

DIONE MARI MORITA

**TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
CONTENDO POLUENTES PERIGOSOS
- ESTUDO DE CASO -
(VOLUME I)**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

São Paulo
1993

Cad. Nº 2300410
06/05/94
OK

93/43/PHD

fl. 43



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE TESE DE DOUTORAMENTO

Aos 29 dias do mês de setembro de 1993, às 14:00 horas,
no Edifício Paula Souza

da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Drs. Pedro Alêm Sobrinho, Orientador da candidata Benoit Almeida Victorette, Bernardo A. do Nascimento Teixeira, Jurandy Povinelli e José Roberto Campos Nº Func. Or.: 503231

iniciou-se a Defesa da Tese de Doutorado do Senhor

DIONE MARI MORITA Nº Func. 437263

Título da Tese "Tratabilidade de Água Residuárias Contendo Poluentes Perigosos: Estudo de Caso"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

<u>Prof. Dr. Pedro Alêm Sobrinho</u>	<u>(10,0)</u>	<u>(DEZ - com louvor)</u>
<u>Prof. Dr. Benoit Almeida Victorette</u>	<u>(10,0)</u>	<u>(dez - com louvor)</u>
<u>Prof. Dr. Bernardo A. do Nascimento Teixeira</u>	<u>(10,0)</u>	<u>(dez - com louvor)</u>
<u>Prof. Dr. Jurandy Povinelli</u>	<u>(10,0)</u>	<u>(DEZ "com Louvor")</u>
<u>Prof. Dr. José Roberto Campos</u>	<u>(10,0)</u>	<u>(DEZ "com Louvor")</u>

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação.

São Paulo, 29 de setembro de 1993.

Presidente: Pedro Alêm Sobrinho
Benoit Almeida Victorette
Jurandy Povinelli
Secretário: Mara Fátima de Jesus Luz Sanches Mara Fátima de Jesus Luz Sanches

Observações:

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 25 / 10 / 1993

BC

Universidade de São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FT-765
v. 1

DIONE MARI MORITA

**TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
CONTENDO POLUENTES PERIGOSOS
- ESTUDO DE CASO -**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientador:
Pedro Além Sobrinho

São Paulo
1993

Morita, Dione Mari

Tratabilidade de águas residuárias con-
tendo poluentes perigosos: estudo de ca-
so. São Paulo, 1993.

4 v.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo. Departamen-
to de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

1. Poluentes perigosos 2. Águas
residuárias - Tratamento I. Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamen-
to de Engenharia Hidráulica e Sanitá-
ria II.t

Aos meus pais e às minhas irmãs,
que nos momentos de dor, desespero
e depressão incentivaram-me a
continuar e que com sua fé,
compreensão e carinho fizeram
renascer em mim a alegria de viver.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Pedro Além Sobrinho, pela contínua orientação ao longo da carreira profissional.

Ao engenheiro Paulo Ferreira, que me introduziu na Engenharia Sanitária e cujo apoio foi fundamental na elaboração da tese.

Ao Engenheiro Camal A. S. Rameh, por ter possibilitado a realização desta pesquisa.

Aos químicos Edson L. Orzari, Paulo Apolari e Santo R. Pavan, pelo auxílio na operação do sistema.

Aos químicos Arilson Lovo, Cristina Bonin, Vania Grippa, Silvia Davanso, Gilberto de Moraes e Carlos José da Silva, pela colaboração nas realizações das análises rotineiras.

Aos professores Doutores Kokei Uehara, Benoit Almeida Victorette e Bernardo A. N. Teixeira, pelo constante estímulo.

Ao engenheiro Alcides D. Garcia Junior, pelas sugestões.

À senhora Ademir Merlin Barroso, pela revisão da bibliografia.

À senhorita Rosa Toshiko Tegami, pela digitação do texto.

Ao senhor Almir Ferreira da Silva, pela execução dos desenhos.

Aos engenheiros Angélica Yumi Hirata, Marcelo Kenji Miki, Nilton Akihiko Furukawa e Renato Carlos Zambon, pelo auxílio na edição final da tese.

À todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de tabelas
Lista de figuras
Lista de fotos
Lista de símbolos
Resumo
"Abstract"

VOLUME I - CAPÍTULOS 1 A 11

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Poluentes perigosos em águas residuárias.....	4
1.3 Poluentes perigosos em águas de abasteci- mento.....	7
1.4 Comentários.....	9
2. OBJETIVOS.....	12
3. DEFINIÇÕES.....	13
3.1 Substância perigosa.....	13
3.2 Substância tóxica.....	13
3.3 Poluentes tóxicos.....	14
3.4 Bio-refratibilidade.....	15
3.5 Risco.....	15
3.6 Segurança.....	15
3.7 Poluentes prioritários.....	16
4. FONTES DE POLUENTES PERIGOSOS.....	17
5. EFEITOS DOS POLUENTES PERIGOSOS NO MEIO AMBIENTE.....	20

5.1	Generalidades.....	20
5.2	Efeitos sobre o número de organismos de uma população.....	20
5.3	Efeitos sobre a estrutura da comunidade.....	21
5.4	Efeitos sobre a estrutura e função do ecossistema.....	22
5.5	Fatores que podem modificar a resposta dos organismos aos poluentes perigosos.....	23
5.5.1	Natureza da contaminação.....	23
5.5.2	Características físicas e químicas do meio ambiente.....	27
5.5.3	Fatores biológicos.....	32
6.	EFEITOS DOS POLUENTES PERIGOSOS NO HOMEM.....	39
6.1	Generalidades.....	39
6.2	Hidrocarbonetos alifáticos.....	40
6.3	Hidrocarbonetos cíclicos.....	40
6.4	Hidrocarbonetos aromáticos.....	41
6.5	Hidrocarbonetos clorados.....	41
6.6	Hidrocarbonetos nitrogenados.....	42
6.7	Ésteres.....	42
6.8	Cetonas.....	43
6.9	Aldeídos.....	43
6.10	Álcoois.....	43
6.11	Éteres.....	44
7.	IDENTIFICAÇÃO DOS POLUENTES PERIGOSOS.....	45
7.1	Amostragem.....	45
7.1.1	Técnicas de amostragem.....	45
7.1.2	Seleção do frasco de coleta.....	47
7.2	Preservação da amostra.....	48
7.3	Medidas de segurança.....	49
7.4	Procedimentos analíticos.....	51
7.4.1	Pré-tratamento das amostras.....	51
7.4.1.1	Injeção direta no cromatógrafo.....	51

7.4.1.2	Extração gás-líquido.....	51
7.4.1.2.1	"Headspace" estático.....	52
7.4.1.2.1.1	Concentração de compostos orgânicos presentes no gás do "headspace".....	54
7.4.1.2.2.1	Concentração dos compostos presen- tes na fase gasosa.....	60
7.4.1.2.3	Comparação entre os dois métodos.....	62
7.4.1.3	Extração líquido-líquido.....	68
7.4.1.4	Extração sólido-líquido.....	71
7.4.1.5	Derivatização.....	72
7.4.1.6	Pré-tratamento das amostras para análi- se dos compostos orgânicos pesados.....	74
7.4.2	Separação dos compostos.....	74
7.4.2.1	Aspectos gerais da cromatografia.....	75
7.4.2.1.1	Princípio.....	75
7.4.2.1.2	Classificação.....	75
7.4.2.2	Cromatografia gasosa.....	80

8. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

CONTENDO POLUENTES PERIGOSOS.....

8.1	Generalidades.....	97
8.2	Tratamento físico-químico.....	99
8.3	Arraste com ar.....	106
8.3.1	Lei de Dalton.....	106
8.3.2	Lei de Raoult.....	107
8.3.3	Lei de Henry.....	107
8.3.3.1	Efeito da variação da concentração do soluto na constante da lei de Henry.....	109
8.3.3.2	Efeito de co-solventes ou co-solutos na constante da lei de Henry.....	110
8.3.3.3	Efeito da temperatura na constante da lei de Henry.....	111
8.3.3.4	Efeito da pressão sobre a constante da lei de Henry.....	112
8.3.4	Modelos de transferência de massa.....	113

8.3.4.1 Dispositivos de arraste com ar.....	116
8.4.4.2 Cinética do arraste com ar difuso.....	121
8.3.4.2.1 Reatores em batelada.....	123
8.3.4.2.2 Reator contínuo.....	124
8.3.5 Remoção de poluentes voláteis de águas de abastecimento e residuárias por unidades de arraste com ar e vapor.....	128
8.4 Processos biológicos.....	134
8.4.1 Efeitos dos poluentes perigosos que atravessam intactos as ETES.....	135
8.4.2 Efeitos dos poluentes perigosos volatili- zados nas ETES.....	136
8.4.3 Efeitos dos poluentes perigosos adsorvi- dos no lodo das ETES.....	138
8.4.4 Toxicidade e biorefratabilidade.....	139
8.4.4.1 Fatores que influenciam a toxicidade e a biorefratabilidade.....	140
8.4.5 Biodegradabilidade dos poluentes perigo- sos em meios aeróbio e anaeróbio.....	151
8.4.6 Mecanismos de remoção dos poluentes peri- gosos nos sistemas de tratamentos biológi- cos aeróbios.....	152
8.4.6.1 Volatilização.....	153
8.4.6.2 Adsorção na biomassa.....	154
8.4.6.3 Biodegradação.....	154
8.4.6.4 Conclusões.....	155
8.4.7 Remoção de poluentes perigosos nos sistemas biológicos de tratamento.....	157
8.5 Oxidação química.....	164
8.5.1 Generalidades.....	164
8.5.2 Permanganato de potássio.....	164
8.5.3 Peróxido de hidrogênio.....	167
8.5.4 Ozônio e ozônio/catalisador.....	177
8.5.4.1 Generalidades.....	177
8.5.4.2 Reações do ozônio.....	179

8.5.4.3 Remoção dos compostos orgânicos pelo ozônio.....	183
9. PROCESSOS INDUSTRIAIS GERADORES DOS DESPEJOS DAS INDÚSTRIAS EM ESTUDO.....	199
9.1 Indústria de refino de óleo lubrificante.....	199
9.1.1 Destilação à vácuo do óleo cru reduzido.....	199
9.1.2 Desasfaltação por destilação à vácuo.....	202
9.1.3 Tratamento ácido-argila.....	202
9.2 Indústria de recuperação de solventes.....	211
9.2.1 Unidade "A".....	212
9.2.2 Unidade "B".....	213
10. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS POLUENTES ANALISADOS NOS EFLUENTES LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS, OBJETOS DESTE ESTUDO.....	215
11. METODOLOGIA.....	216
11.1 Caracterização dos despejos.....	217
11.2 Testes preliminares para avaliar a biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	219
11.2.1 Descrição da instalação de laboratório.....	219
11.2.2 Partida do sistema.....	222
11.2.3 Operação do sistema.....	223
11.3 Estudo de tratabilidade das águas residuárias.....	225
11.3.1 Descrição da instalação.....	225
11.3.2 Desenvolvimento da pesquisa.....	238
11.3.2.1 Partida do sistema.....	238
11.3.2.2 Operação diária do sistema.....	239
11.3.2.3 Monitoramento do sistema.....	241

VOLUME II - CAPÍTULOS 12 A 14

12. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	268
12.1 Caracterização quantitativa e qualitativa dos despejos.....	268
12.2 Testes preliminares para avaliar a biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	290
12.3 Estudo de tratabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	298
12.3.1 Resultados relativos à Demanda Química de Oxigênio na unidade de arraste com ar..	298
12.3.2 Resultados relativos aos solventes na unidade de arraste com ar.....	301
12.3.3 Resultados relativos aos sólidos em suspensão totais e voláteis e materiais solúveis em n-hexano na unidade de arraste com ar.....	317
12.3.4 Resultados relativos aos parâmetros adicionais (pH, temperatura, cloretos, sulfatos e sulfetos) na unidade de arraste com ar	323
12.3.5 Resultados relativos à Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) no sistema biológico de tratamento.....	330
12.3.6 Resultados relativos aos solventes no sistema biológico de tratamento.....	341
12.3.7 Resultados relativos aos materiais solúveis em n-hexano no sistema biológico de tratamento.....	396
12.3.8 Resultados relativos aos nutrientes do afluente ao sistema biológico de tratamento.....	402

12.3.9	Resultados relativos aos sólidos em suspensão voláteis e totais nos tanques de aeração.....	404
12.3.10	Resultados relativos aos parâmetros adicionais (pH, temperatura, cloretos, sulfatos e sulfetos) no sistema biológico de tratamento.....	418
12.3.11	Resultados relativos à determinação biodegradável do lodo.....	441
12.3.12	Resultados relativos à velocidade de utilização de oxigênio.....	454
12.3.13	Resultados relativos à influência da sub-pressão, da temperatura, do tempo de aeração, da concentração inicial e da vazão específica de ar na remoção de solventes na unidade de arraste com ar...	460
12.3.14	Resultados relativos à remoção de materiais solúveis em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	475
12.3.15	Resultados relativos à remoção de material solúvel em n-hexano do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	492
12.3.16	Monitoramento do sistema com tanque de aeração de 20 dias de detenção.....	506
13.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	551
13.1	Caracterização dos despejos da indústria de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes.....	551
13.2	Teste para avaliar a biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	553
13.3	Estudo de tratabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	556

13.3.1	Considerações sobre as características qualitativas dos despejos das duas indústrias.....	556
13.3.2	Concepção do sistema de tratamento de águas residuárias.....	558
13.3.3	Considerações sobre a operação da instalação piloto.....	560
13.3.4	Remoção de DQO e poluentes específicos na unidade de arraste com ar.....	562
13.3.4.1	Remoção de materiais solúveis em n-hexano na unidade de arraste com ar.....	573
13.3.4.2	Variações de pH, temperatura, sulfatos, cloretos e sulfetos na unidade de arraste com ar.....	574
13.3.4.3	Influência da sub-pressão, temperatura, tempo de aeração, concentração inicial de solventes e vazão específica de ar na unidade de arraste com ar.....	575
13.3.5	Remoção de DBO, DQO e solventes no sistema biológico de tratamento.....	577
13.3.6	Remoção de materiais solúveis em n-hexano no sistema biológico de tratamento.....	595
13.3.7	Remoção de metais no sistema biológico de tratamento.....	599
13.3.8	Sólidos em suspensão voláteis nos tanques de aeração.....	600
13.3.9	Taxa de utilização específica de oxigênio.....	608
13.3.10	Fração biodegradável do lodo.....	608
13.3.11	Variações do pH, sulfetos, sulfatos e cloretos no sistema biológico de tratamento.....	610
13.3.12	Monitoramento do sistema com tanque de aeração de 20 dias de detenção.....	612

14. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	614
14.1 Conclusões.....	614
14.2 Recomendações para pesquisas futuras.....	618

VOLUME III - CAPÍTULOS 15 E 16

15. ANEXOS.....	621
Anexo A.....	621
Anexo B.....	672
Anexo C.....	677
Anexo D.....	692
Anexo E.....	699
Anexo F.....	855
Anexo G.....	886
. Metodologia para a identificação e quanti ficação de solventes.....	887
16. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	898

VOLUME IV - APÊNDICES

APÊNDICES

- Apêndice I Resultados dos parâmetros analisados na caracterização dos despejos da indústria de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes.....I.1
a I.6
- Apêndice II Resultados de DBO, DQO, pH, O.D. e sólidos, obtidos no teste de biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....II.1
a II.3
- Apêndice III Resultados de DQO e DBO em diversos pontos de amostragem da instalação piloto.....III.1
a III.6
- Apêndice IV Resultados de solventes em diversos pontos de amostragem da instalação piloto.....IV. 1
a IV.52
- Apêndice V Resultados de materiais solúveis em n-hexano em diversos pontos de amostragem da instalação piloto.....V.1
a V.3
- Apêndice VI Resultados de sólidos em suspensão totais e voláteis em diversos pontos de amostragem da instalação piloto.....VI.1
a VI.8

Apêndice VII	Resultados de pH, temperatura do líquido, cloretos, sulfatos e sulfetos em diversos pontos de amostragem da instalação piloto.....VII. 1 a VII.19
Apêndice VIII	Resultados relativos à determinação da fração biodegradável do lodo.....VIII.1 a VII.2
Apêndice IX	Resultados relativos à determinação da taxa de utilização de oxigênio.....IX.1 a IX.5
Apêndice X	Influência da sub-pressão, da temperatura, do tempo de aeração, da vazão específica de ar.....X. 1 a X.11
Apêndice XI	Resultados de DQO e de DBO do sistema de tratamento com tempo de detenção celular de 20 dias.....XI.1 a XI.4
Apêndice XII	Resultados de solventes do sistema de tratamento com tempo de detenção celular de 20 dias.....XII. 1 a XII.10
Apêndice XIII	Resultados de materiais solúveis em n-hexano do sistema de tratamento com tempo de detenção celular de 20 dias.....XIII.1 a XIII.3

Apêndice XIV Resultados de sólidos em suspensão totais e voláteis nos tanques de aeração do sistema de tratamento com tempo de detenção celular de 20 dias.....XIV.1
a XIV.2

Apêndice XV Resultados de pH, temperatura do líquido e oxigênio dissolvido.....XV.1
a XV:8

LISTA DE TABELAS

Tabela	7.1	- Resfriadores mais comuns usados na condensação dos compostos voláteis na fase gasosa no "headspace" estático.....	58
Tabela	7.4	- Adsorventes normalmente empregados na cromatografia gasosa....	81
Tabela	8.8	- Casos documentados de problemas de saúde em operadores devido a volatilização de poluentes perigosos no sistema público de esgotos.....	138
Tabela	8.73	- Exemplos da oxidação dos compostos orgânicos pelo permanganato de potássio.....	166
Tabela	8.76	- Oxidação de águas residuárias tratadas com carvão ativado granular (efluente de tratamento biológico em contato com carvão ativado durante uma hora).....	172
Tabela	8.79	- Potenciais de oxidação e poder oxidante relativo de várias espécies oxidantes.....	178
Tabela	8.80	- Reações no processo ozônio-peróxido de hidrogênio.....	182
Tabela	8.87	- Efeitos de grupos funcionais na substituição eletrofílica aromática.....	188
Tabela	8.88	- Poluentes perigosos que não reagem com o ozônio.....	189

Tabela	11.1	- Parâmetros e frequência de análises.....	224 e 225
Tabela	11.2	- Parâmetros analisados e frequência de análises.....	242
Tabela	12.1	- Características quantitativas dos despejos da indústria de refino de óleo lubrificante.....	268
Tabela	12.2	- Características quantitativas dos despejos da indústria de recuperação de solventes.....	279
Tabela	12.3	- Valores de média, mediana e desvio-padrão relativos a DBO e DQO do afluente e do efluente do reator biológico no teste de biodegradabilidade do despejo combinado.....	291
Tabela	12.4	- Valores de média, mediana e desvio-padrão relativos ao pH e sólidos no reator biológico...	292
Tabela	12.5	- Parâmetros estatísticos referentes à Demanda Química de Oxigênio (DQO) no afluente e efluente à unidade de arraste com ar.....	299
Tabela	12.6	- Valores médios, medianas e desvios-padrão para solventes no afluente e no efluente da unidade de arraste com ar.....	303
Tabela	12.7	- Parâmetros estatísticos referentes aos sólidos em suspensão totais e voláteis no afluente e no efluente da unidade de arraste com ar.....	318

Tabela	12.8	- Parâmetros estatísticos referentes ao material solúvel em n-hexano no afluente e efluente da unidade de arraste com ar.	319
Tabela	12.9	- Valores médios, medianas e desvios-padrão relativos ao pH, temperatura do líquido, cloretos, sulfatos e sulfetos na unidade de arraste com ar.....	324
Tabela	12.10	- Parâmetros estatísticos referentes a Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema biológico de tratamento.....	331
Tabela	12.11	- Parâmetros estatísticos referentes a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) no sistema biológico de tratamento.....	332
Tabela	12.12	- Médias, medianas e desvios-padrão de solventes no sistema biológico de tratamento.....	342 e 343
Tabela	12.13	- Parâmetros estatísticos relativos ao material solúvel em n-hexano do afluente aos tanques de aeração e dos efluentes do sistema biológico de tratamento.....	397
Tabela	12.14	- Valores médios, medianas e desvios-padrão referentes aos sólidos em suspensão totais e voláteis nos tanques de aeração do sistema biológico de tratamento.....	405

Tabela	12.15	- Valores de média, mediana e desvio-padrão relativos ao pH, temperatura do líquido e cloretos no sistema biológico de tratamento.....	419
Tabela	12.16	- Valores de média, mediana e desvio-padrão relativos aos sulfatos e sulfetos no sistema biológico de tratamento.....	420
Tabela	12.17	- Resultados dos ensaios preliminares para remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	476
Tabela	12.18	- Resultados dos ensaios de acidulação, centrifugação, alcalinização, sedimentação e flotação com ar dissolvido para a remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	478 e 479
Tabela	12.19	- Resultados do ensaio de acidulação, adição de desmulsificante, coagulação, floculação com sulfato de alumínio, sedimentação e alcalinização dos sobrenadantes. Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	481

Tabela	12.20	- Resultados do ensaio de coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação para remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante. Determinação do $pH_{\text{ótimo}}$	483
Tabela	12.21	- Resultados do ensaio de coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação para remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante. Determinação da <u>do</u> sagem ótima de coagulante.....	486
Tabela	12.22	- Resultados do ensaio de coagulação, floculação com sulfato de alumínio e flotação com ar dissolvido para remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante. Determinação da dosagem ótima de coagulante.....	488
Tabela	12.23	- Resultados da extração de <u>mate</u> rial solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante com hexano a frio.....	490

Tabela	12.24	- Resultados dos ensaios preliminares para remoção de material solúvel em n-hexano do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	492
Tabela	12.25	- Resultados do ensaio com desmulsificante para remoção de material solúvel em n-hexano do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	493
Tabela	12.26	- Resultados do ensaio de coagulação, floculação com cal e sedimentação para remoção de material solúvel em n-hexano do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	496
Tabela	12.27	- Resultados do ensaio de adsorção em carvão ativado em pó do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	498
Tabela	12.28	- Resultados do ensaio de coagulação, floculação com sulfato de alumínio e flotação com ar dissolvido do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	501

Tabela	12.29	- Remoção de material solúvel em n-hexano do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção por ultrafiltração.....	504
Tabela	12.30	- Resultados do ensaio eletrolítico para remoção de material solúvel em n-hexano do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de 20 dias de detenção.....	505
Tabela	12.31	- Resultados da análise de solventes halogenados ($\mu\text{g/L}$) no sistema com tanque de aeração de 20 dias de detenção.....	527 a 529
Tabela	12.32	- Valores das concentrações de metais afluentes aos tanques de aeração e no efluente final correspondente ao tanque de aeração de 20 dias de detenção..	530
Tabela	12.33	- Faixa de variação das concentrações de metais no lodo (mg/L)	531
Tabela	13.1	- Valores das pressões de vapor, solubilidade e constante da lei de Henry dos compostos estudados (temperatura = 20°C)....	570
Tabela	13.2	- Comparação entre as constantes da lei de Henry e a eficiência média de remoção de solventes na unidade de arraste com ar....	571

ANEXOS

Tabela	4.1	- Fontes de poluentes perigosos.....	622 a 665
Tabela	4.2	- Valores das concentrações de poluentes prioritários em efluentes líquidos industriais.....	666 a 671
Tabela	5.1	- Destino e classificação dos poluentes prioritários no meio aquático.....	673 a 676
Tabela	6.1	- Efeitos dos poluentes perigosos utilizados nos processos de indústrias de refino de óleo lubrificante e recuperação de solventes no Homem.....	678 a 691
Tabela	7.2	- Adsorventes comumente utilizados na extração sólido-líquido, suas propriedades, compostos adsorvíveis e eficiência de recuperação.....	693 a 695
Tabela	7.3	- Reagentes normalmente empregados para derivatização na cromatografia líquida e gasosa.....	696 a 698
Tabela	8.1	- Efeitos do tratamento com fertrato sobre a remoção de poluentes prioritários de amostras aquosas.....	700

Tabela	8.2	- Eficiência de remoção dos poluentes presentes nos efluentes de indústrias de tintas por tratamento físico-químico.....	701 e 702
Tabela	8.3	- Concentrações de poluentes prioritários no afluente e efluente da sedimentação primária, obtidas por Hannah.....	703 e 704
Tabela	8.4	- Concentrações de poluentes prioritários no afluente e efluente da coagulação, floculação e sedimentação, obtidas por Hannah.....	705 e 706
Tabela	8.5	- Concentrações de poluentes prioritários no afluente e efluente da filtração direta do efluente primário, obtidas por Hannah.....	707
Tabela	8.6	- Dados de remoção de poluentes prioritários por diferentes processos de tratamento físico-químico, obtidos no levantamento realizado pela U.S.E.P.A.....	708 a 717
Tabela	8.7	- Remoção de poluentes perigosos voláteis de águas de abastecimento e residuárias por unidades de arraste com ar e vapor.....	718 a 730

Tabela	8.9	- Limites de tolerância a metais e inorgânicos perigosos no <u>fil</u> <u>tro</u> biológico.....	731
Tabela	8.10	- Limites de tolerância de metais e inorgânicos perigosos no lodo ativado convencional....	732
Tabela	8.11	- Limites de tolerância de compostos fenólicos no lodo <u>ativa</u> <u>do</u> convencional.....	733
Tabela	8.12	- Limites de tolerância de aromá ticos polinucleares no lodo ativado convencional.....	734
Tabela	8.13	- Limites de tolerância de ésteres de ácido ftálico no lodo ativado convencional.....	735
Tabela	8.14	- Limites de tolerância de aromá ticos mononucleares no lodo ativado convencional.....	736
Tabela	8.15	- Limites de tolerância de cetonas no lodo ativado convencional.....	737
Tabela	8.16	- Limites de tolerância de bifenilas policloradas no lodo <u>ati</u> <u>vado</u> convencional.....	738
Tabela	8.17	- Limites de tolerância de pesti cidas no lodo ativado conven cional.....	739
Tabela	8.18	- Limites de tolerância de nitro compostos no lodo ativado con venacional.....	740
Tabela	8.19	- Limites de tolerância de compostos oxigenados no lodo <u>ati</u> <u>vado</u> convencional.....	741

Tabela	8.20 - Limites de tolerância de éteres halogenados no lodo ativado convencional.....	742
Tabela	8.21 - Limites de tolerância de alifáticos halogenados no lodo ativado convencional.....	743 e 744
Tabela	8.22 - Limites de tolerância de compostos fenólicos na digestão anaeróbia do lodo.....	745
Tabela	8.23 - Limites de tolerância de nitrocompostos na digestão anaeróbia do lodo.....	746
Tabela	8.24 - Limites de tolerância de metais e inorgânicos perigosos na digestão anaeróbia do lodo.....	747 e 748
Tabela	8.25 - Limites de tolerância de cetonas na digestão anaeróbia do lodo.....	749
Tabela	8.26 - Limites de tolerância de álcoois na digestão anaeróbia do lodo.....	749
Tabela	8.27 - Limites de tolerância de pesticidas na digestão anaeróbia do lodo.....	749
Tabela	8.28 - Limites de tolerância de aromáticos mononucleares na digestão anaeróbia do lodo.....	750
Tabela	8.29 - Limites de tolerância de alifáticos halogenados na digestão anaeróbia do lodo.....	751

Tabela	8.30 - Limites de tolerância de metais e inorgânicos perigosos na nitrificação.....	752
Tabela	8.31 - Limites de tolerância de nitro compostos na nitrificação.....	753
Tabela	8.32 - Limites de tolerância de compostos fenólicos na nitrificação.....	753
Tabela	8.33 - Limites de tolerância de cetonas na nitrificação.....	754
Tabela	8.34 - Limites de tolerância de alifáticos halogenados na nitrificação.....	754
Tabela	8.35 - Limites de tolerância de aromáticos mononucleares na nitrificação.....	754
Tabela	8.36 - Limites de tolerância de ésteres na nitrificação.....	755
Tabela	8.37 - Limites de tolerância de álcoois na nitrificação.....	755
Tabela	8.38 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (alifáticos halogenados).....	756
		a 761
Tabela	8.39 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (ésteres do ácido ftálico).....	762
Tabela	8.40 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (pesticidas).....	763
		a 766

Tabela	8.41 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (bifenilas policloradas).....	767
Tabela	8.42 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (hidrocarbonetos aromáticos polinucleares).....	768 e 769
Tabela	8.43 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (compostos fenólicos).....	770 e 771
Tabela	8.44 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (aromáticos mononucleares).....	772 a 774
Tabela	8.45 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (nitrocompostos).....	775
Tabela	8.46 - Biodegradação de poluentes perigosos por diferentes espécies de organismos (compostos oxigenados).....	776
Tabela	8.47 - Biodegradabilidade de álcoois em meios aeróbio e anaeróbio.....	777 e 778
Tabela	8.48 - Biodegradabilidade de éteres halogenados em meios aeróbio e anaeróbio.....	779

Tabela	8.49 - Biodegradabilidade de compostos fenólicos em meios aeróbio e anaeróbio.....	780 a 782
Tabela	8.50 - Biodegradabilidade de ésteres do ácido ftálico em meios aeróbio e anaeróbio.....	783
Tabela	8.51 - Biodegradabilidade de compostos oxigenados em meios aeróbio e anaeróbio.....	784
Tabela	8.52 - Biodegradabilidade de pesticidas clorados em meios aeróbio e anaeróbio.....	785 e 786
Tabela	8.53 - Biodegradabilidade de alifáticos halogenados em meios aeróbio e anaeróbio.....	787 a 789
Tabela	8.54 - Biodegradabilidade de aromáticos mononucleares em meios aeróbio e anaeróbio.....	790 a 792
Tabela	8.55 - Biodegradabilidade de aromáticos polinucleares em meios aeróbio e anaeróbio.....	793
Tabela	8.56 - Biodegradabilidade de compostos nitrogenados em meios aeróbio e anaeróbio.....	794
Tabela	8.57 - Biodegradabilidade de cetonas em meios aeróbio e anaeróbio....	795
Tabela	8.58 - Biodegradabilidade de bifenilas policloradas em meios aeróbio e anaeróbio.....	796
Tabela	8.59 - Remoção de álcoois por processos biológicos de tratamento....	797

Tabela	8.60	- Remoção de aromáticos mononucleares por processos biológicos de tratamento.....	798
			a 801
Tabela	8.61	- Remoção de hidrocarbonetos alifáticos halogenados por processos biológicos de tratamento.....	802
			a 809
Tabela	8.62	- Remoção de compostos fenólicos por processos biológicos de tratamento.....	810
			a 816
Tabela	8.63	- Remoção de metais por processos biológicos de tratamento.....	817
			e 818
Tabela	8.64	- Remoção de éteres halogenados por processos biológicos de tratamento.....	819
Tabela	8.65	- Remoção de cetonas por processos biológicos de tratamento....	820
Tabela	8.66	- Remoção de ésteres do ácido ftálico (ftalatos) por processos biológicos de tratamento.....	821
			a 823
Tabela	8.67	- Remoção de nitro-compostos por processos biológicos de tratamento.....	824
Tabela	8.68	- Remoção de pesticidas por processos biológicos de tratamento.....	825
			e 826

Tabela	8.69 - Remoção de compostos oxigenados por processos biológicos de tratamento.....	827
Tabela	8.70 - Remoção de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares por processos biológicos de tratamento.....	828
		a 832
Tabela	8.71 - Remoção de bifenilas policloradas por processos biológicos de tratamento.....	833
Tabela	8.72 - Remoção de cianeto por processos biológicos de tratamento....	834
Tabela	8.74 - Remoção de DQO e COT por oxidação com H ₂ O ₂ e sais de ferro....	835
Tabela	8.75 - Remoção de DQO no sistema de oxidação íon ferroso/peróxido de hidrogênio.....	836
Tabela	8.77 - Aplicações da oxidação com peróxido de hidrogênio e sais de ferro na remoção de compostos fenólicos.....	837
		a 840
Tabela	8.78 - Efeitos de diferentes catalisadores na oxidação de compostos fenólicos com peróxido de hidrogênio.....	841
		e 842
Tabela	8.81 - Ozonização de álcoois.....	843
Tabela	8.82 - Ozonização de pesticidas.....	844
		e 845
Tabela	8.83 - Ozonização de compostos alifáticos.....	846

Tabela	8.84	- Ozonização de compostos aromáticos.....	847 e 848
Tabela	8.85	- Ozonização de compostos fenólicos.....	849
Tabela	8.86	- Aplicações da ozonização na remoção de poluentes perigosos.....	850 a 853
Tabela	8.89	- Resultados dos ensaios realizados por Medley; Stover para avaliar a influência da ozonização na biodegradabilidade da acrilonitrila, do 1,2-dicloropropano e do 2,4-dinitrofenol....	854
Tabela	10.1	- Propriedades físicas do n-hexano.....	856
Tabela	10.2	- Propriedades físicas do n-heptano.....	857
Tabela	10.3	- Propriedades físicas do isoctano.....	858
Tabela	10.4	- Propriedades físicas do ciclohexano.....	859
Tabela	10.5	- Propriedades físicas do benzeno.....	860
Tabela	10.6	- Propriedades físicas do tolueno.....	861
Tabela	10.7	- Propriedades físicas do o-xileno.....	862
Tabela	10.8	- Propriedades físicas do m-xileno.....	863
Tabela	10.9	- Propriedades físicas do p-xileno.....	864
Tabela	10.10	- Propriedades físicas do cloreto de metileno.....	865

Tabela	10.11	- Propriedades físicas do cloro- fórmio.....	866
Tabela	10.12	- Propriedades físicas do cloro- etano.....	867
Tabela	10.13	- Propriedades físicas do 1,2-di cloroetano.....	868
Tabela	10.14	- Propriedades físicas do perclo roetileno.....	869
Tabela	10.15	- Propriedades físicas do tetra- cloreto de carbono.....	870
Tabela	10.16	- Propriedades físicas do éter etílico.....	871
Tabela	10.17	- Propriedades físicas do metil etil cetona.....	872
Tabela	10.18	- Propriedades físicas do aceto- na.....	873
Tabela	10.19	- Propriedades físicas do aceta- to de etila.....	874
Tabela	10.20	- Propriedades físicas do aceta- to de isopropila.....	875
Tabela	10.21	- Propriedades físicas do álcool metílico.....	876
Tabela	10.22	- Propriedades físicas do álcool etílico.....	877
Tabela	10.23	- Propriedades físicas do álcool n-propílico.....	878
Tabela	10.24	- Propriedades físicas do álcool isopropílico.....	879
Tabela	10.25	- Propriedades físicas do álcool n-butílico.....	880
Tabela	10.26	- Propriedades físicas do álcool benzílico.....	881
Tabela	10.27	- Propriedades físicas do álcool isobutílico.....	882

Tabela	10.28	- Propriedades físicas da acetonitrila.....	883
Tabela	10.29	- Propriedades físicas da piridina.....	884
Tabela	10.30	- Propriedades físicas da n,n-dimetilformamida.....	885
Tabela	I.1	- Resultados dos parâmetros analisados na caracterização dos despejos da indústria de refino de óleo lubrificante.....	I.1 a I.3
Tabela	I.2	- Resultados dos parâmetros analisados na caracterização dos despejos da indústria de recuperação de solventes.....	I.4 a I.6
Tabela	II.1	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) durante o teste de biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	II.1
Tabela	II.2	- Variações do pH, O.D. e sólidos totais, em suspensão e dissolvidos do conteúdo do reator biológico durante o teste de biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias..	II.2
Tabela	III.1	- Variações das concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO) durante a investigação experimental (0-181 dias).....	III.1 a III.4

Tabela	III.2	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	III.5 e III.6
Tabela	IV.1	- Variações das concentrações de acetona durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	IV.1 a IV.4
Tabela	IV.2	- Variações das concentrações de álcool n-butílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	IV.5 a IV.8
Tabela	IV.3	- Variações das concentrações de álcool etílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	IV. 9 a IV.12
Tabela	IV.4	- Variações das concentrações de álcool isoamílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	IV.13 a IV.16
Tabela	IV.5	- Variações das concentrações de álcool isobutílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	IV.17 a IV.20
Tabela	IV.6	- Variações das concentrações de álcool isopropílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....	IV.21 a IV.24

Tabela	IV.7	- Variações das concentrações de álcool metílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.25 a IV.28
Tabela	IV.8	- Variações das concentrações de álcool n-propílico durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.29 a IV.32
Tabela	IV.9	- Variações das concentrações de benzeno durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.33 a IV.36
Tabela	IV.10	- Variações das concentrações de hexano durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.37 a IV.40
Tabela	IV.11	- Variações das concentrações de metil etil cetona durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.41 a IV.44
Tabela	IV.12	- Variações das concentrações de piridina durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.45 a IV.48
Tabela	IV.13	- Variações das concentrações de tolueno durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....IV.49 a IV.52

Tabela	V.1	- Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....V.1	a V.3
Tabela	VI.1	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....VI.1	a VI.4
Tabela	VI.2	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....VI.5	a VI.8
Tabela	VII.1	- Variações do pH durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....VII.1	a VII.4
Tabela	VII.2	- Variações das temperaturas do líquido durante a investigação experimental (0 -181 dias).....VII.5	a VII.8
Tabela	VII.3	- Variações das concentrações de cloretos durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....VII. 9	a VII.12
Tabela	VII.4	- Variações das concentrações de sulfatos durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....VII.13	a VII.15

Tabela VII.5	-	Variações das concentrações de sulfetos durante a investigação experimental (0 - 181 dias).....VII.16	a VII.19
Tabela VIII.1	-	Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais e voláteis em função do tempo para os diferentes tempos de detenção (Determinação da fração biodegradável do lodo - primeiro ensaio).....VIII.1	
Tabela VIII.2	-	Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais e voláteis em função do tempo para os diferentes tempos de detenção (Determinação da fração biodegradável do lodo - segundo ensaio).....VIII.2	
Tabela IX.1	-	Variações da concentração de oxigênio dissolvido (O.D.) ao longo do tempo em diferentes tempos de detenção (Determinação da velocidade específica de utilização de oxigênio).....X.1	a IX.3
Tabela IX.2	-	Variações das concentrações de oxigênio dissolvido (O.D.) ao longo do tempo nos tanques de aeração de 20 e 10 dias de detenção (Determinação da velocidade de utilização de oxigênio).....IX.4	e IX.5

Tabela	X.1	- Influência da sub-pressão na remoção de solventes na unidade de arraste com ar.....X.1
Tabela	X.2	- Influência da temperatura na remoção de solventes na unidade de arraste com ar.....X.2
Tabela	X.3	- Influência do tempo de aeração na remoção de solventes na unidade de arraste com ar.....X.3 a X.6
Tabela	X.4	- Influência da vazão específica de ar na remoção de solventes na unidade de arraste com ar (vazão específica de ar $Q_{ar} = 10$ mL/L.min.....X.7
Tabela	X.5	- Influência da vazão específica de ar na remoção de solventes na unidade de arraste com ar (vazão específica de ar $Q_{ar} = 20$ mL/L.min.....X.8
Tabela	X.6	- Influência da vazão específica de ar na remoção de solventes na unidade de arraste com ar (vazão específica de ar $Q_{ar} = 30$ mL/L.min.....X.9
Tabela	X.7	- Influência da vazão específica de ar na remoção de solventes na unidade de arraste com ar (vazão específica de ar $Q_{ar} = 40$ mL/L.min.....X.10
Tabela	X.8	- Influência da vazão específica de ar na remoção de solventes na unidade de arraste com ar (vazão específica de ar $Q_{ar} = 50$ mL/L.min.....X.11

- Tabela XI.1 - Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração corresponde a 20 dias (182 - 330 dias).....XI.1
e XI.2
- Tabela XI.2 - Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{5,20}) no sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração é de 20 dias (182 - 330 dias).....XI.3
e XI.4
- Tabela XII.1 - Variações das concentrações de n,n-dimetil formamida e álcool isobutílico (mg/L) no despejo bruto e no efluente do sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração é de 20 dias (182 - 330 dias).....XII.1
e XII.2
- Tabela XII.2 - Variações das concentrações de álcool metílico e isoamílico (mg/L) no despejo bruto e no efluente do sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração é de 20 dias (182 - 330 dias).....XII.3
e XII.4

- Tabela XII.3 - Variações das concentrações de hexano e acetona (mg/L) no despejo bruto e no efluente do sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração é de 20 dias (182 - 330 dias).XII.5 e XII.6
- Tabela XII.4 - Variações das concentrações de álcool etílico e tolueno (mg/L) no despejo bruto e no efluente do sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração é de 20 dias (182 - 330 dias).....XII.7 e XII.8
- Tabela XII.5 - Variações das concentrações de acetato de isopropila e álcool n-butílico (mg/L) no despejo bruto e no efluente do sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração é de 20 dias (182 - 330 dias).....XII. 9 e XII.10
- Tabela XIII.1 - Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano (mg/L) no sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração corresponde a 20 dias (182 - 330 dias)...XIII.1 a XIII.3

- Tabela XIV.1 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais e voláteis (mg/L) nos tanques de aeração de 13 e 7 dias de detenção (182 - 330 dias).....XIV.1
e XIV.2
- Tabela XV.1 - Variações do pH no sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração corresponde a 20 dias (182 - 330 dias).....XV.1
a XV.3
- Tabela XV.2 - Variações das temperaturas(°C) no sistema de tratamento, cujo tempo de detenção do tanque de aeração corresponde a 20 dias (182 - 330 dias).....XV.4
a XV.6
- Tabela XV.3 - Variações das concentrações de oxigênio dissolvido (mg/L) nos tanques de aeração de 13 e 7 dias de detenção (182 - 330 dias).....XV.7
e XV.8

LISTA DE FIGURAS

- Figura 7.1 - Ilustração simplificada mostrando a sequência de amostragem por "headspace" estático usando o Hewlett Packard 1935A.....52
- Figura 7.2 - Representação esquemática do aparato usado para a determinação de compostos voláteis.....57
- Figura 7.3 - Representação esquemática de um aparato para a concentração de compostos voláteis de uma solução aquosa.....61
- Figura 7.4 - Dispositivo de amostragem para análise do gás do "headspace".....63
e 64
- Figura 7.5 - Frasco para extração líquido-líquido, desenvolvido por Murray ...70
- Figura 7.6 - Esquema do detector de condutividade térmica.....88
- Figura 7.7 - Esquema de um detector de ionização de chama.....89
- Figura 7.8 - Esquema de um detector por captura de elétrons.....90
- Figura 7.9 - Esquema do detector termoiônico...91
- Figura 8.1 - Configurações de diferentes sistemas de arraste por ar.....117
- Figura 8.2 - Tipos de recheios de colunas recheadas.....118
- Figura 8.3 - Distribuição das zonas nas bandejas.....120

Figura 8.4	- Efeito da eficiência de transferência de oxigênio na remoção de compostos organo-clorados voláteis.....	132
Figura 8.5	- Efeito da massa celular sobre a utilização de oxigênio - cultura ácido benzóico - ácido p-clorobenzóico.....	145
Figura 8.6	- Metabolismo da cultura de cloroacetato/acetato.....	147
Figura 8.7	- Oxidação pelo oxigênio molecular.	174
Figura 8.8	- Decomposição do ozônio iniciada por íons hidroxila (A) e reações do ozônio com os compostos orgânicos (B).....	180
Figura 8.9	- Reações do ozônio com alguns compostos aromáticos.....	184 e 185
Figura 8.10	- Efeito do íon bicarbonato na destruição do tricloroetileno em água destilada (dosagem de ozônio: 4,5 mg/min; dosagem do peróxido: 2 mg/min).....	192
Figura 8.11	- Oxidação do lindano com ozônio e ozônio/u.v.....	193
Figura 8.12	- Oxidação do ácido oxálico com ozônio e ozônio/u.v.....	194
Figura 8.13	- Inibição provocada pela acrilonitrila durante o teste para determinação de DBO.....	196
Figura 8.14	- Impacto da ozonização sobre a biodegradabilidade da acrilonitrila, 1,2-dicloropropano e 2,4-dinitrofenol.....	198

Figura 11.1	- Esquema do reator utilizado no teste de biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias.....	221
Figura 11.2	- Esquema geral da instalação piloto.....	226 e 227
Figura 11.3	- Perfil Hidráulico da instalação piloto.....	228
Figura 11.4	- Caixa de distribuição - planta e corte.....	231
Figura 11.5	- Caixa de distribuição - corte e detalhes.....	232
Figura 11.6	- Tanque de sedimentação - planta e detalhes.....	233
Figura 11.7	- Pontos de amostragem e parâmetros determinados.....	244
Figura 11.8	- Esquema da instalação para remoção de BTX por arraste com ar....	246
Figura 11.9	- Representação esquemática do sistema de ultrafiltração.....	263
Figura 11.10	- Esquema do sistema eletrolítico..	267
Figura 12.1	- Variações da DQO e DBO do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	270
Figura 12.2	- Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo.....	271
Figura 12.3	- Variações das concentrações de sólidos totais, fixos e voláteis do despejo da indústria de refino de óleo.....	272

