular como pré-tratamento é recomendada, uma vez que a sua utilização irá aumentar a vida útil do carvão ativado granular e conseqüentemente pode haver uma redução de custo global, bem com um aumento da eficiência do sistema de tratamento.

Na implantação do sistema de AOG devem ser considerados os custos de instalação como aquisição das carcaças de filtro, bomba peristáltica (ou outra bomba capaz de exercer alta pressão à baixa vazão), sistema de retro-lavagem, tubulações e válvulas e os custos de operação, sendo estes caracterizados pelo consumo de energia das bombas e troca da AOG quando esta estiver saturada. Os fabricantes de AOG possuem sistemas patenteados de aplicação da mesma. Quando as concentrações de O&G são baixas utiliza-se apenas AOG, quando a concentração, ou a vazão de efluentes são maiores se utiliza um sistema de AOG misturado com carvão antracito, o que aumenta o tamanho dos poros. Este sistema não foi avaliado no presente trabalho. De acordo com Alther, 1997, o sistema AOG misturado com carvão antracito tem a mesma eficiência que o sistema exclusivo de AOG.

6 Conclusões

O estudo experimental efetuado permitiu observar:

- O tratamento de efluentes aplicado nas indústrias avaliadas não garante o cumprimento da legislação referente a óleos e graxas de forma confiável.
- A perda de carga dos filtros de Argila Organofílica Granular foi maior do que a perda de carga dos filtros de Carvão Ativado Granular.
- A Argila Organofílica Granular afeta o pH de meios ácidos levando-os para a neutralidade.
- Não foi possível visualizar um comportamento padrão para a capacidade de adsorção de óleos e graxas do filtro de AOG ou CAG através de análises de óleos e graxas para concentrações menores do que 10 mg/L.
- Observou-se que a composição de filtros de AOG seguida de CAG foi a mais eficiente no tocante a remoção de Carbono Orgânico Total em relação ao CAG ou da AOG de forma isolada, sendo que a menor eficiência de remoção de COT foi da AOG.

Outros fatores relevantes observados foram:

- A Argila Organofílica Granular mostrou capacidade de adsorver diferentes tipos de moléculas orgânicas dependendo de sua composição.
- A maioria dos estudos encontrados referentes à argilas organofílicas tem origem na área de geotecnia e contenção de poluentes no solo.
- A maioria dos estudos encontrados avaliam poluentes específicos, e raramente estudam efluentes reais.

Os resultados obtidos no presente trabalho, bem como algumas observações da literatura sugerem as seguintes recomendações:

- Avaliar a necessidade de ativação da argila organofílica em pó e da argila organofílica granular.
- Determinar ponto de saturação para sistemas de adsorção AOG, CAG e AOG seguido de CAG.

Referências Bibliográficas

ALTHER, G. – Organoclay cost Effectively Removes Oil from Produced Water. Oil & Gas Journal, Vol 95, No 15, 54-55, 1997.

ALTHER, G. – Removing Oils from Waterwith Organoclays. American Water Works Association Journal, Vol. 94, No 7, 115-121, 2002^A.

ALTHER, G. – Using Organoclays to Enhance Carbon Filtration. Waste Management, Vol 22, 507 – 513, 2002^B.

ALTHER, G. – Technical Note – Some Practical Observations on the Use of Bentonite. Environmental & Engineering Geoscience, Vol X, N^o. 4, 347-359, 2004.

ANA - Agência Nacional de Águas – Plano Nacional dos Recursos Hidricos – Capítulo 6 – Disponível em: < http://www.ana.gov.br/pnrh/DOCUMENTOS/5Textos/6-7Industria4_04_03.pdf>. Acesso em: 29/09/08

AMERICAN PUBLICH HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER Works ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF) - Standart Methods for the Examination of Water & Wastewater: Centennial Edition, 21st Edition, Washington, 2005.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. – Physical Chemistry – 7a Edição, 2001

BOLDT-LEPPIN, B.E.J.; HAUG, M.D.; HEADLEY, J.V. – Use of Organophilic Clay in Sand-Bentonite as a Barrier to Diesel Fuel. Canadian Geotechnical Journal, Vol. 33, 705-719, 1996

BOYD, S.A.; MORTLAND, M.M.; CHIOU, C.T. – Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-Smectite. Soil Science of America Journal, Vol. 52, 652-657, 1988.