Figura 12.4	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	273
Figura 12.5	- Variações das concentrações de sólidos dissolvidos do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	274
Figura 12.6	- Variações dos sólidos sedimentáveis do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	275
Figura 12.7	- Variações do pH do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante.....	276
Figura 12.8	- Variações das concentrações de cloretos do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante...	277
Figura 12.9	- Variações das concentrações de sulfatos do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante...	278
Figura 12.10	- Variações da DQO e DBO do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	281
Figura 12.11	- Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano do despejo da recuperadora de solventes.....	282
Figura 12.12	- Variações das concentrações de sólidos totais do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	283
Figura 12.13	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	284

Figura 12.14	- Variações das concentrações de sólidos dissolvidos do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	285
Figura 12.15	- Variações dos sólidos sedimentáveis do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	286
Figura 12.16	- Variações do pH do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	287
Figura 12.17	- Variações das concentrações de cloretos do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	288
Figura 12.18	- Variações das concentrações de sulfatos do despejo da indústria de recuperação de solventes.....	289
Figura 12.19	- Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no afluente e efluente do reator biológico fase preliminar.....	293
Figura 12.20	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) no afluente e efluente do reator biológico fase preliminar.....	294
Figura 12.21	- Variações das concentrações de ST, SDF, SDV no tanque de aeração - fase preliminar.....	295
Figura 12.22	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão no tanque de aeração - fase preliminar.....	296
Figura 12.23	- Variações do pH e das concentrações de Oxigênio Dissolvido no tanque de aeração - fase preliminar.....	297

Figura 12.24	- Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	300
Figura 12.25	- Variações das concentrações de acetona no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	304
Figura 12.26	- Variações das concentrações de álcool n-butílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	305
Figura 12.27	- Variações das concentrações de álcool etílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	306
Figura 12.28	- Variações das concentrações de álcool isoamílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	307
Figura 12.29	- Variações das concentrações de álcool isobutílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	308
Figura 12.30	- Variações das concentrações de álcool isopropílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	309
Figura 12.31	- Variações das concentrações de álcool metílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	310

Figura 12.32	- Variações das concentrações de álcool n-propílico no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	311
Figura 12.33	- Variações das concentrações de benzeno no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	312
Figura 12.34	- Variações das concentrações de hexano no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	313
Figura 12.35	- Variações das concentrações de metil etil cetona no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	314
Figura 12.36	- Variações das concentrações de piridina no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	315
Figura 12.37	- Variações das concentrações de tolueno no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	316
Figura 12.38	- Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano no bruto e no efluente do arraste com ar.....	320
Figura 12.39	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais do bruto e do efluente do arraste com ar	321

Figura 12.40	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis do bruto e do efluente do arraste com ar	322
Figura 12.41	- Variações do pH no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	325
Figura 12.42	- Variação da temperatura no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	326
Figura 12.43	- Variações das concentrações de cloretos no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	327
Figura 12.44	- Variações das concentrações de sulfatos no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	328
Figura 12.45	- Variações das concentrações de sulfetos no despejo bruto e no efluente da unidade de arraste com ar.....	329
Figura 12.46	- Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).	333
Figura 12.47	- Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).	334
Figura 12.48	- Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).	335
Figura 12.49	- Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).	336

Figura 12.50	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	337
Figura 12.51	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	338
Figura 12.52	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	339
Figura 12.53	- Variações da Demanda Bioquímica de Oxigênio no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	340
Figura 12.54	- Variações das concentrações de acetona no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	344
Figura 12.55	- Variações das concentrações de acetona no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	345
Figura 12.56	- Variações das concentrações de acetona no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	346
Figura 12.57	- Variações das concentrações de acetona no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	347
Figura 12.58	- Variações das concentrações de álcool n-butílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	348
Figura 12.59	- Variações das concentrações de álcool n-butílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	349

Figura 12.60	- Variações das concentrações de álcool n-butílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	350
Figura 12.61	- Variações das concentrações de álcool n-butílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	351
Figura 12.62	- Variações das concentrações de álcool etílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).	352
Figura 12.63	- Variações das concentrações de álcool etílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).	353
Figura 12.64	- Variações das concentrações de álcool etílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).	354
Figura 12.65	- Variações das concentrações de álcool etílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).	355
Figura 12.66	- Variações das concentrações de álcool isoamílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	356
Figura 12.67	- Variações das concentrações de álcool isoamílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	357
Figura 12.68	- Variações das concentrações de álcool isoamílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	358

Figura 12.69	- Variações das concentrações de álcool isoamílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	359
Figura 12.70	- Variações das concentrações de álcool isobutílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	360
Figura 12.71	- Variações das concentrações de álcool isobutílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	361
Figura 12.72	- Variações das concentrações de álcool isobutílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	362
Figura 12.73	- Variações das concentrações de álcool isobutílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	363
Figura 12.74	- Variações das concentrações de álcool isopropílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	364
Figura 12.75	- Variações das concentrações de álcool isopropílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	365
Figura 12.76	- Variações das concentrações de álcool isopropílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	366

Figura 12.77	- Variações das concentrações de álcool isopropílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	367
Figura 12.78	- Variações das concentrações de álcool metílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).	368
Figura 12.79	- Variações das concentrações de álcool metílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).	369
Figura 12.80	- Variações das concentrações de álcool metílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).	370
Figura 12.81	- Variações das concentrações de álcool metílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).	371
Figura 12.82	- Variações das concentrações de álcool n-propílico no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	372
Figura 12.83	- Variações das concentrações de álcool n-propílico no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	373
Figura 12.84	- Variações das concentrações de álcool n-propílico no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	374
Figura 12.85	- Variações das concentrações de álcool n-propílico no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	375
Figura 12.86	- Variações das concentrações de benzeno no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	376

Figura 12.87	- Variações das concentrações de benzeno no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	377
Figura 12.88	- Variações das concentrações de benzeno no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	378
Figura 12.89	- Variações das concentrações de benzeno no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	379
Figura 12.90	- Variações das concentrações de hexano no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	380
Figura 12.91	- Variações das concentrações de hexano no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	381
Figura 12.92	- Variações das concentrações de hexano no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	382
Figura 12.93	- Variações das concentrações de hexano no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	383
Figura 12.94	- Variações das concentrações de metil etil cetona no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	384
Figura 12.95	- Variações das concentrações de metil etil cetona no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	385
Figura 12.96	- Variações das concentrações de metil etil cetona no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	386

Figura 12.97	- Variações das concentrações de metil etil cetona no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	387
Figura 12.98	- Variações das concentrações de piridina no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	388
Figura 12.99	- Variações das concentrações de piridina no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	389
Figura 12.100	- Variações das concentrações de piridina no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	390
Figura 12.101	- Variações das concentrações de piridina no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	391
Figura 12.102	- Variações das concentrações de tolueno no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	392
Figura 12.103	- Variações das concentrações de tolueno no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	393
Figura 12.104	- Variações das concentrações de tolueno no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	394
Figura 12.105	- Variações das concentrações de tolueno no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	395
Figura 12.106	- Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano no sistema biológico (td = 5 dias).....	398

Figura 12.107 - Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano no sistema biológico (td = 9 dias).....	399
Figura 12.108 - Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano no sistema biológico (td = 20 dias).....	400
Figura 12.109 - Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano no sistema biológico (td = 30 dias).....	401
Figura 12.110 - Variações das concentrações de Fósforo e Nitrogênio Kjeldahl Totais no afluyente aos tanques de aeração.....	403
Figura 12.111 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração de 5 dias de detenção.....	406
Figura 12.112 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração de 9 dias de detenção.....	407
Figura 12.113 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração de 13 dias de detenção.....	408
Figura 12.114 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração de 7 dias de detenção.....	409

Figura 12.115 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração de 20 dias de detenção.....	410
Figura 12.116 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração de 10 dias de detenção.....	411
Figura 12.117 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração de 5 dias de detenção.....	412
Figura 12.118 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração de 9 dias de detenção.....	413
Figura 12.119 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração de 13 dias de detenção.....	414
Figura 12.120 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração de 7 dias de detenção.....	415
Figura 12.121 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração de 20 dias de detenção.....	416
Figura 12.122 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração de 10 dias de detenção.....	417
Figura 12.123 - Variação do pH no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).	421

Figura 12.124 - Variação do pH no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).	422
Figura 12.125 - Variação do pH no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).	423
Figura 12.126 - Variação do pH no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).	424
Figura 12.127 - Variações da temperatura no sistema biológico de tratamento (tempo de detenção = 5 dias).....	425
Figura 12.128 - Variações da temperatura no sistema biológico de tratamento (tempo de detenção = 9 dias).....	426
Figura 12.129 - Variações da temperatura no sistema biológico de tratamento (tempo de detenção = 20 dias).....	427
Figura 12.130 - Variações da temperatura no sistema biológico de tratamento (tempo de detenção = 30 dias).....	428
Figura 12.131 - Variações das concentrações de cloretos no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	429
Figura 12.132 - Variações das concentrações de cloretos no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	430
Figura 12.133 - Variações das concentrações de cloretos no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	431
Figura 12.134 - Variações das concentrações de cloretos no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	432
Figura 12.135 - Variações das concentrações de sulfatos no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	433

Figura 12.136 - Variações das concentrações de sulfatos no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	434
Figura 12.137 - Variações das concentrações de sulfatos no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	435
Figura 12.138 - Variações das concentrações de sulfatos no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	436
Figura 12.139 - Variações das concentrações de sulfetos no sistema biológico de tratamento (td = 5 dias).....	437
Figura 12.140 - Variações das concentrações de sulfetos no sistema biológico de tratamento (td = 9 dias).....	438
Figura 12.141 - Variações das concentrações de sulfetos no sistema biológico de tratamento (td = 20 dias).....	439
Figura 12.142 - Variações das concentrações de sulfetos no sistema biológico de tratamento (td = 30 dias).....	440
Figura 12.143 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 1º ensaio -tempo de detenção celular = 5 dias.....	442
Figura 12.144 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 1º ensaio -tempo de detenção celular = 9 dias.....	443
Figura 12.145 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 1º ensaio -tempo de detenção celular = 20 dias.....	444
Figura 12.145A- Determinação da fração biodegradável do lodo - 1º ensaio -tempo de detenção celular = 20 dias.....	445

Figura 12.146 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 1º ensaio -tempo de detenção celular = 30 dias.....	446
Figura 12.146A- Determinação da fração biodegradável do lodo - 1º ensaio -tempo de detenção celular = 30 dias.....	447
Figura 12.147 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 2º ensaio -tempo de detenção celular = 5 dias.....	448
Figura 12.148 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 2º ensaio -tempo de detenção celular = 9 dias.....	449
Figura 12.149 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 2º ensaio -tempo de detenção celular = 20 dias.....	450
Figura 12.149A- Determinação da fração biodegradável do lodo - 2º ensaio -tempo de detenção celular = 20 dias.....	451
Figura 12.150 - Determinação da fração biodegradável do lodo - 2º ensaio -tempo de detenção celular = 30 dias.....	452
Figura 12.150A- Determinação da fração biodegradável do lodo - 2º ensaio -tempo de detenção celular = 30 dias.....	453
Figura 12.151 - Determinação da velocidade de utilização de oxigênio - tempo de detenção celular = 5 dias.....	455
Figura 12.152 - Determinação da velocidade de utilização de oxigênio - tempo de detenção celular = 9 dias.....	456
Figura 12.153 - Determinação da velocidade de utilização de oxigênio - tempo de detenção celular = 20 dias.....	457

Figura 12.154	- Determinação da velocidade de utilização de oxigênio - tempo de detenção celular = 30 dias....	458
Figura 12.155	- Determinação da velocidade de utilização de oxigênio - teste 2-tempo de detenção celular de 30 dias.....	459
Figura 12.156	- Influência da sub-pressão na remoção de solventes na unidade de arraste com ar.....	462
Figura 12.157	- Influência da temperatura na remoção de álcoois na unidade de arraste com ar.....	463
Figura 12.158	- Influência da temperatura na remoção de benzeno e de tolueno na unidade de arraste com ar.....	464
Figura 12.159	- Influência do tempo de aeração na remoção de álcoois na unidade de arraste com ar.....	465
Figura 12.160	- Influência do tempo de aeração na remoção dos demais solventes na unidade de arraste com ar.....	466
Figura 12.161	- Influência da concentração de acetona em sua remoção na unidade de arraste com ar.....	467
Figura 12.162	- Influência da concentração de benzeno em sua remoção na unidade de arraste com ar.....	468
Figura 12.163	- Influência da concentração de hexano em sua remoção na unidade de arraste com ar.....	469
Figura 12.164	- Influência das concentrações de álcoois em suas remoções na unidade de arraste com ar.....	470

Figura 12.165	- Influência da vazão específica de ar na remoção do acetona.....	471
Figura 12.166	- Influência da vazão específica de ar na remoção de n-hexano.....	472
Figura 12.167	- Influência da vazão específica de ar na remoção de álcoois na unidade de arraste com ar.....	473
Figura 12.168	- Influência da vazão específica de ar na remoção de benzeno, tolueno e xileno na unidade de arraste com ar.....	474
Figura 12.169	- Remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante por acidulação, adição de desemulsificante, coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação e alcalinização dos sobrenadantes.....	482
Figura 12.170	- Remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante por coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação por 20 minutos, em diferentes valores de pH.....	484
Figura 12.171	- Remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante por coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação por 24 horas, em diferentes valores de pH.....	485

- Figura 12.172 - Remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante por coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação, em diferentes dosagens de coagulante.....487
- Figura 12.173 - Remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante por coagulação, floculação com sulfato de alumínio e flotação com ar dissolvido.....489
- Figura 12.174 - Remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante por extração a frio com hexano...491
- Figura 12.175 - Remoção de material solúvel em n-hexano do efluente final (td = 20 dias) por adição de desemulsificante.....494
- Figura 12.176 - Remoção de material solúvel em n-hexano do efluente final (td = 20 dias) por coagulação, floculação com cal e sedimentação.....497
- Figura 12.177 - Remoção de material solúvel em n-hexano do efluente final (td = 20 dias) por adsorção em carvão ativado em pó.....499

Figura 12.178 - Remoção de material solúvel em n-hexano do efluente final (td = 20 dias) por coagulação, floculação com sulfato de alumínio e sedimentação, em diferentes valores de pH.....	502
Figura 12.179 - Remoção de material solúvel em n-hexano do efluente final (td = 20 dias) por coagulação, floculação com sulfato de alumínio e flotação com ar dissolvido em diferentes dosagens de coagulante.....	503
Figura 12.180 - Variações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no sistema biológico com 20 dias de detenção.....	509
Figura 12.181 - Variações da DBO no sistema biológico com tempo de detenção celular de 20 dias - 2º período.....	510
Figura 12.182 - Variações das concentrações de acetato de isopropila no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....	511
Figura 12.183 - Variações das concentrações de acetona no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....	512
Figura 12.184 - Variações das concentrações de álcool n-butílico no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....	513
Figura 12.185 - Variações das concentrações de álcool etílico no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....	514

- Figura 12.186 - Variações das concentrações de álcool isoamílico no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....515
- Figura 12.187 - Variações das concentrações de álcool isobutílico no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....516
- Figura 12.188 - Variações das concentrações de álcool metílico no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....517
- Figura 12.189 - Variações das concentrações de dimetil formamida no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....518
- Figura 12.190 - Variações das concentrações de hexano no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....519
- Figura 12.191 - Variações das concentrações de tolueno no despejo bruto e no efluente final (td = 20 dias) - 2º período.....520
- Figura 12.192 - Variações das concentrações de materiais solúveis em n-hexano no sistema com tanque de aeração de 20 dias de detenção.....521
- Figura 12.193 - Variações das concentrações de sólidos em suspensão totais dos tanques de aeração com 13 e 7 dias de detenção - 2º período..522

Figura 12.194	- Variações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis nos tanques de aeração com 13 e 7 dias de detenção - 2º período..	523
Figura 12.195	- Variações do pH no sistema biológico de tratamento com tempo de detenção celular de 20 dias.....	524
Figura 12.196	- Variações das temperaturas no sistema biológico de tratamento com tempo de detenção celular de 20 dias.....	525
Figura 12.197	- Variações das concentrações de oxigênio dissolvido nos tanques de aeração com 13 e 7 dias de detenção	526
Figura 13.1	- Representação gráfica da variação de DQO em função do tempo de detenção no tanque de aeração....	578
Figura 13.2	- Representação gráfica da variação de DBO em função do tempo de detenção no tanque de aeração....	579
Figura 13.3	- Variação dos sólidos em suspensão voláteis nos tanques de aeração em função do tempo de detenção.....	601
Figura 13.4	- Relação entre SST e SSV do tanque de aeração de 5 dias de detenção.....	602
Figura 13.5	- Relação entre SST e SSV do tanque de aeração de 9 dias de detenção.....	603
Figura 13.6	- Relação entre SST e SSV do tanque de aeração de 13 dias de detenção.....	604

Figura 13.7	- Relação entre SST e SSV do tanque de aeração de 7 dias de detenção.....	605
Figura 13.8	- Relação entre SST e SSV do tanque de aeração de 20 dias de detenção.....	606
Figura 13.9	- Relação entre SST e SSV do tanque de aeração de 10 dias de detenção.....	607
Figura 13.10	- Taxa de utilização específica de oxigênio em função do tempo de detenção celular.....	609
Figura 13.11	- Variação da fração biodegradável do lodo em função do tempo de detenção celular.....	611

LISTA DE FOTOS

- Foto 11.1 - Vista geral da instalação utilizada no teste de biodegradabilidade dos despejos das indústrias de refino de óleo lubrificante e recuperação de solventes.....222
- Foto 11.2 - Vista geral da instalação piloto..234
- Foto 11.3 - Vista do tanque de equalização-unidade de arraste com ar.....234
- Foto 11.4 - Bomba dosadora modelo A - 1814-6 da Allinox.....235
- Foto 11.5 - Vista lateral da caixa de distribuição.....236
- Foto 11.6 - Foto aérea da caixa de distribuição.....236
- Foto 11.7 - Tanques utilizados na determinação da fração biodegradável do lodo.....237
- Foto 12.1 - Vista do tanque de aeração correspondente ao tempo de detenção de 20 dias após 90 dias de operação....533
- Foto 12.2 - Vista do tanque de aeração correspondente ao tempo de detenção de 20 dias após 200 dias de operação...533
- Foto 12.3 - Tanque de decantação durante a aclimatação ($t_d = 30$ dias).....534
- Foto 12.4 - Tanque de decantação após 90 dias de operação ($t_d = 30$ dias).....534
- Foto 12.5 - Tanque de decantação após 200 dias de operação ($t_d = 30$ dias).....535
- Foto 12.6 - Características do efluente industrial nos diferentes pontos de amostragem.....536

Foto 12.7 - Aspectos do floco biológico (aumento 40x) do tanque de aeração com 20 dias de detenção.....	537
Fotos 12.8A e 12.8B - Aspecto do floco biológico (aumento 100x) do tanque de aeração correspondente a 20 dias de detenção.....	538
Foto 12.9 - Acidulação do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante com H_2SO_4 , seguida de sedimentação.....	539
Foto 12.10 - Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante, após acidulação com H_2SO_4 , centrifugação, neutralização com $Ca(OH)_2$ e sedimentação..	540
Foto 12.11 - Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante acidulado com H_2SO_4 , sedimentado e alcalinizado com $Ca(OH)_2$	541
Fotos 12.12A e 12.12B - Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante coagulado e floculado com 500 mg/L de sulfato de alumínio em diferentes valores de pH.....	542
Fotos 12.13A, 12.13B - Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante tratado com ácido sulfúrico, desemulsificante e sulfato de alumínio.....	543
Foto 12.14 - Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante tratado com ácido sulfúrico, desemulsificante, sulfato de alumínio, sedimentado e alcalinizado com $Ca(OH)_2$	544

- Foto 12.15 - Despejo da indústria de refino de óleo lubrificante acidulado com H_2SO_4 e sendo submetido à flotação com ar dissolvido.....544
- Foto 12.16 - Aspecto do efluente do tratamento biológico ($t_d = 20$ dias) após adição de desmulsificante e 48 horas de repouso.....545
- Foto 12.17 - Coagulação e floculação com $Ca(OH)_2$ do efluente do sistema biológico de tratamento ($t_d = 20$ dias) em diferentes dosagens de coagulante.....546
- Foto 12.18 - Aspecto do efluente do sistema biológico de tratamento ($t_d = 20$ dias) após coagulação, floculação e sedimentação em diferentes dosagens de $Ca(OH)_2$547
- Foto 12.19 - Coagulação/floculação com sulfato de alumínio (pH = 5,0) do efluente do sistema biológico de tratamento ($t_d = 20$ dias) em diferentes dosagens.....548
- Foto 12.20 - Efluente do sistema biológico de tratamento ($t_d = 20$ dias) sendo coagulado e floculado com sulfato de alumínio.....549
- Foto 12.21 - Sobrenadante da coagulação e floculação com sulfato de alumínio do efluente do sistema biológico de tratamento ($t_d = 20$ dias) em diferentes valores de pH.....550

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
a	- Área interfacial por unidade de volume
A	- Constante
A_B	- Área superficial da bolha de ar
ACT	- Coeficiente de atividade
a.l.d.	- Abaixo do limite de detecção
ATT	- Fator de atenuação
BNB	- Bacto
$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celsius
CAP	- Carvão ativado em pó
$c_{g,i}$	- Concentração do composto i na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida
c_{g,i,O_2}	- Concentração inicial do oxigênio na fase gasosa
$c_{g,y}$	- Concentração da substância y na fase gasosa
$c_{l,i}$	- Concentração do composto i na fase líquida
*	
$c_{l,i}$	- Concentração do composto i na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa
c_{l,O_2}	- Concentração de oxigênio na fase líquida
$c_{l,y}$	- Concentração da substância y na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa
$c_{l,y,i}$	- Concentração afluente do composto y na fase líquida

COT	- Carbono Orgânico Total
Cr ⁺⁶	- Cromo hexavalente
CV	- Cavalo vapor
δ	- Constante empírica
2,4-D	- Ácido 2,4 - diclorofenóxiacético
DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
D _i	- Coeficiente de difusão molecular do composto i
D _{O₂}	- Coeficiente de difusão molecular do oxigênio
DP	- Momento dipolar
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
E	- Eficiência de oxidação
E	- Mudança de entalpia resultante da dissolução do composto no líquido
E.P.A.	- Environmental Protection Agency
EDTA	- Ácido etileno diamina tetracético
f _C	- Fração de co-solventes
f _i ^g	- Fugacidade do composto i na fase gasosa
Fe ⁺²	- Íon ferroso
Fe ⁺³	- Íon ferríco
f _i ^l	- Fugacidade do composto i na fase líquida
f _{i,p}	- Fugacidade do padrão na fase líquida
F _y	- Taxa de transferência de massa do composto y fora do sistema de aeração
FWPCA	- Federal Water Pollution Control Act

g	- Gramas
H ₂ O ₂	- Peróxido de hidrogênio
H _i	- Constante da lei de Henry (adimensional)
H _{i,a}	- Constante da lei de Henry no sistema composto i/água pura
H _{i,c}	- Constante da lei de Henry no sistema composto i/ co-solven- tes
H _{i,m}	- Constante da lei de Henry no sistema composto i/ mistura de solventes
I	- Industrial
k	- Constante da lei de Henry (m ³ .atm.g/mol)
K _G	- Coeficiente de transferência de massa na fase gasosa
K _g	- Kilogramas
K _L	- Coeficiente de transferência de massa na fase líquida
KMnO ₄	- Permanganato de potássio
K _{ol,y}	- Coeficiente de transferência de massa
K _{ow}	- Coeficiente de partição octanol água
kPa	- Kilo Pascal
K _T	- Coeficiente de transferência de massa
K _{T,i}	- Coeficiente de transferência de massa do composto i
K _{T,o₂}	- Coeficiente de transferência de massa do oxigênio
L	- Litros
ld	- Limite de detecção

$\log K_{ow}$	- Logarítimo do coeficiente de partição octanol-água
M	- Massa do soluto
m	- Metros
M	- Municipal
m	- nº de componentes gasosos na mistura
m^3	- Metros cúbicos
mg	- Miligramas
mL	- Mililitros
mm	- Milímetros
M_{O_2}	- Peso molecular do oxigênio
N-NH ₃	- Nitrogênio Amoniacal
N-NO ₂	- Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃	- Nitrogênio na forma de nitrato
nd	- Não detectado
n_i	- nº moles do gás i na mistura
n_i^*	- Nenhuma inibição
NKT	- Nitrogênio Total Kjedahl
n.m.	- Não medido
O.D.	- Oxigênio dissolvido
O.M.S.	- Organização Mundial de Saúde
O ₂	- Oxigênio
P	- Pressão total
$p (z_s / 2)$	- Pressão na profundidade média
pH	- Potencial hidrogeniônico
P_i	- Pressão parcial do gás i
$P_{i,1}^{vapor}$	- Pressão de vapor do composto i na fase líquida
$P_{i,puro}$	- Pressão de vapor do composto i puro
ppb	- Partes por bilhão
ppm	- Partes por milhão
ppt	- Partes por trilhão
P _T	- Fósforo total

PVC	- Cloreto de polivinila
Q/R	- Relação volume de despejo e volume de água saturada com ar
Q _G	- Vazão de ar
Q _L	- Vazão do líquido
R	- Constante universal dos gases
- R	- Grupo alcoíla
SDF	- Sólidos dissolvidos fixos
SDV	- Sólidos dissolvidos voláteis
Solub.	- Solubilidade em água
SST	- Sólidos em suspensão totais
SSV	- Sólidos em suspensão voláteis
ST	- Sólidos totais
T	- Temperatura absoluta
t	- Tempo
t _d	- Tempo de detenção
TDH	- Tempo de detenção hidráulico
t _G	- Tempo de contato das bolhas de gás subindo através do líquido
t _q	- Tanque
U.S.	- United States
V	- Volume do líquido
V	- Volume ocupado pela mistura gasosa
V _B	- Volume da bolha de ar
V _{c,i}	- Volume crítico do composto i
v _{c.o₂}	- Volume crítico do oxigênio
V _G	- Volume total das bolhas de ar no sistema
V _s	- Volume molar da fase líquida
X	- Átomo de halogênio
x _i	- Fração molar do composto i na mistura
Y _i	- Fração molar do composto i na fase líquida

$Y_{O_2, amb}$

- Fração molar do oxigênio no ar

Z_S

- Submergência

Tese: Tratabilidade de águas residuárias contendo poluentes perigosos: estudo de caso.

RESUMO

O trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar e estudar formas de tratamento de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes.

A investigação experimental foi dividida em duas fases. A fase preliminar teve por objetivo avaliar a biodegradabilidade do despejo combinado dessas duas indústrias. A segunda foi realizada em instalação piloto composta, basicamente, de uma unidade de arraste com ar/tanque de equalização, tanques de correção de pH e de aeração com tempos de detenção distintos, seguidos de tanques de sedimentação. Além desses ensaios, foram executados testes para avaliar a remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante e do efluente final.

A unidade de arraste com ar difuso operando com subpressão de 15 mmHg à saída dos gases, vazão específica de ar de 20 ml/l min. e tempo de detenção de 5 dias foi eficiente na remoção de acetona, piridina, benzeno, tolueno, hexano, metil etil cetona e provavelmente solventes clorados. Não apresentou remoção significativa de álcoois, que foram eficientemente degradados no sistema biológico subsequente. Obteve-se remoções superiores a 90%, em termos de DBO e DQO, no processo biológico com tempos de detenção de 20 e 30 dias, e em torno de 80% para os demais. Os sistemas biológicos responderam bem às cargas transientes de solventes, exceto para o tolueno e o álcool isopropílico. Dos processos físico-químicos testados para remoção de material solúvel em n-hexano o único que apresentou concentração efluente abaixo do limite da legislação foi a adição de desmulsificante a base de xileno sulfonato de sódio no efluente final (20 dias de detenção no tanque de aeração).

RESUMO

Tradicionalmente, as matérias primas das indústrias de recuperação de solventes e de óleo lubrificante são consideradas resíduos sólidos perigosos e conseqüentemente, a melhor tecnologia de controle é a incineração.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar e estudar formas de tratamento de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes.

A investigação experimental foi dividida em duas fases. A fase preliminar teve por objetivo avaliar a biodegradabilidade do despejo combinado dessas duas indústrias. A segunda foi realizada em instalação piloto composta, basicamente, de uma unidade de arraste com clar/tanque de equalização, tanques de correção de pH e de aeração com tempos de detenção distintos, seguidos de tanques de sedimentação.

Além desses ensaios, foram executados testes para avaliar a remoção de material solúvel em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante e do sobrenadante do tanque de sedimentação após o de aeração de vinte dias de detenção.

A unidade de arraste com ar difuso operando com subpressão de 15 milímetros de mercúrio à saída dos gases, vazão específica de ar de 20 mililitros por litro por minuto e tempo de detenção de 5 dias foi eficiente na remoção de acetona, piridina, benzeno, tolueno, hexano, metil etil cetona e provavelmente solventes clorados. Não apresentou remoção significativa de álcoois, que foram eficientemente degradados no sistema biológico subsequente.

Obteve-se remoções superiores a 90%, em termos de DBO e DQO, no processo biológico com tempos de detenção de 20 e 30 dias, e em torno de 80% para os demais. Os sistemas biológicos responderam bem às cargas transientes de solventes, exceto para o tolueno e o álcool isopropílico.

Foram estudados vários processos físico-químicos para a remoção de material solúvel em n-hexano. O único que apresentou concentração efluente abaixo do limite da legislação foi a adição de desemulsi-
ficante a base de xileno sulfonato de sódio no sobrenadante do tanque de sedimentação após o de
aeração de 20 dias de detenção.

ABSTRACT

Traditionally, raw materials from solvent recovery and from reclaimed lubricating oil industries are considered hazardous solid waste.

Consequently, the best control technology is incineration.

This work was developed in order to characterize and to study ways of treating wastewaters from lubricating oil refinery and solvent recovery industries.

The experimental part was divided in two phases. The preliminar step aimed to evaluate the biodegradability of combined wastewater from both industries. The second phase was basically carried out in a pilot plant composed by an air stripping unit/equalization tank, pH correction tanks and bioreactors with different retention times, followed by sedimentation tanks.

Other than these assays, tests were performed to evaluate the removal of soluble material in n-hexane of the wastewater of the lubricating oil refinery industry and of the supernatant of the sedimentation tank after the bioreactor of 20 days retention.

The bubble aeration unit operating with a 15 mmHg suppression to the gas exit, with a specific air flow of 20 mL/L.min. and with a retention time of 5 days was efficient to remove acetone, pyridine, benzene, toluene, hexane, methyl ethyl ketone and probably chlorinated solvents. There was no significant removal of alcohols, that were efficiently degraded in the subsequent biological system.

BOD and COD removal efficiencies were better than 90% in the biological process with retention times of 20 and 30 days, and about 80% for the rest. The responses of biological systems to the transient inputs of solvents were well, except for toluene and isopropilic alcohol.

Several physico-chemical processes for soluble material in n-hexane removal were studied. The only one to present effluent concentration under the legal limit was the addition of the sodium xylene-sulphonate base demulsifier to the supernatant of the sedimentation tank after the bioreactor of 20 days retention.

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

O crescente avanço da tecnologia industrial, principalmente nos campos químico, farmacêutico, petroquímico, de óleo lubrificante, de solventes, etc, tem como resultado o lançamento de milhares de poluentes perigosos no meio ambiente.

Os métodos analíticos utilizados para a identificação dos metais pesados, os processos e os fatores que influenciam suas remoções e os efeitos adversos provocados pelos mesmos no Homem e no meio ambiente são bem documentados (E.P.A., 1973, Patterson, 1985, American Public Health Association, 1992, Hein, 1987, Edbon, 1987, Kummar, 1987, Harrison, 1984, Grosse, 1987, Byrne, 1986, Maruyama, 1975, Dean, 1972).

A preocupação com os compostos orgânicos perigosos ganhou importância nos Estados Unidos, a partir de 1974, quando os laboratórios de pesquisa da U.S.Environmental Protection Agency (E.P.A.), identificaram 154 compostos orgânicos dentre os quais muitos carcinogênicos nas águas de abastecimento das comunidades do Baixo Mississipi. Neste mesmo ano, um estudo epidemiológico de New Orleans concluiu que a incidência de câncer em ratos estava relacionada com a qualidade da água (E.P.A., 1974d).

Em 1974-75, foi realizado um exame de reconhecimento dos compostos orgânicos, abrangendo as águas que abasteciam 80 cidades americanas, com o objetivo de detectar trihalometanos, tetracloreto de carbono e 1,2-dicloroetano. Os resultados mostraram a predominância de clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio - trihalometanos (Symons et al. , 1975).

Posteriormente, a U.S.E.P.A. conduziu um exame nacional de monitoramento, analisando trihalometanos, 1,2-dicloroetano, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, benzeno, cloreto de vinila, éter bis 2-cloroetílico, p-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 2,4-diclorofenol, pentaclorofenol, bifenilas policloradas, fluoranteno, 1,12-benzo perileno, 3,4-benzo pireno e indeno (1,2,3-cd) pireno, nas águas de abastecimento de 113 comunidades. O estudo indicou a presença em maior concentração e frequência de trihalometanos, provenientes da desinfecção da água com cloro e em menor quantidade os demais contaminantes oriundos do lançamento direto e indireto de efluentes industriais, "run off" urbano e rural e desinfecção de esgotos municipais (Cotruvo; Wu, 1978).

Em 1977, a National Academy of Sciences, National Cancer Institute, Occupational Safety of Health Administration e o National Institute of Environmental Health concluíram que os poluentes orgânicos perigosos na água de abastecimento "representavam um risco potencial de desenvolvimento de câncer que devia ser reduzido tanto quanto possível" (Cotruvo; Wu, 1978).

Em 1978, a U.S.E.P.A. propôs um regulamento, no qual limitava as concentrações de trihalometanos e compostos orgânicos sintéticos nas águas de abastecimento.

No Brasil, a portaria 36 do Ministério da Saúde, de 1990, insere nos padrões de potabilidade as concentrações de vários poluentes perigosos.

Visando proteger as águas da Nação, a U.S.E.P.A. publicou, em 1976, os padrões de lançamento de 65 classes de compostos tóxicos (Clean Water Act), escolhidos por estarem presentes em efluentes industriais e municipais, no meio aquático, nos peixes e na água de abastecimento; por serem ou apresentarem potencial de carcinogenicidade, mutagenicidade e teratogenicidade e pelo fato da sua presença nos efluentes representarem um risco substancial à saúde do Homem. Sequencialmente, destas 65 classes, que incluíam centenas de poluentes, a U.S.E.P.A. restringiu em 129 e mais tarde a 126, que foram chamados de poluentes prioritários e compreendiam asbestos, cianeto, metais e compostos orgânicos (E.P.A., 1986b).

Neste mesmo período, outros órgãos responsáveis pela proteção do meio ambiente, entre os quais a Comissão das Comunidades Européias, a Internacional do Reno e a Organização Mundial da Saúde divulgaram, também, listas contendo poluentes tóxicos (Salas, 1988).

A partir desta data, métodos analíticos têm sido desenvolvidos e padronizados para a identificação qualitativa e quantitativa, o que vem possibilitando aos

cientistas o estudo de suas propriedades e métodos da remoção. Contudo, a capacidade analítica está longe do ideal. Até 1980, dos 700 compostos detectados, apenas 458 foram tentativamente identificados (Rogers et al., 1987). Um ano mais tarde, com a técnica da concentração por osmose reversa, esse número aumentou para 1200; o que representa muito pouco perto dos milhões de compostos orgânicos conhecidos pelo homem.

No Brasil, a situação é mais agravante. No nosso meio, isto é, na engenharia ambiental, as técnicas analíticas já padronizadas para a identificação e quantificação de compostos orgânicos perigosos não estão implantadas ou estão em condições precárias por falta de recursos humanos e materiais.

1.2 - Poluentes perigosos em águas residuárias

As águas residuárias contendo poluentes perigosos, quando dispostas no corpo receptor, sem tratamento adequado, provocam profundos danos tanto à vida aquática como ao Homem, que o utiliza como fonte de abastecimento. Grande parte destes compostos são biodegradados muito lentamente e persistem no meio ambiente, por um longo período de tempo (Anthony; Breimhurst, 1981).

Eles podem penetrar na cadeia alimentar e mesmo que não sejam detectáveis no corpo receptor, podem estar presentes em quantidades elevadas nos níveis tróficos mais altos, devido a sua característica de bioacumulação (E.P.A., 1989).

Vários destes compostos são tóxicos e além de serem fisiologicamente ativos, são ou se suspeita que sejam carcinogênicos (Proctor, 1978, O.M.S, 1982, 1984a-e, 1985a-c, 1987 a-b, 1989a-c, 1990a-c).

Outro fato importante é que embora alguns compostos não representem graves riscos à saúde, quando ingeridos, seus metabólitos podem ser mais tóxicos do que os produtos originais (Harrison, 1984).

Além disso, como as águas residuárias complexas, normalmente, contém mais que um poluente, deve-se levar em consideração o efeito sinérgico de exposição, isto é, o efeito combinado pode ser maior do que a soma dos efeitos exercidos individualmente.

A maioria dos sistemas de tratamento de águas residuárias têm sido projetados, em termos de remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos em suspensão e organismos patogênicos. Entretanto, tem-se verificado que apenas estes parâmetros não garantem a proteção do meio ambiente. Acredita-se que, futuramente, os indicadores da poluição não sejam apenas estes, mas entre outros, as concentrações de poluentes específicos (Kincannon, 1983, Eckenfelder, 1989).

Devido à baixa solubilidade e peso molecular e alta pressão de vapor, muitos dos poluentes perigosos são voláteis e podem ser transferidos para a atmosfera durante as etapas do processamento industrial, nos tanques de aeração e de equalização, decantadores, incineradores de estações de tratamento e estações elevatórias, entre outras unidades (Matter-Müller, 1981, Lurker et al., 1982, Roberts et al., 1984, Namkung; Rittmann, 1987). Se medidas adequadas de controle não forem tomadas, sua volatilização representa um risco potencial à saúde da população e dos operadores que ficam cronicamente expostos, enquanto residem ou trabalham na mesma área, durante vários anos.

A integridade estrutural do sistema de esgotos, também é afetada, pois muitos compostos são corrosivos, inflamáveis e explosivos (metanol, metil etil cetona, hexano, benzeno, etc.). Estes efeitos são mais pronunciados no caso de derramamentos e vazamentos, comuns em indústrias perigosas.

Outros poluentes ficam adsorvidos, concentrando-se no floco biológico e podem causar inibição na digestão do lodo ou gerar lodo com características perigosas, que se não for adequadamente disposto pode contaminar a água subterrânea (E.P.A., 1986a).

Em alguns casos, os poluentes tóxicos estão presentes em concentrações que não inibem o sistema biológico de tratamento, mas também não são removidos. Conseqüentemente, o efluente da estação de tratamento contém estes poluentes e quando lançado no corpo receptor pode

ocasionar danos à vida aquática e ao Homem (E.P.A., 1982, E.P.A., 1986b).

Como os sistemas de tratamento não tem sido projetados para a remoção desses poluentes, pode ocorrer uma remoção "acidental" ou inibição, dependendo da concentração.

Uma revisão de literatura indica que há dados limitados sobre o comportamento dos poluentes perigosos nos sistemas de controle de poluição das águas. A falta de conhecimento das suas características físicas, químicas e bioquímicas, e de suas inter-relações em águas residuárias complexas torna impossível prever a tratabilidade e o destino destes, durante as operações de tratamento (Stover; Kincannon, 1983, E.P.A., 1982, E.P.A., 1986b).

Conseqüentemente, muitas pesquisas serão necessárias na identificação dos compostos e antes que se possa compreender, realmente, os mecanismos de remoção e através deste entendimento, desenvolver modelos de previsão adequados.

Portanto, torna-se mister que se estude cada caso em escala piloto ou em laboratório.

1.3 - Poluentes perigosos em águas de abastecimento

Durante a desinfecção, os compostos orgânicos halogenados são formados pela reação do cloro, principalmente, com ácidos húmicos e produtos de decomposição de algas, sendo

os mais conhecidos os trihalometanos, potencialmente carcinogênicos (Rook, 1977; Hoehn, 1980). Tem-se observado que alguns compostos orgânicos, considerados não prioritários, como por exemplo, a acetona, o fenol e a metil etil cetona, podem ser os precursores dos trihalometanos, em determinadas condições (Johnson; Jensen, 1986).

Mundialmente, sub-produtos da desinfecção tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos (Krasner et al., 1989, Lykins, 1986, Stevens, 1989).

Trihalometanos, halo-acetonitrilas, halo-cetonas, ácidos halo-acéticos, cloropicrin, cloral hidrato, cloreto de cianogênio, 2,4,6-triclorofenol, formaldeído, acetaldeído, ésteres do ácido ftálico são alguns dos sub-produtos da desinfecção (Krasner et al., 1989, Jacangelo et al., 1989).

Estudos realizados por Sanchez et al. (1992) indicaram o caráter mutagênico de algumas águas distribuídas na Região Metropolitana de São Paulo.

Os poluentes perigosos, geralmente, não são removidos nas etapas do tratamento convencional de água, exigindo modificações nas estações existentes e a implantação de processos adicionais tais como: arraste com ar, adsorção em carvão ativado granular, ozonização, etc., para atender à legislação (Lykins, 1988, Glaze, 1984, Bilello; Singley, 1986).

1.4 - Comentários

Pelas razões expostas acima, em todo o mundo, tem-se dado grande ênfase na identificação, monitoramento e remoção dos poluentes prioritários e mais recentemente dos não prioritários e perigosos, das águas de abastecimento e residuárias.

Este trabalho propõe-se a investigar, em instalação piloto, a tratabilidade dos despejos provenientes de uma indústria de recuperação de solventes e uma de refino de óleo lubrificante.

Em 1983, a U.S.E.P.A. (Martin, 1987) propôs uma emenda à definição de resíduo sólido, sendo um dos objetivos incluir nesta categoria, materiais usados que são recuperados fora da indústria que os geraram e não são reutilizados no processo industrial original. São perigosos, pois contêm pelo menos um dos 383 compostos listados no apêndice VIII do Resource Conservation and Recovery Act. Portanto, as matérias-primas da indústria de recuperação de solventes são considerados resíduos sólidos perigosos. A legislação brasileira também assim as classificam.

Como resíduo sólido perigoso, a melhor tecnologia de controle é a incineração e quase toda a literatura versa sobre esta técnica (Esposito, 1982, Austin et al., 1982, Corini et al., 1980 apud Martin, 1987). No entanto, este aspecto não será enfocado neste estudo, pois os processos

de tratamento utilizados na investigação experimental são os normalmente empregados no tratamento de águas residuárias contendo poluentes perigosos.

Por este motivo e devido a escassez de informações sobre poluentes perigosos a nível nacional, decidiu-se apresentar na revisão bibliográfica, as fontes, os efeitos no Homem e no meio ambiente, os métodos de identificação e os processos de remoção de poluentes prioritários e os principais não prioritários, presentes em efluentes líquidos industriais, embora no despejo das duas indústrias estudadas não fosse possível analisar todos estes poluentes e tenha-se utilizado apenas o arraste com ar e lagoas aeradas como tratamento.

Tornou-se inviável apresentar na revisão bibliográfica o desenvolvimento cronológico sobre o assunto em pauta, devido ao grande número de poluentes perigosos e suas complexas interações no meio ambiente e mais especificamente, na estação de tratamento de águas residuárias. Consequentemente, os primeiros capítulos apresentam o conhecimento atual e conclusões globais. Os detalhes, como por exemplo, o desenvolvimento de modelos bioquímicos, não são discutidos. Sugere-se que o leitor consulte as referências bibliográficas, listadas no capítulo 16.

Após o levantamento bibliográfico, o trabalho apresenta as descrições dos processos da indústria de recuperação de solventes e de refino de óleo lubrificante, objetos de estudo.

A seguir, são dadas as propriedades físicas dos poluentes presentes nas águas residuárias das duas indústrias, que juntamente com outras informações, nortearam a escolha dos processos de tratamento.

Posteriormente, a metodologia utilizada na investigação experimental é descrita com o intuito de informar ao leitor os aspectos práticos envolvidos num estudo de tratabilidade de águas residuárias complexas e de qualidade extremamente variável.

Após a descrição da metodologia adotada, apresentam-se os resultados obtidos em ensaios de laboratório e piloto, seguidos pela discussão, conclusões e recomendações para futuras pesquisas.

Espera-se que este trabalho seja um incentivo para que outros profissionais se interessem por este tema tão pobremente analisado em nosso meio, pois o progresso é necessário e seu preço é alto; traz consigo vários problemas ambientais e compete a nós, profissionais envolvidos na preservação do meio ambiente, vencermos este desafio....

2. OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido tendo os seguintes objetivos principais:

- a) A realização de uma memória sobre as propriedades, os efeitos, os métodos de identificação e os processos mais utilizados na remoção de poluentes perigosos presentes em águas residuárias.
- b) Estudar, em instalação piloto, a tratabilidade dos despejos de uma indústria de recuperação de solventes, juntamente com uma de refino de óleo lubrificante contendo poluentes perigosos.
- c) Avaliar a influência da pressão, temperatura e vazão de ar na volatilização dos compostos de interesse.
- d) Verificar os métodos de remoção do óleo lubrificante.
- e) Divulgar os resultados obtidos para que possam servir de orientação a projetistas e indústrias, na busca de solução para seus problemas.

3. DEFINIÇÕES

3.1 Substância perigosa:

a) Qualquer substância que quando lançada no meio ambiente, em qualquer quantidade, apresente um risco iminente e substancial à saúde e bem estar público, incluindo, mas não limitado, à vida aquática e selvagem (F.W.P.C.A. apud Salas, 1988).

3.2 Substância tóxica:

a) Define-se substância tóxica (U.S.NIOSH, 1976), aquela que demonstra o potencial de:

- . induzir câncer, tumor ou efeitos neoplásicos no Homem ou em cobaias;
- . induzir mudanças transmissíveis permanentes nas características dos descendentes de seres humanos ou animais sob experimentação;
- . produzir defeitos físicos no embrião em desenvolvimento, em seres humanos ou em cobais;
- . causar a morte em cobais ou animais domésticos expostos através das vias respiratória, cutânea e oral;
- . produzir irritação ou sensibilização na pele, olhos ou

- vias respiratórias;
- . diminuir a atividade mental, reduzir a motivação ou alterar o comportamento humano;
 - . provocar efeito adverso à saúde de uma pessoa normal de qualquer idade ou sexo, colocando em risco sua vida ou causando a morte, devido a exposição através das vias respiratórias, cutânea e oral, em qualquer quantidade, concentração ou dose, por qualquer período de tempo.
- b) Substância que pode produzir algum efeito nocivo sobre o organismo vivo (Repetto, 1981).
- c) Qualquer agente capaz de produzir um efeito nocivo em um sistema biológico, danos em suas funções ou morte (Salas, 1988).

3.3 Poluentes tóxicos:

Qualquer elemento, substância, composto ou mistura, incluindo os agentes causadores de doenças, que após serem lançados no corpo receptor e expostos à qualquer organismo através da ingestão, inalação ou assimilação, diretamente ou indiretamente por ingestão através da cadeia alimentar, causa morte, alterações de comportamento, distúrbios orgânicos e reprodutivos, câncer, mutação genética ou deformações físicas em tal organismo (CERCLA apud Salas, 1988).

3.4 Bio-refratabilidade:

Refere-se a uma significativa redução nas taxas de assimilação ou metabolismo de um composto específico em relação às taxas de assimilação dos metabólitos naturais comumente encontrados, quando lançados no meio ambiente ou numa porção deste, tal como a estação de tratamento de águas residuárias (Brower et al., 1986).

3.5 Risco:

É a probabilidade de que uma substância produza um dano em condições específicas de uso (Salas, 1988).

3.6 Segurança:

É a probabilidade de que não se produza dano no uso do agente químico em condições específicas (Salas, 1988).

3.7 Poluentes prioritários:

Poluentes priorizados pelo órgão de proteção ambiental norte-americano (E.P.A.) para a proteção das águas, escolhidos pelos seguintes critérios (E.P.A., 1986b):

- presença nos despejos líquidos industriais, no meio aquático, nos peixes e na água de abastecimento;
- evidência substancial de carcinogenicidade, mutagênicidade e/ou teratogenicidade em estudos epidemiológicos ou toxicológicos em seres humanos ou em cobaias;
- toxicidade do poluente ao Homem e ao meio aquático;
- persistência do poluente no meio ambiente;
- características de bio-concentração do poluente;
- produção anual do poluente;
- disponibilidade de métodos analíticos para identificar e quantificar os poluentes em águas e em águas residuárias.

4. FONTES DE POLUENTES PERIGOSOS

Foi realizado um levantamento em várias referências bibliográficas, visando obter informações sobre a presença e as concentrações dos poluentes perigosos nas águas residuárias de diversas categorias industriais.

Os resultados desta pesquisa são apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, no anexo A.

Segundo a literatura, as categorias industriais que geram as maiores cargas de poluentes perigosos são:

a) Metais prioritários e cianeto:

- . Galvanoplastias,
- . Indústrias químicas - compostos orgânicos,
- . Couros, peles e produtos similares,
- . Farmacêuticas,
- . Ferro e Aço,
- . Indústrias químicas - elementos e compostos inorgânicos,
- . Lavanderias,
- . Indústria do petróleo e
- . Formulação de corantes e pigmentos.

b) Compostos orgânicos prioritários:

- . Indústria química - compostos orgânicos,
- . Plásticos,
- . Produtos mecânicos,
- . Farmacêuticas,
- . Galvanoplastias,
- . Formulação de pesticidas,

- . Ferro e Aço,
- . Indústria do petróleo,
- . Lavanderias e
- . Indústria da madeira.

c) poluentes não prioritários

- . Indústria química - compostos orgânicos,
- . Plásticos,
- . Tintas e vernizes,
- . Indústria química - elementos e compostos inorgânicos e
- . Componentes elétricos e eletrônicos.

Os poluentes prioritários mais comuns nos efluentes industriais são:

- cromo e seus compostos,
- níquel e seus compostos,
- cianeto,
- fenol,
- cloreto de metileno,
- 1,1,1-tricloroetano,
- chumbo e seus compostos,
- tolueno,
- benzeno,
- etil benzeno,
- tricloroetileno,
- tetracloroetileno,
- clorofórmio,
- ftalato de bis-2-etil hexila,
- 2,4-dimetil fenol,
- naftaleno,

- prata e seus compostos,
- arsênio e seus compostos,
- ftalato butil de benzila e
- acroleína

Os não prioritários mais frequentes são:

- . xileno,
- . cresóis,
- . acetofenona,
- . metil etil cetona,
- . acetona,
- . metil isobutil cetona,
- . difenilamina,
- . anilina e
- . acetato de etila.

As tabelas 4.1 e 4.2 servem somente como base, uma vez que não foram encontradas muitas informações com relação aos poluentes orgânicos a nível nacional.

Além disso, mundialmente, as listas de poluentes prioritários tem sido atualizadas conforme o avanço da tecnologia e do conhecimento científico.

Não se pretende que essas tabelas sejam utilizadas pelos técnicos brasileiros, como referência para caracterizar os despejos das diversas categorias industriais.

Deve-se fazer um esforço nacional no sentido de desenvolver uma lista de contaminantes prioritários adequada à realidade brasileira. Tal lista deve ser revisada e constantemente atualizada.

5. EFEITOS DOS POLUENTES PERIGOSOS NO MEIO AMBIENTE

5.1 Generalidades

A introdução de um poluente perigoso num ecossistema pode causar danos diretamente sobre os organismos ou indiretamente, dificultando sua sobrevivência e/ou sua reprodução.

Os efeitos estão intimamente ligados às propriedades físicas e químicas dos poluentes, bem como às transformações físicas, químicas e biológicas que ocorrem nos ecossistemas. Influenciam, ainda, as características intrínsecas dos organismos expostos ao poluente, tais como sua tolerância natural ao mesmo, seu comportamento, sua história de vida, a dose na qual eles foram expostos e o tempo de exposição.

5.2 Efeitos sobre o número de organismos de uma população.

A exposição de um poluente perigoso à uma população pode ter como resultado uma diminuição do número de organismos através:

- do aumento na taxa de mortalidade pela exposição dos

- organismos às concentrações letais;
- do decréscimo na taxa de natalidade devido à exposição em doses sub-letais;
 - do aumento na taxa de mortalidade devido à eliminação de fontes de alimento, resultante da exposição ao poluente ou pela competição entre organismos tolerantes pelos recursos escassos;
 - da diminuição na taxa de natalidade devido às condições desfavoráveis para procriação.
 - do aumento da taxa de emigração ou do decréscimo da imigração, devido à mudança dos organismos para locais menos poluídos ou pela alteração no comportamento migratório causada pelos efeitos sub-letais.

5.3 Efeitos sobre a estrutura da comunidade.

Num âmbito mais amplo, o poluente perigoso pode afetar a estrutura da comunidade, ocasionando um decréscimo do número e das espécies que podem sobreviver em um determinado habitat. Como consequência, tem-se a predominância de um grande número de organismos de poucas espécies que toleram o poluente ou a maioria das populações contém poucos organismos, sem nenhuma espécie predominante.

As mudanças no meio ambiente ocasionadas pela introdução do poluente podem alterar também a composição das

espécies. As novas condições ambientais podem ocasionar a eliminação de alguns organismos e favorecer a procriação de outros, tendo como resultado uma mistura de novas espécies e cadeias alimentares.

Os poluentes podem causar ou induzir mudanças na composição e na estrutura de uma comunidade biótica como um efeito secundário das mudanças no número de organismos de uma determinada população. Tais espécies podem ser a fonte principal de alimento do resto da comunidade ou podem ser imprescindíveis para manter um balanço de espécies em um habitat.

5.4 Efeitos sobre a estrutura e função do ecossistema.

Quando um poluente modifica a composição da espécie e abundância relativa de populações em uma comunidade, os padrões de fluxo de energia e de matéria podem alterar. A redução ou eliminação de certos organismos em uma comunidade pode ocasionar um fluxo de energia e nutrientes aos outros que não sofreram o efeito tóxico.

Pilli et al. (1988) e Reish et al. (1988) apresentam os efeitos de vários poluentes perigosos sobre os organismos aquáticos e marinhos.

5.5 Fatores que podem modificar a resposta dos organismos aos poluentes perigosos.

Um poluente causará efeitos adversos sobre os organismos de uma comunidade se:

- estiver presente em uma forma adequada à contaminação e sua concentração for suficiente para ocasionar o dano;
- estiver em contato com os organismos ou meio ambiente com o qual ele pode interagir;
- a interação for prejudicial às funções vitais.

Os efeitos adversos podem também ocorrer se um poluente interagir com outros presentes no meio, tal que ocorra um aumento da toxicidade total do meio ambiente contaminado. A resposta de uma comunidade aos poluentes tóxicos é, portanto, uma função de fatores químicos, físicos e biológicos, dependendo da natureza do contaminante e do meio ambiente no qual ele é lançado.

5.5.1 Natureza da contaminação.

a) Propriedades físicas e químicas dos poluentes.

O conhecimento das propriedades físicas e químicas dos poluentes é fundamental na avaliação de seu destino e mecanismos de transporte no meio ambiente.

A tabela 5.1, anexo B, apresenta um resumo sobre o destino dos poluentes prioritários lançados no meio aquático.

b) Forma de lançamento do poluente perigoso.

Os efeitos ecológicos provocados por uma descarga accidental de um poluente perigoso diferem daqueles causados por um lançamento contínuo. A emissão frequente de um contaminante não persistente pode ter um efeito a longo prazo equivalente a um derramamento de um poluente muito persistente (E.P.A., 1989). O lançamento ocasional pode, temporariamente, causar depressão numa população de invertebrados, enquanto uma emissão contínua pode mudar, drasticamente, a composição de um ecossistema.

Os poluentes tóxicos podem ser lançados no meio ambiente ou se movimentar entre seus compartimentos das seguintes formas:

- de uma vez - derramamento accidental;
- intermitentemente - carga difusa;
- sazonalmente;
- regularmente e
- continuamente.

Organismos em diferentes estágios de vida podem apresentar diferentes resistências às emissões contínuas ou intermitentes de poluentes tóxicos. As espécies adultas podem resistir mais à uma descarga de curta duração do que espécies em desenvolvimento, mas podem ser extremamente afetadas por uma emissão regular ou contínua.

c) Toxicidade.

Como dito anteriormente, a introdução de um poluente perigoso em um ecossistema pode aumentar a taxa de mortalidade das populações ou alterar sua habilidade para sobreviver e reproduzir. Estas mudanças são ocasionadas por:

- alterações nas taxas de desenvolvimento, processos metabólicos, funções fisiológicas ou padrões de comportamento;
- aumento da susceptibilidade à doença, parasitismo ou predação;
- interrupção das funções reprodutivas e
- mudanças histológicas ou deformações morfológicas.

Estes efeitos estão relacionados com a dose, isto é, a concentração ou a quantidade de um agente capaz de induzir um efeito adverso nos organismos a ele expostos (Gute, 1990). Um dos processos utilizados na avaliação quantitativa das informações de toxicidade e caracterização da relação entre dose de um contaminante administrado ou recebido e a incidência de efeitos adversos na população exposta é a avaliação dose-resposta.

A toxicidade de um poluente é geralmente classificada pelo tempo de exposição ou pelas reações que ele desencadeia. A toxicidade aguda ocorre quando o poluente causa a morte ou desordens fisiológicas extremas aos organismos imediatamente ou em um curto período de tempo após à exposição.

A toxicidade crônica envolve efeitos a longo prazo, decorrentes de pequenas doses de um contaminante ou o seu

efeito cumulativo ao longo do tempo. Estes podem conduzir à morte do organismo ou interrupção de funções vitais como a reprodução.

A exposição aguda ou crônica pode ter efeitos letais ou sub-letais:

- doses letais são aquelas que causam a morte diretamente através da interrupção das funções fisiológicas. Os níveis de população são afetados pelo contaminante se a taxa total de mortalidade aumenta.
- doses sub-letais são aquelas que não causam a morte ou injúria severa, mas podem ocasionar efeitos a longo prazo sobre uma população.

Na avaliação da toxicidade de uma substância em particular, deve-se levar em consideração:

- o organismo testado ou observado;
- a natureza do efeito;
- a dose e o tempo de exposição necessários para induzir o efeito e
- as condições ambientais sobre as quais os efeitos foram observados. Alguns organismos sob stress são capazes de sobreviver à exposição de um contaminante se as condições ambientais forem adequadas.

Frequentemente, utiliza-se nos testes de toxicidade, uma espécie indicadora, isto é, uma espécie selecionada por sua sensibilidade ou tolerância a vários tipos de poluição e seus efeitos (UNESCO; WHO; UNEP, 1992).

Existem diversos métodos para quantificar o efeito de um determinado poluente sobre os organismos. Entre eles:

- Determinação da dose na qual 50% dos organismos testados morrem (LD₅₀ ou LC₅₀);
- Determinação da dose na qual 50% dos organismos exibem uma resposta fisiológica ou de comportamento, em um determinado período de tempo (normalmente, 96 horas);
- Determinação da dose abaixo da qual nenhum efeito pré-definido é observado (NOEL);
- Determinação da mais baixa dose na qual os efeitos são observados.

5.5.2 Características físicas e químicas do meio ambiente.

Os fatores ambientais podem influenciar na toxicidade dos poluentes aos organismos, na medida em que:

- modificam a forma química do poluente e consequentemente, sua toxicidade;
- facilitam ou dificultam sua exposição aos organismos;
- alteram a tolerância dos organismos aos mesmos.

Entre os diversos fatores que podem afetar o resultado da contaminação no meio ambiente, pode-se citar a temperatura, o pH, a salinidade, a dureza e composição do solo.

a) Temperatura

A temperatura afeta a atividade química dos contaminantes e a atividade biológica dos organismos no meio ambiente.

Weis et al. (1986) demonstraram que as concentrações de mercúrio em peixes do córrego Berry eram cinco vezes superiores no verão em relação às demais estações do ano.

Estudando a influência da temperatura na toxicidade do mercúrio (Hg) e do cádmio (Cd) ao crustáceo *Procambarus clarkii*, Ramo et al. (1987) observaram que a LC₅₀ decresceu de 56% para o mercúrio e de 40% para o cádmio quando a temperatura aumentou de 20°C para 24°C. De 24°C a 28°C, as reduções foram de 60% e 47 %, respectivamente.

Cairns et al. (1975) sugerem que quanto maior a temperatura, mais tóxicos são os metais pesados aos organismos aquáticos.

Takahashi et al. (1987) demonstraram que a *Ceriodaphnia dubia* era mais sensível ao álcool etílico em 24°C do que em 20°C.

Por outro lado, baixas temperaturas podem ser vantajosas em certos episódios de contaminação, uma vez que as atividades químicas e biológicas são minimizadas, como por exemplo, a toxicidade de efluentes de mineração aos macroinvertebrados aquáticos (E.P.A., 1989).

b) pH

O pH do meio ambiente pode afetar a forma química de um contaminante, solubilidade e toxicidade.

Weis et al. (1986) indicam que a diminuição do pH favorece a mobilização e a liberação de muitos metais de sedimentos ao meio aquático.

Hall et al. (1985) demonstraram que a mortalidade de peixes *Morone saxatilis* no rio Nanticoke, Maryland, estavam

relacionadas com o baixo pH, alta concentração de alumínio e baixa dureza da água.

Buckler et al. (1987) estudaram a influência do pH sobre a toxicidade do alumínio e de outros contaminantes inorgânicos sobre o peixe *Morone Saxatilis*. Eles chegaram às seguintes conclusões:

- quando a água apresentava baixa dureza, situação na qual a mistura de metais pesados era mais tóxica, o pH era um fator importante, influenciando a toxicidade dos organismos aquáticos.
- o stress fisiológico adicional causado pelo baixo pH da água aumentava a mortalidade de peixes expostos ao alumínio, arsênio, cádmio, cromo hexavalente, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco.
- em águas com baixo pH, ocorria a perda extensiva de Na^+ e Cl^- , principalmente através das brânquias dos peixes, devido a interferência com os processos de regulação iônica e, acidose do plasma, consequência da entrada de H^+ na guelra sem um aumento adequado na excreção de H^+ pelo rim. Os efeitos incluíam tumefação dos eritrócitos, aumento do hematócrito, aumento e decréscimo do transporte de O_2 pelo sangue.
- em pH igual a 7,2, predominava o hidróxido de alumínio sólido. Em pH baixo, estavam presentes na água, complexos hidratados de alumínio e alumínio livre. Estas mudanças de especiação ocasionavam o aumento da disponibilidade de alumínio aos peixes, alterando sua toxicidade.

Resultados semelhantes foram obtidos por Palawski et al. (1985). As mudanças na especiação de contaminantes inorgânicos devido a alteração do pH influenciavam a disponibilidade e a toxicidade de vários componentes de uma mistura de metais.

c) Salinidade

A salinidade é uma variável ambiental que influencia muito na toxicidade de poluentes perigosos às espécies marinhas e estuarinas. Alguns contaminantes reduzem a tolerância destes organismos às mudanças na salinidade, decrescendo sua habilidade para ajustar às flutuações na mesma. Por exemplo, uma espécie de salmão demonstrou reduzida tolerância aos aumentos de salinidade após exposição a longo prazo ao cobre (E.P.A., 1989).

Palawski et al. (1985) demonstraram que a toxicidade aguda de uma mistura de compostos inorgânicos, entre os quais muitos metais, ao peixe *Morone Saxatilis* decrescia a medida que se aumentava a dureza e a salinidade da água. Eles atribuíram estas diferenças de toxicidade às mudanças na especiação dos compostos químicos presentes na água.

A baixa salinidade aumenta a liberação de metais adsorvidos nos sedimentos para a água (Weis et al., 1986).

d) Dureza

A dureza pode afetar a toxicidade de contaminantes inorgânicos.

As toxicidades do cobre e do zinco aos organismos aquáticos são influenciadas pela concentração de cálcio na

água (Tabela 5.3). Esses elementos são mais tóxicos à vida aquática em baixas concentrações de cálcio.

Tabela 5.3 - Concentrações limites de cobre e zinco em águas com diferentes concentrações de dureza, visando proteger a vida aquática.

	Dureza da água (mg/L de CaCO ₃)			
	10	50	100	500
zinco total (mg/L)				
águas para:				
- salmonídeos	0,03	0,2	0,3	0,5
- cyprinídeos	0,3	0,7	1,0	2,0
cobre dissolvido (mg/L)				
águas para salmonídeos e cyprinídeos	0,005	0,022	0,04	0,112

Fonte: Comissão das Comunidades Europeias (1978).

Hall et al. (1985) e Buckler et al. (1987) indicam que quanto menor a dureza da água, maior a mortalidade de peixes *Morone Saxatilis* expostos ao alumínio.

e) Composição do solo

A composição do solo pode ter efeito sobre a natureza e extensão do movimento e toxicidade dos contaminantes. Os solos com um alto conteúdo de argila-humus podem absorver altas concentrações de certas espécies iônicas e compostos orgânicos neutros. O conteúdo orgânico de solos de mangue pode ocasionar a adsorção de grandes quantidades de metais pesados, tornando-a imprópria para o desenvolvimento da biota. Alguns pesticidas insolúveis em água são adsorvidos nas partículas de solo que podem então, transportar o contaminante à água superficial, quando a erosão ocorre.

Solos arenosos permitem a percolação dos poluentes para a água subterrânea, que por sua vez, pode contaminar a água superficial.

5.5.3 Fatores biológicos.

a) Susceptibilidade das espécies.

As espécies diferem nas formas com que acumulam, metabolizam, distribuem e liberam contaminantes. Por exemplo, *Ceriodaphnia dubia* exposta ao álcool etílico mostrou-se 1,9 vezes mais sensível do que a *Daphnia magna* em 20°C e 2,4 vezes, em 24°C (Takahashi et al, 1987).

Normalmente, a resposta das espécies está relacionada com a dose. Geralmente, quanto maior a dose, maior a probabilidade de que os efeitos biológicos ocorram. Todavia, a resposta a uma dose particular depende, também, do tempo de exposição. Alguns organismos podem tolerar doses mais altas de um material tóxico se a exposição for a longo prazo.

Outra característica que afeta a toxicidade é o tamanho dos organismos. Munawar; Munawar (1982) têm demonstrado que o phytoplankton de tamanho inferior a 20 μm é mais susceptível aos contaminantes do que os demais. Takahashi et al. (1987) observaram que a toxicidade do álcool etílico à *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia magna* era influenciada pelo tamanho.

A susceptibilidade de um organismo varia com os mecanismos através dos quais os contaminantes são assimilados do meio ambiente. Uma dada concentração no meio ambiente pode resultar em diferentes doses reais para diferentes espécies. Por exemplo, alguns peixes não somente assimilam certos poluentes através de suas brânquias quando eles respiram, mas podem também absorver os poluentes através de sua pele.

As espécies também diferem na forma de metabolização e acumulação dos contaminantes. Algumas espécies acumulam os poluentes durante toda a vida e outras, somente no período de crescimento.

Em geral, a susceptibilidade de uma espécie a um contaminante particular dependerá principalmente:

- da rapidez com que o contaminante é absorvido do ambiente
- do local da ação;
- da sensibilidade do local de ação à dose;
- da rapidez de reparo ou acomodação à injúria tóxica.

b) Características que governam a abundância e distribuição da população.

Para determinadas condições ambientais, as espécies apresentam diferentes características, tais como taxas de nascimento e de mortalidade, idade e distribuição de sexo e padrões de migração. As preferências de habitat e de alimento de uma espécie e outras características de comportamento determinam o tamanho da população e a

distribuição em uma área, podendo afetar significativamente o potencial à exposição.

Diferenças nas respostas à contaminação devido a tais características podem ser manifestadas imediatamente. Uma espécie com uma alta proporção de jovens em sua distribuição etária deve sofrer um declínio mais acentuado após a exposição à um determinado poluente perigoso do que outras espécies que tem uma maior proporção de adultos, simplesmente porque os adultos de uma espécie podem frequentemente tolerar doses maiores de um tóxico antes de morrer do que os jovens (E.P.A., 1989).

Buckler et al (1987) concluíram que a toxicidade do alumínio e de uma mistura de contaminantes inorgânicos diminuía a medida que aumentava a idade dos peixes *Morone saxatilis*.

Normalmente as espécies apresentam características de dois tipos idealizados. A primeira é adequada a colonizar novos habitats. Apresenta altas taxas de reprodução, curtos períodos de gestação e são capazes de se desenvolver rapidamente no novo habitat. Em meio ambiente estável, elas representam pobres competidores. Neste meio, desenvolve-se a segunda espécie que possui baixas taxas de reprodução, longos períodos de gestação e frequentemente vidas mais longas. São bons competidores nos territórios que ocupam.

Conseqüentemente, as espécies podem exibir maiores taxas de reprodução e de capacidade de desenvolvimento, junto

com outras características que as permitem, sob certas condições, competir com os invasores.

c) Variabilidade temporal nas comunidades.

Os efeitos de uma descarga de contaminante a um determinado habitat podem variar sazonalmente ou de acordo com ciclos mais longos, quando as espécies reproduzem ou morrem em resposta às mudanças ambientais, tais como a temperatura e as chuvas. Os efeitos podem ser imediatos em uma determinada estação do ano ou ciclo ou a longo prazo, em outra. Eles variam conforme o estágio de desenvolvimento de uma comunidade.

As mudanças sazonais podem ser previstas através da história de vida dos organismos e são governadas principalmente pelas mudanças cíclicas do tempo e outras influências físicas. Os exemplos incluem:

- Desenvolvimento acelerado de plâncton na primavera em estuários e lagos.
- Mudança na abundância relativa de espécies de insetos nos rios no verão.
- Presença de espécies sucessivas de plantas da primavera ao outono.
- Concentração e dispersão de várias espécies animais para a procriação.

Dependendo da estação do ano ou do ciclo de vida no qual o poluente foi lançado, as espécies podem estar ou não no estágio de vida suscetível ao dano.

A sucessão biológica é menos previsível. As interações biológicas ou mudanças físicas mediadas pela atividade

biológica são importantes na evolução das comunidades. O exemplo clássico de sucessão é a mudança gradual de uma várzea a uma floresta. Outra mudança é causada pela intervenção humana e ocorre mais rapidamente. Por exemplo, o uso intensivo de herbicidas na produção agrícola resulta, algumas vezes, em sobrevivência preferencial de espécies de ervas daninhas que são, naturalmente, tolerantes ao produto químico usado no local. Como os herbicidas continuam a eliminar espécies sensíveis, as ervas tolerantes dominam a comunidade de plantas e podem por sua vez determinar as espécies de insetos, pequenos mamíferos e passáros que habitam a área.

d) Movimento de poluentes perigosos nas cadeias alimentares.

A transferência de um poluente perigoso através da cadeia alimentar representa um meio potencial de exposição que deve ser avaliado quando se pesquisa os efeitos ecológicos em um determinado local. Os processos que envolvem a acumulação e transferência de produtos químicos via cadeia alimentar são complexos. Todavia, a compreensão de alguns tópicos básicos pode ser útil na avaliação da importância deste fenômeno em um dado local.

Elevadas concentrações de contaminantes nos organismos comparadas as do meio ambiente não são sempre sinais de transferência na cadeia alimentar. Animais e plantas podem acumular poluentes diretamente do meio em que eles vivem. Desta forma, a bioacumulação de poluentes perigosos é especialmente importante para organismos aquáticos,

plantas e animais terrestres em contato direto com o solo. Elevados níveis de um poluente perigoso encontrado na maioria dos peixes e invertebrados aquáticos e do solo ocorrem por concentração direta do contaminante da água, solo ou sedimento ao invés da cadeia alimentar.

Certas espécies são provavelmente mais suscetíveis a exposição devido a transferência na cadeia alimentar de produtos químicos que bioacumulam. Predadores e outras espécies próximas dos níveis tróficos mais altos são os mais vulneráveis. Espécies grandes, mais gordas, com vida mais longa tem uma maior chance de acumular compostos em seus tecidos. As presas que são mais sensíveis aos poluentes do que os predadores podem estar em risco particular de exposição.

Certos poluentes perigosos têm maior probabilidade de serem transferidos via cadeia alimentar do que outros, como por exemplo, os metais, os compostos organo-clorados, pesticidas, ésteres do ácido ftálico, aromáticos polinucleares e compostos de alto peso molecular. Compostos com altos valores do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), isto é, menos solúveis em água, são mais prováveis de serem acumulados.

As plantas podem transportar produtos químicos com baixo $\log k_{ow}$ para suas raízes, mas não podem transportar significativas quantidades de compostos com alto peso molecular e alto $\log k_{ow}$. Porém, as folhas podem ser contaminadas através de sorção de produtos químicos

volatilizados sobre as mesmas, ou por depósitos de pós, aerossóis e vapores.

Em cadeias alimentares mais longas, os contaminantes necessitam de maior tempo para alcançar o equilíbrio nos níveis tróficos mais altos. O valor máximo de bioacumulação nas espécies dos níveis mais altos é também menor em cadeias mais longas, mas certamente, um poluente tóxico terá tempo para exercer seus efeitos sobre a população.

A bioacumulação pode ser menos previsível por uma variedade de razões. Por exemplo, os organismos podem evitar o poluente perigoso ou a presa que o consumiu ou o tempo de exposição pode ser insuficiente para alcançar o equilíbrio em tecidos vivos. Todavia, nem toda transferência via cadeia alimentar conduz a biomagnificação. O monitoramento de campo pode ser usado se possível para determinar concentrações reais nos tecidos.

- Para espécies terrestres, fatores de bioconcentração (BCFs) menores do que 0,03 podem ser significativas se o resíduo é tóxico. Para espécies aquáticas, BCFs maiores do que 300 são geralmente consideradas significativas.

6. EFEITOS DOS POLUENTES PERIGOSOS NO HOMEM

6.1 Generalidades

A avaliação dos efeitos fisiológicos causados por diferentes poluentes perigosos no Homem é muito complexa, pois depende, entre outros fatores, das características peculiares de cada indivíduo, das vias de exposição, das concentrações e características do poluente a que foi submetido e dos efeitos provocados pela presença de outros poluentes no meio. Algumas generalizações serão apresentadas nos parágrafos a seguir.

A exposição do Homem aos poluentes perigosos pode-se dar através das vias cutânea, oral ou respiratória.

Quando a exposição excede os níveis de tolerância, a saúde do Homem e sua capacidade de trabalho ficam prejudicadas.

Em alguns casos, os efeitos são irreversíveis.

Todos os solventes orgânicos afetam o sistema nervoso central e agem como depressores e anestésicos. Podem causar outros efeitos, dependendo do grau de exposição e do tipo de solvente. Estes efeitos variam desde narcose à morte por parada respiratória. Os sintomas mais frequentes são fadiga, cefaléia, náuseas e depressão.

A maioria dos solventes, em contato com a pele, causa desde simples irritação à dermatite. Os solventes dissolvem os lípidios da barreira de proteção natural da pele e a deixam desprotegida.

Nos locais onde a ventilação não é adequada, há perigo de explosão. No entanto, valores das concentrações nos quais ocorrem explosões estão bem acima dos que causam efeitos tóxicos.

6.2 Hidrocarbonetos alifáticos

Os compostos orgânicos desta classe agem, principalmente, como depressores do sistema nervoso central, embora sejam, de modo geral, biologicamente inertes. Como poluentes do ar, eles são os menos perigosos e reativos. O efeito principal desta classe é a dermatite.

6.3 Hidrocarbonetos cíclicos

Os hidrocarbonetos cíclicos agem de forma semelhante aos alifáticos. Normalmente, eles são mais irritantes. O problema principal consiste na dermatite.

6.4 Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos causam, em geral irritações locais e são vaso-dilatadores, provocando injúria pulmonar e vascular, quando absorvidos em determinadas concentrações. Eles também, são potentes narcóticos. Podem causar dermatite e afetam o sistema nervoso central.

6.5 Hidrocarbonetos clorados

Estes compostos são altamente lipossolúveis e produzem dano celular diretamente ou após sua conversão no organismo.

O grau de toxicidade e conseqüentemente, os efeitos fisiológicos dos hidrocarbonetos clorados, variam consideravelmente. Entretanto, em determinadas concentrações, todos estes compostos são depressores do sistema nervoso central e apresentam graus variáveis de toxicidade hepática e renal. Podem, também, causar depressão miocárdia, lesão vascular e edema pulmonar.

6.6 Hidrocarbonetos nitrogenados

Os efeitos dos hidrocarbonetos nitrogenados variam de acordo com o tipo de cadeia do composto. Se for alifático, os efeitos, em geral, são irritação, acompanhada de náuseas e danos ao sistema nervoso central e ao fígado, em altas concentrações. Os aromáticos nitrogenados são bem mais tóxicos do que os alifáticos. Causam a formação de metahemoglobina e agem sobre o sistema nervoso central, o fígado e outros órgãos.

6.7 Ésteres

Os ésteres provocam irritação a todas as superfícies expostas, incluindo as vias respiratórias. Eles são potentes narcóticos.

O grau de toxicidade aumenta com o peso molecular e o ponto de ebulição, com exceção dos derivativos de metila. O acetato de metila é mais tóxico do que os ésteres de etila. Os ésteres do ácido graxo benzílico são mais tóxicos do que os compostos alifáticos.

Os efeitos decorrentes da exposição prolongada não são significativos, exceto para ésteres do ácido ftálico, que são teratogênicos.

6.8 Cetonas

As cetonas, geralmente, exercem ação do tipo narcótica. Elas provocam irritação nos olhos, nariz e garganta. As cetonas alifáticas mais baixas são rapidamente excretadas e por isso seus efeitos são mínimos.

6.9 Aldeídos

Os efeitos conhecidos dos aldeídos são irritações à pele, às mucosas e a ação sobre o sistema nervoso central. O contato com a pele, comumente, causa dermatite.

6.10 Álcoois

Os efeitos dos álcoois consistem em danos ao sistema nervoso central e ao fígado. Sua toxicidade varia muito. O álcool metílico tem sido a principal causa de fatalidades e injúrias fisiológicas.

Os álcoois mais altos, geralmente, são mais narcóticos, irritantes e tóxicos do que os mais baixos.

6.11 Éteres

O principal efeito dos éteres é o anestésico. Eles são irritantes às mucosas.

O maior perigo destes elementos consiste em sua tendência de formar peróxidos explosivos em contato com o ar.

Os éteres halogenados são muito tóxicos.

Os éteres de glicol exercem efeitos sobre o cérebro, sangue e os rins. O éter monometil-glicol-etileno é o mais tóxico desta classe de solventes. É rapidamente absorvido pela pele e causa efeitos neurológicos.

A tabela 6.1, no anexo C, apresenta os efeitos provocados pelos poluentes utilizados nos processos das indústrias, objetos do estudo de tratabilidade, no Homem.

7 - IDENTIFICAÇÃO DOS POLUENTES PERIGOSOS

7.1 - AMOSTRAGEM

7.1.1 - TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM

As amostras podem ser simples ou compostas. A amostra simples representa somente as condições no ponto e no tempo de amostragem. Esta técnica é indicada quando a água residuária apresenta características relativamente constantes ou contém componentes que degradam ou sofrem mudanças significativas durante a composição da amostra.

A amostra composta consiste na combinação proporcional de várias amostras simples. Torna-se conveniente quando as águas residuárias apresentam variações qualitativas e quantitativas, tendo-se interesse nos valores médios das concentrações dos seus constituintes. As amostras podem ser compostas com base no tempo e/ou na vazão. É inadequada para a determinação de compostos orgânicos voláteis (Brower et al., 1986).

A amostragem pode ser automática ou manual. Se os compostos orgânicos forem qualitativamente conhecidos e as partes internas do amostrador resistentes ao seu ataque, a amostragem automática apresenta vantagens, pois os erros na coleta e o custo de pessoal são minimizados, a

frequência da amostragem é maior e elimina-se a monotonia das tarefas rotineiras. Dos amostradores automáticos empregados na coleta de amostras contendo compostos orgânicos voláteis, os mais comuns são os que utilizam bombas peristálticas. Embora estes dispositivos sejam mecanicamente satisfatórios, muitas vezes, eles não são totalmente inertes.

Ho (1983) estudou o efeito do material da linha de transporte da fonte até o frasco da coleta, da taxa de bombeamento e da altura da elevação na eficiência da amostragem. Ele verificou que a utilização de mangueira de silicone para o transporte da amostra representava significativa perda de clorofórmio, bromodiclorometano, 1,1,1-tricloroetano, tetracloreto de carbono, 1,1,2-tricloroetano, bromofórmio e tetracloroetano, visto que esse material interagiu com os mesmos. Estas perdas eram minimizadas quando se usava mangueira de teflon.

A eficiência de amostragem dos compostos cujos valores das constantes da Lei de Henry eram superiores a $10^{-2} \text{atm.m}^3/\text{mol}$ (tetracloreto de carbono, tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano e 1,1,2-tricloroetano) era afetada pela vazão de bombeamento e pela altura de elevação. Vazões e alturas maiores indicavam menor recuperação destes compostos. Alturas de elevação superiores a 4,8 metros representavam 15% a 20% de perda dos compostos estudados (tetracloreto de carbono, tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano e 1,2-dicloroetano).

Se o objetivo da amostragem é identificar os compostos orgânicos voláteis, uma amostragem manual, simples, em frascos de vidro, obedecendo aos princípios básicos descritos a seguir torna-se conveniente (Brower et al, 1986).

As amostras devem ser coletadas com um mínimo de aeração, em locais de baixa turbulência e abaixo da superfície, pois pode-se favorecer a retirada de compostos pouco solúveis, mais leves do que a água, além da grande perda de compostos voláteis.

Na coleta de amostras para análises de compostos orgânicos voláteis não se deve deixar espaço livre entre a tampa e a superfície d'água, pois quantidades apreciáveis destes compostos podem deixar o líquido, transferindo-se para a atmosfera quando o frasco é aberto para análise. Isto pode ser evitado preenchendo-se completamente o frasco.

7.1.2 - SELEÇÃO DO FRASCO DE COLETA

Os frascos plásticos, exceto os de teflon ou de polímeros fluorados, não são convenientes à coleta de amostras contendo compostos orgânicos perigosos, visto que há a possibilidade dos mesmos dissolverem nos componentes do plástico e serem removidos da amostra. De forma semelhante, os componentes do plástico podem ser lixiviados para a solução. Além disso, as paredes dos

frascos plásticos podem ser suficientemente porosas para permitir a perda de compostos voláteis da amostra (Brower et al., 1986).

Conseqüentemente, os frascos de vidro são preferíveis aos de plástico. A cor âmbar é adequada, uma vez que alguns poluentes são foto-sensíveis (Brower et al, 1986, E.P.A., 1987c).

Os frascos usados para a determinação de O.D. pelo método de Winkler são adequados à coleta de amostras contendo compostos orgânicos voláteis.

7.2 - PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA

As amostras deverão ser analisadas logo após a coleta. Se isto não for possível, a refrigeração a 4°C é essencial durante o período entre a coleta e a análise, para minimizar o potencial de volatilização e biodegradação.

Durante a estocagem, as amostras deverão ser protegidas da luz, pois alguns compostos são foto-quimicamente ativos e podem combinar com os demais componentes ou degradar.

Tem-se demonstrado que amostras coletadas em frascos de vidro, preenchidos totalmente, selados com septo de borracha de silicone, capeados com teflon e com um lacre de alumínio permanecem estáveis em temperatura ambiente (24°C) de oito a dez dias (Bellar; Lichtenberg, 1974). Ho

(1983) reportou que os frascos parcialmente cheios contendo clorofórmio, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tetracloreto de carbono, bromo-diclorometano, 1,1,2-tricloroetano, dibromoclorometano, bromofórmio e tetracloroetano podiam ser estocados a 4°C por dois dias, sem alteração significativa na composição da amostra. Neste mesmo estudo, ele concluiu que quando as amostras resfriadas a 4° C durante a estocagem eram aquecidas para análise, ocorria uma perda menor do que 10% de todos os compostos voláteis estudados.

O "Standard Methods" (1992), na 18ª edição, recomenda que as amostras destinadas à determinação de compostos voláteis sejam estocadas a 4°C e no escuro por um período máximo de duas semanas.

Para a determinação dos compostos semi-voláteis, o período de estocagem é de uma semana antes da extração com o solvente orgânico e quatro semanas antes da análise final (Brower et al., 1986).

7.3 - MEDIDAS DE SEGURANÇA

Devido a alta periculosidade de alguns compostos, certos cuidados devem ser tomados na coleta e análise das amostras contendo tais compostos.

- a) Nos locais onde os limites de tolerância aos compostos orgânicos são ultrapassados, há necessidade do uso de

- equipamentos de proteção individual (luvas, óculos, respiradores, etc.);
- b) A amostragem e a análise devem ser conduzidas em locais não confinados, em áreas adequadamente ventiladas;
 - c) Não fumar no laboratório;
 - d) Pipetar apenas com pera de sucção, nunca com a boca;
 - e) Não se deve permitir, sob nenhuma circunstância, a ingestão de alimentos no laboratório ou nos locais de amostragem;
 - f) Produtos químicos que reagem entre si devem ser separados;
 - g) Materiais voláteis e foto-sensíveis devem ser mantidos fora da luz;
 - h) O laboratório deve ter equipamento de proteção ao fogo e de primeiros socorros;
 - i) Os materiais inflamáveis, frequentemente necessários à cromatografia líquida, devem ser alojados em locais resistentes ao fogo com sistema de extinção automático;
 - j) As amostras devem ser estocadas em refrigeradores à prova de explosão ou mantidas no gelo sob a capela;
 - l) Os técnicos devem lavar as mãos após manusear as amostras.

7.4 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

7.4.1 - PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Frequentemente, torna-se necessário concentrar as amostras antes de sua injeção no cromatógrafo, devido a baixa concentração dos poluentes e pela deterioração das colunas através da introdução da água.

7.4.1.1 - Injeção Direta no Cromatógrafo

Os compostos orgânicos voláteis e polares, tais como os álcoois e cetonas, geralmente, não são isolados da água e a amostra é diretamente injetada no cromatógrafo.

7.4.1.2 - Extração Gás-Líquido

Os voláteis e semi-polares são concentrados através da sua partição com a fase gasosa. Basicamente, as técnicas de extração gás-líquido podem ser classificadas em duas: "headspace" estático e dinâmico (purge-and-trap).

7.4.1.2.1 - "Headspace" Estático

Este método consiste em promover o equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosa e gasosa num sistema estático fechado e subsequente análise da fase gasosa por cromatografia. A amostra depositada em um frasco de vidro selado é aquecida até uma certa temperatura e espera-se atingir o equilíbrio termodinâmico. Alcançado este ponto, uma porção representativa da fase gasosa é retirada através de uma seringa e injetada no cromatógrafo. A figura 7.1 mostra uma seqüência da técnica de concentração proposta por Wylie (1986).

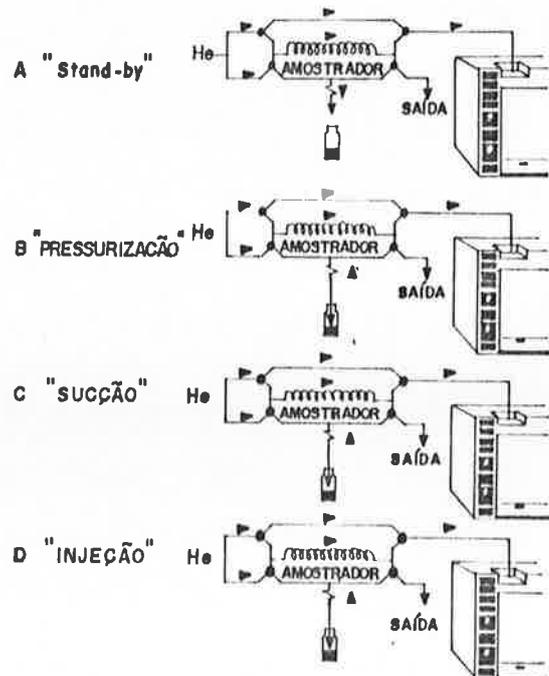


Figura 7.1 - Ilustração simplificada mostrando a seqüência de amostragem por "headspace" estático, usando o Hewlett Packard 19395 A.

Fonte: Wylie (1986)

Primeiramente, o gás hélio flui continuamente pelo amostrador através da agulha de amostragem (fig. 7.1). Após um intervalo de tempo determinado pelo operador, a agulha penetra no septo, o que permite que o gás hélio entre no frasco, pressurizando-o. A seguir, o gás do "headspace" é introduzido no amostrador. Uma vez preenchido, este último é conectado em série com o cromatógrafo (fig. 7.1). Uma modificação desta técnica foi proposta por McAuliffe (1971), na qual volumes iguais de uma amostra aquosa e de gás inerte eram inseridas em uma grande seringa de vidro. Atingindo o equilíbrio térmico, tinha-se duas opções:

- a) A fase gasosa inteira era injetada no cromatógrafo. Sequencialmente, um segundo volume de gás inerte igual ao primeiro era introduzido na seringa. Permitia-se o re-equilíbrio e novamente, a fase gasosa era injetada no cromatógrafo. Repetia-se esta operação muitas vezes. As concentrações dos poluentes presentes na amostra original eram calculadas através das concentrações nas amostras dos gases do "headspace" das múltiplas extrações.
- b) A seringa era capeada com um septo e uma alíquota do "headspace" era retirada com uma seringa menor, cujo conteúdo era injetado no cromatógrafo. Alcanos e cicloalcanos em concentrações de 3 partes por trilhão em água foram determinados com este método.