BRASIL, Lei nr. 9433 de 8 de Janeiro de 1997, Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1^o da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA 357, "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento,

bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." Publicação DOU nº 053, págs. 58-63, 18/03/2005

BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. – Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. – Handbook of Clay Science. 1ª Edição. Elsevier, 2006. Cap. 2, 19-86.

BURNS, S.E.; BARTELT-HUNT, S.L.; SMITH, J.A.; REDDING, A.Z. – Coupled Mechanical and Chemical Behaviour of Bentonite Engineered with a Controlled Organic Phase. Journal of Environmental and Geoenvironmental Engineering, Vol. 132, No 11, 1404-1412, 2006.

Central Intelligence Agency, CIA, 2007, <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2174rank.html> acessado em 07/01/09.

CETESB, 2001 – Variáveis de Qualidade das Águas - <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#oleo> acessado em 09/01/2010.

CHEN, G. – Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. Separation and Purification Technology, Vol. 38, 11-41, 2004.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. – Membrane Processing of Oily Streams. Wastewater Treatment and Waste Reduction. Journal of Membrane Science, Vol 151, 13-28, 1998.

CLEM, A. G. e DOEHLER, R. W. – Industrial Applications of Bentonite. Clays and Clay Minerals, Vol. 10, Nº 1, Ed. 1, 272-283, 1961.

CONSELHO FEDERAL DA ECONOMIA (COFECON) – Empresários Estão Otimistas com o Crescimento da Indústria em 2006, São Paulo, Disponível em:

http://www.cofecon.org.br/index.php?option=com_content&task=view&id=99&Itemid=1 acesso em 19/02/2010.

DENTEL, S.K.; BOTTERO, J.Y.; KHATIB, K.; DEMOUGEOT, H.; DUGUET, J.P.; ANSELME, C. – Sorption of Tannic Acid, Phenol and 2, 4, 5-Trichlorophenol on Organoclays. Water Research, Vol 29, No 5, 1273-1280, 1995.

EL-NAHHAL, Y. – Adsorptive Behaviour of Acetochlor on Organoclay Complexes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 70, 1104-1111, 2003.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency (EPA) – Types of Petroleum Oils. Disponível em: <http://www.epa.gov/emergencies/content/learning/oiltypes.htm>, última atualização em 17/03/09, acessado em 19/02/2010.

HEADLEY, J.V.; BOLDT-LEPPIN, B.E.J.; HAUG, M.D.; PENG, J. – Determination of Diffusion and Adsorption Coefficients for Volatile Organics in an Organophilic Clay-Sand-Bentonite Liner. Canadian Geotechnical Journal, Vol. 38, 809-817, 2001.

HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C.; RODRIGUES, L. D. B.; SILVA, M.C.C. – Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria – Divisão de Documentação e Normas - Biblioteca Sistema FIRJAN, 2006 – Disponível em: http://www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf Acesso em: 01/09/08

JANES, W.F.; BOYD, S.A. – Hydrophobicity of Siloxane Surfaces in Smectites as Revealed by Aromatic Hydrocarbon Adsorption from Water. Journal of Clays and Clay Minerals, Vol. 39, No 4, 428-436, 1991^A.

JANES, W.F.; BOYD, S.A. – Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays. Soil Society of America Journal, Vol. 55, 43-48, 1991^B.

LAGALY, G.; WEISS, A. – Determination of the Layer Charge in Mica-Type Layer Silicates. Proc. Int. Clay conference, Tokyo, 1969.

LEE, S.Y.; KIM, S.J.; CHUNG, S.Y.; JEONG, C.H. – Sorption of Hydrophobic Organic Compounds onto Organoclays. Chemosphere, Vol. 55, 781-785, 2004.

LI, J.; SMITH, J.A.; WINQUIST, A.S. – Permeability of Earthen Liners Containing Organobentonite to Water and Two Organic Liquids. Environmental Science and Technology, Vol.30, 3089-3093, 1996.

LO, I.M.C. – Solidification/Stabilization of Phenolic Waste Using Organic-Clay Complex. Journal of Environmental Engineering, Vol. 122, No 9, 850-855, 1996.

LO, I.M.C.; MAK, R.K.M.; LEE, S.C.H. – Modified Clays for Waste Containment and Pollutant Attenuation. Journal of Environmental Engineering, Vol. 123, No 11, 25-32, 1997.

LO, I.M.C.; YANG, X. – Use of Organoclay as a Secondary Containment for Gasoline Storage Tanks. Journal of Environmental Engineering, Vol. 127, No 2, 154-161, 2001.