7.4.1.2.1.1 - Concentração de Compostos Orgânicos presentes no gás do "headspace"

Os compostos orgânicos contidos no gás do "headspace" podem ser adsorvidos em um sólido ou condensados em baixa temperatura antes de serem analisados.

a) Adsorção em um Sólido

Os compostos orgânicos voláteis podem ser concentrados em uma pequena coluna adsorvente que pode ser resfriada ou mantida em temperatura ambiente. No primeiro caso, verifica-se acumulação excessiva de água no material adsorvente. Portanto, ou um sistema de resfriamento deve ser instalado entre o frasco e a coluna ou se reduz a quantidade de água através da passagem de um gás seco após o término da adsorção. Este último procedimento traz o inconveniente da perda de compostos.

Os adsorventes utilizados devem possuir as seguintes características: não reagirem com os compostos orgânicos, terem alta capacidade de adsorção, não fraturarem facilmente e permitirem uma rápida dessorção.

A alumina ativada, a sílica gel e o carvão possuem grandes áreas superficiais específicas e por isso mostram altas capacidades de adsorção. As duas primeiras tem grande afinidade por compostos polares, enquanto o carvão, aos apolares.

A sílica gel e a alumina tornam-se saturadas com vapor d'água. Já, o carvão ativado é capaz de adsorver os gases e vapores orgânicos, na presença de umidade.

O carvão é indicado quando se tem traços de compostos, devido à sua alta capacidade adsorbtiva, porém a sílica exibe maior seletividade.

Os compostos são fortemente adsorvidos na superfície do carvão e por esta razão, altas temperaturas são necessárias durante a dessorção. Conseqüentemente, o carvão é inconveniente à concentração e dessorção térmica de compostos instáveis termicamente. Nestes casos, faz-se a dessorção através da extração sólido-líquido; o dissulfeto de carbono é o solvente mais frequentemente utilizado. A dessorção da sílica gel é mais fácil.

Os polímeros orgânicos porosos do tipo Porapak tem uma capacidade de adsorção menor do que o carvão ativado e alguns apresentam seletividade a certas classes de compostos (aromáticos). Eles são estáveis até 200°C.

Os polímeros orgânicos porosos Tenax são considerados os melhores recheios para as colunas. Embora tenham pequena área específica, possuem alta capacidade de adsorção e estabilidade térmica, além de reterem pouca água.

b) Condensação a Baixa Temperatura

Um dos métodos mais simples de concentração dos compostos orgânicos presentes no gás do "headspace" constitui o seu resfriamento em temperatura sub-ambiente, gerado pela passagem em um banho criogênico.

A principal desvantagem deste método é a condensação do vapor d'água. Este problema pode ser minimizado com as medidas indicadas no item anterior.

A condensação pode ser realizada numa unidade independente ou em uma seção da coluna cromatográfica. Conectado ao frasco de "headspace", tem-se uma unidade em forma de U ou espiral imersa num banho resfriador. Após ter coletado a quantidade requerida do gás de "headspace", este banho é colocado num aquecedor e o concentrado vaporizado é arrastado por meio de um gás inerte ao cromatógrafo.

A figura 7.2 mostra um aparato utilizado na determinação de compostos voláteis na urina (Robinson et al., 1973). Todo procedimento é controlado automaticamente. O gás inerte (He) é direcionado por meio de duas válvulas ou para a linha entre o frasco de coleta e a unidade de condensação ou para esta última unidade somente.

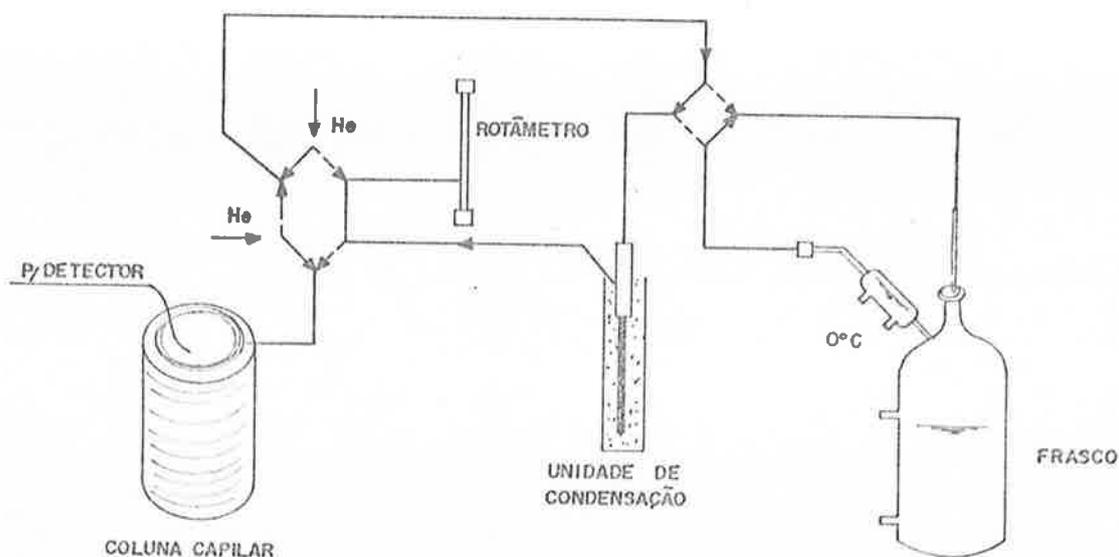


Figura 7.2 - Representação esquemática do aparato usado para a determinação de compostos voláteis.

Fonte: Robinson et al., 1973.

Uma variação deste método foi apresentada por Hurst (1974) apud Drozd; Novák (1979). O frasco de "headspace" é conectado com uma seringa de 50 mL e com a unidade de condensação imersa em nitrogênio líquido. Quando os compostos voláteis condensam, a pressão no sistema diminui e o pistão move-se para a posição correspondente à seringa vazia. Uma interrupção no resfriamento provoca um aumento de pressão e o pistão volta à posição inicial. Este procedimento é repetido muitas vezes. Após o último passo,

a unidade de condensação é desconectada e transferida para um sistema de aquecimento (50°C). Posteriormente, o concentrado vaporizado é introduzido no cromatógrafo pelo excesso de pressão.

Os resfriadores mais comuns usados na condensação dos compostos voláteis presentes na fase gasosa são dados na tabela que se segue:

Tabela 7.1 - Resfriadores mais comuns usados na condensação dos compostos voláteis na fase gasosa no "headspace" estático.

SISTEMA DE EQUILÍBRIO DO RESFRIADOR	TEMPERATURA (°C)
N ₂ (líquido) → N ₂ O (gás)	-195,0
O ₂ (líquido) → O ₂ (gás)	-183,0
Ar (líquido) → Ar (gás)	-147,0
CS ₂ (sólido) → CS ₂ (líquido)	-118,5
Gelo seco → Acetona	-80,0
CO ₂ (líquido) → CO ₂ (gás)	78,5
NH ₃ (líquido) → NH ₃ (gás)	-33,4
Salmoura	-16,0
H ₂ O (sólido) → H ₂ O (líquido)	0

7.4.1.2.2 - "Headspace" dinâmico

O "headspace dinâmico" envolve a passagem de um gás inerte pela fase aquosa e o efluente gasoso é analisado por cromatografia. É o método recomendado pela E.P.A (Federal

Register, 1979) e faz parte do "Standard Methods" (1992). Inicialmente, uma alíquota da amostra é encaminhada a um recipiente de purga. A seguir, um gás inerte é introduzido continuamente e transfere os constituintes voláteis da fase aquosa para a gasosa. Os compostos orgânicos contidos no gás podem ser recuperados pela adsorção em um sólido ou condensados em baixa temperatura. Completada a purga, faz-se a dessorção termicamente ou pela extração com um solvente. Posteriormente, os compostos são transportados ao cromatógrafo.

Wasik et al. apud Drozd; Novák (1979) empregaram uma célula de extração eletrolítica para avaliar as concentrações de hidrocarbonetos na água do mar. As bolhas de hidrogênio desenvolvidas pelo eletrodo eram responsáveis pela transferência destes compostos da fase aquosa para a fase gasosa. Esta técnica permitia a determinação dos compostos em concentrações de mg/L. Para a análise de traços, estes autores recomendam que os componentes extraídos do líquido sejam concentrados, reciclando-se o volume de gás em um circuito fechado, através de 2 mg a 3 mg de carvão ativado e subsequente extração com dissulfeto de carbono.

7.4.1.2.2.1 - Concentração dos Compostos Presentes na Fase Gasosa.

Os métodos de concentração dos poluentes presentes na fase gasosa são semelhantes àqueles usados no "headspace" estático.

Hrivňák et al., 1973 apud Drozd; Novák, 1979, Palo; Hrivňák (1977) desenvolveram um aparato (fig. 7.3) para a determinação de substâncias voláteis em um meio aquoso. Um gás inerte atravessa a solução aquosa e o efluente gasoso é encaminhado à um tubo contendo perclorato de magnésio e a seguir, é coletado numa pequena coluna capilar e resfriada com uma mistura de dióxido de carbono sólido e etanol. Completadas a purga e a condensação, a coluna capilar é introduzida por meio de um adaptador especial à entrada da coluna cromatográfica capilar, onde o condensado é vaporizado e arrastado através da coluna.

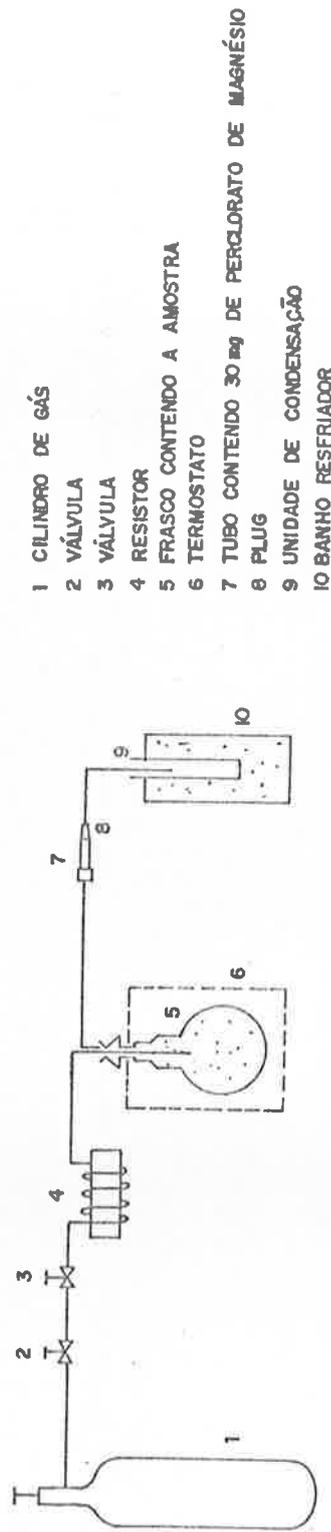


Figura 7.3 - Representação esquemática de um aparato para a concentração de compostos voláteis de uma solução aquosa.

Fonte: Hrivňák (1973), apud Drozd; Novák (1979), Palo; Hrivňák (1977) apud Drozd; Novák (1979).

O método clássico de Bellar; Lichtenberg (1974) consiste em passar nitrogênio pela fase aquosa e coletar a gasosa com adsorvente poroso polimérico. A coluna adsorvente é introduzida no cromatógrafo, onde se faz a dessorção termicamente.

7.4.1.2.3 - Comparação entre os Dois Métodos

No "headspace" estático, retira-se apenas uma alíquota da fração volátil da amostra, enquanto no dinâmico, há a transferência de quase a totalidade desta fração. Portanto, o primeiro método é mais sensível do que o segundo.

Vários procedimentos têm sido desenvolvidos para melhorar a sensibilidade do "headspace" estático:

a) Aumentar a força iônica da amostra, pela adição de sais inorgânicos.

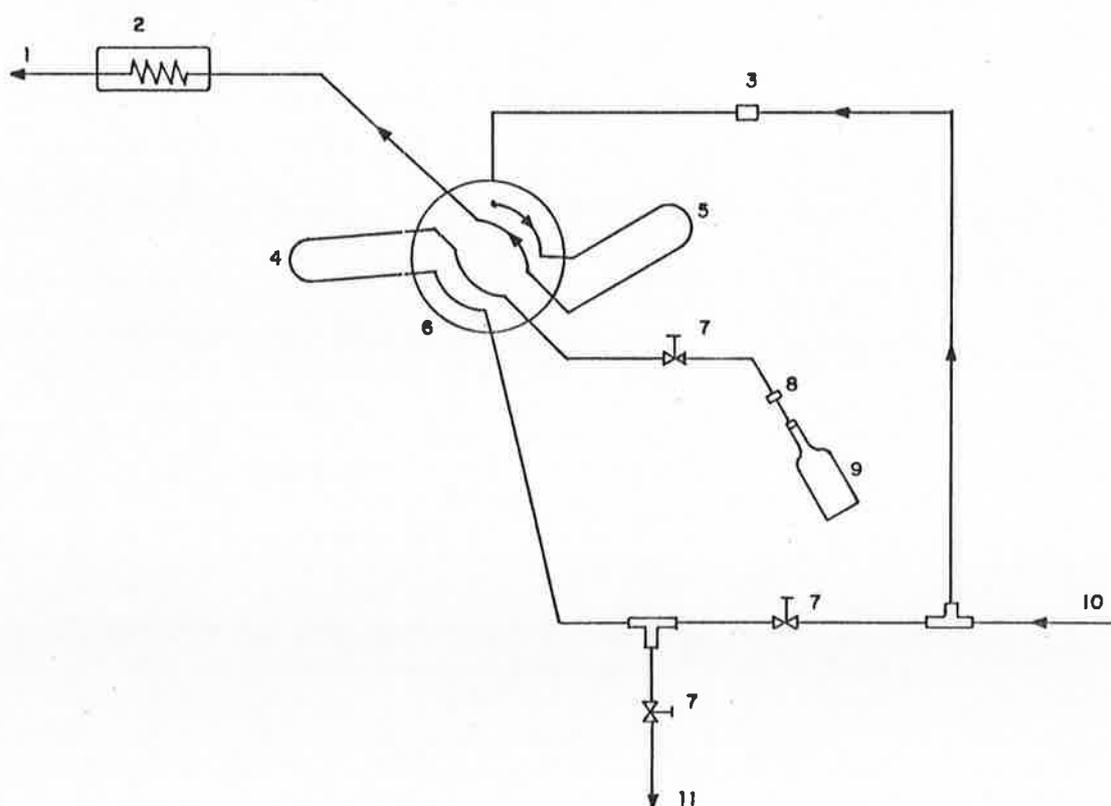
A presença de sal decresce a solubilidade dos solutos orgânicos semi-polares e apolares resultando no aumento das pressões parciais (Drozd; Novák, 1977, Wylie, 1988, Carlucci et al., 1983).

b) Introduzir a amostra sem a seringa de injeção

Erros significativos podem ser causados pela adsorção de componentes do gás do "headspace" nas paredes da seringa. Embora se possa contornar este problema mantendo a seringa em temperatura elevada, em algumas análises de

traços, este procedimento tem conduzido a resultados errôneos.

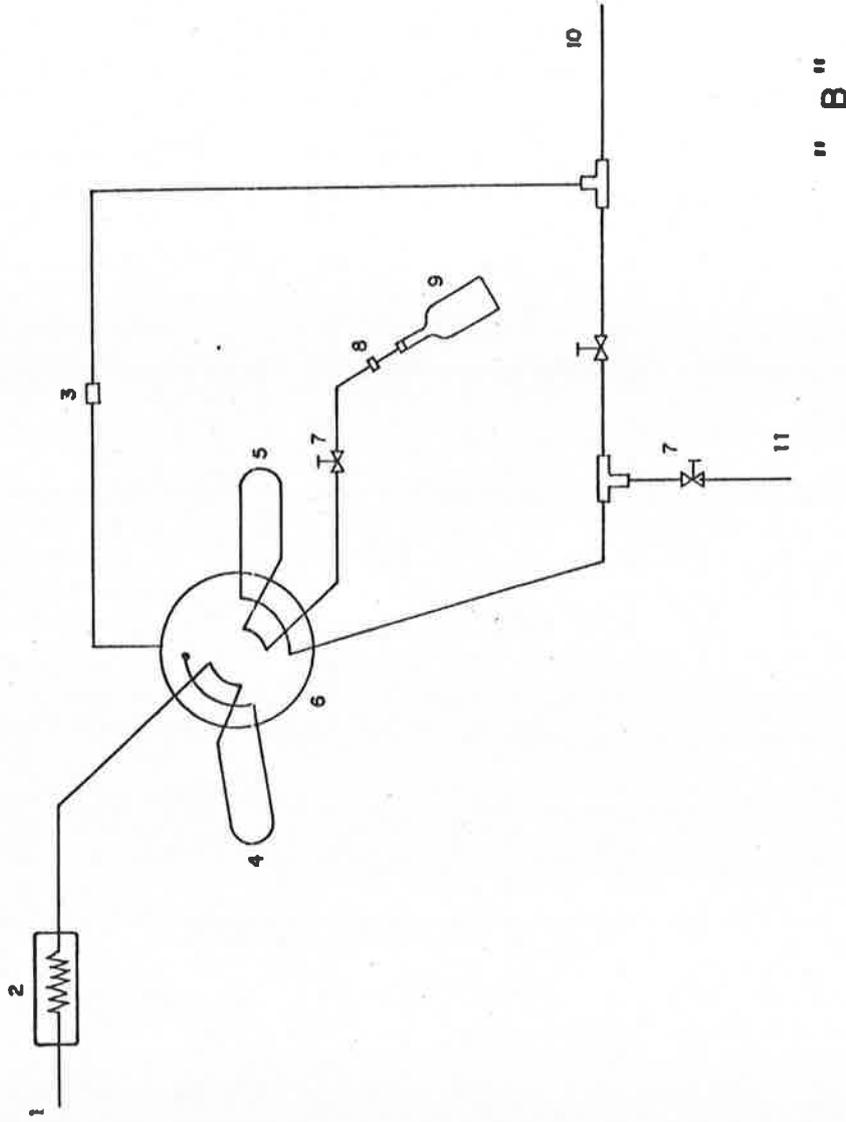
Cowen et al. (1975) empregaram um dispositivo no qual não se necessitava de seringa para introduzir o gás. A amostra vaporizada era succionada pelo vácuo e permanecia num amostrador; posteriormente, através de um jogo de válvulas, era transferida com o auxílio de um gás inerte ao cromatógrafo.



" A "

Figura 7.4 - Dispositivo de amostragem para análise do gás do "headspace" (Vide legenda na folha seguinte).

Fonte: Cowen et al. (1975).



- 1 - P / FID
- 2 - CROMATÓGRAFO GASOSO
- 3 - CONTROLADOR DE VAZÃO
- 4 - 5 - AMOSTRADOR
- 6 - VÁLVULA
- 7 - REGISTROS
- 8 - AGULHA DE INJEÇÃO
- 9 - FRASCO DE AMOSTRAGEM
- 10 - ENTRADA DE GÁS INERTE
- 11 - ENTRADA DO VÁCUO

Figura 7.4 - Dispositivo de amostragem para análise do gás do "headspace"

Fonte: Cowen et al. (1975).

c) Suprimir a pressurização

Muitas vezes o aquecimento cria suficiente pressão interna, tal que a pressurização pode ser abolida. Ela tem como efeito a diluição do gás de "headspace", que resulta em áreas de pico menores (Wylie, 1988, Pauschmann, 1970, Göke, 1972).

d) Usar um tempo de ventilação certo, seguido por uma pausa de alguns segundos antes da injeção.

Isto permite que a pressão no frasco não fique inferior à atmosférica e portanto, mais amostra pode ser introduzida no cromatógrafo (Wylie, 1988).

e) Aumentar o comprimento do amostrador.

Tem-se demonstrado que n injeções de gases do "headspace" de cada um dos n frascos, identicamente preparados, aumenta em n vezes a sensibilidade em relação a uma simples injeção (Grob; Schilling, 1983, Wylie, 1988).

f) Quando a amostra contém compostos orgânicos semi-polares e muito voláteis, às vezes, torna-se necessária uma destilação antes de sua concentração pelo "headspace". Weurman (1961) apud Drozd; Novák (1979), estudando a formação de substâncias voláteis durante as reações enzimáticas, tendo como substrato framboesa, desenvolveu um dispositivo de destilação que aumentava em dez vezes a concentração dos voláteis em relação ao "headspace" sozinho.

g) Utilizar frascos de vidro, selados com um septo de borracha de silicone, capeados com teflon e com um lacre de alumínio.

Davis (1970), Gilliver; Nursten (1972) apud Dozd; Novák (1979) e Maier (1970) concluíram que a utilização do septo de borracha ou tampa esmerilhada causava perdas significativas nas substâncias liofílicas. Dos compostos estudados, apenas o etanol apresentava uma perda desprezível.

Com base nestes princípios, Wylie (1988), em um recente artigo, demonstrou que os dois métodos podiam apresentar a mesma sensibilidade, desde que fossem atendidas as seguintes condições na técnica do "headspace" estático: amostrador de 3mL, temperatura de 90°C, pressurização de 1,2 bar, volume da amostra de 15mL e saturação com sais inorgânicos. Ele verificou, também, que a precisão obtida no "headspace" estático, após análise de vinte e quatro amostras, era comparável àquela do "headspace" dinâmico, analisando nove amostras.

O "headspace" estático apresenta uma série de vantagens e por isso é usado, juntamente com a cromatografia gasosa, na análise rotineira de compostos orgânicos voláteis em amostras de sangue, urina e tecidos (Lewis et al., 1983, Mendenhall et al., 1980, Weurman, 1961 apud Drozd; Novák, 1979), alimentos (Marsili, 1984; Takeoka; Jennings, 1984) e cosméticos (Perkins et al., 1985 apud Wylie, 1986), metabólicos bacterianos (Larsson et al., 1984 apud Wylie, 1986, Weurman, 1961 apud Drozd; Novák, 1979) e água, solo e lodo (Carlucci, 1983, Wylie, 1986).

As vantagens do "headspace" estático são as citadas a seguir:

- a) É mais fácil de automatizar. Há possibilidade de analisar 24 amostras num período de 16 horas;
- b) A presença de espuma não representa um problema;
- c) Qualquer matriz pode ser analisada: água, solo, lodo;
- d) O dispositivo utilizado para concentrar a amostra pode ser facilmente transportado de um cromatógrafo a outro ou no campo;
- e) Não há necessidade de se lavar a vidraria, pois o frasco é descartável.
- f) As amostras podem ser coletadas nos próprios frascos de 22 mL, que devem ser selados e lacrados no campo;
- g) Dois frascos podem ser acoplados a um mesmo cromatógrafo, aumentando a capacidade analítica;

As desvantagens deste método são:

- a) Contaminantes do ar presentes no frasco, quando injetados no cromatógrafo, representam picos no cromatograma;
- b) A presença de vapor d'água na alíquota introduzida no cromatógrafo pode requerer parâmetros de integração especiais para quantificar os picos iniciais do cromatograma;

O "headspace" dinâmico pode analisar até dez amostras automaticamente. Sua sensibilidade é maior do que a do "headspace" estático.

As desvantagens deste método são:

- a) Compostos muito voláteis podem ser desorvidos da coluna adsorvente, se tempos de purga ou vazão de gás excessivos são usados;

- b) A presença de espuma representa um problema, pois pode contaminar a coluna adsorvente;
- c) Contaminantes do ar representam picos no cromatograma;
- d) Utiliza-se vidraria frágil e cara, que deve ser lavada após cada análise;
- e) Esta técnica consome tempo e por isso a capacidade analítica é menor do que a do primeiro método.

7.4.1.3 - Extração Líquido-Líquido

A técnica de extração líquido-líquido é comumente empregada na concentração de compostos semi-voláteis. Eles são extraídos através de suas partições com um ou mistura de solventes orgânicos, nos quais são mais solúveis.

Após o contato, realizado pela agitação, permite-se que a amostra fique em repouso até que ocorra a separação das duas fases.

A fase do solvente com os solutos (compostos orgânicos) é retirada. A seguir, o solvente é evaporado e o remanescente, injetado no cromatógrafo.

O solvente deve apresentar as seguintes características: ser imiscível com água, não reagir com os compostos orgânicos de interesse, separar rapidamente após a mistura, estar numa forma relativamente pura, possuir coeficiente de particionamento adequado e ter temperatura de ebulição baixa. O cloreto de metileno possui muitas

destas propriedades. Sua temperatura de ebulição é de 35°C e sua densidade, 1,336 g/mL, o que permite que seja facilmente removido do fundo do vaso de extração. O n-pentano e o n-hexano tem sido largamente usados como solventes de extração.

Produtos do petróleo, BHC, hexacloreto de benzeno, DDT, dieldrin, fenol, toxafeno e pesticidas organo-fosforados têm sido concentrados por essa técnica (Brodtmann et al., 1979, Cáceres et al., 1980, A.P.H.A., 1992, Berg et al., 1987, Federal Register, 1979).

A extração líquido-líquido apresenta uma série de desvantagens: requer grandes volumes de amostras e consequentemente, grandes volumes de solventes; introduz erros, devido a perda de compostos durante a evaporação do solvente e é uma técnica cara.

A figura 7.5 mostra um frasco de extração desenvolvido por Murray (1979). Consiste em uma micro-extração, que tem a vantagem de extrair e concentrar os poluentes simultaneamente, sem necessitar da evaporação.

Embora a extração líquido-líquido seja conveniente para concentrar compostos orgânicos semi-voláteis, tem sido, frequentemente, utilizada no isolamento de trihalometanos (THMs) em águas, eliminando-se a evaporação do solvente. Após a coleta, os frascos de amostragem são lacrados. O solvente é introduzido no frasco com uma seringa hipodérmica e a água deslocada é retirada com uma outra seringa. A extração é realizada por agitação mecânica ou manual. A seguir, uma alíquota da fase orgânica é injetada no cromat-

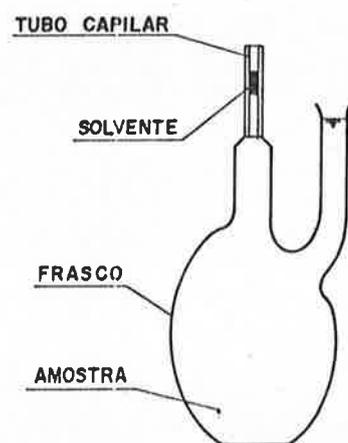


Figura 7.5 - Frasco para extração líquido-líquido; desenvolvido por Murray.

Fonte: Murray (1979).

tógrafo. Vários solventes podem ser usados na extração. Observou-se que o n-pentano, iso-octano, metil-ciclohexano, n-hexano, n-heptano e n-nonano apresentaram eficiências de recuperação similares (Varma et al., 1979). No início, este método sofreu muitas críticas por não ser seletivo entre voláteis e não voláteis, pela eficiência errática e pela suscetibilidade à interferências do solvente. Contudo, vários artigos tem reportado sua precisão e exatidão, sendo comparável ao "headspace" dinâmico na análise quantitativa de THM (Trussell et al., 1979, Dressman, 1979).

Para concentrar os compostos semi-voláteis e polares, frequentemente, o pH da amostra deve ser ajustado para convertê-los a formas extraíveis.

7.4.1.4 - Extração Sólido-Líquido

Quando a amostra contém ou se suspeita que contenha grande quantidade de componentes, pode-se fazer uma separação inicial, tal que a injeção de uma alíquota não resulte em um cromatograma muito complexo. A maneira mais simples de se fazer isto é passar a amostra por uma coluna adsorvente e desorver os poluentes retidos através da extração sólido-líquido ou por aquecimento.

Os adsorventes normalmente utilizados são o carvão ativado e os polímeros porosos, cujas propriedades já foram

discutidas no item 7.4.1.2.1.1. Em complementação, apresenta-se a tabela 7.2, anexo D, contendo a composição química dos adsorventes, suas propriedades físicas e químicas, os compostos que são adsorvidos e eficiência de recuperação.

Os melhores solventes para a dessorção dos compostos orgânicos adsorvidos são apresentados a seguir em ordem decrescente: benzeno, n-hexano, acetato de etila, butanol, éter dietílico, propanol, acetona, etanol, metanol e água. A dessorção com solvente e subsequente concentração introduzem erros analíticos, pois a grande quantidade de eluente na amostra final resulta em um extenso pico no cromatograma, que camufla os picos dos poluentes de interesse.

As impurezas do solvente constituem outro tipo de interferência, uma vez que podem aumentar ou diminuir as concentrações dos poluentes.

7.4.1.5 - Derivatização

A derivatização é uma técnica que consiste em modificar quimicamente o composto, visando melhorar seu comportamento cromatográfico, isto é, transformá-lo em uma outra forma química mais volátil e estável termicamente, ou cujo tempo de retenção seja diferente, ou que tenha maior detectabilidade. Ela pode ser realizada antes da

injeção, na coluna cromatográfica ou entre a coluna e o detector.

a) Antes da injeção: é indicada quando o tempo de formação do derivativo é longo ou a reação requer condições enérgicas;

b) Na coluna: esta técnica é preferível à anterior, devido a sua simplicidade e rapidez. A transformação química é realizada durante o processo de separação, na coluna;

c) Entre a coluna e o detector: esta técnica é usada principalmente na cromatografia líquida. Ela envolve a separação dos compostos originais e a detecção do derivativo. Neste tipo de derivatização é possível misturar os componentes separados da amostra após eles saírem da coluna e antes de entrarem no detector.

O reagente usado na derivatização deve ter as seguintes características:

a) Não deve produzir mais do que um derivativo para cada composto original;

b) A reação deve ser rápida, sob condições médias;

c) Qualquer sub-produto ou reagente em excesso não deve interferir com a separação dos compostos de interesse;

d) As diferenças existentes entre os compostos originais devem permanecer após a derivatização.

A tabela 7.3, no anexo D, apresenta os derivativos e os reagentes mais comumente usados em cromatografias líquida e gasosa para a determinação de poluentes de maior peso molecular e menos voláteis.

7.4.1.6 - Pré-Tratamento das Amostras para Análise dos Compostos Orgânicos Pesados.

A maioria dos compostos orgânicos pesados e polares são concentrados através da destilação a vácuo ou por técnicas de congelamento-secagem que removem a água e deixam o resíduo.

Os compostos orgânicos pesados, semi-polares e apolares são isolados por osmose reversa e ultrafiltração, respectivamente.

Na osmose reversa, os compostos são concentrados fisicamente pela passagem da amostra, submetida à pressão maior do que a osmótica, através de uma membrana semi-permeável.

A ultrafiltração faz a separação dos compostos orgânicos por peso molecular. Compostos com peso molecular de 500 g a 1500 g são retidos nas membranas, enquanto os demais a atravessam.

7.4.2 - SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

Quando muitos compostos orgânicos estão presentes numa amostra, cada um deve ser separado antes da realização das análises qualitativas e quantitativas, pois sem esta

separação, a interpretação dos resultados é muito difícil e muitas vezes, impossível.

A cromatografia é a técnica, normalmente, utilizada para este fim.

7.4.2.1 - Aspectos Gerais da Cromatografia

7.4.2.1.1 - Princípio

A cromatografia é um método físico-químico complexo, visto que combina aspectos de termodinâmica, cinética e propriedades de transporte. Envolve o contato íntimo de duas fases: uma móvel e uma estacionária. Os compostos são distribuídos entre estas duas fases e separados através dos seus diferentes graus de interação com a fase estacionária.

7.4.2.1.2 - Classificação

Segundo Collins (1987), a cromatografia pode ser classificada de acordo com a forma física do sistema, com os tipos de fase e principalmente, com os mecanismos de separação.

a) Forma Física do Sistema

A fase estacionária pode ser inserida em um tubo ou disposta em uma superfície plana. No primeiro caso, a cromatografia é dita em coluna e no segundo, planar. As colunas por sua vez, são classificadas conforme seu diâmetro, em preparativas (5 mm a 30 mm), analíticas (2 mm a 5mm) e capilares (< 2 mm).

b) Tipos de Fases

A fase móvel pode ser um líquido (cromatografia líquida), um gás (cromatografia gasosa) ou um vapor pressurizado, cuja temperatura esteja acima da crítica (cromatografia super-crítica).

A fase estacionária é composta por um sólido ou um líquido que tanto pode estar impregnado no material sólido granular quanto quimicamente ligado a este. Neste último caso, a técnica recebe o nome de cromatografia de fase ligada.

Conforme a polaridade relativa das fases, pode-se classificar a cromatografia líquida em fase normal, quando a fase estacionária é mais polar do que a móvel e fase reversa, caso contrário.

c) Mecanismos de Separação

Segundo os mecanismos de separação, basicamente, a cromatografia pode ser classificada em cromatografia por adsorção, por partição, por exclusão, por troca iônica e por bio-afinidade. Cada um destes mecanismos serão discutidos, resumidamente, nos parágrafos a seguir:

c.1) Cromatografia por Adsorção

A cromatografia por adsorção fundamenta-se na competição entre as moléculas da amostra e da fase móvel, aos pontos ativos da superfície da fase estacionária, que é constituída por um sólido. Para que uma molécula da amostra seja adsorvida, é necessário que haja uma troca entre ela e uma molécula da fase móvel que esteja na superfície do sólido. Assim, por exemplo, se a fase estacionária é polar, as moléculas apolares não conseguirão deslocar as moléculas da fase móvel da superfície do sólido. Consequentemente, elas não serão adsorvidas e sairão da coluna, arrastadas pela fase móvel. Entretanto, se a amostra tiver compostos com grupos funcionais polares, capazes de formar pontes de hidrogênio, estes serão retidos fortemente na fase estacionária. Já, as moléculas polarizáveis poderão apresentar ligações do tipo dipolo induzido-dipolo e serão, também, retidas. O grau de retenção depende da polarização de cada composto.

c.2) Cromatografia por Partição

A cromatografia por partição baseia-se nas diferentes solubilidades dos componentes da amostra nas fases móvel e estacionária. A fase estacionária é constituída por um líquido impregnado num sólido inerte ou nas paredes da coluna cromatográfica capilar. Os componentes mais solúveis na fase estacionária são retidos por ela, enquanto os menos solúveis saem da coluna através da fase móvel.

c.3) Cromatografia por Exclusão

Neste tipo de cromatografia, a separação é realizada pela distribuição das moléculas do soluto entre duas fases líquidas quimicamente idênticas: uma, situada dentro dos poros das partículas do gel (fase líquida intrasticial) e a outra, que flui entre estas partículas (fase líquida intersticial).

O recheio da coluna cromatográfica é um gel, constituído por partículas porosas, formadas por macro-moléculas com ligações cruzadas. Este gel deve ser quimicamente inerte, estável e possuir baixo teor de íons.

A retenção do soluto depende do seu tamanho. As moléculas cuja menor dimensão é superior ao diâmetro do maior poro, são excluídas da fase líquida intrasticial e arrastadas pela fase intersticial. Por outro lado, se as moléculas do soluto têm dimensões muito menores do que os diâmetros dos poros, as concentrações do soluto nas fases intrasticial e intersticial são iguais. As moléculas de tamanho intermediário serão separadas conforme suas velocidades de passagem pelo recheio, que dependem dos tempos médios de permanência no líquido dentro do gel. As maiores terão sua distribuição favorecida em relação à fase intersticial, o que tem como resultado uma velocidade maior e portanto, sairão da coluna mais cedo do que as moléculas menores. Com a diminuição do peso molecular, a probabilidade das moléculas estarem na fase intrasticial aumenta; a velocidade decresce e conseqüentemente o tempo de retenção é maior.

c.4) Cromatografia por troca iônica

Nesta técnica, promove-se a substituição seletiva dos íons do grupo trocador da matriz por aqueles presentes na fase móvel. A fase estacionária é constituída por um material poroso, natural ou sintético, que possui grupos funcionais ionizáveis quimicamente ligados. Conforme o grupo trocador ligado à matriz, os trocadores iônicos podem ser divididos em aniônicos e catiônicos. Os trocadores aniônicos trocam ânions e os catiônicos, cátions. A fase móvel pode ser uma solução ácida, básica ou tampão.

Os componentes da amostra são separados conforme a interação dos seus grupos iônicos com o trocador. Quanto mais forte for esta interação, mais tempo os componentes permanecerão na coluna.

A eluição da coluna cromatográfica pode ser feita usando apenas um tipo de fase móvel, trocando as fases móveis, mudando seu pH, a força iônica ou ambos. Os solutos retidos podem ser sequencialmente eluídos, utilizando-se fases móveis que possuam íons com força de interação crescente com a fase estacionária. Uma mudança no pH em direção ao ponto isoelétrico de uma das substâncias da amostra ocasiona a diminuição da carga líquida, tornando a eluição mais fácil. Abaixando a força iônica, a competição entre as fases é mínima e o soluto é fortemente ligado ao trocador. Ao contrário, um aumento da força iônica da fase móvel, através da adição de sais inorgânicos, promove a competição e diminui a interação entre o grupo trocador e o soluto, o que permite a eluição.

Após o término da análise, o trocador deve ser regenerado para permitir a reutilização da coluna cromatográfica.

c.5) Cromatografia por Bio-Afinidade

A cromatografia por bio-afinidade utiliza como fase estacionária uma matriz onde estão ligados grupos com especificidade biológica. Estes grupos atraem da fase móvel somente os complementares, deixando passar as demais espécies.

7.4.2.2 - Cromatografia Gasosa

Neste trabalho, a ênfase será dada à cromatografia gasosa, uma vez que atualmente é a técnica mais utilizada na separação dos compostos orgânicos perigosos.

a.1) Definição

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação, que se baseia na diferente distribuição dos componentes da amostra entre as fases estacionária (sólido ou líquido) e móvel (gás).

a.2) Fases

A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido pouco volátil, recobrando um suporte.

O sólido deve ser constituído por partículas com diâmetros regulares para que a coluna resultante apresente maior eficiência.

A utilização do sólido como fase estacionária apresenta dois inconvenientes: há uma pequena quantidade de

adsorventes disponíveis no mercado e eles podem provocar alterações catalíticas na amostra em altas temperaturas.

Tabela 7.4 - Adsorventes normalmente empregados na cromatografia gasosa.

FASE ESTACIONÁRIA	APLICAÇÃO
Polímeros porosos de estireno-divinil benzeno	Gases permanentes e compostos apolares de cadeia curta
Carvão ativado	Gases permanentes e hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição
Sílica	Gases permanentes e hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição
Alumina	Hidrocarbonetos

Ao contrário dos adsorventes, há um grande número de fases estacionárias líquidas disponíveis comercialmente. Por esta razão, a cromatografia gás-líquido representa 95% do total das aplicações.

O líquido deve ser termicamente estável, seletivo aos compostos presentes na amostra e não deve interagir irreversivelmente com estes. Deve possuir volatilidade desprezível na temperatura de análise para evitar perdas da fase líquida e consequente diminuição da vida útil da coluna.

A fase estacionária líquida está impregnada no enchimento da coluna (suporte), que deve ser inerte em relação aos constituintes da amostra; as partículas do suporte devem ter diâmetros regulares e poros uniformes, além de apresentarem boa resistência mecânica. Os suportes podem ser tratados antes da sua aplicação para:

- seleção de uma faixa de diâmetro de partículas adequada, usando peneiras especiais;
- remoção dos centros ativos por saturação com a fase estacionária ou por reação com agentes silanizantes, ácidos ou bases;
- recobrimento do suporte com materiais não polares, tais como um filme metálico ou plástico.

Nos dias atuais, os suportes mais usados são as terras diatomáceas. O teflon também tem sido empregado. Ele apresenta vantagens: é inerte e torna possível analisar compostos corrosivos e altamente polares. Porém, as colunas obtidas são menos eficientes devido a dificuldade de adesão do líquido ao teflon e sua baixa resistência mecânica.

A fase móvel é constituída por um gás que deve apresentar uma série de propriedades: não interagir com o enchimento da coluna, deve ser barato, disponível no mercado, compatível com o detector usado e apresentar alta pureza. Os gases mais usados como fases móveis são o nitrogênio, hidrogênio, hélio e argônio.

a.3) Subdivisão da Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa pode ser subdividida em cromatografia gás-sólido e gás-líquido. O mecanismo de separação é físico-químico e baseia-se na atração eletrostática.

a.3.1) Cromatografia Gás-Sólido

A fase estacionária é constituída por um sólido. A separação dos compostos presentes na amostra é realizada por meio de sua adsorção física e química na fase estacionária e pela sua volatilidade. Compostos com maior capacidade de adsorção permanecem na coluna por um período de tempo maior. Compostos que apresentam a mesma capacidade, podem ser separados se apresentarem volatilidades diferentes.

a.3.2) Cromatografia Gás-Líquido

A fase estacionária é um líquido impregnado num sólido inerte ou nas paredes da coluna cromatográfica. Os mecanismos de separação são a adsorção ou partição, que se baseia nas diferentes solubilidades dos componentes da amostra na fase estacionária. As forças de interação entre o soluto e a fase estacionária podem ser classificadas em:

- forças de orientação, resultantes da interação entre dipolos permanentes;
- dipolo induzido, proveniente da interação entre um dipolo permanente e um induzido;
- dispersão, devido a formação de dipolos instantâneos;
- força de interação específica, resultante da ligação química entre as moléculas do soluto e da fase estacionária.

Os compostos que interagem mais fortemente com a fase estacionária permanecem mais tempo na coluna.

a.4) Coluna Cromatográfica

A coluna é um tubo longo que pode ser construído com diversos materiais: cobre, aço inox, alumínio, vidro, sílica fundida, teflon, etc, de tal forma que não reaja com seu enchimento nem com os poluentes a serem separados. As colunas atualmente usadas são de aço inox ou de vidro silanizado.

Recentemente, tem-se empregado colunas capilares, de preferência de sílica fundida, com fase estacionária quimicamente ligada às paredes do tubo (Wylie, 1988). As vantagens em se usar esta coluna são: aumento do número de pratos teóricos, isto é, da quantidade de etapas de equilíbrio entre as duas fases e conseqüentemente, maior eficiência na separação; minimização das interferências devido às irregularidades no enchimento: as análises tornam-se mais rápidas, mesmo em baixa temperatura; a sílica fundida é muito inerte e permite que as colunas sejam flexíveis; menor volatilização da fase estacionária com o aumento de temperatura.

a.5) Desenvolvimento Cromatográfico

Como dito anteriormente, num cromatógrafo gasoso há duas fases: uma móvel e uma estacionária.

Um cilindro contendo gás sob pressão pode suprir a fase móvel.

A fase estacionária é inserida numa coluna, instalada entre o injetor e o detector. Um controle rigoroso da

temperatura deve ser mantido no injetor, na coluna e no detector.

As variáveis de controle são o tipo de material e a concentração da fase estacionária, comprimento e diâmetro da coluna, temperaturas do injetor, coluna e detector, vazão de gás e o tipo de detector.

Pequena quantidade de amostra é introduzida no injetor. Este volume é completamente vaporizado e as moléculas gasosas resultantes são transportadas, através da fase móvel, à coluna. Elas a atravessam em diferentes tempos, dependendo de sua interação com a fase estacionária. Todas as moléculas gasosas, originalmente presentes na amostra, saem da coluna, em grupos separados.

O intervalo de tempo compreendido entre a injeção e a saída de um determinado grupo de moléculas é denominado tempo de retenção.

Pelo fato das moléculas gasosas não serem vistas a olho nú, um dispositivo eletrônico (detector) é instalado na extremidade final da coluna. Quando um grupo de moléculas sai, o detector manda um sinal ao registrador, que por sua vez, plota um cromatograma, cujos picos representam diferentes grupos de moléculas.

a.6) Sistemas de Detecção

a.6.1) Características dos Detectores

A escolha de um detector depende do tipo de análise que se pretende efetuar. Algumas características são enumeradas a seguir:

. Seletividade: os detectores podem ser de resposta universal, seletivos ou específicos. Os primeiros respondem a todos os componentes, os segundos, a uma determinada classe e os últimos, a um ou a poucos elementos, independente dos compostos que os contém.

. Sensibilidade: Os detectores podem ser sensíveis à concentração do composto no gás eluente ou ao fluxo de massa, que depende da velocidade de entrada das moléculas da amostra no detector.

. Ruído: representados pelas deflexões da linha de base, devido aos efeitos eletrônicos.

. Quantidade mínima detectável: quantidade de amostra que gera uma resposta duas vezes maior que o nível de ruído.

. Faixa linear: relação entre a maior e a menor concentração da amostra, onde a resposta do detector é linear.

a.6.2) Classificação

Os detectores podem ser classificados em duas categorias: integrais, que respondem à massa total dos componentes em uma zona eluída e os diferenciais, cuja resposta é proporcional à concentração ou ao fluxo de massa da substância eluída.

a.6.3) Tipos de Detectores Empregados Comumente na Cromatografia Gasosa

a.6.3.1) Detector por Condutividade Térmica

É um detector de resposta universal, sensível à concentração do composto na amostra. É baseado no princípio de que um corpo em alta temperatura perde calor

a uma velocidade que depende da composição dos gases que o envolvem. Consiste de um conjunto de filamentos de metal dentro de um bloco metálico, contendo duas celas: uma por onde passa somente o gás de arraste e outra atravessada pelo gás eluído da coluna (fig. 7.6). Os filamentos aquecidos, ligados por ponte de "Wheatstone", perdem calor de forma constante quando somente o gás de arraste passa pelas duas celas. Esta perda de calor gera um sinal constante, que é registrado na forma de linha de base. Quando as moléculas, presentes no gás eluído, atravessam a cela, ocorre uma perda de calor no filamento numa velocidade diferente, que gera um sinal (fig. 7.6).

O gás de arraste deve apresentar elevada condutividade térmica, isto é, baixo peso molecular para que a velocidade de difusão seja maior (Lei de Graham). O hélio e o hidrogênio são os gases mais convenientes para se usar neste tipo de detector. A amostra deve conter moléculas com massa elevada, diminuindo a condutividade térmica do gás que circunda o filamento aquecido.

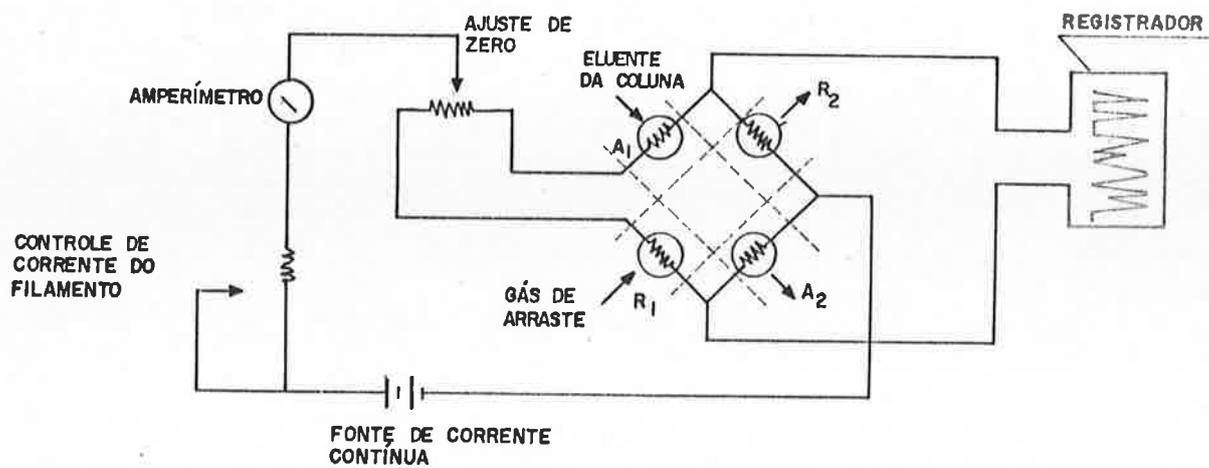
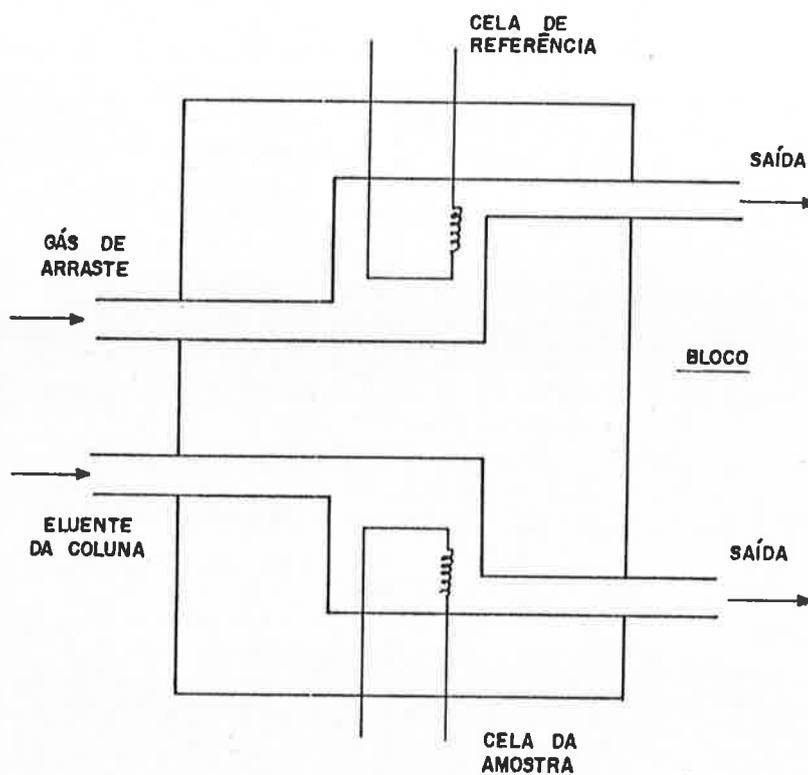


Figura 7.6 - Esquema do detector de condutividade térmica
 Fonte: Collins (1987).

a.6.3.2) Detector de Ionização de Chama

É um detector de resposta quase universal e possui alta sensibilidade. É sensível ao fluxo de massa.

As moléculas da amostra presentes no gás eluído são queimadas no detector em uma chama de ar e hidrogênio. Desta queima, formam-se íons, que são atraídos por um eletrodo. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada por um eletrômetro e captada pelo registrador (fig. 7.7):

Este detector responde a quase todos os compostos orgânicos. Não responde ao He, Ar, Kr, Xe, O₂, N₂, H₂S, NO, SO₂, N₂O, NO₂, CO, CO₂, COS, SiCl₄, SiHCl₃ e SiF₄. É pouco sensível ao dissulfeto de carbono e à água.

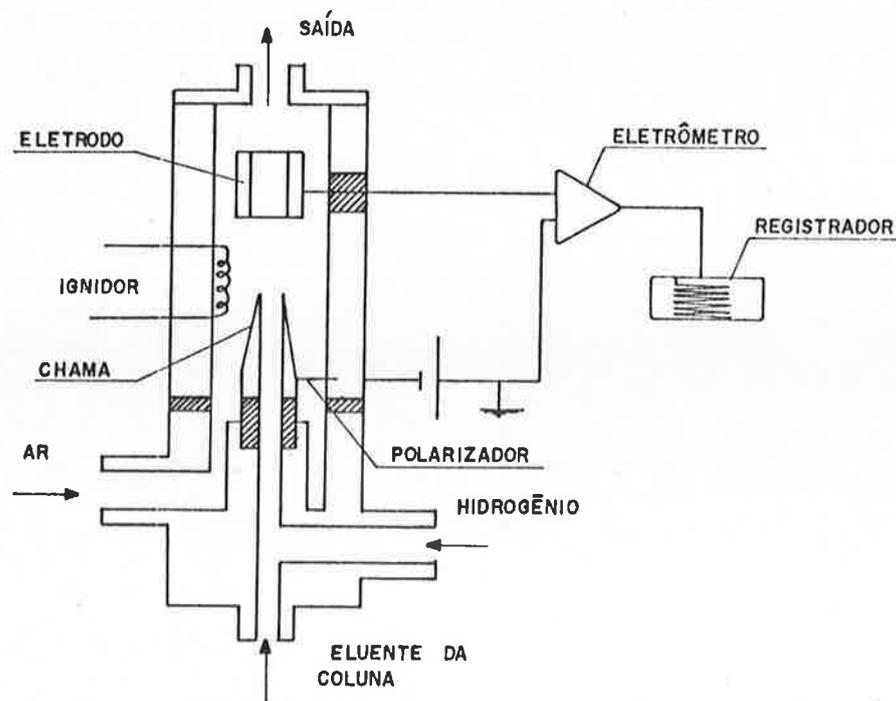


Figura 7.7 - Esquema de um detector de ionização de chama

Fonte: Collins (1987).

a.6.3.3) Detector de captura de elétrons

É um detector seletivo que responde muito bem aos compostos halogenados, aldeídos conjugados, nitrilas, nitratos e organo-metálicos. É insensível aos hidrocarbonetos, álcoois e cetonas.

O gás de arraste é ionizado por partículas beta, emitidas por fontes de ^3H ou ^{63}Ni . Os elétrons produzidos são coletados em um ânodo, gerando uma corrente, que é amplificada através de um eletrômetro, resultando na linha de base. As moléculas que saem da coluna, capazes de capturar elétrons, diminuem a intensidade desta corrente e geram um sinal proporcional à concentração (fig. 7.8)

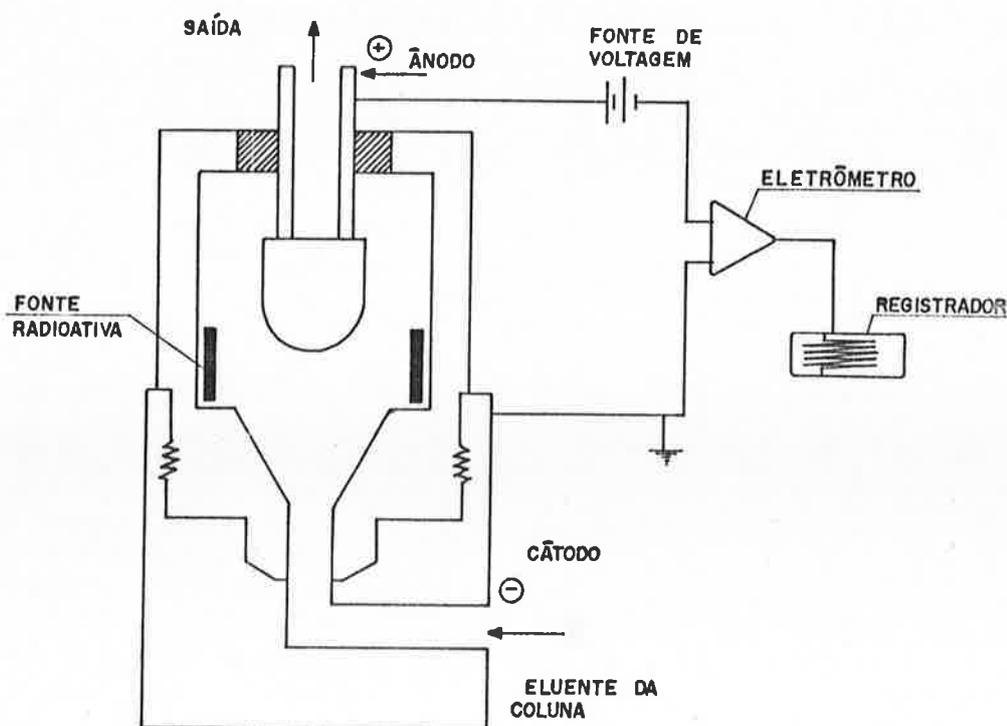


Figura 7.8 - Esquema de um detector por captura de elétrons

Fonte: Collins (1987).

a.6.3.4) Detector Termoiônico

O funcionamento é o mesmo do detector de ionização de chama com uma modificação desta, utilizando metal alcalino. O metal constitui o eletrodo polarizador (negativo). Sua ação catalítica em compostos contendo nitrogênio ou fósforo forma íons com carga negativa que são atraídos pelo ânodo, produzindo uma corrente (fig. 7.9). É usado na análise de inseticidas fosforados e nitrogenados.

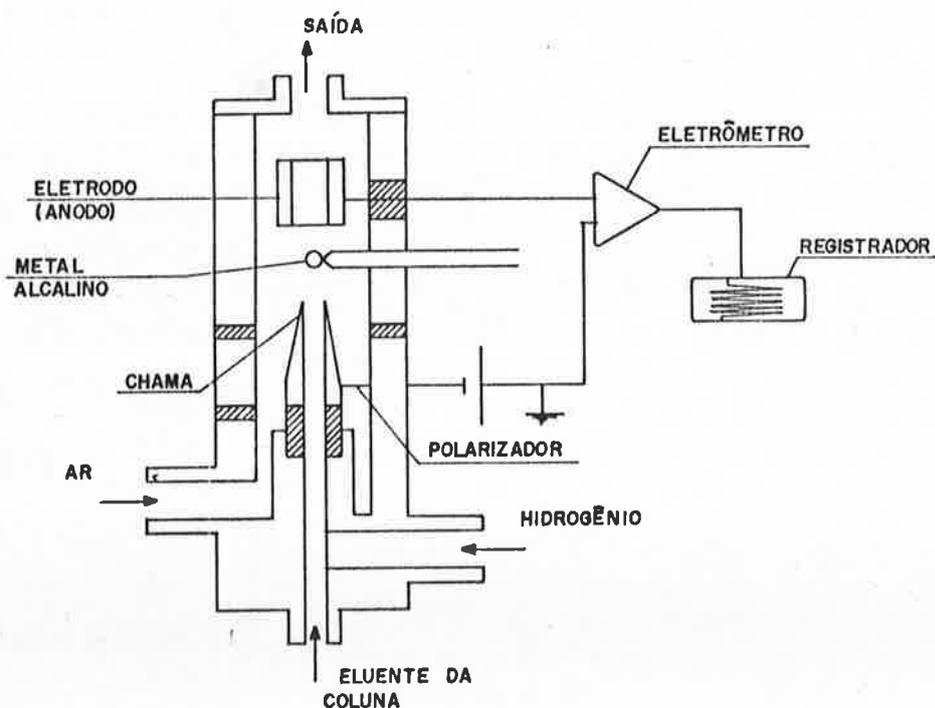


Figura 7.9 - Esquema do detector termoiônico

Fonte: Collins (1987).

a.7) Análise qualitativa

Nos casos em que se tem um número limitado de compostos orgânicos voláteis, que não são totalmente desconhecidos, pode-se identificá-los, tentativamente, comparando-se seus

tempos ou volumes de retenção na amostra do despejo com a do padrão. A natureza tentativa desta análise deve ser enfatizada, pois mesmo que amostras do despejo e do padrão, introduzidas no cromatógrafo, com as mesmas fases estacionária e móvel, resultassem em tempos de retenção da substância problema e do padrão iguais, não se poderia afirmar, com segurança, que se trata da mesma substância. Para uma confirmação, seria necessária a introdução das duas amostras em distintas fases estacionárias e móveis. Se os tempos de retenção forem idênticos, então, pode-se concluir que o composto presente na amostra é o mesmo padrão. A confirmação absoluta é dada pelo espectro de massa.

O tempo de retenção de um determinado componente é a variável impressa pelos dispositivos eletrônicos acoplados ao cromatógrafo. Na falta deste dispositivo, pode-se calcular o tempo de retenção (t_r) pela seguinte expressão:

$$t_r = d_r / f$$

onde:

d_r - é a distância percorrida pelo papel, desde o instante da injeção da amostra no cromatógrafo até o ponto de máximo do pico traçado;

f - velocidade do papel no registrador gráfico

O tempo de retenção pode ser corrigido antes da comparação, para eliminar a influência do tempo em que a substância fica na fase móvel. Quando as moléculas estão na fase móvel, elas devem se movimentar com a mesma velocidade desta. Então, a parcela de tempo em que as

moléculas do soluto estão na fase móvel é igual ao tempo gasto para que as mesmas atravessem a coluna, isto é:

$$t_m = d_m/f$$

onde:

d_m - distância percorrida pelo papel desde a injeção at a eluição de um componente que não interage com a fase estacionária;

f - velocidade do papel no registrador gráfico.

Portanto, o intervalo de tempo em que as moléculas do soluto ficam retidas na fase estacionária é dado por:

$$t_r' = t_r - t_m$$

Este termo (t_r') é denominado tempo de retenção ajustado.

Da mesma forma, o volume da fase móvel necessário para eluir um componente, V_r , pode ser calculado a partir do tempo de retenção:

$$V_r = t_r' * f$$

onde:

f é a vazão da fase móvel

O volume da fase móvel necessário para a eluição de um componente que não é retido na fase estacionária é dado por:

$$V_m = t_m * f$$

O V_m representa o volume da fase móvel nos interstícios da coluna recheada ou nos espaços vazios em colunas cuja fase estacionária recobre as paredes.

a.8) Análise Quantitativa

Após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, com o objetivo de transformar a intensidade do

sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância analisada na amostra. Os métodos de integração dos sinais são:

- Altura do pico: a altura do pico corresponde à distância entre a linha de base e o ponto máximo do pico, medida na perpendicular à linha de base.

- Área do pico: a área pode ser calculada, traçando-se as tangentes aos dois lados do pico. A figura limitada por estas tangentes e a linha de base é um triângulo, cuja área é facilmente obtida.

- Outros tipos de integração: a integração pode ser feita pesando-se o pedaço de papel delimitado pelo pico. Há também, integradores eletromecânicos ou eletrônicos que determinam a área automaticamente.

Obtidas estas medidas, elas devem ser relacionadas com a concentração de um determinado composto na amostra. Para este fim, existem vários métodos, que são descritos a seguir:

- Normalização: Neste método, é necessário que todas as substâncias presentes na amostra sejam eluídas e que a resposta do detector seja idêntica para todas. Consiste em comparar a área do composto problema (A) com a somatória das áreas de todos os picos do cromatograma (área total)

$$\% A = \frac{\text{área A}}{\text{área total}} * 100$$

- Fator de resposta (fr): Quando o detector não responde de modo semelhante a todos os compostos presentes na

amostra, a equação acima deve ser corrigida por um fator de resposta. Este fator é determinado introduzindo-se uma mistura de substâncias, cujos fatores pretende-se determinar, de concentração conhecida e relacionando-se a porcentagem conhecida com a observada, para cada composto:

$$fr = \frac{\% A_{\text{conhecida}}}{\% A_{\text{observada}}}$$

A porcentagem da substância problema é obtida multiplicando-se a área pelo fator de resposta e dividindo-se pela somatória de todas as áreas multiplicadas pelos correspondentes fatores de resposta.

- Calibração Externa: Baseia-se na comparação entre a área da substância problema na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em amostras com concentrações conhecidas. Preparam-se várias soluções da substância problema, em diversas concentrações, que a seguir são introduzidas no cromatógrafo. Com os cromatogramas, calculam-se as áreas. Relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações em um gráfico. Utilizando este gráfico, pode-se determinar a concentração da substância problema na amostra. Este método é sensível a erros de injeções das amostras, bem como àqueles relacionados com a preparação dos padrões.

- Padrão Interno: Consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma substância padrão à amostra analisada e às soluções padrões. Obtidos os cromatogramas das soluções padrões, constrói-se um gráfico, relacionando a razão

entre a área do composto de interesse e a do padrão interno com a concentração. A amostra do despejo com o padrão interno é analisada. Através de seu cromatograma, determina-se a razão entre as áreas. Utilizando o gráfico, anteriormente construído, obtém-se a concentração.

A substância usada como padrão interno deve ser semelhante à substância problema, de concentração e tempo de retenção próximos aos da substância problema, ser inerte, não estar presente na amostra e ser separada das demais substâncias. Este método é o melhor para análise quantitativa, pois é menos sensível a erros de injeções, variações instrumentais, etc.

a.9) Usos

A cromatografia gasosa é usada na separação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis e gases que sejam termicamente estáveis na temperatura de operação do cromatógrafo.

8. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO POLUENTES PERIGOSOS

8.1 GENERALIDADES

Os poluentes perigosos podem ser removidos por tratamento físico-químico, oxidação química, tratamento biológico e processos puramente físicos.

Os parâmetros físico-químicos que descrevem as características de comportamento dos compostos orgânicos perigosos podem ser usados para interpretar as formas de remoção no tratamento.

A constante de Henry descreve o particionamento de um determinado composto entre o ar e a água; um alto valor deste parâmetro indica maior potencial de volatilização.

O coeficiente octanol/água descreve as características de particionamento do composto entre o n-octanol que é um solvente apolar e a água, polar. Um alto valor deste coeficiente indica que o composto é hidrófobo, mostrando um alto grau de adsorção, na matéria orgânica dos despejos.

As técnicas de tratamento podem ser classificadas em duas categorias: processos destrutivos e de remoção. Os destrutivos incluem degradação biológica e oxidação química. Os métodos de remoção são a coagulação, floculação e sedimentação, arraste por ar, filtração, troca iônica, osmose reversa e adsorção.

8.2. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

A extensão de remoção dos poluentes perigosos através de tratamento físico-químico é função de suas solubilidades e das características de adsorção. Materiais que se apresentam como colóides e tendem a adsorver nos sólidos serão removidos através de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação.

A solubilidade dos poluentes perigosos na água varia amplamente, de virtualmente insolúveis a muito solúveis. Portanto, certos poluentes devem existir como dispersões coloidais e serão eficientemente removidos pelo tratamento físico-químico.

Reinhard et al. (1979) demonstraram que a coagulação com cal era eficiente na remoção de bifenilas policloradas (PCBs), presentes no efluente secundário de uma ETE em concentrações de 2,3 $\mu\text{g/L}$ a 7,8 $\mu\text{g/L}$. Após a coagulação/floculação e a filtração, as concentrações médias de PCBs eram de 1,3 $\mu\text{g/L}$ e 0,3 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. No estudo de Reinhard, avaliou-se o efeito da coagulação com cal sobre a remoção de compostos orgânicos halogenados de baixo peso molecular. Reinhard et al. (1979) verificaram que houve pouca ou nenhuma remoção destes compostos, o que os levaram a concluir que aparentemente, eles tendiam a permanecer relativamente estáveis e não adsorviam fortemente aos sólidos durante a coagulação e floculação.

De Luca et al. (1983) compararam a eficiência de remoção de alguns poluentes tóxicos pelo tratamento físico-químico, utilizando como coagulantes o ferrato de potássio e o sulfato de alumínio. Estes pesquisadores avaliaram, também, a influência do dispositivo de mistura (nitrogênio gasoso e floculador de palhetas) na remoção dos poluentes. Bromodiclorometano, tricloroetileno, 1,2-diclorobenzeno, nitrobenzeno e naftaleno eram introduzidos na água de alimentação que apresentava uma concentração de COT de 1 mg/L. Os resultados dos ensaios são mostrados na tabela 8.1, anexo E.

Segundo De Luca et al. (1983), a coagulação, a floculação e a sedimentação com o ferrato de potássio mostrou-se eficiente na remoção do tricloroetileno e do naftaleno. O mecanismo de remoção principal destes dois poluentes era a oxidação.

O 1,2-diclorobenzeno e bromodiclorobenzeno foram satisfatoriamente removidos. O nitrobenzeno não era significativamente removido pela oxidação-coagulação com o ferrato.

A coagulação-floculação com o ferrato era superior ao sulfato de alumínio, em termos de eficiência de remoção do tricloroetileno e naftaleno. O nitrobenzeno não era removido por nenhum dos coagulantes estudados.

A floculação com bolhas de nitrogênio era mais eficiente do que floculadores de palhetas na remoção dos poluentes.

Os pesquisadores propuseram uma expressão para o cálculo da eficiência de remoção dos poluentes prioritários pela coagulação-floculação-oxidação com o ferrato, baseados no momento dipolar (DP), parâmetro de solubilidade (SOLUP) e coeficiente de atividade (ACT):

$$\text{PREM} = - 16,12 + 24,00 \text{ DP} - 3,07 \text{ SOLUP} + 9,86 \log \text{ ACT}$$

Onde:

PREM - porcentagem do poluente prioritário remanescente após tratamento físico-químico.

DP - momento dipolar (Debye)

SOLUP - parâmetro de solubilidade (cal.cm^{-3})^{1/2}.

Log ACT - logaritmo do coeficiente de atividade (adimensional)

A U.S.E.P.A. (E.P.A., 1979) realizou uma campanha de amostragem em 16 unidades de coagulação, floculação e sedimentação, visando avaliar a remoção de poluentes convencionais e tóxicos, presentes nas águas residuárias provenientes de indústrias de tintas. Os resultados das análises são apresentados na tabela 8.2, anexo E.

A U.S.E.P.A chegou às seguintes conclusões:

- a) A coagulação, floculação e sedimentação era eficiente na remoção de sólidos totais, sólidos em suspensão, óleos e graxas, DQO e COT (remoções superiores a 70%, em média).
- b) A maioria dos poluentes inorgânicos era removido pelo tratamento físico-químico. Obteve-se remoções superiores a 69% de arsênio, cádmio, cobre, mercúrio, chumbo, níquel e zinco. Porém, suas concentrações no efluente eram superiores a 1 mg/L.

c) O tratamento físico-químico era eficiente na remoção de solventes. Benzeno, tetracloreto de carbono, etilbenzeno, tetracloroetileno, cloreto de metileno e tolueno apresentaram remoções médias superiores a 60%. Entretanto, todos os poluentes, exceto o tetracloreto de carbono e tetracloroetileno, estavam presentes no efluente do tratamento em concentrações superiores a 500 µg/L.

d) Obteve-se 97% e 99% de remoção de ftalatos de bis-2 etil hexila e di-n-butila, respectivamente. O ftalato butil de benzila não era significativamente removido.

Hannah et al. (1986) estudaram a remoção de poluentes prioritários por seis processos de tratamento, dentre os quais coagulação, floculação, sedimentação e filtração direta do efluente primário.

A alimentação da instalação piloto consistia de água residuária afluyente à ETE de Mill Creek diluída, em volumes iguais, com o efluente secundário filtrado em carvão ativado granular. Suas características eram as seguintes :

- Concentração de sólidos em suspensão totais: 164 mg/L
- DQO total: 344 mg/L;
- DQO solúvel: 172 mg/L;
- NKT: 20,9 mg/L;
- N-NH₃: 12,7 mg/L;
- N-NO₂: 0,25 mg/L;
- N-NO₃: 0,15 mg/L;
- P_t: 3,6 mg/L.

Neste despejo combinado, era adicionada uma solução de tolueno (70 mg/L), na qual se encontravam dissolvidos 21 poluentes prioritários, tal que a concentração de cada poluente atingisse 100 µg/L.

Os parâmetros operacionais destes três processos de tratamento são dados a seguir:

a) Coagulação, Flocculação e Sedimentação

- vazão: 10,9 m³/dia;
- tempo de detenção na câmara de mistura rápida: 48 segundos;
- câmara de flocculação dotada de 2 flocculadores de palhetas, cujo tempo de detenção era de 52 minutos;
- taxa de aplicação superficial do decantador: 15,5 m³/m²dia;
- coagulante: sulfato de alumínio;
- dosagem do coagulante: 250 mg/L.

b) Sedimentação primária

- diâmetro do decantador: 2,3 m;
- profundidade: 2,7 m;
- tempo de detenção: 3,9 horas;
- taxas de aplicações superficial: 17 m³/m²dia.

c) Filtração

- Leito: 0,25 m de areia com diâmetro efetivo de 0,35 mm;
- taxa de aplicação superficial: 147 m³/m²dia.

Os resultados são mostrados nas tabelas 8.3 a 8.5., no anexo E.

A sedimentação primária, a coagulação, floculação e sedimentação e a filtração direta do efluente primário eram ineficientes na remoção dos compostos orgânicos voláteis (tetracloroeto de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,1-dicloroetileno, clorofórmio, 1,2-dicloroetano, bromofórmio e etilbenzeno). Hannah et al. (1986) observaram também, que estes poluentes, com a exceção do etilbenzeno, não adsorviam fortemente nos sólidos.

A coagulação, floculação e sedimentação apresentava alta eficiência de remoção (> 74%) de ftalato de bis-2-etil hexila, fenantreno, pireno e fluoranteno. Na filtração direta, as remoções destes poluentes eram menores, porém superiores a 49 %.

A sedimentação primária não era eficiente na remoção dos poluentes estudados por Hannah et al. Eles tendiam a se concentrar no lodo, conforme mostrado na tabela 8.3 (Anexo E).

Os metais, o naftaleno, a isoforona, o éter bis-2-cloroetílico, o p-diclorobenzeno, o fenol, o 2,4-diclorofenol, o pentaclorofenol e o lindano não eram removidos eficientemente por nenhum dos três processos (tabelas 8.3 a 8.5, anexo E).

A U.S.E.P.A. (E.P.A., 1980) conduziu um levantamento abrangendo 400 estações de tratamento de águas residuárias industriais e compilou dados de 300 estudos em escala de laboratório e piloto para averiguar a eficiência de diferentes tecnologias de tratamento na remoção de poluentes prioritários.

Os resultados relativos a sedimentação com ou sem adição de produtos químicos, a filtração e a flotação são apresentados na tabela 8.6 (Anexo E).

8.3. ARRASTE COM AR

8.3.1. Lei de Dalton

Para gases ideais, é válida a lei de Dalton, que diz: "a pressão de uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais de cada gás" ou seja:

$$p = \sum_{i=1}^m p_i \quad (8.1)$$

Onde:

p - pressão total.

m - nº de componentes gasosos na mistura.

p_i - pressão parcial do gás i

A pressão parcial de um gás pode ser determinada pela equação de Clapeyron,

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (8.2)$$

p_i = pressão parcial do gás i .

n_i = número de moles do gás i na mistura.

V = volume ocupado pela mistura gasosa.

R = constante universal dos gases

$R = 8,206 \times 10^{-5} \text{ atm.m}^3/\text{mol } ^\circ\text{K}$.

T = temperatura absoluta.

Das equações (8.1) e (8.2), obtem-se:

$$p = \left(\sum_{i=1}^m n_i \right) \frac{RT}{V} \quad (8.3)$$

Dividindo-se a equação (8.2) pela (8.3), tem-se:

$$\frac{p}{P_1} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i} = \text{fração molar do gás } i = x_i \quad (8.4)$$

Portanto, a pressão parcial de um gás numa mistura é igual ao produto da pressão total pela fração molar deste gás.

8.3.2. Lei de Raoult

Pela lei de Raoult a pressão de vapor do composto i na fase líquida é diretamente proporcional à sua fração molar. A constante de proporcionalidade é a pressão de vapor do composto i puro.

$$P_{i,l}^{\text{vapor}} = Y_i P_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}} \quad (8.5)$$

$P_{i,l}^{\text{vapor}}$ = pressão de vapor do composto i na fase líquida.

Y_i = fração molar do composto i na fase líquida.

$P_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}}$ = pressão de vapor do composto i puro.

8.3.3. Lei de Henry

Para que as equações deduzidas anteriormente, fossem válidas para gases, cujo comportamento não é ideal, Lewis; Whitman (1924) introduziram o termo fugacidade. A

fugacidade é uma medida da tendência de um determinado composto deixar a fase em que se encontra. Como a determinação do valor numérico da fugacidade é difícil, utiliza-se uma relação entre as fugacidades de um estado e a de outro, arbitrariamente escolhido como estado padrão de fugacidade (f_i^o). Esta relação se chama atividade (γ).

Em pressão e temperatura constantes, para um determinado composto i , o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa existe quando as fugacidades nestas fases são iguais.

A fugacidade na fase líquida pode ser expressa por:

$$f_i^l = \gamma_i f_i^l = \gamma_i p_{i,l}^{\text{vapor}} = \gamma_i y_i p_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}} \quad (8.6)$$

A fugacidade na fase gasosa é dada pela seguinte expressão:

$$f_i^g = \gamma_i^* p_i = \gamma_i^* x_i p \quad (8.7)$$

γ_i tende ao valor unitário quando y_i tende a um (lei de Raoult). Em baixa pressão e temperatura ambiente, pode-se supor que a fase gasosa comporta-se idealmente, isto é, a pressão parcial é equivalente a fugacidade na fase gasosa.

Em outras palavras, γ_i^* tende ao valor unitário para solutos não dissociados. Assim, igualando as duas fugacidades obtem-se:

$$\gamma_i y_i p_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}} = x_i p \quad (8.8)$$

$$\text{Entretanto } y_i = C_{l,i} V_s \quad (8.9)$$

Onde:

$C_{l,i}$ = concentração do composto i na fase líquida.

V_s = volume molar da fase líquida.

Conseqüentemente, tem-se:

$$P_i = x_i P = \gamma_i Y_i P_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}} = \gamma_i C_{1,i} V_s P_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}} = k C_{1,i} \quad (8.10)$$

Onde: $k = \text{constante (m}^3 \text{ atm g/mol)}$

A equação $p_i = kC_{1,i}$ é denominada lei de Henry, enunciada em 1803: "A massa de um composto dissolvido em um dado volume de solvente é diretamente proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa, em equilíbrio com a fase líquida". A constante de proporcionalidade (k) é chamada constante da lei de Henry.

Rearranjando a equação 8.10, obtém-se uma forma da lei de Henry, muito usada na literatura:

$$k = \frac{P_i}{C_{1,i}} = \frac{n_i RT}{V C_{1,i}}$$

$$H_i = \frac{k}{RT} = \frac{n_i}{V C_{1,i}} = \frac{C_{g,i}}{C_{1,i}} \quad (8.11)$$

$H_i = \text{constante da lei de Henry (adimensional)}$.

$C_{g,i} = \text{concentração do composto } i \text{ na fase gasosa, em equilíbrio com a fase líquida.}$

8.3.3.1. Efeito da variação da concentração do soluto na constante da lei de Henry

O efeito da variação da concentração do composto i sobre a constante da lei de Henry pode ser avaliado pela regra de Lewis - Randall, aplicada ao sistema soluto (i) - água (a). Quando a fração molar da água (x_a) tende a um valor unitário, γ_a tende a um e quando a fração molar soluto

(x_i) tende a zero, γ_i tende ao valor máximo. Conseqüentemente, se o valor de x_i for maior do que zero, o valor de γ_i será menor do que o máximo. Portanto, a constante da lei de Henry decrescerá com o aumento da concentração do composto.

Entretanto, Munz (1986) observou que a constante da lei de Henry era independente da concentração do composto em frações molares até 10^{-3} de clorofórmio, tetracloreto de carbono e hexacloroetano, o que o levou a concluir que a remoção dos compostos orgânicos da água utilizando unidades de arraste com ar era independente da concentração do soluto.

8.3.3.2. Efeito de co-solventes ou co-solutos na constante da lei de Henry

Para solutos apolares, ou seja, hidrófobos, o efeito de co-solventes ou co-solutos (c) sobre a constante da lei de Henry pode ser avaliada, supondo-se que uma mistura de solventes seja uma combinação linear de seus solventes individuais:

$$\log\left(\frac{H_{i,m}}{H_{i,a}}\right) = f_c \log\left(\frac{H_{i,c}}{H_{i,a}}\right) \quad (8.12)$$

f_c = fração de co-solventes.

$H_{i,m}$ = constante da lei de Henry no sistema: composto i/ mistura de solventes.

$H_{i,a}$ = constante da lei de Henry no sistema: composto i / água pura.

$H_{i,c}$ = constante da lei de Henry no sistema: composto i / co-solvente.

O coeficiente de partição octanol/água expressa a polaridade relativa de um soluto em relação a água e ao n -octanol. Um alto valor deste parâmetro indica que o soluto é apolar e hidrófobo. Para um soluto i , relativamente solúvel no co-solvente e apolar, a relação entre as solubilidades do soluto no co-solvente e na água é maior do que um e portanto, a razão entre as constantes de Henry no co-solvente e na água, assim como na mistura de solventes e na água pura é menor do que um. Desta forma, a constante da lei de Henry será menor na mistura de solventes do que na água pura. Este efeito é tanto menor quanto maior a polaridade do soluto.

Munz(1986) verificou que a influência dos co-solventes (álcoois metílico e isopropílico) sobre as constantes da lei de Henry do clorofórmio, tetracloreto de carbono e hexacloroetano era significativa somente em concentrações acima de 10 g/L.

8.3.3.3. Efeito da temperatura na constante da lei de Henry

O efeito da temperatura sobre a constante pode ser avaliado pela relação de Van't Hoff:

$$\log H_1 = A - \frac{E}{RT} \quad (8.13)$$

Onde:

A = Constante.

H_1 = constante da lei de Henry.

T = temperatura absoluta.

R = constante universal dos gases

E = mudança de entalpia resultante da dissolução do composto no líquido.

A equação (8.13) é válida no intervalo de temperatura de 20°C a 30°C. Pode-se supor que a relação E/RT seja constante em baixa pressão e temperatura.

A constante da lei de Henry aumenta a medida que a temperatura do líquido aumenta (Hunter-Smith et al (1983), Leighton; Calo (1981), Lincoff; Gossett (1984), Nicholson et al (1984), Munz(1986), Gaudy et al (1961)). É um dos principais parâmetros que influenciam a remoção de compostos voláteis no arraste com ar.

8.3.3.4. Efeito da pressão sobre a constante da lei de Henry

A constante da lei de Henry varia com a pressão. Entretanto, admite-se com segurança, que a constante é

independente da pressão nas aplicações da Engenharia Sanitária (Munz, 1986).

8.3.4. Modelos de transferência de massa

O comportamento de uma solução diluída de um composto volátil pode ser considerado análogo ao de um gás dissolvido num líquido. Portanto, tem sido empregadas as mesmas expressões cinéticas, tanto em um caso como no outro.

O processo de arraste com o ar, consiste na difusão do composto do meio líquido para a interface, seguida pela transferência de massa através da interface e finalmente, à difusão da interface para o meio gasoso.

A taxa de transferência de massa através da interface ar-líquido pode ser expressa por:

$$\frac{1}{V} \frac{dm}{dt} = -k_T a (C_{1,i}^* - C_{1,i}) \quad (8.14)$$

Onde:

m = massa do soluto.

V = volume do líquido.

t = tempo.

k_T = coeficiente da transferência de massa.

a = área interfacial por unidade de volume.

$C_{1,i}$ = concentração do composto i na fase líquida.

* = concentração do composto i na fase líquida em $C_{1,i}$

equilíbrio com a fase gasosa.

O coeficiente de transferência de massa (K_T) pode ser considerado como uma relação entre a difusividade e o comprimento de difusão.

Lewis; Whitman (1924) desenvolveram o conceito de filme duplo, que considera filmes estagnados na interface do gás e do líquido, através da qual, a transferência de massa ocorre. De acordo com essa teoria, a resistência total (R_T) pode ser estimada pela soma de duas resistências individuais: a resistência do filme líquido (R_L) e a do filme gasoso (R_G), uma vez que a interface oferece pouca ou nenhuma resistência.

$$R_T = \frac{1}{k_T a} = R_L + R_G \quad (8.15)$$

ou

$$\frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G H_1} \quad (8.16)$$

Onde:

k_L = coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

k_G = coeficiente de transferência de massa na fase gasosa.

A razão entre as resistências na fase líquida e a total é dada pela seguinte expressão (Matter-Müller et al, 1981):

$$\frac{R_L}{R_T} = \frac{R_L}{R_L + R_G} = \frac{1}{1 + \frac{k_L}{k_G H}} \quad (8.17)$$

Da equação (8.17), conclui-se que para compostos extremamente voláteis, a contribuição da fase líquida é bem maior do que a da fase gasosa, isto é, a fase líquida é a responsável pela resistência. Mackay et al. (1979) e Matter-Müller et al. (1981) tem demonstrado que a taxa de transferência de massa dos compostos orgânicos voláteis, com valores das constantes da lei de Henry superiores a 0,1 é controlada pela resistência do filme líquido.

Os modelos de transferência de massa são baseados na premissa de que, em geral, os coeficientes de transferência para os solutos voláteis, cujas taxas são controladas pela resistência de um mesmo filme, são proporcionais uns aos outros. Tornou-se conveniente escolher o oxigênio como composto padrão, devido à disponibilidade de grande quantidade de dados sobre a transferência deste composto nos sistemas de tratamento de águas residuárias e pelo fato de sua transferência ser controlada pelo filme líquido (o valor da constante de Henry para o oxigênio é igual a 32).

Tem-se provado que a razão entre os coeficientes de transferência de massa de um composto orgânico volátil ($H_i > 0,1$) e do oxigênio é independente da temperatura e do grau de turbulência na água (Tsivoglou et al., 1965, Rathbun et al., 1978, Roberts; Dändliker, 1983).

Esta razão (β_i) é expressa por:

$$\beta_1 = \frac{k_{T,i}}{k_{T,O_2}} = \frac{D_i}{D_{O_2}} = \left(\frac{v_{c,O_2}}{v_{c,i}} \right)^\delta \quad (8.18)$$

ou

$$\ln \beta_1 = \delta \ln \left(\frac{v_{c,O_2}}{v_{c,i}} \right) \quad (8.19)$$

Onde:

$k_{T,i}$ = coeficiente de transferência de massa do composto i

k_{T,O_2} = coeficiente de transferência de massa do oxigênio

D_i = coeficiente de difusão molecular do composto i

D_{O_2} = coeficiente de difusão molecular do oxigênio

$v_{c,i}$ = volume crítico do composto i

v_{c,O_2} = volume crítico do oxigênio

δ = constante empírica

Os valores de β_1 , para compostos alifáticos halogenados, contendo um e dois átomos de carbono variam de 0,5 a 0,7. Hayduk; Buckley (1972) têm sugerido uma faixa de variação de $-2/3$ a $-1/3$.

A seguir, serão descritos os dispositivos de arraste com ar, uma vez que cada um destes padrões de contato requer uma análise particular de transferência de massa.

8.3.4.1. Dispositivos de arraste com ar

Existem vários dispositivos que promovem o contato da água contaminada com o ar livre de contaminação: colunas

recheadas, ar difuso, aeração superficial, colunas de bandejas e contactores a líquido disperso (figura 8.1).

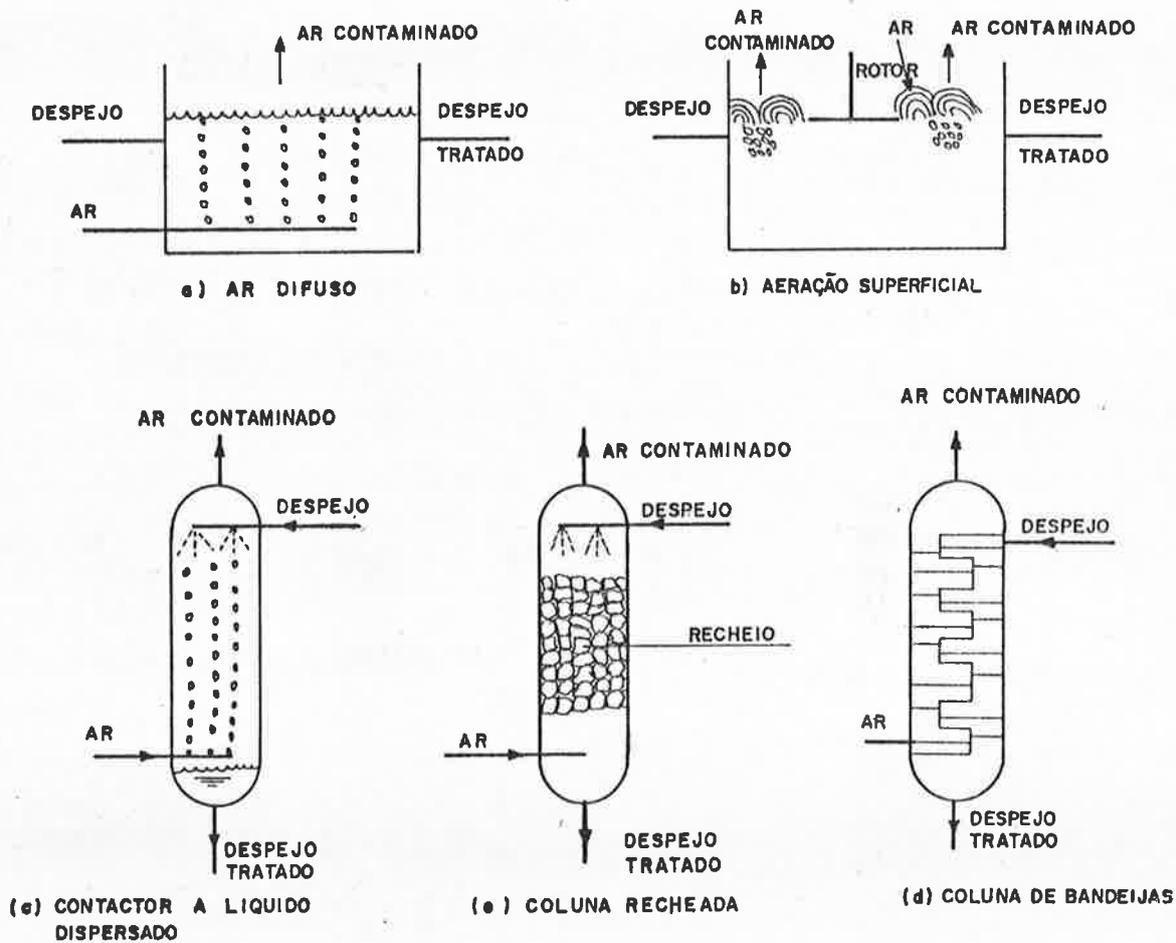


Figura 8.1 - Configurações de diferentes sistemas de arraste com ar.

Fonte: Perry; Chilton (1973)

A coluna recheada é constituída por um casco cilíndrico que contém uma placa para suportar o material do recheio e um sistema distribuidor do líquido, que visa irrigar convenientemente este recheio. O ar flui em sentido contrário ao do líquido, impulsionado por sopradores. Os recheios típicos são mostrados na figura 8.2.