LO, I.M.C. – Organoclay with Soil-Bentonite Admixture as Waste Containment Barriers. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 127, No 8, 756-759, 2001.

LO, I. M. C. – Innovative Waste Containment Barriers for Subsurface Pollution Control. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, Vol. 7, No. 1, 37-45, 2003.

Moazed, H.; Viraraghavan, T. – Removal from Oil from Water by Bentonite Organoclay. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, Vol. 9, No. 2, 130-134, 2005.

OXFORD – The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory – Chemical and Other Safety Information em <http://msds.chem.ox.ac.uk/> - acesso em 08/01/2010.

PEREIRA, K.R.O.; HANNA, R.A.; RAMOS VIANNA, M.M.G.; PINTO, A.P.; RODRIGUES, M.G.F.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. – Brazilian Organoclays as Nanostructured Sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons. *Materials Research*, Vol. 8, No 1, 77-80, 2005.

QUEIROZ, L.M.; ASADA, L.N.; CONSTANZI, R.N.; CAMPOS, F.; FERREIRA FILHO, S.S.; PIVELI, R.P – Remoção de Óleos e Graxas Mediante Processos de Adsorção em Argilas Organofílicas. In: XXX Congresso Interamericano de ingenieria sanitaria y ambiental, 2006, Punta del Este. XXX Congresso Interamericano de ingenieria sanitaria y ambiental, Anais, 2006.

RAMOS VIANNA, M.M.G; VALENZUELA DIAZ, F.R.; BUCHLER, P.M. – Estudo da Adsorção dos Componentes Orgânicos do Vinhoto em Esmeclitas Organofílicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21.; Feira Internacional de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 4., João Pessoa, 2001a.

RAMOS VIANNA, M.M.G.; VIEIRA JOSE, C.L.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; BLUCHER, P.M. – Adsorption of Phenol by Organo-clays. In: International Symposium on Activated Clay, 3., Bahia Blanca, 2001b.

ROMERO, E.G. – Estructura de los Filosilicatos. In: Apuntes de Clase (fracción Inorgánica del Suelo) de la Asignatura de Edafología. Disponível em: <http://www.ucm.es/info/crismine/Marisa/Estructura.htm>. Acesso em: 20/02/08.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. – Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique. *Minerals Engineering*, Vol. 15, Nr. 3, 139-155, 2002.

SANTOS, P. S. – **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª Ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1992. 3 volumes, 1089p.

SAO PAULO, Decreto Estadual nr. 8468 de 8 de setembro de 1976, Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente

SCHOLZ, W.; FUCHS, W. – Treatment of Oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor, *Water Research*, Vol 34, No 14, 3621-3629, 2000.

SCHOONHEYDT, R.A.; JOHNSTON, C.T. – Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. – *Handbook of Clay Science*. 1ª Edição. Elsevier, 2006. Cap. 3, 87-114.

SOULE, N.M.; BURNS, S.E. – Effects of Organic Cation Structure on Behaviour of Organobentonites. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol127, No 4, 363-370, 2001.

UN-Water (2008). Status Report on IRWM and Water Efficiency Plans for CSD16 http://www.unwater.org/downloads/UNW_Status_Report_IWRM.pdf acessado em 02/09/08

URIBE, A.; BISHOP, P.L.; PINTO, N.G. – The Influence of pH and Temperature Changes on the Adsorption Behavior of Organophilic Clays Used in the Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes. *Journal of Environmental Engineering Science*, Vol. 1, 123-133, 2002.

WESMAN, W. – *Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media*, Amherst Scientific Publishers, 1998.

WORLD MINERAL PRODUCTION 2002 - 2006 – British Geological Survey, 2008, disponível em < http://www.mineralsuk.com/britmin/wmp_2002_2006.pdf>, acesso em 22/09/2008

YANG, X.; LO, I.M.C. – Flow of Gasoline through Composite Liners. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 130, No 8, 886-890, 2004.

ZHU, J.; ZHU, L.; ZHU, R.; CHEN, B. – Microstructure of Organobentonites in Water and the Effect on the Uptake of Organic Compounds. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 56, No 2, 144-154, 2008.

EPA, 2008 <http://www.epa.gov/emergencies/content/learning/oiltypes.htm>

Turner Designs, http://www.oilinwatermonitors.com/pdf/No_Solvent_FlyerV6-Oct-21.pdf,
acessado em 24/01/2010.

Hach Lange, Detektion von Öl in Wasser mit der Tauchsonde FP 360 sc, brochura de
feira,ACHEMA, 2009.