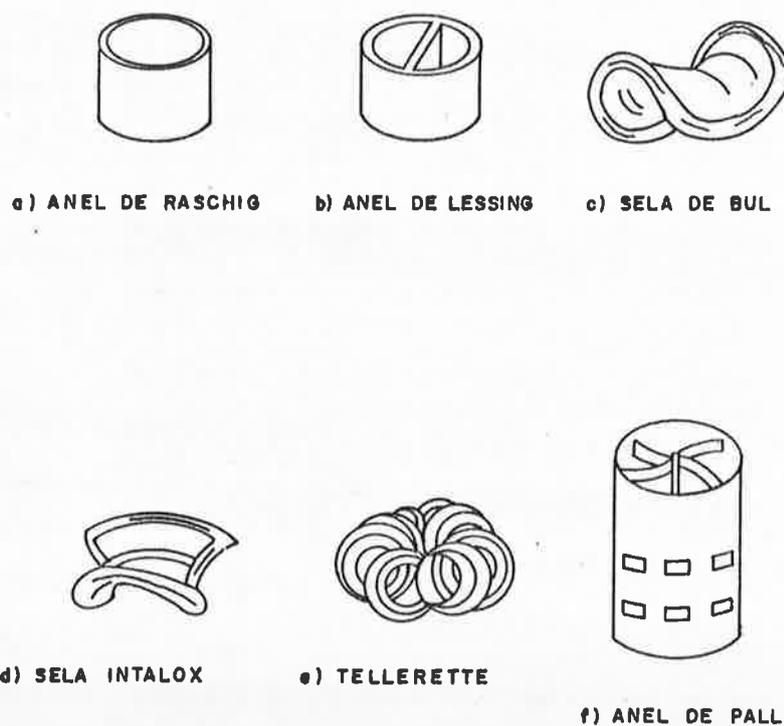


Figura 8.2 - Tipos de recheios de colunas recheadas.

Fonte: Perry; Chilton (1973)

Os recheios podem ser de plástico, metal ou cerâmica. Os plásticos são mais convenientes ao tratamento de águas residuárias, pois são duráveis, leves e baratos. Além disso, exibem melhores características de transferência de massa e controle de inundação.

No sistema com ar difuso, o ar comprimido é injetado em contra-corrente com o despejo, num tubo furado ou contendo difusores porosos. As bolhas formadas promovem o contato entre o ar e o líquido.

Na aeração superficial, um aerador é utilizado para fornecer oxigênio e energia necessária à mistura na câmara de contato que é um reator de mistura completa. A condição de mistura completa assegura uma concentração homogênea em todos os pontos do reator.

Uma coluna de bandejas consiste de um casco cilíndrico, contendo várias bandejas, onde se dá o contato ar/líquido. O despejo é introduzido no topo e flui através das bandejas, trocando massa com o ar, que ascende à coluna. Nas bandejas a contra-corrente, o despejo e o gás utilizam as mesmas aberturas para o escoamento. As aberturas são normalmente, pequenos orifícios de 3mm a 13mm de diâmetro ou fendas longas, com larguras variando de 6mm a 13mm. O gás e o líquido fluem de forma pulsada, isto é, ora passa o líquido, ora passa o gás.

Quando o líquido contém sólidos, utiliza-se a bandeja em chicanas. A superfície é em forma de meia lua e ligeiramente inclinada em direção ao fluxo do líquido. O

gás entra em contato com o líquido, à medida que ele goteja do prato.

A bandeja perfurada com escoamento cruzado é o tipo mais comumente usado. O líquido passa de uma bandeja para a outra através de vertedores. O ar flui, em sentido contrário ao do líquido, através de orifícios, borbulhadores ou válvulas, situadas nas bandejas. O prato é constituído por cinco zonas:

- zona de dispersão ativa do ar;
- zona periférica de enrijecimento e suporte;
- zona de separação;
- zona de distribuição e
- zona de vertedores.

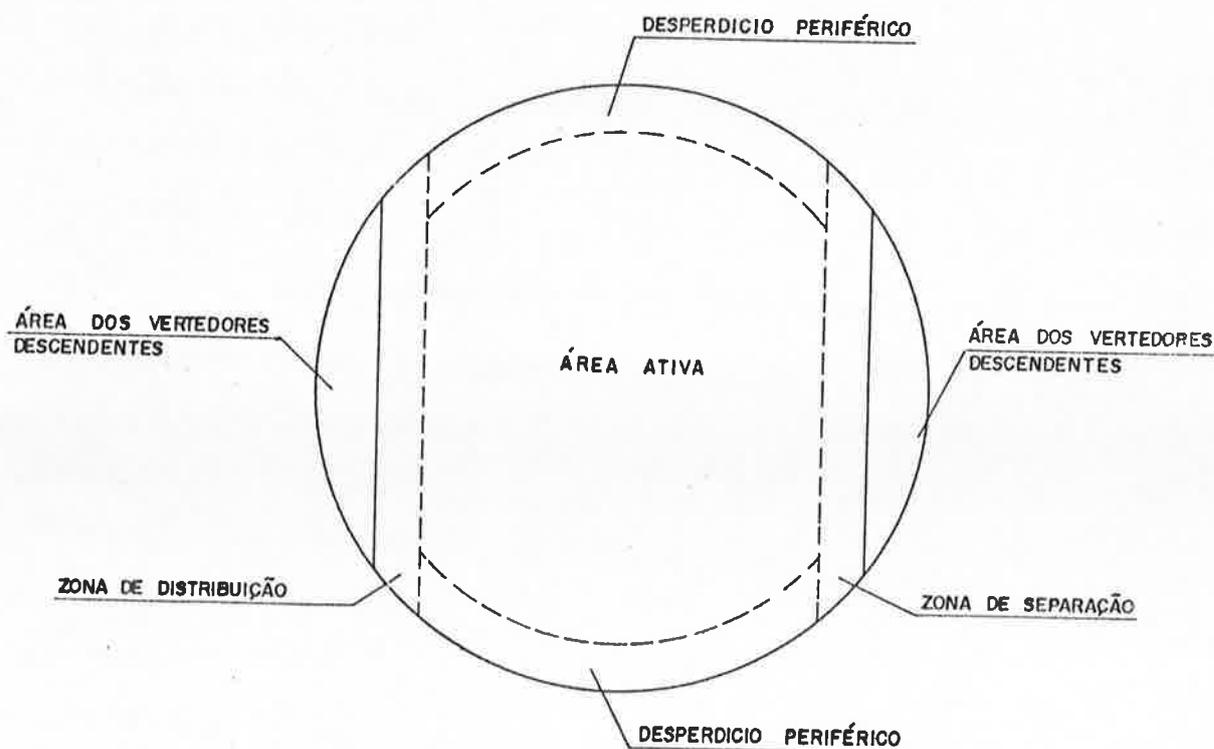


Figura 8.3 - Distribuição das zonas nas bandejas.

Ref.: Perry; Chilton (1973)

Dos contactores a líquido disperso, os dispositivos de nebulização são os mais comuns. Trata-se de uma coluna, onde o líquido é nebulizado no topo. As gotas entram em contato com o ar ascendente. São usadas na transferência de massa, quando o gás é muito solúvel ou quando a queda de pressão deve ser muito baixa.

Como dito anteriormente, cada um destes padrões requer uma análise de transferência de massa particular. Neste trabalho só será enfocada a cinética do arraste com ar difuso, uma vez que foi o processo utilizado na investigação experimental.

8.3.4.2. Cinética do arraste com ar difuso

Supondo-se um volume de líquido homogêneo (V_1) e uma série de bolhas subindo através da coluna de água e desprezando as mudanças de pressão, volume das bolhas de ar e a resistência do filme gasoso, obtem-se da equação (8.14):

$$V_B \frac{dC_{G,y}}{dt} = k_{ol,y} A_B (C_{1,y} - C_{1,y}^*) \quad (8.20)$$

Onde:

V_B, A_B = são volume e área superficial da bolha de ar, respectivamente.

$k_{ol,y}$ = coeficiente de transferência de massa

$C_{G,y}$ = concentração da substância y na fase gasosa

$C_{1,y}$ = concentração da substância y na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa.

Supondo:

$$\frac{A_B}{V_B} = \frac{aV_1}{V_G} \quad (8.21)$$

V_G = Volume total das bolhas no sistema

e sabendo-se que:

$$C_{1,y}^* = \frac{C_{G,y}}{H_y}$$

Onde:

$C_{G,y}$ - concentração da substância y na fase gasosa.

H_y - constante da lei de Henry (adimensional)

Obtém-se da equação (8.20)

$$\frac{dC_{1,y}^*}{dt} = \frac{k_{o1,y} a V_1}{H_y V_G} (C_{1,y} - C_{1,y}^*) \quad (8.22)$$

Integrando a equação (8.22) e supondo que $C_{1,y}$ permaneça constante durante o tempo de residência de uma simples bolha;

$$\frac{C_{1,y}^*}{C_{1,y}} = 1 - \exp\left[-\frac{k_{o1,y} a V_1}{H_y Q_G} \left(\frac{t}{t_G}\right)\right] \quad (8.23)$$

Onde:

Q_G - vazão de ar

$t_G = \frac{V_G}{Q_G}$ - tempo de contato das bolhas de gás subindo

através do líquido.

Em $\frac{t}{t_G} = 1$, a relação $\frac{C_{1,y}^*}{C_{1,y}}$ indica o grau de saturação do

gás. Para altos valores de $(\frac{k_{o1,y} a V_L}{H_y Q_G})$ o gás torna-se

saturado com o composto a ser volatilizado. Isto pode ser devido ao baixo valor da constante de Henry ou longos períodos de contato.

Considerando que os valores de $k_{o1,y} a$ determinados experimentalmente são médias de um sistema inteiro, a taxa de transferência de massa do composto y fora do sistema de aeração pode ser determinado por:

$$F_y = Q_G C_{G,y} (t = t_G)$$

$$F_y = Q_G H_y C_{1,y} [1 - \exp(-\frac{k_{o1,y} a V_L}{H_y Q_G})] \quad (8.24)$$

Onde:

F_y - taxa de transferência de massa do composto y fora do sistema de aeração.

8.3.4.2.1. Reatores em batelada

Tendo por hipótese que o arraste com ar é o único processo de remoção de um composto y num reator em batelada, o seguinte balanço de massa pode ser escrito:

$$V_1 \frac{dC_{1,y}}{dt} = F_y \quad (8.25)$$

Integrando a equação (8.25) e a substituindo na equação (8.24) obtém-se:

$$-\ln \frac{C_{1,y}}{C_{1,y,0}} = \frac{Q_G H_y}{V_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_{o1,y} a V_1}{H_y Q_G}\right) \right] t \quad (8.26)$$

A equação (8.26) tem dois limites:

a) Para $\frac{k_{o1,y} a V_1}{H_y Q_G} \gg 1$

A equação (8.26) reduz-se a :

$$-\ln \frac{C_{1,y}}{C_{1,y,0}} = \frac{Q_G H_y}{V_1} t$$

Isto acontece quando o gás está saturado com o composto volátil.

b) Para $\frac{k_{o1,y} a V_1}{H_y Q_G} \ll 1$

tem-se:

$$-\ln \frac{C_{1,y}}{C_{1,y,0}} = k_{o1,y} a t$$

Que representa a situação em que o gás de saída está longe da saturação; ou porque o valor da constante da lei de Henry é alta ou porque a vazão de ar é grande.

8.3.4.2.2. Reator contínuo

Supondo que nenhum processo além da volatilização remova o composto y de um reator completamente misturado, o seguinte balanço de massa pode ser escrito:

$$V_1 \frac{dC_{1,y}}{dt} = Q_1 (C_{1,y,i} - C_{1,y}) - F_y \quad (8.27)$$

Onde:

Q_1 - vazão do líquido.

$C_{1,y,i}$ - concentração afluyente do composto y .

Substituindo a equação (8.24) na (8.27), obtém-se:

$$\frac{C_{1,y}}{C_{1,y,i}} = \frac{1}{1 + \frac{H_y Q_G}{Q_1} [1 - \exp(-\frac{k_{ol,y} a V_1}{H_y Q_G})]} \quad (8.28)$$

$$\text{Se } \frac{K_{ol,y} a V_1}{H_y Q_G} \gg 1 \Rightarrow \frac{C_{1,y}}{C_{1,y,i}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_G H_y}{Q_1}}$$

$$\text{ou se } \frac{k_{ol,y} a V_1}{H_y Q_G} \ll 1 \Rightarrow \frac{C_{1,y}}{C_{1,y,i}} = \frac{1}{1 + k_{ol,y} a V_1 / Q_1}$$

O primeiro caso representa a condição na qual o gás está completamente saturado com o composto orgânico. Já, no segundo, o gás está longe da saturação.

O valor de $k_{ol,y} a$ é obtido através da equação (8.18).

Por sua vez, k_{ol,O_2} pode ser estimado através da seguinte metodologia:

A concentração de oxigênio final (C_{g,O_2}) é dada por:

$$C_{G,O_2} = C_{1,O_2}H_{O_2} + (C_{G,1,O_2} - C_{1,O_2}H_{O_2}) \exp\left(-\frac{K_{o1,O_2}V_1}{H_{O_2}Q_G}\right) \quad (8.29)$$

Onde:

$C_{G,1,O_2}$ - concentração inicial de oxigênio

C_{1,O_2} - concentração de oxigênio na fase líquida - pode ser estimada pela concentração de oxigênio dissolvido na profundidade média

As concentrações de oxigênio inicial e final podem ser relacionadas através da seguinte expressão:

$$C_{G,O_2} = (1 - \eta)C_{G,1,O_2} \quad (8.30)$$

onde η representa a eficiência de transferência de oxigênio

Por sua vez, a concentração de oxigênio inicial corresponde àquela do ar em pressão igual à condição de profundidade média:

$$C_{G,1,O_2} = \frac{Y_{O_2,amb.} P_{(z_s/2)} M_{O_2}}{RT} \quad (8.31)$$

onde:

$Y_{O_2,amb.}$ - fração molar do oxigênio no ar = 0,209;

$P_{(z_s/2)}$ - pressão na profundidade média (atm) $\cong (1 + 0,10z_s/2)$;

M_{O_2} - peso molecular do oxigênio = 32 g/mol;

R - constante universal dos gases

R = $8,206 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

T - temperatura (K)

z_s - submergência (m)

Com os valores de C_{G,O_2} e $C_{G,1,O_2}$, calcula-se k_{1,O_2} através da equação (8.29).

Embora a cinética apresentada seja mecanicamente rigorosa, tem-se verificado que há discrepâncias entre os resultados calculados e os obtidos experimentalmente (Roberts et al, 1985; Munz; Roberts, 1989 e Kyosai; Rittmann, 1991). Basicamente, há três alternativas para explicar essa diferença: aspectos hidrodinâmicos do escoamento não considerados (Roberts; Dändliker, 1983), a resistência do filme gasoso não pode ser desprezada (Roberts et al, 1985, Munz; Roberts, 1989) e a influência da dessorção dos compostos voláteis da água para a atmosfera é substancial (Kyosai; Rittmann, 1991).

A primeira suposição ainda não foi comprovada, estando em fase de estudos (Roberts; Dändliker, 1983). A segunda foi estudada por Roberts et al (1985), que concluiu que para solutos moderadamente voláteis, tais como tetracloreto de carbono, tetracloroetileno, tricloroetileno e clorofórmio, a resistência da fase gasosa afetava a transferência destes da água para o ar, sendo esta influência tanto maior quanto menor a volatilidade do soluto. Aplicando modelos de transferência diferentes, ele verificou que o de Onda, que considera a dupla resistência e a teoria da penetração, previa adequadamente os resultados, com desvio padrão médio de 21%. Modelos tais como o de Sherwood - Holloway, que desprezam a resistência do filme gasoso, não eram adequados.

A dessorção dos compostos voláteis da água para a atmosfera foi testada experimentalmente por Kyosai e Rittmann (1991). Estes cientistas apóiam sua teoria na

hipótese de que a remoção dos compostos em unidades de arraste com ar difuso se dá através de dois mecanismos: dessorção dos voláteis da água para as bolhas através da interface ar/água e dessorção da água para a atmosfera através da superfície livre. Os resultados experimentais obtidos pelos dois pesquisadores indicam que para uma submersão de 0,30 metros, a dessorção superficial representava 28 a 59% das taxas de transferência de clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno e tetracloroetileno. Quando extrapolados para as condições de campo, a dessorção superficial tinha pouca importância para o oxigênio (6%), mas era significativa para os demais compostos (17 a 60%).

Kyosai e Rittmann (1991) concluíram que a dessorção através da superfície livre era pronunciada quando os compostos voláteis apresentavam pequenos valores da constante da lei de Henry, isto é, eram mais solúveis em água, e quando a submersão era grande, pois neste caso, provavelmente, as bolhas estão saturadas com os compostos voláteis e portanto a dessorção através da interface ar/água assume pouca importância.

8.3.5. Remoção de poluentes voláteis de águas de abastecimento e residuárias por unidades de arraste com ar e vapor

- a) Unidades de arraste com ar e vapor tem se mostrados eficientes na remoção de compostos orgânicos voláteis de águas residuárias e de abastecimento (Tabela 8.7 - Anexo E);
- b) Baseado na eficiência e no custo, a coluna recheada constitui a melhor opção. Em seguida, aeração superficial, ar difuso e finalmente colunas de bandejas e contactores a líquido disperso (E.P.A., 1987a, E.P.A., 1980, Bilello; Singley, 1986, Roberts; Lavey, 1985, Hand et al., 1986, Matter-Müller et al, 1981);
- c) Dos resultados obtidos por Bilello ; Singley (1986), Munford apud Patterson (1985), Pekin apud Patterson (1985), Matter-Müller et al. (1981) e Love et al. (1975) pode-se concluir que um aumento na relação volumétrica ar/água ocasiona um aumento na eficiência do processo.
- d) O aumento de eficiência de remoção dos trihalometanos devido ao acréscimo da quantidade de ar para uma determinada vazão de água, é menos pronunciado em grandes profundidades (Bilello; Singley, 1986);
- e) A eficiência de remoção de poluentes orgânicos voláteis em colunas recheadas é independente da concentração dos mesmos (Bilello; Singley, 1986, Munz; Roberts, 1986);
- f) A eficiência de remoção é tanto maior quanto mais alta a temperatura (Bilello; Singley, 1986, Hunter-Smith et al, 1983, Leighton; Calo, 1981, Lincoff; Gossett, 1984, Nicholson et al, 1984, Munz; Roberts, 1986, Gaudy et al, 1961);

- g) A remoção de compostos orgânicos voláteis independe do tempo de detenção hidráulico nas unidades de arraste com ar difuso (Bilello; Singley, 1986, Roberts, 1984);
- h) Em sistemas de ar difuso, a taxa de transferência de massa dos compostos orgânicos depende dos coeficientes de transferência de massa e do grau de saturação das bolhas (Matter-Müller, 1981, Roberts, 1984);
- i) A influência de agentes de superfície ativa no coeficiente de transferência de massa é contraditória. Agentes de superfície ativa acumulam na interface ar/água e podem causar decréscimo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida. Devido ao decréscimo da energia inter-facial, a área inter-facial pode aumentar. Portanto, o produto dessas duas grandezas aumenta ou diminui dependendo do surfactante. Matter-Müller (1981) estudou a influência de três tipos de agentes de superfície ativa (uma mistura de alquilbenzenosulfonatos, bactopectona e ácido palmítico) nos coeficientes de transferência de massa do percloroetileno e do oxigênio. Ela verificou que a mistura de alquilbenzenosulfonatos e a bactopectona não influenciavam significativamente os coeficientes de transferência de massa. O ácido palmítico reduzia os coeficientes de transferência de massa do oxigênio e do percloroetileno em 30 a 46%, porém a relação entre os mesmos permanecia constante. Estes resultados a levaram a concluir que a relação β_1 é pouco influenciada pelas substâncias de superfície ativa. Resultados semelhantes

foram obtidos por Rathbun et al.(1978) com etileno e propano e Smith et al. (1980), com benzeno;

j) Substâncias dissolvidas na água reduzem a taxa de transferência de solutos orgânicos e de oxigênio na mesma proporção, portanto, o valor de β_1 permanece constante (Munz; Roberts, 1989, Smith et al., 1980, Engelbrecht et al., 1961);

k) Dados obtidos em escala piloto são representativos para os sistemas em escala real (Bilello; Singley, 1986);

l) A remoção de trihalometanos é a mesma com simples ou múltiplos estágios de aeração (Bilello; Singley, 1986);

m) Em sistemas de arraste com ar difuso, a eficiência de transferência de compostos orgânicos diminui com o aumento da eficiência de transferência de oxigênio (Roberts et al., 1984). Por esta razão, recomenda-se a utilização de bolhas grossas.

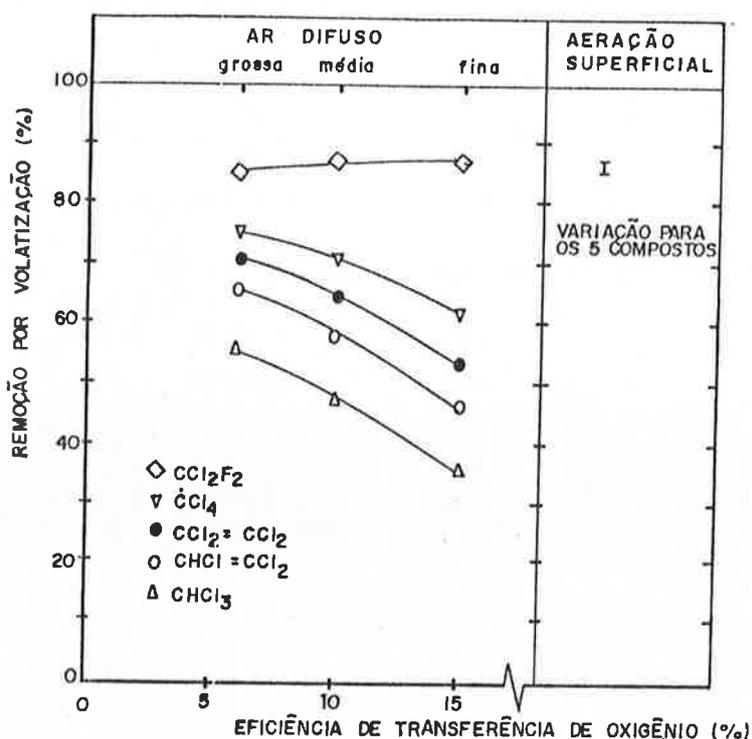


Figura 8.4 - Efeito da eficiência de transferência de oxigênio na remoção de compostos orgânicos voláteis (Necessidade de oxigênio = 82 g/m^3)

Fonte: Roberts et al. (1984)

n) O arraste com ar apresenta as seguintes desvantagens:

- grandes volumes de ar são requeridos;
- o processo não destrói os compostos orgânicos, somente os remove e os transfere para a atmosfera. Deve ser considerado seu impacto na mesma.

o) Em se tratando de colunas recheadas, apresentam como efeitos secundários:

- crescimento microbiano no enchimento da coluna;
- de uma forma semelhante à volatilização dos compostos orgânicos, o dióxido de carbono pode ser retirado da

solução, aumentando o pH e possibilitando o depósito de carbonato de cálcio no material de enchimento;

- se as águas possuírem grande quantidade de ferro e manganês reduzido, estes podem oxidar dentro da coluna e precipitar no material de enchimento.

8.4 - PROCESSOS BIOLÓGICOS

Até bem pouco tempo atrás, a maioria dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários eram projetados e operados visando a remoção de DBO, DQO, sólidos em suspensão, óleos e graxas e coliformes, isto é, os parâmetros de controle eram globais. Por esta razão, poucos dados são disponíveis para avaliar o impacto dos poluentes perigosos sobre os processos biológicos de tratamento.

Grande parte das informações da literatura refere-se à remoção de poluentes prioritários em sistemas aeróbios (Moos et al., 1983, E. P. A., 1982, Chudoba et al., 1989a, Melcer; Bedford, 1988, Kincannon et al., 1983). Estes poluentes, quando não causam inibição, são transferidos para a atmosfera, adsorvidos no lodo e biodegradados. Os que não são removidos atravessam a estação intactos e alcançam os corpos d'água.

Um estudo realizado pela Environmental Protection Agency (E.P.A., 1982), que tinha por objetivo avaliar a ocorrência e o destino dos poluentes prioritários em 50 ETEs, concluiu que somente 50% apresentaram remoções superiores à 70% de metais, 82% de voláteis e 65% de básicos e neutros.

A E.P.A. (E.P.A., 1986b) estima que em sistemas biológicos aclimatados, 92% dos poluentes perigosos são removidos pelas ETEs. Destes, 14% são volatilizados, 16% ficam

adsorvidos no lodo, 62% são biodegradados e 8% estão presentes nos efluentes das ETEs. Se o sistema não for aclimatado, o impacto negativo dos poluentes perigosos no ar e nas águas é maior; 25% do total é volatilizado, 14% adsorve no floco biológico, 43% é biodegradado e 18% alcança o corpo receptor.

Aproximadamente 37% das descargas tóxicas das indústrias americanas atravessam as ETEs sem nenhuma remoção (E.P.A., 1986a).

8.4.1 - Efeitos dos poluentes perigosos que atravessam intactos as ETEs

Os poluentes que estão presentes em maior concentração nos efluentes das ETEs são: acetona, cromo, metanol, metil isobutil cetona, cloreto de metileno, xileno, formaldeído, furfural, níquel e fenol (E.P.A., 1986b).

Resultados de modelos de qualidade da água, aplicados aos corpos receptores dos efluentes de 1839 ETEs americanas (E.P.A., 1986b), demonstraram que as concentrações de cádmio, prata, cobre, chumbo e cianeto excediam os respectivos padrões de qualidade. Outros estudos (E.P.A., 1982, Neiheisel et al., 1988) também indicaram violações dos padrões de clorofórmio, níquel, tetracloroetileno, mercúrio, tricloroetileno, benzeno, tetracloroeto de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 2,4,6-

triclorofenol e zinco, causando restrições aos usos doméstico e industrial e toxicidade aos organismos aquáticos.

Bio-ensaios conduzidos pelo órgão de proteção ambiental americano nos estados da Flórida e Carolina do Norte indicaram o caráter tóxico e mutagênico dos efluentes de algumas ETEs recebendo águas residuárias industriais. Os principais agentes tóxicos eram o fenol, o formaldeído, o lindano, a prata, o chumbo e o cádmio (E.P.A., 1986b). Má formações em peixes foram detectadas nas lagoas de maturação do sistema de tratamento de águas residuárias do Polo Petroquímico do Sul (Goettems, 1987). Recentemente, tem-se utilizado bio-ensaios juntamente com ensaios de laboratório, tais como arraste com ar, adsorção em resina e complexação, nos efluentes das ETEs, para identificar a classe de compostos causa da toxicidade. Identificada a fonte, um estudo de tratabilidade é realizado no efluente industrial problema. Implantado o tratamento, bio-ensaios confirmam a eficiência do controle (Eckenfelder, 1989).

8.4.2 - Efeitos dos poluentes perigosos volatizados nas ETEs

Os principais poluentes perigosos volatilizados nas ETEs são: 1,1,1-tricloroetano, cloreto de metileno, xileno,

clorofórmio, tricloroetileno, tolueno, tetracloroetileno, etil benzeno, benzeno e 1,2-dicloroetano (E.P.A., 1986b). Casos documentados de problemas de saúde em operadores devido à volatilização dos poluentes perigosos nos sistemas de coleta e tratamento de esgotos sanitários são apresentados na tabela 8.8.

A literatura também reporta acidentes devido a explosões em redes e estações elevatórias tendo por causa principal o lançamento de vazamentos, derramamentos e bateladas fora de especificações das indústrias no sistema público de esgotos (E.P.A., 1986b).

Tabela 8.8 - Casos documentados de problemas de saúde em operadores devido a volatilização de poluentes perigosos no sistema público de esgotos.

E.T.E.	POLUENTES	EFEITOS
Baltimore, M.D.	benzeno, tolueno, outros solventes	náusea
Gloucester County, N.J.	1,1,1- tricloroetano	morte
Louisville, K.Y.	hexano	náusea
Mt. Pleasant, T.N.	compostos orgânicos e metais	náusea
Passaic Valley, N. J.	composto volátil	dispnéia, irritação na pele
Pennsauken, N.J.	benzeno, tolueno, clorofórmio, fenol	dispnéia, lacrimejamento
St. Paul, M.N.	solventes	cefaléia
Tampa, F.L.	solvente orgânico	náusea

Fonte: E.P.A., 1986b.

8.4.3 - Efeitos dos poluentes perigosos adsorvidos no lodo das ETEs

Poluentes perigosos comumente presentes no lodo das estações de tratamento de esgotos sanitários (fenol, cromo, álcool metílico, tolueno, xileno, cianeto, ftalato

de bis-2-etil hexila, cloreto de metileno, níquel e formaldeído) podem inibir a digestão aeróbia ou anaeróbia e ainda dificultar sua disposição final (E.P.A., 1986b, E.P.A., 1987c).

Casos de contaminação do ar devido a incineração de lodo contendo metais pesados tem sido descritos na literatura (Martin, 1987).

A disposição inadequada do lodo contendo poluentes perigosos em aterro, o tratamento de águas residuárias tóxicas no solo ou em lagoas e os vazamentos nas redes e nas ETEs são fontes potenciais de contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

A adsorção e a concentração dos poluentes perigosos no lodo pode, ainda, torná-lo inconveniente a utilização na agricultura.

8.4.4 - Toxicidade e biorefratabilidade

Não se pode afirmar, de antemão, que uma determinada substância é tóxica ou refratária, a não ser que as circunstâncias em que se encontra sejam idênticas àquelas em que foi identificada como tal. A toxicidade e biorefratabilidade estão intimamente vinculadas às propriedades e concentração do poluente tóxico, quantidade de células expostas ao mesmo, concentração e natureza química de outros substratos, características do meio,

tais como pH, temperatura, potencial de óxido-redução e fatores biológicos como a aclimação e as espécies dos organismos responsáveis pela degradação do poluente (Anthony; Breimhurst, 1981, Kim; Maier, 1986).

8.4.4.1 - Fatores que influenciam a toxicidade e biorefratabilidade

a) Propriedades químicas dos poluentes tóxicos ou refratários

A toxicidade e biorefratabilidade, geralmente, são conferidas ao composto por um substituinte.

Dependendo do tipo de substituinte, o mecanismo que induz ou produz a toxicidade é diferente. Os metais pesados (Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Pb, Cr e Ni) são tóxicos devido a sua habilidade em combinar, irreversivelmente, com o grupo sulfidril. Este grupo deve estar numa forma livre e reduzida para que as enzimas e co-enzimas possam desempenhar sua função no metabolismo microbiano (Brower et al., 1986).

Das substâncias tóxicas e refratárias mais comuns, as mais numerosas são os organo-halogenados, sendo o cloro o substituinte mais usado. Este elemento não é necessariamente tóxico aos microrganismos, entretanto, dependendo da concentração, ele pode oxidar os grupos sulfidril livres, inativando as células. Além disso, o

cloro decresce a solubilidade dos compostos nas águas, aumenta sua solubilidade nos lipídios e muda suas características de particionamento (Horsefall, 1956, Sexton, 1963).

Conforme o tipo de substituinte, a susceptibilidade à biodegradação aumenta ou diminui em relação ao homólogo não substituído.

Em meio aeróbio, a introdução do grupo hidroxila no carbono primário de um alcano aumenta a biodegradabilidade em relação ao homólogo não substituído em compostos que possuem até 12 carbonos (Gerhold; Malaney, 1966).

Em geral, aldeídos são mais facilmente oxidados biologicamente do que alcanos e álcoois similares. As cetonas são mais resistentes que os correspondentes álcoois, aldeídos, ácidos e ésteres (Gerhold; Malaney, 1966, Ludzack; Ettinger, 1960).

A presença de um átomo de oxigênio no composto, formando ligações do tipo $-C-O-C-$ (éteres) torna-o mais recalcitrante em meio aeróbio (Ludzack; Ettinger, 1960).

A adição do radical nitro decresce a biodegradabilidade do anel aromático (Tabak et al., 1981).

Quanto maior o número de cadeias cíclicas em hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, maior a resistência à biodegradação (Tabak et al., 1981).

Compostos que contém o bromo como substituinte são mais facilmente biodegradados em meio aeróbio do que os organo-clorados (Kobayashi; Rittmann, 1982, Tabak et al., 1981).

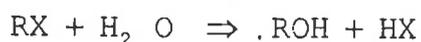
A taxa de assimilação está relacionada com a localização do substituinte. Um exemplo disto é o impedimento estérico, devido a substituição do cloro na posição orto, numa molécula aromática (Pauling, 1960). Assim, o cloro adjacente à hidroxila no fenol pode afetar a reatividade normal do grupo e produzir maior refratabilidade. O mesmo acontece com a substituição na posição meta do benzeno (Kobayashi; Rittmann, 1982).

A introdução da hidroxila no carbono secundário ou terciário de um alcano torna-o mais resistente à oxidação biológica do que a presença deste radical no carbono primário (Gerhold; Malaney, 1966).

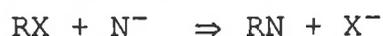
A extensão da cloração, também, influencia na refratabilidade (Brower, 1986). A múltipla substituição produz um material muito inerte em meio aeróbio (Vogel et al., 1987, Kobayashi; Rittmann, 1982, Tabak, 1981).

Vogel et al. (1987) reportaram que aumentando o número de átomos de cloro ou substituindo o bromo pelo cloro tornam o composto mais susceptível à redução e menos predisposto à oxidação. As reações bioquímicas envolvidas na biodegradação de compostos halogenados diferem conforme o número de átomos de halogênio ligados ao composto orgânico. Os compostos mono e di-halogenados provavelmente são degradados pelas bactérias através das seguintes reações de substituição:

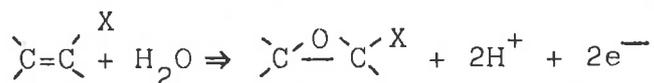
- hidrólise:



- conjugação:



Alcenos clorados sofrem epoxidação:

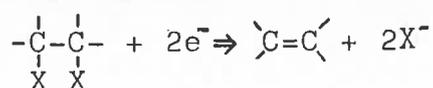


Metanos, etanos e etenos policlorados são reduzidos por culturas mistas através das reações de:

- Hidrogenólise



- dihalo - eliminação

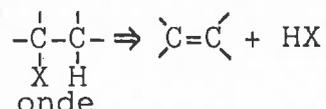


- adição



ou

- di-hidrohalogenação



X - átomo de halogênio

R - grupo alcoíla

O peso molecular e a natureza de outros substituintes alteram a refratabilidade. Se o cloro for o substituinte em um grande grupo alcoíla ou se a substituição for em um aromático, que contém dois ou mais grupos hidroxila, o efeito, provavelmente, não será a biorefratabilidade.

Outra forma de modificação molecular que confere à substância características refratárias é a existência de cadeias ramificadas sobre um grupo alcoíla. As substâncias de cadeia ramificada são refratárias, devido aos fatores

estruturais, que impedem o acesso da enzima ao ponto crítico de ataque.

Deve-se também, levar em consideração a solubilidade, a volatilidade e o coeficiente de partição octanol/água do composto, pois estas propriedades determinam sua disponibilidade aos microrganismos.

Como há muitas exceções para tais generalizações, elas devem servir apenas como guias e não como regras de biodegradabilidade.

b) Concentração das substâncias tóxicas

Um composto é tóxico dependendo de sua concentração. As tabelas 8.9 a 8.37, no anexo E, apresentam as concentrações limites abaixo das quais não ocorre inibição no lodo ativado, no filtro biológico, na digestão anaeróbia e na nitrificação.

Nota-se a grande variação das concentrações limites, resultado das diferentes condições em que foram realizados os ensaios. Conseqüentemente, a utilização destes dados deve ser feita criteriosamente.

c) Concentração da biomassa

A quantidade de células expostas ao composto afeta muito a extensão do metabolismo. Compostos de difícil degradação podem ser eliminados mais facilmente quando se tem grande número de células (Moos et al., 1983, Chudoba et al., 1989b, Brower et al., 1986).

Bogan; Sawyer (1955) desenvolveram um sistema microbiano com benzoato de sódio. Em condições de teste, utilizaram ácido p-cloro-benzóico como substrato. Eles verificaram

que a partir do momento em que mais células foram adicionadas, a taxa de utilização de oxigênio aumentou e presumivelmente, a extensão do metabolismo (fig. 8.5). Estes autores chegaram à conclusão de que pequena quantidade de substrato, embora difícil de degradar, pode ser completamente assimilado em um meio contendo grande quantidade de biomassa.

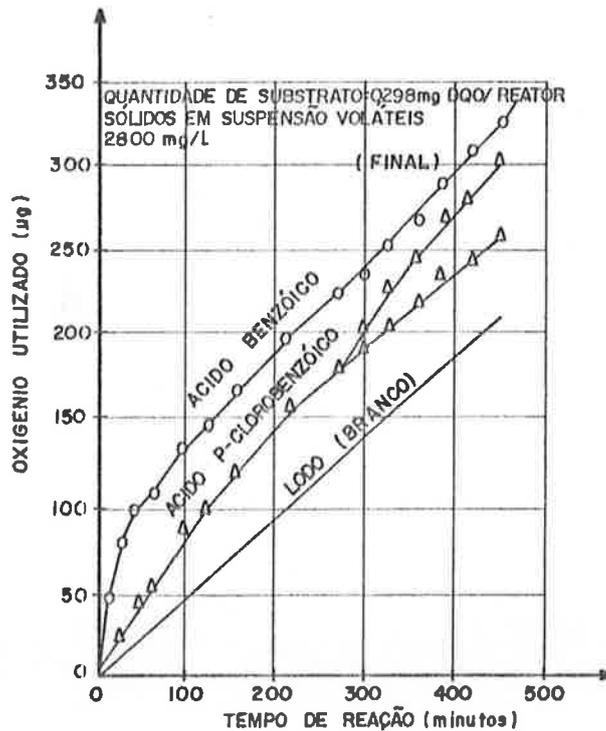


Figura 8.5 - Efeito da massa celular sobre a utilização de oxigênio - cultura benzoato - ácido p-cloro benzóico.

Fonte: Bogan; Sawyer (1955).

Saéz; Rittmann (1991) avaliaram a degradação do 4-clorofenol por uma cultura pura de *Pseudomonas putida* e concluíram que a velocidade de transformação do 4-clorofenol era controlada pela relação entre sua concentração e o da biomassa. Em baixos valores, não ocorria a inibição e a velocidade de transformação era proporcional à de oxidação da biomassa. Em altos valores, a transformação era lenta e incompleta.

Cardinal; Stenstrom (1991) observaram que a introdução de microrganismos, mantidos em um sistema de reatores em batelada secundário com naftaleno e salicilado, em um reator de lodos ativados contínuo principal, ocasionava um aumento na eficiência de remoção do naftaleno em relação ao sistema sem introdução de células. Quando o líquido afluyente ao reator contínuo não apresentava traços de naftaleno, esta habilidade dos microrganismos era perdida. Resultados semelhantes foram observados por Melcer (1988) com pentaclorofenol e por Kennedy et al. (1990) com p-clorofenol.

d) Concentração e natureza química de outros substratos

Metais pesados, principalmente o cobre, quando combinados com o cianeto, são mais tóxicos do que os metais sozinhos (Anthony; Breimhurst, 1981).

A presença de EDTA-4, HEDTA-3 e sulfetos diminui a toxicidade dos metais, uma vez que se formam complexos metálicos (Anthony; Breimhurst, 1981).

Se a biorefratibilidade é induzida por um substituinte, a probabilidade dos compostos substituídos persistirem é

diretamente proporcional à relação entre eles e os compostos não substituídos, isto é, a presença de substratos facilmente biodegradáveis pode ajudar na assimilação dos de difícil degradação (Brower et al., 1986, Orhon et al., 1989).

Okey; Bogan (1965) desenvolveram uma cultura com acetato de potássio. Quando o cloroacetato de potássio era adicionado a esta cultura, numa fração de 1:4, em relação ao homólogo não substituído, a assimilação parecia completa. Quando a fração era de 6:4, a extensão do metabolismo era de 40%. Em 4:1, 30% e com cloroacetato sozinho, 10% (figura 8.6).

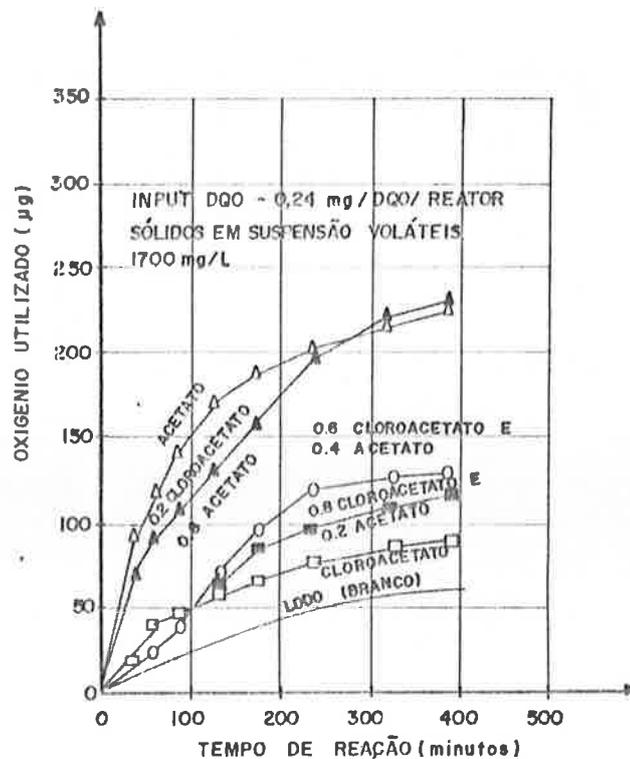


Figura 8.6 - Metabolismo da cultura de cloroacetato/acetato

Fonte: Okey; Bogan (1965)

Os resultados conduziram a conclusão de que pequena fração de derivativo clorado será metabolizado quando oferecido com um homólogo não substituído, mesmo que o material substituído sozinho não seja prontamente ou facilmente degradado. Provavelmente, esta conclusão tenha maior validade quando é usado como substrato, material semelhante àquele utilizado para desenvolver a cultura.

Papanastasiou; Maier (1982) estudaram a cinética de degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético na presença de glicose e constataram que a taxa de utilização do ácido aumentou em virtude da acumulação de biomassa ativa no sistema.

Orhon et al. (1989) avaliaram a biodegradabilidade do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) na presença da mistura de acetato de sódio e nutriente Bacto (BNB). Após o período de aclimatação, que variava de 20 a 40 dias, o 2,4-D, em concentrações de 200mg/L a 400 mg/L, mostrava-se biodegradável e sua remoção era de 70% e 57%, respectivamente. O 2,4-D inibia a remoção do BNB.

Cardinal (1991) observou que microrganismos mantidos com 0,3 mg/L de naftaleno e salicilato eram capazes de degradar 14 mg/L de naftaleno. Se fosse utilizado ácido-2-amino-benzóico, succinato e 0,3 mg/L de naftaleno, os microrganismos perdiam a habilidade de degradar o naftaleno e nenhuma remoção adicional era observada em relação ao controle.

Moos (1983), estudando a remoção de pentaclorofenol, em sistemas aeróbios, concluiu que a extensão do metabolismo

era uma função da concentração do pentaclorofenol, dos substratos facilmente biodegradáveis e da quantidade de biomassa.

Introduzindo-se substrato facilmente biodegradável, observava-se um aumento da máxima taxa específica de utilização do composto organo-clorado. Em altas concentrações de pentaclorofenol (12 mg/L) ocorria inibição. Maiores concentrações de biomassa podiam tolerar maiores concentrações de pentaclorofenol.

Estudos recentes (Strand et al., 1991, Saéz; Rittmann, 1991, Litle et al., 1988, Namkung; Rittmann, 1987, Speitel; Segar, 1991) indicam que solventes halogenados (substratos secundários) podem ser biodegradados desde que estejam também presentes no meio, substratos primários, isto é, substratos que sejam fontes de carbono e energia aos microrganismos. O substrato secundário não desempenha esta função devido a sua baixa concentração no meio ou curta exposição em alta concentração à biomassa.

Conseqüentemente, a presença de outros substratos e a quantidade de biomassa são de fundamental importância e permitem aos microrganismos degradarem substratos secundários que sejam recalcitrantes.

e) Aclimação

A biorefratibilidade da maioria dos poluentes perigosos pode ser atribuída à falta de sistemas enzimáticos capazes de metabolizá-los como substratos. A aclimação, em alguns casos, torna-se viáveis a medida que se desenvolvem estruturas enzimáticas adequadas por indução ou depressão

da existente ou por mutação genética, que conferem aos microrganismos a capacidade de produção de novas enzimas. Grande parte dos compostos fenólicos, ésteres ftálicos, aromáticos mono e polinucleares, acrilonitrila, acroleína, alifáticos halogenados e benzidina são biodegradados após aclimatação (Tabak et al., 1981, Van Luin; Van Starckenburg, 1985, Orhon et al., 1989, Pitter, 1976, Kim, 1986).

f) Espécies de organismos expostos aos poluentes

Diferentes espécies de organismos degradam diferentes tipos de poluentes perigosos. As tabelas 8.38 a 8.46, no anexo E, apresentam alguns exemplos.

g) Características do meio

As características do meio, no qual o material tóxico se encontra, influenciam as propriedades de toxicidade e biorefratabilidade.

Alguns compostos orgânicos halogenados, tais como os hidrocarbonetos clorados, o DDT e o clorofenol parecem ser menos tóxicos em um meio anaeróbico do que em um aeróbico (Vogel; McCarty, 1985, Vargas; Ahlert, 1987, Saéz; Rittmann, 1991, Strand et al., 1991, Bouwer et al, 1981, Bouwer; McCarty, 1983, Rhee et al., 1989).

A biodegradação dos isômeros do cresol é favorecida sob condições redutoras de sulfato quando comparadas às condições metanogênicas (Smolenski; Suflita, 1987).

O pH, a temperatura, o potencial de óxido-redução e a influência da luz são parâmetros importantes, que devem ser considerados na avaliação da toxicidade e

biorefratabilidade. Por exemplo, o pH influencia a hidrólise de ésteres: estes compostos reagem com a água em meio básico (ftalatos). A enzima responsável pela remoção do cloroacetato tem sua atividade máxima em pH igual a 9,5. Em baixo valor de pH, ela é desnaturada. Os metais pesados são mais tóxicos em pH baixo e temperatura elevada.

O potencial de óxido-redução favorece certas reações químicas e bioquímicas e a penetração de luz regula a extensão da conversão foto-catalítica que é, algumas vezes, substancial (organo-halogenados com 3 a 4 átomos de carbono) (Milano et al., 1988)

8.4.5 - Biodegradabilidade dos poluentes perigosos em meios aeróbio e anaeróbio.

As tabelas 8.47 a 8.58, no anexo E, apresentam dados de biodegradabilidade de diferentes classes de poluentes perigosos em meios aeróbio e anaeróbio.

8.4.6 - Mecanismos de remoção dos poluentes perigosos nos sistemas de tratamento biológico aeróbio

Os principais mecanismos de remoção dos poluentes perigosos nos sistemas de tratamento biológico aeróbio são:

- volatilização
- adsorção na biomassa
- biodegradação

A importância relativa de cada um deles depende das características físicas e químicas de cada poluente, das condições específicas do sistema de tratamento, tais como quantidade de oxigênio introduzido no tanque de aeração, tipo de aerador, submersão, concentração dos sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração, tempo de detenção celular e grau de aclimatação dos microrganismos aos poluentes.

Tem-se observado que num sistema de tratamento aeróbio, estes mecanismos são concorrentes. Por exemplo, se a biodegradação ou a adsorção estiverem presentes, o grau de volatilização é menor do que num sistema em que somente este último mecanismo é o responsável pela remoção dos poluentes (Lurker et al., 1982, Namkung; Rittmann, 1987, Petrasek et al., 1983, Kincannon et al., 1983).

8.4.6.1 - Volatilização

A remoção dos poluentes por volatilização pode-se dar nos tanques de equalização, de correção de pH, caixa de areia aerada, nos tanques de aeração e nos decantadores do processo de lodos ativados, nas lagoas aeradas e nos filtros biológicos (Engelbrecht et al., 1961, Gaudy et al., 1961, Munz; Roberts, 1989, Roberts et al., 1984, Matter-Müller et al., 1981, Lurker et al., 1982, Namkung; Rittmann, 1987, Pincince, 1991).

Como mencionado em arraste com ar, existe uma correlação intrínseca entre o valor da constante da lei de Henry e o potencial de volatilização. Compostos que apresentam valores superiores a 0,024 são facilmente volatilizados (E.P.A., 1986b).

Além dos fatores que influenciam na volatilização, descritos em arraste com ar, deve-se levar em consideração a existência dos mecanismos concorrentes (adsorção e biodegradação), a aclimatação da biomassa (em sistemas aclimatados o grau de volatilização é menor do que em não aclimatados), o tipo de reator (reatores em batelada e tendendo ao tubular apresentam perdas por volatilização maiores do que reatores de mistura completa) e o tempo de detenção celular (tendo os demais parâmetros constantes, quanto maior o tempo de detenção celular, menor a remoção por volatilização).

8.4.6.2 - Adsorção na biomassa

O coeficiente de partição octanol/água (k_{ow}) é um parâmetro útil para estimar as características de adsorção do poluente na biomassa. Em geral, compostos que apresentam um coeficiente superior a 3,5 ($\log k_{ow}$) são significativamente hidrófobos e adsorvem preferencialmente na matéria orgânica. Os que não se enquadram nesta condição, normalmente, são removidos por biodegradação ou volatilização (E.P.A., 1986b).

Petrasek et al. (1983) obteve uma correlação razoável entre o coeficiente de partição ($\log k_{ow}$) e o fator de acumulação do poluente no lodo primário (relação entre a concentração no lodo e no esgoto afluente ao decantador), indicando que este coeficiente pode prever, também a magnitude da acumulação do poluente no lodo.

A presença de múltiplos substratos, óleos e graxas, sais dissolvidos e temperatura influenciam no grau de adsorção.

8.4.6.3 - Biodegradação

Quanto a biodegradação está presente, a remoção dos poluentes perigosos é maior do que quanto ocorre apenas a volatilização ou a adsorção (E.P.A., 1986b).

Além dos fatores descritos em toxicidade e biorefratabilidade, o tempo de detenção celular e a operação do sistema, influenciam na biodegradação.

Tempos de detenção celular próximos aos utilizados em sistemas de lodos ativados, modalidade aeração prolongada, tratando esgotos domésticos, tem sido indicados para a efetiva biodegradação de acrilonitrila, pentaclorofenol, benzeno, tolueno, benzidina, diclorobenzenos, 2,4-diclorofenol, etil benzeno, naftaleno e 2-clorofenol (Melcer; Bedford, 1988, Moos et al., 1983, Edgehill; Finn, 1983, Tabak et al., 1981, Templeton; Grady, 1988).

Sistemas em batelada são menos eficientes do que contínuos, pois os microrganismos estão em contato com maiores concentrações de poluentes (Stover; Kincannon, 1983).

8.4.6.4 - Conclusões

Embora vários fatores influenciem no destino dos poluentes perigosos nos processos biológicos aeróbios de tratamento, os dados disponíveis permitem fazer algumas generalizações sobre os mecanismos de remoção de compostos orgânicos de uma mesma série.

Em geral, os metais permanecem adsorvidos no lodo, concentrando-se.

Hidrocarbonetos halogenados, exceto o cloreto de metileno, que é biodegradado, são removidos predominantemente por volatilização. A adsorção também tem sido reportada como mecanismo de remoção do clorofórmio e tricloroetileno (Schröder, 1987).

Hidrocarbonetos aromáticos mononucleares são volatilizados e biodegradados. A adsorção não é um mecanismo de remoção importante.

O mecanismo principal de remoção dos compostos fenólicos é a biodegradação. Metil fenóis são mais facilmente biodegradados do que clorofenóis e nitrofenóis. Esta classe de compostos não apresenta características de adsorção à biomassa.

Bifenilas policloradas são removidas por biodegradação e adsorção. Pesticidas por adsorção. Concentraram-se, também, no lodo.

Acrilonitrila, isoforona, ésteres (exceto os ftálicos), cetonas, aldeídos, benzidina e álcoois são biodegradados.

Os mecanismos de remoção das seguintes classes de compostos são os menos uniformes de todos os grupos: ésteres ftálicos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, aromáticos mononucleares clorados, nitrosaminas, éteres clorados e nitro-aromáticos.

Enquanto os ftalatos de di-metila e di-etila são removidos significativamente por biodegradação, os ftalatos de bis-2-etil-hexila e di-n-octila permanecem adsorvidos e concentram-se no lodo.

Os aromáticos mononucleares clorados apresentam baixa a moderada biodegradação, moderada a alta adsorção e moderada a alta volatilização.

A remoção dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares está relacionada com a complexidade estrutural e com o coeficiente de partição octanol/água. Compostos com estruturas mais simples e que apresentam menores valores do coeficiente de partição, tais como o naftaleno, são mais facilmente metabolizados. Enquanto o fluoranteno, o pireno, o criseno, o fenantreno e o antraceno adsorvem no lodo, o acenafteno, o acenaftileno e o fluoreno são removidos por biodegradação e adsorção.

Os éteres clorados apresentam baixa a moderada volatilização e baixa a alta biodegradação.

Não se pode concluir nada com relação aos demais compostos pela escassez de dados disponíveis.

8.4.7 - Remoção de poluentes perigosos nos sistemas biológicos de tratamento

Os resultados de estudos e pesquisas realizadas até o momento indicam que grande parte dos poluentes perigosos, em concentrações abaixo dos limites de inibição, são removidos eficientemente pelos processos biológicos de tratamento (Tabelas 8.59 a 8.72 - Anexo E).

Experiências realizadas em escala de laboratório e piloto utilizam, comumente, águas residuárias sintéticas e microrganismos específicos, o que impossibilita a extrapolação dos resultados para o campo.

Dados de monitoramento de estações de tratamento de águas residuárias contendo poluentes perigosos, em escala real, são escassos.

Grande ênfase tem sido dada a processos aeróbios. Pouco se conhece sobre a remoção de poluentes tóxicos específicos nos processos anaeróbios. Neste campo, grande destaque tem sido dado aos estudos de biodegradabilidade de compostos halogenados, utilizando substratos simples e culturas puras.

Desde que comparáveis, o lodo ativado é o mais eficiente na remoção de poluentes prioritários, presentes no esgoto sanitário, seguido por lagoas facultativas, lagoa aerada e filtro biológico (Hannah et al., 1986, E.P.A., 1982).

Em baixas concentrações, os poluentes perigosos podem ser eficientemente ou não removidos (Tabelas 8.59 a 8.72-Anexo E). A baixa eficiência pode ser explicada pelos fatores apontados por Kobayashi; Rittmann (1982):

a) Em baixas concentrações, a energia obtida pela lenta utilização do substrato é insuficiente para manter os microrganismos. McCarty et al. (1981) demonstraram que a utilização de substrato e a síntese celular tornavam-se desprezíveis quando a concentração do substrato, num reator com crescimento aderido à superfície, aproximava-se de um valor limite. Tem sido reportado na literatura

(Rittmann; McCarty, 1980) que este valor varia de 0,1 mg/L a 1 mg/L para sistemas aeróbios.

b) As concentrações podem ser insuficientes para induzir a produção das enzimas necessárias à degradação do substrato.

Geralmente, a alta eficiência é devido à utilização do poluente perigoso como substrato secundário ou à remoção por outros mecanismos, tais como a volatilização ou a adsorção.

Tempos de detenção longos e altas concentrações de biomassa são adequados à eficiente remoção dos poluentes perigosos (Eckenfelder, 1989, Schröder, 1987, Moos, 1983, Chudoba et al., 1989a e 1989b, E.P.A., 1987a, Gaudy et al., 1988).

Moos et al. (1983) verificaram que num reator de mistura completa, operando com tempo de detenção celular baixo (3,2 dias), a biomassa era exposta a uma maior concentração média de pentaclorofenol do que num com idade do loco alta (18,3 dias). Quanto maior fosse a concentração média, mais próximo se estava do ponto máximo da curva de remoção. Consequentemente, a probabilidade de que variações no líquido afluyente levassem o sistema a operar na região onde a taxa de remoção de pentaclorofenol decresce com o aumento da concentração era maior. Quando isto ocorria, a concentração do pentaclorofenol no reator aumentava continuamente até que, em um ponto desconhecido da curva de remoção, a biomassa se re-adaptava a esta nova concentração e removia o poluente rapidamente, o que fazia

o sistema operar no lado da curva onde a remoção aumenta com o aumento da concentração do substrato. Um reator cujo tempo de detenção celular é longo operará neste último lado da curva de remoção e a probabilidade da concentração exceder a de pico será menor do que no caso anterior. Desta forma, o sistema será mais estável.

Chudoba (1989b) definiu, para substratos refratários, o tempo de detenção celular crítico. Entre este e o mínimo, o substrato ou não é biodegradável ou o é parcialmente. Acima do crítico, ele é biodegradável e o sistema é mais estável às cargas de choque.

Segundo o pesquisador, a exemplo do esgoto doméstico, a máxima taxa de remoção específica do substrato refratário (incluindo os poluentes prioritários) aumenta a medida que o tempo de detenção celular diminui, pelas razões expostas a seguir:

- diminuindo o tempo de detenção celular, ocorre a lavagem de outros microrganismos crescendo lentamente no sistema, principalmente predadores, o que resulta no enriquecimento da cultura com os responsáveis pela degradação do poluente específico.

- as células mais jovens das responsáveis pela degradação do poluente refratário são mais ativas.

Ao contrário da máxima taxa de remoção específica do substrato, a volumétrica aumenta com o aumento da idade do lodo, indicando uma maior eficiência de remoção do poluente refratário do líquido afluente.

A proporção de um dado poluente perigoso num despejo com múltiplos substratos tem influência nas taxas de remoção volumétrica e específica. Estas são maiores quando o poluente perigoso representa a única fonte de carbono e energia (Chudoba, 1989a e 1989b).

A adição de carvão ativado em pó nos tanques de aeração do processo de lodos ativados tem sido utilizada para melhorar o desempenho do sistema na remoção de poluentes de difícil degradação, para minimizar o efeito de cargas de choque de poluentes tóxicos, para aumentar o tempo de contato entre o poluente e a biomassa e para diminuir a volatilização dos compostos orgânicos (Tabelas 8.59 a 8.72 - Anexo E).

Weber et al. (1987) demonstraram que a adição de carvão ativado em pó (200mg/L) nos tanques de aeração do processo de lodos ativados ocasionou uma significativa redução nas concentrações efluentes de 1,2-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno e lindano (compostos de difícil degradação ou não biodegradáveis). Eles verificaram, também, uma redução nas taxas de volatilização de tais compostos. Entretanto, esta adição de carvão não teve efeito sobre a remoção dos biodegradáveis: benzeno, tolueno, etil benzeno, o-xileno e clorobenzeno, exceto durante a fase de aclimatação.

Leipzig; Hockenbury (1979) estudaram a tratabilidade de águas residuárias de uma indústria química, sujeita à grandes flutuações qualitativas e quantitativas, pelo processo de lodos ativados com adição de carvão ativado em

aeração era muito viscoso, com grande quantidade de microrganismos com crescimento disperso;

- Na segunda introdução da carga de choque no sistema, a resposta foi pior, em 3 dias ocorreu a lavagem.

Em relação aos compostos organo-clorados voláteis, Melcer et al. (1991) têm observado que um novo equilíbrio é rapidamente alcançado após a introdução da carga de choque, mostrando que provavelmente o mecanismo de remoção é físico, como por exemplo, a volatilização. Por outro lado, as concentrações efluentes dos não voláteis aumentam inicialmente em resposta à carga de choque, decrescendo, em seguida, a valores próximos das concentrações efluentes observadas antes da perturbação, indicando que o mecanismo de remoção inicial pode ser físico, mas após um curto período de aclimação, os microrganismos adaptam-se à nova condição e o mecanismo principal passa a ser a biodegradação.

A contínua adição de células aclimatadas ao p-clorofenol e ao pentaclorofenol em reatores de lodos ativados em escala de laboratório, submetidos à cargas de choque destes poluentes, ocasionou um aumento na eficiência de remoção dos mesmos (Edgehill; Finn, 1983, Melcer; Bedford, 1988).

Colunas de carvão ativado granular tem sido utilizadas para a remoção de poluentes perigosos. O fenol e o 1,1,1-triclorofenol são removidos por adsorção e degradação anaeróbia. Eficiências de remoção superiores a 99% tem sido obtidas com concentrações de fenol de 3000 mg/L e de 1,1,1-triclorofenol de 20 a 70 mg/L (Suidan et al., 1991).

Fox et al. (1988) avaliaram o desempenho de um reator anaeróbio de leito expandido com carvão ativado granular no tratamento de água residuária sintética contendo ácidos orgânicos, compostos fenólicos, piridina, aminas, cianeto, tiocianato e nitrogênio amoniacal. A DQO variou de 1513 mg/L a 7567 mg/L.

O carvão ativado granular era um excelente meio suporte para crescimento do bio-filme. Obteve-se alta eficiência de remoção orgânica durante a aclimatação.

Em toda a operação do sistema, 90% da DQO era removida.

A bio-regeneração ocorria após a aclimatação. Os compostos biodegradáveis adsorviam e eram convertidos a metano, restaurando a capacidade adsortiva do carvão.,

0,5 g de carvão por g de DQO afluente tinha que ser recolocada para que as concentrações de o- e m-cresóis ficassem abaixo do limite de inibição.

8.5. OXIDAÇÃO QUÍMICA

8.5.1. Generalidades:

A oxidação química é um processo unitário eficiente na remoção de compostos orgânicos refratários ou tóxicos que persistem após o tratamento biológico.

A principal desvantagem deste processo é o alto custo no tratamento de despejos complexos com grande variedade de poluentes, pois a ação do oxidante, normalmente, é seletiva.

Um oxidante deve possuir as seguintes características: ser facilmente manuseável, economicamente viável e deve remover os poluentes sem produzir sub-produtos mais tóxicos ou refratários do que os originais. Na prática, nenhum oxidante possui todas estas características.

8.5.2. Permanganato de potássio

O poder oxidante do permanganato de potássio varia conforme o pH da solução, sendo tão poderoso quanto o peróxido de hidrogênio, em meio ácido.

O ataque do permanganato de potássio aos compostos orgânicos é confinado aos grupos funcionais específicos,

principalmente duplas ligações e clivagem de poucos anéis aromáticos. A oxidação de tais compostos, normalmente, é mais rápida em meio ácido do que em condições alcalinas. Este processo tem como desvantagens a dificuldade de dissolver o oxidante e a formação do precipitado de dióxido de manganês.

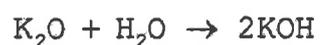
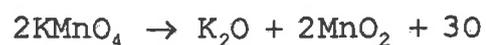
Na tabela 8.73, são mostrados alguns produtos da oxidação dos compostos orgânicos pelo permanganato de potássio.

Tabela 8.73 - Exemplos da oxidação dos compostos orgânicos pelo permanganato de potássio.

R - grupo alcoila

COMPOSTO ORGÂNICO	PRODUTO
$\begin{array}{c} -C - C - \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \quad OH \\ \quad \\ -C - C - \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$
$R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{array}$	$R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$
$H - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{array}, H - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$CO_2 + H_2O$
$R - \begin{array}{c} H \\ \\ C - OH \\ \\ H \end{array}$	$R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$
$R_2 - \begin{array}{c} H \\ \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$R_2 - C = O$
$R - NH_2, R_2 - NH, R_3 - N$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ \dots CH_3 - C \\ \backslash \\ OH \end{array}, NH_3 \text{ e outros} \\ \text{compostos similares}$
$R - SH$	$R - SO_3H$
$R - S - R$	$R - SO_2 - R$
$R - S - S - R$	$2R - SO_3H$
$R - SO - R$	$R - SO_2 - R$
$-NH_2 \cdot R - NH \cdot OH$	(Complexo) $CO_2, NH_3, R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$
$-CH_3, -CH_2 - OH, -\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{array}$	$-\begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$

Reações secundárias



Fonte: Brower et al. (1986)

A oxidação química, utilizando o permanganato de potássio, tem sido empregada na remoção de sabor e odor no tratamento de águas de abastecimento. No tratamento de águas residuárias, tem sido usado para remover cianetos e compostos fenólicos.

Experiências realizadas pela CETESB (1982) com águas residuárias da fabricação de resinas fenólicas, que apresentavam inicialmente uma concentração de fenol de 39 g/L, indicaram remoção máxima de 80% deste poluente, em temperatura de 20°C, relação permanganato de potássio/fenol de 8:1, pH de 5 a 6 e tempo de detenção de duas horas.

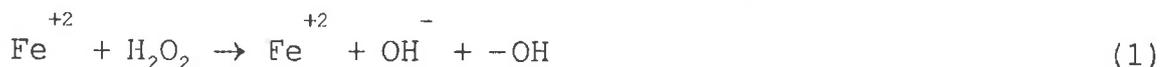
Embora o poder oxidante do permanganato seja insuficiente para romper a ligação carbono - halogênio, a oxidação parcial de compostos orgânicos halogenados poderá ocorrer se outro grupo funcional reativo ao permanganato de potássio estiver presente na estrutura do composto, como por exemplo, clorobenzeno ou cloroetileno.

8.5.3. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A exemplo do permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio tem sido empregado no tratamento de águas residuárias contendo cianetos livres e metálicos ou

compostos fenólicos (Peróxidos do Brasil Ltda.¹, Clarke, 1982, Barnes et al., 1981, Keating et al., 1978).

Uma das primeiras pesquisas realizadas com o intuito de remover compostos orgânicos refratários do efluente do tratamento biológico de águas residuárias de origem doméstica e industrial utilizou como oxidante o peróxido de hidrogênio juntamente com sais de ferro (Bishop, 1968). O H₂O₂ ou os sais de ferro, separadamente, não são eficientes na remoção de compostos orgânicos refratários. Entretanto, quando combinados, o peróxido de hidrogênio decompõe-se e produz o radical hidroxila, o oxidante principal, conforme as seguintes reações:



A reação (1) processa-se rapidamente. A reação (2) é lenta, pois o radical hidroxila é produzido em dois estágios: uma reação lenta entre o peróxido e o íon férrico, seguida por uma reação rápida com o íon ferroso, produzido na reação (2) com o peróxido residual.

Outras reações secundárias competem na oxidação dos compostos refratários, consumindo o oxidante químico.

Entre elas, podem ser citadas:



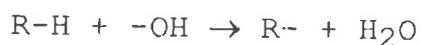
¹Peróxidos do Brasil Ltda. **Relatórios internos**, 1989.

Os produtos finais da decomposição do sistema peróxido de hidrogênio/ sais de ferro são água, oxigênio e hidróxido férrico.

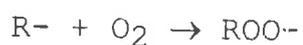
Em águas residuárias complexas, muitas reações paralelas entre o oxidante e os compostos orgânicos podem ocorrer. O radical hidroxila oxida todos os compostos orgânicos contendo hidrogênio e reage, também, com os organo-halogenados.

O mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos refratários pelo peróxido de hidrogênio e sais de ferro pode ser sucintamente explicado pelas seguintes reações:

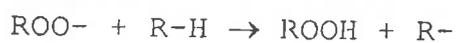
a) O radical hidroxila retira um átomo de hidrogênio do composto orgânico, transformando-o em um radical orgânico:



b) O radical orgânico reage rapidamente com o oxigênio molecular do meio, formando o radical ROO-



c) O radical ROO-, por sua vez, combina-se com o composto orgânico, produzindo um hidroperóxido orgânico e um radical orgânico.



d) Os sais de ferro decompõem o hidroperóxido, formando os radicais RO- e ROO-, que completam a reação em cadeia.



Bishop (1968) realizou experiências em três sistemas de oxidação: íon ferroso - peróxido de hidrogênio, íon férrico - peróxido de hidrogênio e íon ferroso - íon

férrico - peróxido de hidrogênio. Os sistemas íon férrico - peróxido de hidrogênio e íon férrico - íon ferroso - peróxido de hidrogênio requeriam elevadas temperaturas para que as velocidades de oxidação fossem substanciais. O sistema íon ferroso - peróxido de hidrogênio apresentava rápida oxidação em temperatura ambiente.

Bishop (1968) chegou as seguinte conclusões:

a) Velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio no sistema íon férrico - peróxido.

A curva de decomposição do peróxido de hidrogênio, tanto na água destilada como nas águas residuárias, no sistema íon férrico - peróxido de hidrogênio, em um determinado pH, seguia uma lei de primeira ordem, nos estágios iniciais. A velocidade de decomposição do peróxido nas águas residuárias aumentava quando o quociente entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e íons férricos decrescia.

b) efeitos do pH

O pH era um parâmetro de controle muito importante nos sistemas de oxidação. A remoção orgânica máxima, medida em termos de DQO, ocorria numa faixa de variação de pH de três a quatro. A remoção decrescia rapidamente em valores de pH acima de quatro e abaixo de três.

A presença de radicais livres, medida pela polimerização da acrilamida, dependia do pH. O valor ótimo que ocasionava a máxima polimerização era de 3,5. Abaixo de três, a polimerização era menos eficiente e acima de sete, ela não ocorria.

Conseqüentemente, a faixa de variação de pH ótima à oxidação e à polimerização estava compreendida entre os valores três e quatro. Nesta faixa, a velocidade de decomposição do peróxido era mínima. Predominava a forma solúvel $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$. Acima de quatro, a forma $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ transformava-se em $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e em seguida, a $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ em pH aproximadamente igual a oito. A rápida decomposição do peróxido, provavelmente, na superfície do floco de hidróxido férrico, produzia quantidade reduzida de radicais hidroxila na solução e podia suprimir a polimerização devido a produção imediata de oxigênio molecular. Em valores de pH abaixo de três, predominavam as espécies hidratadas $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, o que acelerava a decomposição do peróxido e as reações secundárias, reduzindo o número de radicais hidroxila na solução.

c) Efeito da coagulação/floculação pelo hidróxido férrico

A coagulação/floculação e a sedimentação pelo hidróxido férrico produzia um aumento na remoção de DQO de 15 a 30% em relação a oxidação sozinha.

d) Remoção de DQO e COT

Os sistemas íon férrico - peróxido de hidrogênio, íon ferroso - peróxido de hidrogênio e íon ferroso - íon férrico - peróxido de hidrogênio eram eficientes na remoção da carga orgânica (Tabelas 8.74 e 8.75 - Anexo E). No entanto, todos os sistemas apresentavam um residual orgânico, que exibia crescente resistência à oxidação com o aumento da quantidade de peróxido.

e) Remoção da DQO remanescente da adsorção em carvão ativado granular do efluente do tratamento biológico.

O sistema íon férrico - peróxido de hidrogênio foi empregado na remoção do residual orgânico remanescente da adsorção em carvão ativado granular do efluente do tratamento biológico. A tabela 8.76 mostra as eficiências obtidas nas seguintes condições: pH igual a 3,5, DQO inicial de 13,0 mg/L, período de oxidação de 22 horas e temperatura de 65°C.

Tabela 8.76 - Oxidação de águas residuárias tratadas com carvão ativado granular (efluente de tratamento biológico em contato com carvão ativado durante uma hora)

O ₂ disponível: 10,4 mg/L (22,1 mg/L de H ₂ O ₂)				O ₂ disponível: 20,8 mg/L (44,2 mg/L de H ₂ O ₂)		
CONCENTRAÇÃO DE Fe+3 (MOLES/L)	DQO FINAL (mg/L)	REDUÇÃO DE DQO (%)	EFICIÊN- CIA NA OXIDA- ÇÃO (%)	DQO FINAL (mg/L)	REDUÇÃO DE DQO (%)	EFICIÊN- CIA NA OXIDA- ÇÃO (%)
12,640 X 10 ⁻⁴	6,4	54,0	72,1	5,0	64,0	42,8
6,320 X 10 ⁻⁴	6,5	53,2	71,2	6,1	56,1	37,5
2,528 X 10 ⁻⁴	10,4	25,7	*	8,7	37,4	*

* H₂O₂ residual

Fonte: Bishop (1968)

f) Eficiência da oxidação

Bishop (1968) determinou a eficiência da oxidação pela relação entre a diferença nos valores de DQO antes e após a oxidação e a quantidade iônica de oxigênio reativo do peróxido, baseado em dois equivalentes de oxigênio por mol de peróxido.

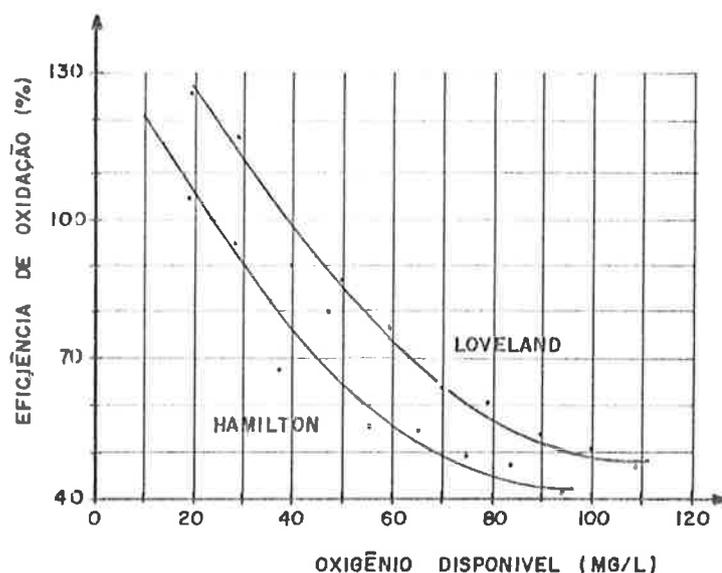
A eficiência de oxidação nos sistemas íon férrico - peróxido e íon férrico - íon ferroso - peróxido, em 65°C e

tempo de reação de 22 horas, não variava significativamente com a concentração dos sais de ferro. Quando a concentração do íon ferroso aproximava-se da quantidade determinada estequiometricamente (reação 1), o sistema íon férrico - peróxido era mais eficiente do que o sistema íon férrico - íon ferroso - peróxido; possivelmente, devido a reação entre o íon ferroso e o radical hidroxila (reação 3).

No sistema íon ferroso - peróxido, aproximadamente 85% da quantidade estequiométrica de íon ferroso era requerida para decompor todo o peróxido. A eficiência na oxidação era 15 a 50% menor do que a do sistema férrico, mas o tempo de reação era de apenas vinte minutos. Em vinte e duas horas, as eficiências de oxidação nos três sistemas eram semelhantes.

g) Oxidação pelo oxigênio molecular

Bishop (1968) verificou que as eficiências de oxidação, no sistema íon férrico - peróxido, em 65° C, tempo de reação de 22 horas e pH igual a 3,8, estavam acima de 100% onde o valor do DQO inicial era bem maior do que a carga de oxidante (figura 8.7). O pesquisador concluiu que tais valores eram possíveis somente se o oxigênio molecular estivesse presente no processo de oxidação.



Concentração de íon férrico : 0,001264 equivalentes por litro.

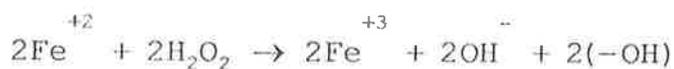
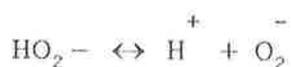
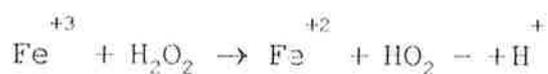
Figura 8.7 - Oxidação pelo oxigênio molecular

Fonte: Bishop (1968)

Bishop (1968) obteve uma relação linear entre o inverso da eficiência de oxidação (E) e o quociente entre o oxigênio disponível e a DQO inicial, para o sistema íon férrico - peróxido de hidrogênio:

$$\frac{1}{E} = 1,2 \frac{O_2 \text{ disponível}}{DQO \text{ inicial}} + 0,48$$

Ele notou que quando o valor da DQO era bem maior do que a carga de oxidante, as reações 3 e 6 (vide reações secundárias que competem na oxidação dos compostos refratários) não ocorriam. Conseqüentemente, a decomposição do peróxido reduzia-se a:

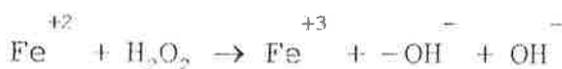
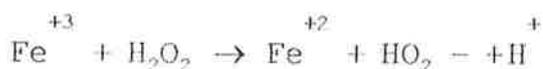


ou



Então, 6 equivalentes de oxidação no peróxido de hidrogênio produziam somente dois equivalentes de oxigênio disponível.

Quando o HO_2^- reagia com o composto orgânico,



ou



Portanto, quatro equivalentes de oxidação no peróxido de hidrogênio produziam dois equivalentes de oxigênio ativo.

Bishop concluiu que quando o valor da DQO era muito alto em relação à carga de oxidante, o oxigênio disponível era 1/3 a 1/2 dos equivalentes de oxidação no peróxido de hidrogênio e conseqüentemente, o oxigênio molecular exercia papel fundamental na oxidação.

Após o estudo de Bishop (1968), várias experiências em escala de laboratório, piloto e real tem demonstrado a eficiência da oxidação com peróxido de hidrogênio e sais de ferro na destruição de compostos fenólicos (Tabela 8.77, anexo E). Os produtos desta oxidação são orto e para-di-hidróxi-benzenos, benzo quinonas e ácidos dicarboxílicos. Uma oxidação total produzirá ácidos maleico e oxálico, dióxido de carbono e uma série de dímeros. Tem-se demonstrado que entre 20°C a 50°C, a temperatura não exerce influência sobre esta oxidação, quando se utiliza íon ferroso como catalisador (Peróxidos do Brasil Ltda.²). Uma melhoria deste processo foi sugerida por Kanbek(1975), substituindo-se os sais metálicos por radiação ultravioleta. Neste caso, a reação não é limitada a uma estreita faixa de pH nem altas temperaturas são requeridas. Além disso, não há perda de oxidante devido as reações paralelas. Entretanto, foram observados dois grandes inconvenientes (Zeff et al., 1983):

- (1) Problemas operacionais devido ao acúmulo de sólidos sob a luz ultravioleta.
- (2) O método é limitado a pequenas vazões.

Um processo alternativo usando peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, em pH igual a 10, foi proposto para a oxidação de compostos fenólicos (Peróxidos do Brasil Ltda.²). A eficiência era menor do que o processo que utilizava sais de ferro e o custo era praticamente o mesmo.

²Peróxidos do Brasil Ltda. Relatórios internos, 1989.

Além dos citados, outros catalisadores tem sido utilizados em substituição aos íons ferroso e férrico: sais de ferro e alumínio, ferro metálico, níquel e peroxidase (Tabela 8.78, anexo E).

A adição de sais de alumínio não aumenta a atividade catalítica dos sais de ferro e não representa melhoria substancial na oxidação dos compostos fenólicos (Peróxidos do Brasil Ltda.³).

Ferro metálico e peroxidase são eficientes catalisadores. Já, o cloreto de níquel mostrou-se insatisfatório (Peróxidos do Brasil Ltda.³).

8.5.4. Ozônio e ozônio/catalisador

8.5.4.1. Generalidades

Grande ênfase tem sido dada, na última década, à utilização do ozônio na destruição dos compostos orgânicos refratários, devido às seguintes vantagens:

a) O ozônio possui um alto potencial de oxidação (tabela 8.79) e reage rapidamente com a maioria dos grupos funcionais;

³Peróxidos do Brasil Ltda. **Relatórios internos**, 1989.

Tabela 8.79 - Potenciais de oxidação e poder oxidante relativo de várias espécies oxidantes.

ESPÉCIES	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (Volts)	PODER OXIDANTE EM RELAÇÃO AO CLORO
fluor	3,06	2,25
radical hidroxila	2,80	2,05
oxigênio atômico	2,42	1,78
ozônio	2,07	1,52
dióxido de cloro	1,96	1,44
peróxido de hidrogênio	1,77	1,30
radical perhidroxila	1,70	1,25
ácido hipocloroso	1,49	1,10
cloro	1,36	1,00

Fonte: Brower (1986).

- b) Durante a oxidação não se produz odor;
- c) Os produtos finais não são mais tóxicos ou refratários do que os iniciais;
- d) Em determinados casos, um pré-tratamento com ozônio produz compostos mais susceptíveis à degradação biológica do que os originais.

As desvantagens deste processo são:

- a) alto custo de capital, operação e manutenção;
- b) baixa eficiência dos equipamentos existentes na geração do ozônio;

c) necessidade de mão-de-obra qualificada para operar o equipamento sofisticado.

8.5.4.2. Reações do ozônio

Embora vários estudos (Hoigne; Bader, 1979, Glaze; Kang, 1988, Evans, 1972) tenham tentado explicar os mecanismos de ataque do ozônio aos compostos orgânicos, esta questão ainda é contraditória.

Evans (1972) sugere dois mecanismos distintos de ataque do ozônio aos compostos orgânicos: o primeiro consiste em um ataque eletrofílico e o segundo envolve uma oxidação iniciada pelo ozônio, que se decompõe em oxigênio molecular, sendo este o oxidante principal. Exemplos do primeiro mecanismo são as reações do ozônio com aminas terciárias, sulfetos e sulfóxidos. As reações de oxidação de aldeídos, cetonas, álcoois, éteres e hidrocarbonetos saturados são exemplos do segundo mecanismo.

Benson (1968) afirma que há poucas evidências para assegurar que na temperatura em que se encontram normalmente as águas residuárias, o ozônio decompõe-se em radicais intermediários livres, tais como, oxigênio atômico e molecular.

Hoigne; Bader (1979) propuseram dois mecanismos possíveis de ozonização dos compostos orgânicos, em soluções aquosas (figura 8.8):

- a) Reações diretas do ozônio com os compostos orgânicos
- b) Reações dos compostos orgânicos com radicais intermediários livres, formados na decomposição do ozônio

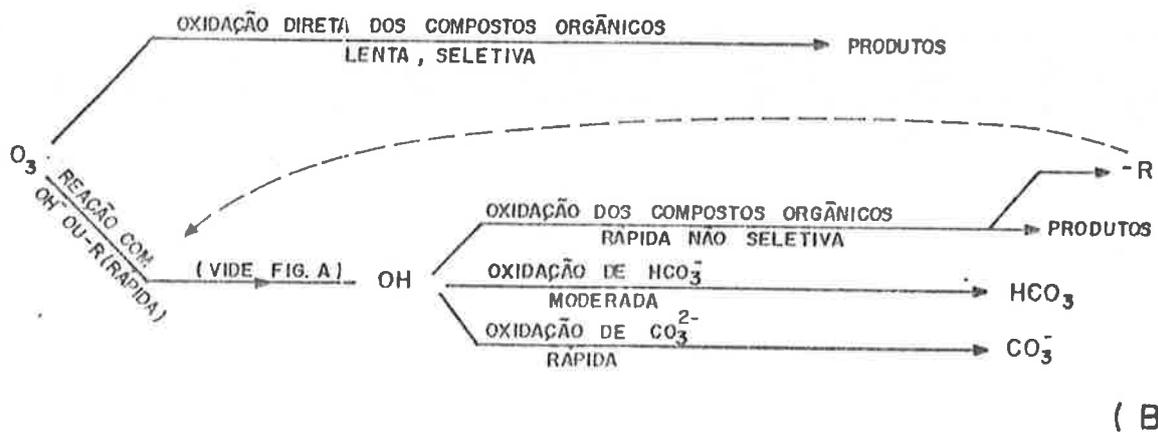
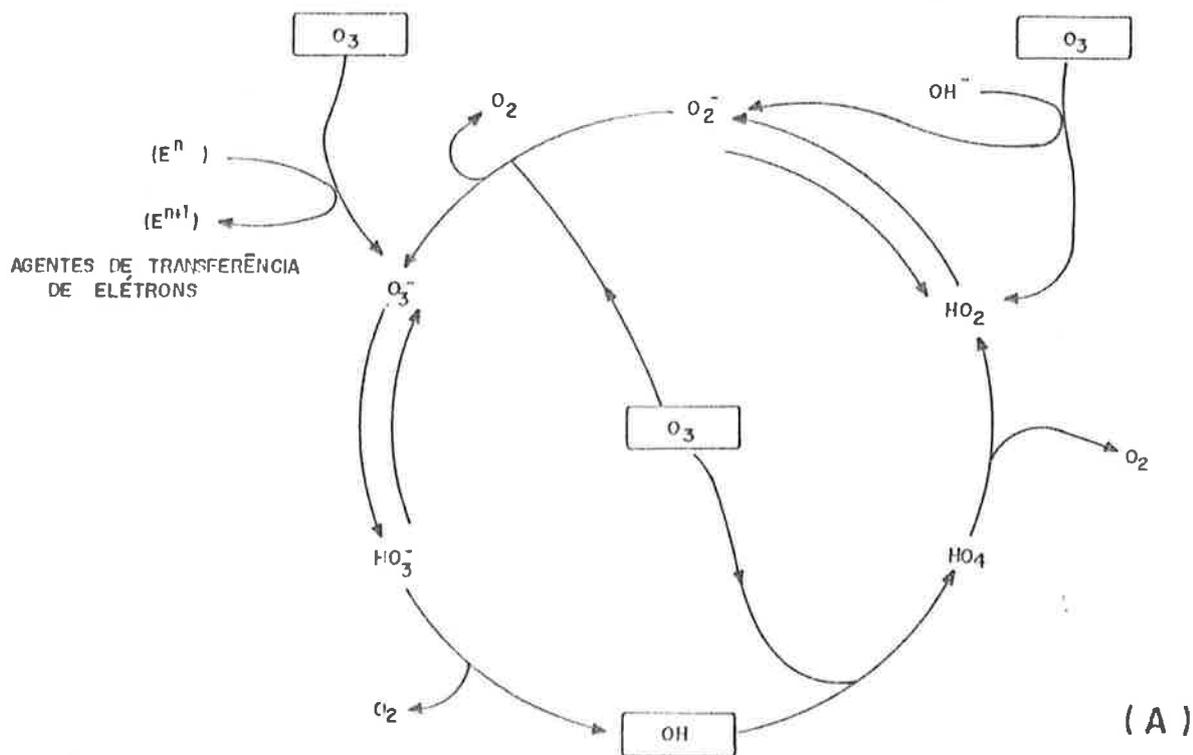


Figura 8.8 -- Decomposição do ozônio iniciada por íons hidroxila (A) e reações do ozônio com os compostos orgânicos (B) (FONTE: Hoigne; Bader, 1979).

O primeiro mecanismo consiste na oxidação dos compostos orgânicos pelo ozônio molecular. É uma reação lenta e muito seletiva. O segundo mecanismo envolve a decomposição auto-catalítica do ozônio, através da qual produz-se o radical hidroxila, que reage rapidamente com os compostos orgânicos. Esta reação é menos seletiva do que a primeira. A formação de radicais hidroxila é catalisada pela presença de íons hidroxila na solução. Outros catalisadores são o peróxido de hidrogênio, radiação ultra violeta e alguns íons metálicos de transição. Íons carbonato e bicarbonato, além de material orgânico natural, consomem os radicais livres. As principais reações do sistema ozônio/peróxido de hidrogênio são mostrados na tabela 8.80.

Tabela 8.80 - Reações no processo ozônio - peróxido de hidrogênio.

Reação	Constante
$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- = \text{H}^+$	$k_{\text{per}} = 1,6 \times 10^{-12} \text{ m}$
$\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{HO}_2$	$k = 2,8 \times 10^6 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_2^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$k_{\text{HO}_2^-} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}$
$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$k = 1,6 \times 10^9 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^+$	$k = 5,2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_3^+ \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{composto orgânico} \rightarrow \text{produtos}$	
$\text{OH}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{HO}_2$	$k = 70 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2$	$k = 7,5 \times 10^9 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$k = 2,7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{S}_i \rightarrow \text{produtos}$	
$\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$	$k = 1,5 \times 10^7 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^-$	$k = 4,2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$k_{\text{HCO}_3^-} = 3,0 \times 10^{-11} \text{ m}$

ΣS_i = soma de vários substratos que consomem os radicais hidroxila

Fonte: Aieta et al. (1988).

No caso do ozônio catalisado com radiação ultravioleta, a teoria fundamenta-se no fato de que a radiação interage com o ozônio, formando espécies oxidantes mais reativas do que ele próprio, como por exemplo, o radical hidroxila. No entanto, Zeff et al. (1983) sugerem que a função da radiação não é funcionar como catalisador na geração de

íons hidroxila, mas é um participante num evento principal, tais como a excitação e/ou quebra de uma ligação do composto orgânico.

8.5.4.3. Remoção dos poluentes perigosos pelo ozônio

Uma grande variedade de compostos orgânicos, incluindo os tóxicos ou refratários, são destruídos pelo ozônio ou ozônio/catalisador: hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados substituídos, compostos do acetileno, compostos aromáticos substituídos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, álcoois, aldeídos, éteres, pesticidas halogenados, aminas primárias e organometálicos.

As tabelas 8.81 a 8.85, no anexo E, apresentam os produtos da oxidação e a velocidade de reação de vários poluentes perigosos com o ozônio.

As reações de alguns compostos aromáticos com o ozônio são mostrados na figura 8.9.

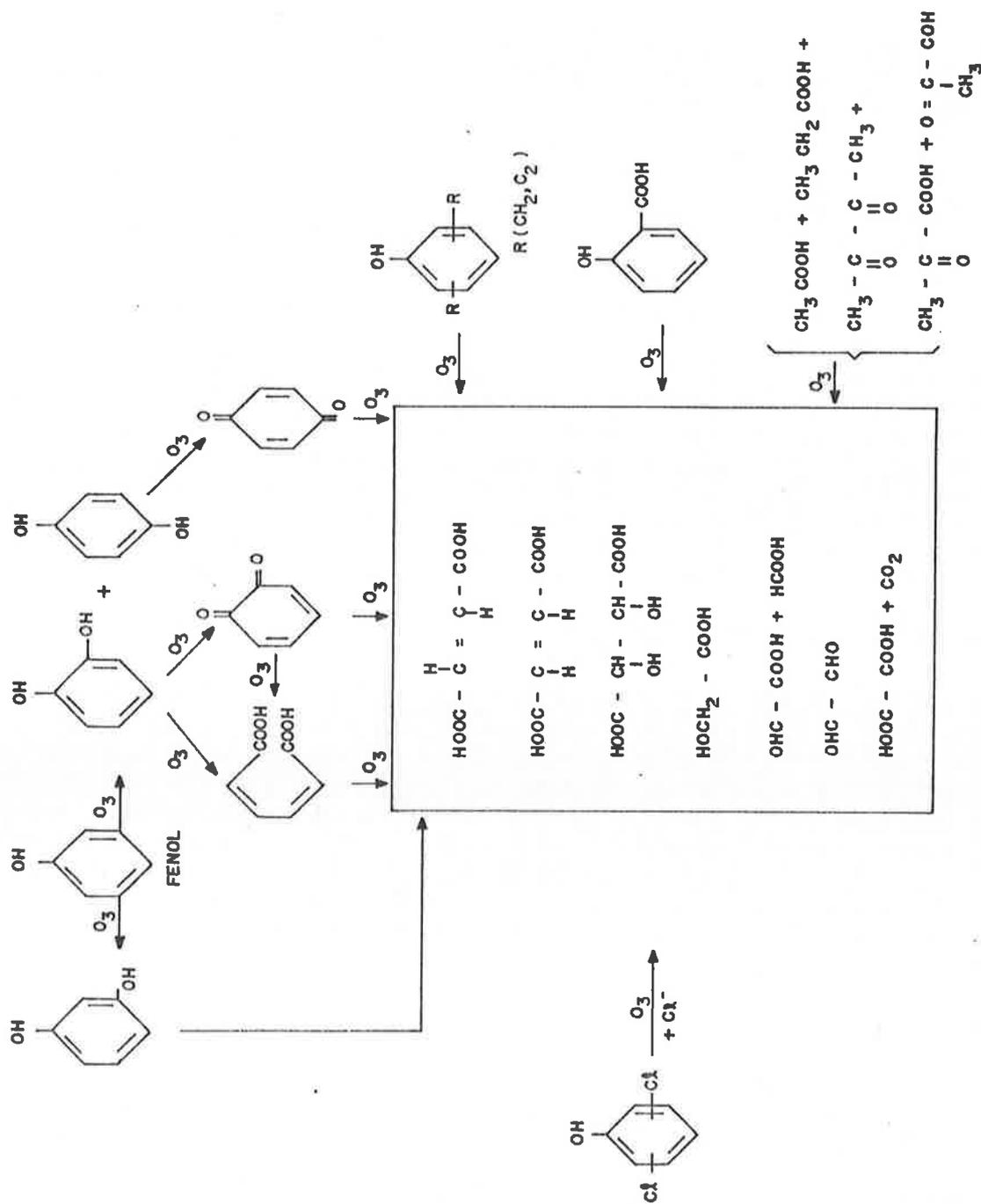


Figura 8.9 - Reações do ozônio com alguns compostos aromáticos

Fonte: Eckenfelder et al. (1981).

Oehlschlaeger (1978) apresenta uma lista de compostos orgânicos que reagem com o ozônio, em ordem decrescente de reatividade:

- a) olefinas
- b) fenantreno
- c) antraceno
- d) naftaleno
- e) benzeno substituído
- f) benzeno
- g) alifáticos saturados substituídos
- h) alifáticos saturados

A tabela 8.86, no anexo E, apresenta dados de eficiência de remoção de poluentes perigosos pela ozonização.

Em se tratando de compostos orgânicos de cadeia cíclica, sabe-se que o ataque do ozônio é por meio da adição eletrofílica. Assim, radicais que atraem elétrons tais como -Cl, -NO₂, -COOH e -CN desativam o anel ao ataque oxidativo. Por sua vez, grupos funcionais que repelem elétrons (-OH, -NH₂ e CH₃) ativam o anel ao ataque do ozônio. A tabela 8.87 mostra os efeitos dos grupos funcionais sobre a substituição eletrofílica aromática.

Embora grande parte dos poluentes perigosos possa ser destruído pelo ozônio, alguns compostos não reagem com o mesmo (Tabela 3.88). A utilização de um catalisador, como por exemplo, peróxido de hidrogênio ou radiação ultravioleta, permite a oxidação parcial ou total dos poluentes citados.

Tabela 8.87 - Efeitos de grupos funcionais na substituição eletrofilica aromática

a) Radicais ativadores do anel
a.1) Fortemente ativadores <ul style="list-style-type: none"> . NH_2 ($-\text{NHR} - \text{NR}_2$) . $-\text{OH}$
a.2) Moderadamente ativadores <ul style="list-style-type: none"> . OCH_3 ($-\text{OC}_2\text{H}_3$) . NHCOCH_3
a.3) Fracamente ativadores <ul style="list-style-type: none"> . C_3H_3 . CH_3 ($-\text{C}_3\text{H}_3$)
b) Radicais desativadores <ul style="list-style-type: none"> . NO_2 . $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. CN . COOH ($-\text{COOR}$) . SO_3H . CHO . $-\text{COR}$
c) Radicais desativadores: orto, para dirigentes, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

Fonte: Brower et al. (1986).

Tabela 8.88- Poluentes Perigosos que não reagem com Ozônio

a) γ -BHC
b) éter bis-2-clorotílico
c) éter bis clorometílico
d) tetracloroeto de carbono
e) clordano
f) clorodibromometano
g) clorofórmio
h) ciclo fosfomida
i) diclorobromometano
j) diclorodifluormetano
l) 1,1 - dicloroetano
m) 1,2 - dicloroetano
n) trans - 1,2 - dicloroetano
o) óxido de heptacloro
p) hexaclorobenzeno
q) hexacloroetano
r) kepona
s) lindano
t) piridina
u) 1,1,1,2 - tetracloroetano
v) 1,1,2,2 - tetracloroetano
w) tetracloroetileno
x) 1,1,2 - tricloroetano
y) tricloroetileno
z) triclorofluormetano

Fonte: Brower et al. (1986).

Aieta et al. (1988) avaliaram a viabilidade técnica e econômica da oxidação com ozônio catalisado com peróxido de hidrogênio na remoção de tricloroetileno e percloroetileno, presentes na água subterrânea, em concentrações que variavam de $77\mu\text{g/L}$ a $142\mu\text{g/L}$ e $8,4\mu\text{g/L}$, a $16\mu\text{g/L}$, respectivamente.

A relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ótima para a remoção dos poluentes organo-clorados estudados estava em torno de 0,5 em peso. Os pesquisadores observaram que eram requeridas aproximadamente $4\text{ mg O}_3/\text{L}$ e $2\text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$ para alcançar uma remoção de 80% a 90% de tricloroetileno.

Aieta et al. (1988) concluíram, também, que:

- as velocidades de oxidação do tricloroetileno e do percloroetileno eram independentes do tempo de contato e dependiam apenas da taxa de transferência do ozônio da fase gasosa para a líquida;
- especialmente em baixas concentrações de ozônio na fase gasosa, a adição de peróxido de hidrogênio ocasionava um aumento de 20% na eficiência de transferência de ozônio, em relação ao sistema que empregava apenas este último oxidante.
- a eficiência de transferência de ozônio era independente de sua concentração na fase gasosa, pois as reações na fase líquida eram tão rápidas que consumiam todo o ozônio transferido da fase gasosa.
- comparando os custos totais (capital, operação e manutenção e regeneração, no caso de carvão ativado) da oxidação pelo ozônio catalisado com peróxido de

hidrogênio com adsorção em carvão ativado granular, arraste com ar e arraste com ar mais adsorção em carvão ativado granular dos poluentes volatizados, a oxidação apresentava o segundo menor custo.

Glaze; Kang (1988) pesquisaram a influência do pH nas taxas de oxidação do tricloroetileno e percloroetileno, empregando o ozônio como oxidante. A água utilizada na investigação experimental apresentava as seguintes características: alcalinidade de 200 mg CaCO₃/L, pH entre 7,2 e 7,4, concentração de tricloroetileno e percloroetileno de 50 µg/L e 5 µg/L, respectivamente e COT de 1,1 mg/L. Foram introduzidos 500 µg/L de tricloroetileno e 50 µg/L de percloroetileno.

Os resultados obtidos demonstram que o aumento do valor de pH tinha pouca influência na destruição dos dois poluentes, pois a aceleração do processo de decomposição do ozônio era compensado pelo decréscimo nas velocidades de oxidação, devido a competição com os íons carbonato e bicarbonato.

O efeito do íon bicarbonato sobre a velocidade de oxidação do tricloroetileno pode ser visualizado na figura 8.10. Glaze; Kang (1988) observaram que em baixa alcalinidade, o tricloroetileno era rapidamente oxidado (de 500 µg/L a 3 µg/L, em dez minutos). As velocidades de oxidação cresciam à medida que a concentração do íon bicarbonato na solução diminuía.

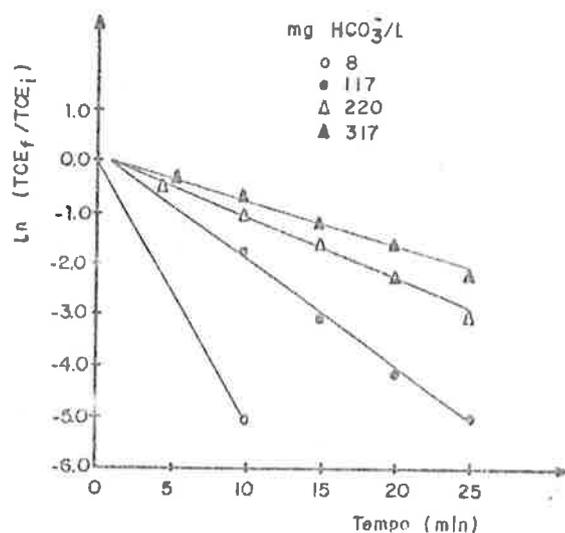


Figura 8.10 - Efeito do íon bicarbonato na destruição do tricloroetileno, em água destilada (dosagem de ozônio: 4,5 mg/min; dosagem do peróxido: 2 mg/min).

Fonte: Glaze; Kang (1988)

Glaze; Kang (1988) concluíram que o sistema ozônio/peróxido de hidrogênio era uma alternativa tecnicamente viável à oxidação do tricloroetileno e percloroetileno, mesmo em águas apresentando alta alcalinidade. Nesta condição, o abrandamento antes da oxidação constituía uma melhoria do processo.

Aproximadamente 97% do tricloroetileno e do percloroetileno transformavam-se em cloreto durante a oxidação com ozônio catalisado com peróxido de hidrogênio. Resultados semelhantes aos obtidos por Aieta et al. (1988) foram encontrados por Glaze; Kang (1988). A adição de H₂O₂ numa relação H₂O₂/O₃ de aproximadamente 0,5 a 0,7 em peso, acelerava a velocidade de oxidação do tricloroetileno por

um fator de dois a três e do percloroetileno, de dois a seis, dependendo da dosagem do ozônio.

Nakayama et al. (1979) apresentam uma lista de compostos que não reagem com o ozônio, mas podem ser oxidados com ozônio catalisado pelo peróxido de hidrogênio.

As figuras 8.11 e 8.12 apresentam exemplos da aplicação do ozônio com a radiação ultravioleta na oxidação de lindano e ácido oxálico. Verifica-se que quando a radiação é introduzida no sistema de oxidação, ocorre uma significativa redução na concentração dos dois poluentes (Zeff et al., 1982).

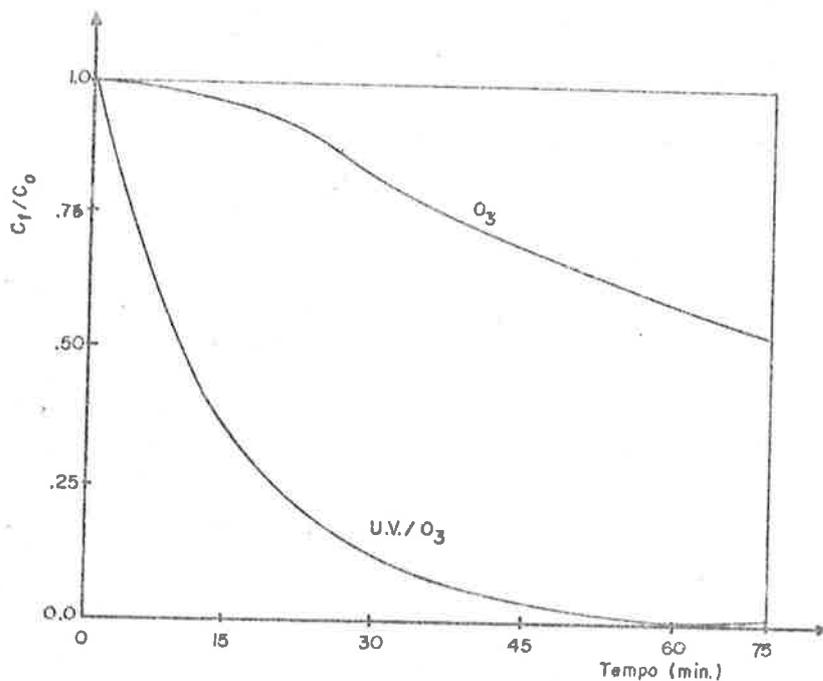


Figura 8.11 - Oxidação do lindano com o ozônio e ozônio/u.v.

Fonte: Zeff et al. (1982).

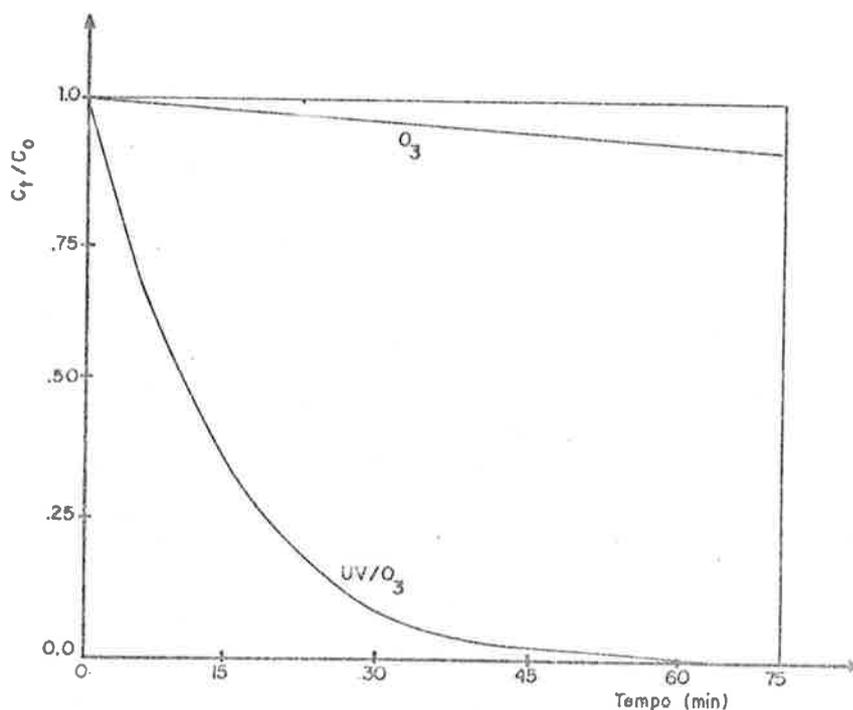


Figura 8.12 - Oxidação do ácido oxálico com ozônio e ozônio/u.v.

Fonte: Zeff et al. (1982)

Durante a ozonização, átomos de oxigênio são incorporados, progressivamente, à estrutura química inicial do composto orgânico, tornando-o cada vez mais resistente ao ataque do ozônio. Alguns pesquisadores têm proposto um tratamento biológico para remover estes produtos oxigenados (Medley; Stover, 1983, Wang, 1990).

Medley; Stover (1983) estudaram o efeito da ozonização sobre a biodegradabilidade de três poluentes biorefratários e paralelamente, avaliaram o emprego do ozônio no tratamento dos poluentes problema. Os três compostos investigados foram a acrilonitrila, o 1,2 - dicloropropano e o 2,4 - dinitrofenol. Foram utilizados

100 mg/L de acrilonitrila e 2,4 - dinitrofenol e 200 mg/L de 1,2 - dicloropropano.

A acrilonitrila não era prontamente oxidada pelo ozônio. Os pesquisadores obtiveram reduções de 21% e 45% de COT e DQO, respectivamente, em dosagem de 25 mg O₃/L (Tabela 8.89 - Anexo E). Altas dosagens de ozônio eram requeridas para a destruição total da acrilonitrila, tornando a ozonização sozinha um processo economicamente inviável.

A ozonização da acrilonitrila mostrou efeitos adversos sobre a biodegradabilidade (figura 8.14). Conseqüentemente, a ozonização antes de um processo biológico aeróbio não é recomendável ao tratamento de águas residuárias contendo acrilonitrila.

Embora tenha sido demonstrado que em concentrações de até 150 mg/L, a acrilonitrila é completamente degradada em sistemas de lodo ativado (Kincannon et al., 1983), no estudo de Medley e Stover, este poluente causou inibição ao crescimento microbiano em concentração de 100 mg/L, durante o teste para determinação de DBO. Eles observaram que suficientes diluições deveriam ser feitas durante o teste de biodegradabilidade tal que a inibição não produzisse resultados sem validade, o que os levou à conclusão de que o composto não era biodegradável nesta concentração (figura 8.13).

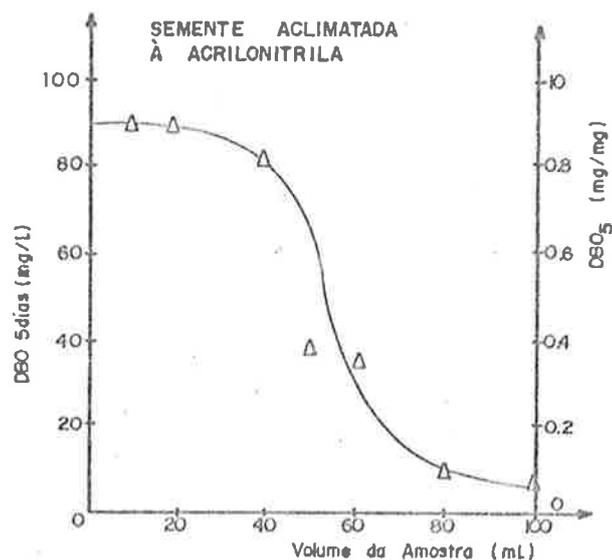


Figura 8.13 - Inibição provocada pela acrilonitrila durante o teste para determinação de DBO.

Fonte: Medley; Stover (1983).

O 1,2 - dicloropropano era rapidamente oxidado com pequenas concentrações de ozônio. A oxidação total deste composto pelo ozônio mostrou-se economicamente viável. Em 2,5 mg O₃/L, as reduções obtidas em termos de COT e DQO foram de aproximadamente 82 e 59%, respectivamente (Tabela 8.89 - Anexo E).

O 1,2 - dicloropropano mostrou-se resistente à atividade oxidativa dos microrganismos. A ozonização provocou efeitos positivos sobre a biodegradabilidade deste composto (figura 8.14). Os processos de tratamento indicados às águas residuárias que contenham 1,2 - dicloropropano são:

- arraste com ar, com tratamento dos gases, se necessário;
- ozonização antes do tratamento biológico para aumentar a

biodegradabilidade e portanto, a eficiência de remoção;
- ozonização antes e após o tratamento biológico para oxidar totalmente o 1,2 dicloropropano.

O 2,4 - dinitrofenol não era rapidamente oxidado pelo ozônio, nas condições estudadas por Stover e Medley (tabela 8.89 - Anexo E).

A ozonização produziu impacto positivo sobre a biodegradabilidade do 2,4 - dinitrofenol (figura 8.14). Quanto maior fosse a concentração de ozônio absorvido, tanto maior era o aumento da biodegradabilidade.

As sequências de tratamento possíveis à oxidação do 2,4 - dinitrofenol são:

- oxidação biológica, se as concentrações do poluente estiverem abaixo daquelas que inibem o crescimento microbiano;
- ozonização antes do tratamento biológico para aumentar a biodegradabilidade e reduzir os níveis de inibição.

Um conhecimento das características das águas residuárias e estudos de tratabilidade são essenciais para averiguar o impacto da ozonização sobre a biodegradabilidade dos compostos orgânicos. A ozonização pode ser prejudicial à biodegradação de certos poluentes, presentes na águas residuárias.

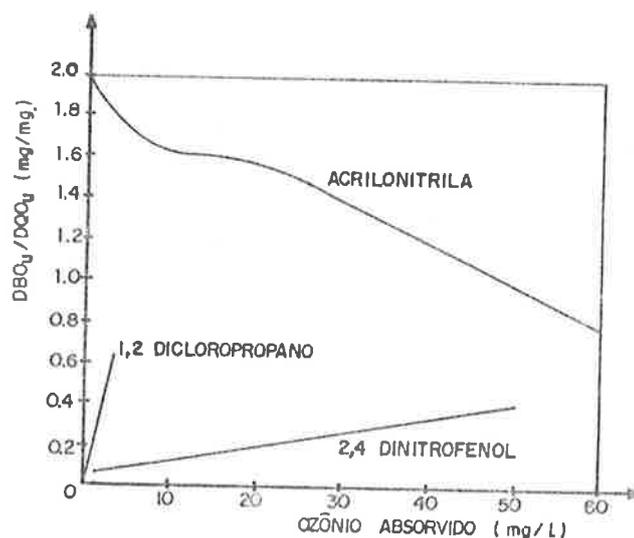


Figura 8.14 - Impacto da ozonização sobre a biodegradabilidade da acrilonitrila, 1,2 - dicloropropano e 2,4 dinitrofenol.

Fonte: Medley; Stover (1983)

Em vista do exposto, para se determinar o tipo de oxidante, sua concentração, o período de contato e as condições operacionais, deve-se levar em consideração:

- a) características químicas detalhadas dos compostos orgânicos de interesse presentes nas águas residuárias.
- b) Revisão da literatura para avaliar quais os oxidantes e/ou catalisadores que reagem e destroem os poluentes de interesse.
- c) prever testes em escala de laboratório para determinar o tipo de oxidante e sua dosagem.
- d) testes em escala piloto serão necessários para obter parâmetros de projeto e verificar a viabilidade econômica, quando comparada com outras alternativas.

9. PROCESSOS INDUSTRIAIS GERADORES DOS DESPEJOS DAS INDÚSTRIAS EM ESTUDO

A seguir, serão descritos os processos das indústrias de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes, cujo despejo combinado foi objeto de estudo de tratabilidade.

9.1 Indústria de refino de óleo lubrificante

9.1.1 Destilação à vácuo do óleo cru reduzido

O óleo cru reduzido, produto de fundo da destilação do petróleo, constitui a matéria-prima dos óleos lubrificantes. Ele não pode ser destilado à pressão atmosférica, uma vez que a temperatura necessária provocaria a decomposição das frações mais pesadas.

Sabendo-se que a ebulição ocorre quando o valor da pressão de vapor do líquido é superior à da pressão externa, a diminuição dessa, com a utilização de alto vácuo, resulta em decréscimo da temperatura de ebulição.

Desta destilação, obtém-se duas frações: uma leve e uma pesada. A leve é armazenada em tambores de produtos acabados e comercializada como gasóleo leve. A fração

pesada é constituída, basicamente, de quatro classes de substâncias: parafínicas (inclusive ceras de parafina), naftênicas, aromáticas e asfálticas. Estes dois últimos componentes mais a cera de parafina devem ser removidos.

Os componentes de caráter aromático são formados por anéis aromáticos e naftênicos, com cadeias laterais parafínicas, variáveis em número, comprimento e estrutura. Os compostos cujas cadeias laterais são longas apresentam alta parafinicidade e alto índice de viscosidade. Portanto, não necessitam ser extraídos. Por outro lado, compostos polinucleares com poucas cadeias laterais e curtas possuem alta porcentagem de carbono em relação ao hidrogênio, baixo índice de viscosidade e baixa estabilidade à oxidação. Consequentemente, se não removidos, acarretam prejuízos à lubrificação.

As ceras de parafina cristalizam-se facilmente, em temperatura ambiente ou inferior, tirando do óleo a fluidez necessária à sua livre circulação em serviço.

Nas frações lubrificantes, encontram-se dois tipos de ceras de parafina: parafinas ou ceras de parafina propriamente ditas e o petrolato ou ceresina. Acreditava-se no passado que a cera de parafina apresentava uma estrutura cristalina e o petrolato, amorfa. Entretanto, sabe-se hoje, que ambas têm estrutura cristalina. A diferença é que a cera de parafina tem uma estrutura definida e o petrolato é composto por cristais muito pequenos e de forma não definida. Esta diferença no tipo de cristalização é devido às diferenças de viscosidade do

óleo, da solubilidade da parafina no óleo e do peso molecular da parafina, além da presença de uma impureza coloidal, que retarda o crescimento do cristal. Enquanto a cera de parafina é encontrada nos destilados do petróleo e pode ser removida por resfriamento e filtração; o petrolato fica no resíduo da destilação e apresenta maiores dificuldades de separação, pois provoca entupimento nos poros do meio filtrante ou passa por eles, prejudicando a operação. Para sua separação, utilizam-se centrífugas.

Na indústria em questão não se realiza a desparafinação pois ela refina óleo derivado de petróleo de base naftênica ou asfáltica, cuja proporção de parafina é muito pequena e conseqüentemente, sua precipitação não influencia na fluidez do óleo.

As substâncias asfálticas compreendem os asfaltenos e as resinas. Os primeiros não são voláteis e por isso são encontrados no resíduo da destilação à vácuo. Já, as resinas são parcialmente voláteis e permanecem no resíduo ou nas frações destiladas. Estas substâncias necessitam ser removidas, pois são quimicamente instáveis e apresentam excessiva tendência em formar resíduos sólidos.

9.1.2 Desasfaltação por destilação à vácuo

A fração pesada da primeira destilação é redestilada, com o intuito de remover o material asfáltico das frações lubrificantes. Desta segunda destilação, obtém-se duas frações: uma leve e uma pesada. A fração pesada ou resíduo da destilação é armazenada e comercializada como óleo betuminoso. A fração leve constitui o destilado para lubrificante, que a seguir, é submetido a um tratamento adicional para remover componentes de natureza aromática, ceras de parafina e resinas.

9.1.3 Tratamento ácido-argila

O tratamento ácido-argila foi muito empregado na primeira refinação dos óleos lubrificantes. Hoje, tem sido substituído por desaromatização com furfural, desparafinação com metil etil cetona e tolueno e desasfaltação com propano e hidroacabamento (1988 Refining Handbook, 1988). A indústria, que foi objeto de estudo, ainda utiliza o processo antigo. Em linhas gerais, consiste em adicionar ácido sulfúrico ao óleo em um vaso reator, passando a mistura, primeiramente, em um trocador de calor onde alcança a temperatura de tratamento. A seguir, a mistura é transferida aos tanques decantadores para a separação da borra ácida. O sobrenadante segue para as centrífugas a fim de remover o restante da borra. O

óleo acidulado é neutralizado com hidróxido de sódio e de cálcio. Adiciona-se, também, terra "fuller". Posteriormente, a suspensão é encaminhada a um filtro-prensa para separar o óleo. A seguir, são apresentados resumidamente os principais fatores que influenciam no processo:

a) Adição de ácido sulfúrico

Em altas temperaturas, todos os hidrocarbonetos são oxidados pelo ácido sulfúrico concentrado.

Em temperatura ambiente, os hidrocarbonetos parafínicos, exceto o metano, reagem muito lentamente com o ácido, produzindo ácidos alifáticos sulfônicos, cuja oxidação, se continuar, resultará em olefinas e álcoois. As parafinas ramificadas ou que contém um carbono terciário reagem mais facilmente com o ácido do que as parafinas normais.

Os hidrocarbonetos naftênicos são mais reativos do que os parafínicos. O ciclopentano, o ciclohexano e seus derivados não reagem com o ácido nas condições de tratamento.

Os hidrocarbonetos aromáticos são, significativamente, mais reativos do que as parafinas e os naftenos. Os produtos principais da reação são os ácidos aromáticos sulfônicos. As substâncias resinosas e asfálticas são prontamente removidas pelo ácido sulfúrico, liberando dióxido de enxofre.

O ácido sulfúrico é um agente muito eficiente na remoção de substâncias asfálticas e de natureza aromática e tem

pouco efeito sobre as parafinas e naftenos. Entretanto, o tratamento ácido apresenta uma série de desvantagens:

- tem como sub-produto a borra ácida, cuja destinação é complicada;
- apresenta baixo rendimento em lubrificante acabado;
- a recuperação do ácido usado é difícil;
- apresenta elevada perda de óleo, devido à formação de uma emulsão óleo-água muito estável.

b) Condições do tratamento ácido-argila

Como a ação do ácido sulfúrico varia conforme as condições de tratamento, estas devem ser controladas de tal forma que não resultem em reações indesejáveis e ao mesmo tempo, não afetem aquelas que beneficiam o produto.

b.1) Quantidade de ácido

O grau de refino não é proporcional à quantidade de ácido usado. No entanto, quanto mais ácido é introduzido, maior a perda de óleo na borra. Ácido em demasia queima o óleo e confere-lhe uma coloração escura. Porém, se a quantidade de ácido é insuficiente nem todas as substâncias indesejáveis serão removidas. A quantidade de ácido usada varia de 2% a 5% em peso.

b.2) Modo de aplicação do ácido

O ácido, normalmente, é aplicado em mais de um estágio, devendo-se retirar a borra logo após cada adição. A primeira porção de ácido adicionado é pequena e tem a finalidade de remover a água e as substâncias mais reativas. Desta forma, a água não diluirá o ácido nos

estágios seguintes e conseqüentemente um maior grau de refino será obtido, com economia de ácido.

b.3) Concentração do ácido

Quanto maior a concentração do ácido, maior o grau de refino, bem como as perdas durante o tratamento. O ácido concentrado converte-se em grande quantidade de borra, cuja disposição é difícil, além de provocar mudanças indesejáveis no produto, tais como prejuízos à cor. Por isso, a concentração de ácido usado deve ser apenas a necessária para proporcionar a remoção dos componentes de natureza aromática e asfáltica, remanescentes da destilação à vácuo. Na indústria estudada, utiliza-se ácido sulfúrico a 98%.

b.4) Tempo de contato entre o ácido e o óleo

O tempo de contato entre o ácido e o óleo compreende o tempo de agitação mais o de assentamento da borra e o intervalo entre a separação da borra e a neutralização do óleo.

Este parâmetro é de importância fundamental. Prolongada agitação pode redissolver a borra e descorar o óleo, além de resultar num produto que tenha grande tendência a se emulsificar quando o alcali é adicionado. Um período muito curto de agitação pode impedir a eficiente utilização do ácido.

Deve-se ter um intervalo de tempo suficiente para permitir a separação da borra do óleo. No entanto, uma rápida separação é benéfica à cor do produto e às outras propriedades, pois limita a ocorrência de reações

indesejáveis entre a borra e o óleo. Além disso, impede que a borra se solidifique. A completa separação também é conveniente, pois facilita as operações posteriores, diminuindo o custo do tratamento final. Na indústria em questão, após a adição do ácido, deixa-se a mistura em repouso por dezoito horas. Posteriormente, a borra é retirada do fundo do decantador e o sobrenadante, centrifugado, a fim de remover o restante da borra.

O intervalo de tempo compreendido entre a retirada da borra e a neutralização do óleo é o parâmetro menos importante, uma vez que o óleo, separado da borra, pode ser mantido ácido por um período de tempo relativamente longo, sem prejuízos ao produto final.

b.5) Temperatura

Altas temperaturas favorecem a remoção da hidrocarbonetos aromáticos e substâncias asfálticas, porém, descoram o óleo. O destilado, tratado em baixa temperatura, apresenta uma cor melhor e menos produtos ácidos, bem como borra mais fluída do que os destilados tratados em altas temperaturas. Temperaturas baixas demais conferem ao óleo uma cor escura, devido à ineficiente separação da borra. A temperatura influi no assentamento da borra ácida. Quanto mais alta for a temperatura, mais rápida será a separação, devido à diminuição da viscosidade. Se o objetivo do tratamento for melhorar a cor, a temperatura deve ser mantida tão baixa quanto possível, contanto que não prejudique a separação da borra. Se o óleo é refinado somente para dar resistência à oxidação, temperaturas mais

altas tornam o tratamento mais econômico. Mesmo neste caso, é aconselhável trabalhar em temperaturas mais baixas para que o refino seja eficiente. No processo estudado, mantém-se a temperatura entre 35° C e 65° C.

b.6) Pureza do ácido

Os óxidos de selênio e nitrogênio e o ácido nítrico são impurezas comuns do ácido sulfúrico. O ácido nítrico e o óxido de selênio, em concentrações superiores a 0,02% e 0,05% a 0,07%, respectivamente, prejudicam a cor do produto final.

A matéria orgânica presente no ácido, em níveis de 1% a 5% de carbono não tem causado efeitos adversos ao produto (Bell, 1959).

c) Adição de álcalis

O ácido sulfúrico sozinho nunca é um agente de refino completo. O óleo, após a acidulação, contém além de ácido em excesso, produtos indesejáveis de sua reação com o ácido, tais como dióxido de enxofre, ácidos sulfônicos e sulfato de alcoíla. Estão também presentes, traços da borra ácida.

A indústria em foco utiliza hidróxido de sódio e de cálcio junto com a terra "fuller" para remover estas impurezas.

O hidróxido de sódio, quando aplicado, remove ácidos sulfúrico, sulfônico e orgânicos fortes, na forma de seus respectivos sais. Os ácidos orgânicos fracos e os sulfatos de alcoíla não são totalmente extraídos, pois se hidrolizam muito lentamente, em temperatura ambiente. Uma

solução alcalina forte neutralizaria todas as substâncias ácidas, mas provocaria severa emulsificação e conseqüente perda de alcali e óleo. Enquanto uma solução diluída dissolve os sais e os remove do óleo, uma solução forte precipita-os. No estado sólido, estes sais agem como agentes emulsificantes do óleo com a solução aquosa.

O tratamento com hidróxido de sódio é conduzido de forma semelhante ao tratamento ácido. Processos em batelada são mais convenientes do que os contínuos. O efeito da temperatura é o mesmo que o discutido no item b, exceto que altas temperaturas são menos prejudiciais à cor do que no tratamento ácido. Com a adição de álcalis, a cor do produto final é melhorada. O emprego de excesso de soda cáustica e altas temperaturas não são comuns.

A cal também é usada na indústria em questão para neutralizar o óleo. No entanto, seu emprego é insatisfatório, pois:

- Os sais de cálcio de ácidos naftênicos e de outros ácidos orgânicos são solúveis no óleo;
- O tempo de agitação necessário à neutralização é muito maior do que o requerido pelo hidróxido de sódio;
- A separação da borra do óleo é lenta;
- A borra é de difícil remoção;
- Emulsões do tipo água em óleo são formadas, devido a solubilidade da cal no óleo.

d) Adsorção

A adsorção é realizada com a finalidade de remover impurezas em suspensão, coloidais e dissolvidas,

substâncias asfálticas e resinosas e as que conferem cor, presentes no óleo lubrificante.

A adsorção é tanto maior quanto mais quimicamente ativos forem os compostos. Assim, os hidrocarbonetos insaturados são mais atraídos pelos adsorventes, seguidos pelos aromáticos, naftênicos e por último, os parafínicos. Dentro de uma série, o grau de adsorção aumenta com a elevação do peso molecular e da complexidade da molécula. Este aumento difere para diferentes classes de compostos; por exemplo, as parafinas de alto peso molecular são mais suscetíveis à adsorção do que os naftenos de alto peso, embora a ordem seja inversa, em baixo peso molecular.

Como as parafinas de alto peso molecular são prontamente adsorvidas, alguns autores (Kalichevsky; Skagner, 1933, Bell, 1959, Perrone, 1965) recomendam diluir o óleo com nafta, resfriá-lo abaixo do ponto de solidificação das ceras de parafina e adicionar o adsorvente para remover as ceras. Finalmente, a mistura passa por um filtro, a fim de separar as ceras do óleo lubrificante. Resinas e substâncias asfálticas são fortemente atraídas pelo adsorvente.

Os adsorventes removem ácidos fortes e compostos oxigenados eficientemente. Nas quantidades normalmente empregadas, eles não extraem os compostos sulfurados e ácidos orgânicos fracos. Em vista deste fato, tem-se neutralizado o óleo ácido com excesso de solução de soda caustica e após a remoção dos sais de sódio dos ácidos fortes, o óleo levemente alcalino entra em contato com o

adsorvente. A mistura óleo/adsorvente é aquecida e quase toda a água evaporada. O álcali concentrado combina com os ácidos orgânicos fracos, formando sais que são removidos pelo adsorvente. Todavia, tem-se demonstrado (Kalichevsky; Stagner, 1933) que qualquer excesso de álcali forte diminui a eficiência de remoção das substâncias que conferem cor ao óleo e a taxa de filtração.

Os adsorventes mais comumente empregados são a terra "fuller", a bauxita, a bentonita, vários tipos de argila, a magnesita, a alumina e a sílica gel. A terra "fuller" é usada na indústria em pauta.

Há dois métodos de aplicação do adsorvente: o método por percolação, onde o óleo atravessa um leito de adsorvente e o por contato, no qual o óleo é misturado com o adsorvente finamente dividido, que posteriormente é removido junto com as impurezas, por meios mecânicos.

O método de aplicação por contato será ressaltado, pois a indústria em estudo o emprega.

A quantidade de terra requerida varia de 2,5% a 12% do peso do óleo a ser tratado. A terra deve ter granulometria tal que 85% a 95% passem pela peneira nº 200.

A terra "fuller" é introduzida com o óleo, em um tanque, contendo um agitador. A mistura é agitada vigorosamente a fim de manter uma distribuição homogênea. A seguir, é bombeada para o aquecedor, que constitui um forno tubular, sem o equipamento de fracionamento e condensação. A temperatura é um parâmetro muito importante. Quanto maior a temperatura, menor a viscosidade e conseqüentemente,

melhor o contato entre a terra e o óleo, promovendo uma melhor adsorção. A temperatura de saída do forno varia de 170°C a 310°C. Como a terra contém umidade, há uma excessiva tendência de formação de espuma e geração de vapor. O efluente do aquecedor passa por uma coluna que extrai os vapores. Sequencialmente, a mistura é resfriada para prevenir a reversão da cor e, se não for muito viscosa, pode ser filtrada em temperaturas de 94°C a 150°C. Caso contrário, ela é misturada com nafta e então, filtrada.

A terra deve ser removida tão rápido quanto possível, para não acarretar prejuízos à cor.

9.2. Indústria de recuperação de solventes

A indústria é dividida em duas unidades. A unidade "A" purifica solvente alifático do tipo C-6 impuro. A unidade "B" recupera, dependendo da demanda de mercado, acetato de isopropila, acetona, álcool n-butílico, ciclohexano, cloroetano, cloreto de metileno, álcool isopropílico, álcool metílico, percloroetileno, acetato de etila, acetonitrila, álcool benzílico, clorofórmio, 1,2-dicloroetano, n,n-dimetil formamida, metil etil cetona, metil isobutil cetona, n-heptano, álcool isobutílico, isoctano, álcool 1-propílico, tetracloreto de carbono, tolueno, o,m,p-xilenos, benzeno, éter etílico, álcool

etílico, óleo fúsel, álcool isoamílico, piridina e ácido propiônico contaminados.

9.2.1. Unidade "A"

O solvente alifático do tipo C-6 impuro é recebido dos fornecedores e estocado em tanques. Primeiramente, sofre um tratamento ácido, cujo objetivo é remover os hidrocarbonetos aromáticos, produzindo ácidos aromáticos sulfônicos. O tratamento é realizado em pressão atmosférica e temperatura ambiente. O solvente contaminado é bombeado para um reator, onde adiciona-se 20% em volume de ácido sulfúrico fumegante (oleum). A mistura é agitada por meio de ar difuso. Ela permanece em repouso por duas a quatro horas, a fim de permitir a separação do solvente dos ácidos aromáticos sulfônicos, que constituem a borra ácida. Após este período, a borra é drenada e encaminhada a um decantador para a remoção do solvente residual, que posteriormente, é reprocessado. A borra ácida, livre do solvente residual, é transportada ao aterro industrial. Durante a acidulação, há desprendimento de gases e de dióxido de enxofre. Este é encaminhado ao lavador de gás, onde é neutralizado com a solução de hidróxido de sódio. Os gases são condensados e retornam ao reator.

O sobrenadante do reator é bombeado para o vaporizador do sistema de destilação. Neste reator, são adicionados

hidróxido de sódio e de cálcio, além de carbonato de cálcio para neutralizar o solvente ácido. São também, introduzidos o carvão ativado para minimizar o odor e cloreto de cálcio, como agente de secagem (retém água). A seguir, promove-se a agitação. Terminadas as reações, a mistura é aquecida até atingir a temperatura de ebulição do solvente, iniciando-se a destilação. Os vapores formados são condensados e recolhidos nos tanques de produtos acabados.

A destilação prossegue até se obter no fundo do reator uma suspensão de solvente e sólidos concentrada. Atendida esta concentração, a suspensão é transferida ao evaporador da borra neutra. Por aquecimento, os solventes voláteis, ainda presentes na borra, são extraídos. Os vapores produzidos são condensados e retornam ao evaporador.

9.2.2. Unidade "B"

O processamento industrial desta unidade varia de acordo com o produto a ser purificado, porém o princípio básico é descrito a seguir.

O solvente contaminado é recebido e estocado em tambores. Dos tambores, ele é bombeado ao vaporizador do sistema de destilação, onde é aquecido através de camisa que envolve o reator, por vapor saturado.

Iniciado o aquecimento, principia-se a destilação simples à pressão atmosférica. Os vapores produzidos são condensados e recolhidos no tambor de refluxo, de onde parte retorna à coluna e parte é transferida ao tambor intermediário, e posteriormente, é enviada, por gravidade, ao tambor de produto acabado. O refluxo permite que os vapores que sobem a coluna entrem em contato com uma porção condensada de vapor previamente originado no mesmo sistema de destilação.

Desta forma, a fase líquida entra em contato íntimo com a fase de vapor, trocando calor e material. Os vapores são mais ricos em componentes voláteis do que a mistura original.

Os vapores, que por ventura não foram condensados, são conduzidos a um condensador de segurança, onde são liquefeitos e recolhidos no tambor de refluxo.

O resíduo da destilação ou produto de fundo contendo as impurezas é encaminhado ao sistema de tratamento de águas residuárias.

10. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS POLUENTES ANALISADOS
NOS EFLUENTES LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS, OBJETOS
DESTE ESTUDO.

As tabelas 10.1 a 10.30, anexo F, apresentam as propriedades físicas dos poluentes presentes nas águas residuárias das indústrias estudadas. A título de revisão, algumas definições são fornecidas nos parágrafos a seguir:

a) pressão de vapor:

A pressão de vapor é a pressão exercida pelo vapor, em equilíbrio com a fase líquida ou sólida.

b) ponto de fusão:

Ponto de fusão é definido como a temperatura na qual as fases sólida e líquida estão em equilíbrio.

c) ponto de ebulição:

Define-se ponto de ebulição como a temperatura na qual o líquido e o vapor estão em equilíbrio

d) densidade:

É a quantidade de massa contida numa unidade de volume

e) viscosidade:

O coeficiente de viscosidade é definido como a força por unidade de área, necessária para manter um gradiente de velocidade unitário, entre dois planos paralelos, separados por uma distância unitária.

f) momento dipolar:

É uma medida do deslocamento dos centros de gravidade das cargas positivas e negativas de uma molécula.

11. METODOLOGIA

O estudo foi dividido em duas fases. A primeira consistiu na caracterização dos despejos e em testes preliminares de biodegradabilidade. A outra, o estudo de tratabilidade em escala piloto.

Nas duas fases, as amostras foram simples e a amostragem manual. A coleta e preservação foram feitas conforme o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1985).

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos e bioquímicos foram realizadas segundo o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1985).

Os métodos empregados foram:

- Determinação de pH - Método eletrométrico;
- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) - Método da diluição e incubação (20° C, 5 dias);
- Determinação de fósforo - Método da digestão com ácido nítrico-sulfúrico e colorimetria com ácido ascórbico;
- Determinação de Nitrogênio Total Kjeldahl - Método da determinação de nitrogênio na forma de amônia;
- Determinação de material solúvel em n-hexano - Método da extração com n-hexano;
- Determinação de resíduos - Métodos gravimétricos;
- Determinação de oxigênio dissolvido - Método do eletrodo de membrana;
- Determinação de resíduo sedimentável - Método do Cone

Imhoff;

- Demanda Química de Oxigênio (DQO) - Método do refluxo aberto;
- Determinação de sulfatos - Método gravimétrico com ignição do resíduo;
- Determinação de cloretos - Método do nitrato de mercúrio;
- Determinação de sulfetos - Método do azul de metileno e
- Determinação de metais - Espectrometria de absorção atômica.

As metodologias analíticas utilizadas para a identificação e quantificação dos solventes foram:

- Método 501.2 da E.P.A. para determinação de solventes halogenados;
- Método desenvolvido para determinação de benzeno, tolueno e xileno em águas residuárias e
- Método desenvolvido para determinação dos demais solventes em águas residuárias.

O Anexo G apresenta a descrição destes métodos.

11.1 - Caracterização dos Despejos

Antes da realização dos estudos em escala de laboratório e piloto, foi feita uma caracterização quantitativa e

qualitativa dos despejos provenientes das indústrias de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes.

a) Caracterização quantitativa

Através de constantes visitas às indústrias, foram pesquisadas as fontes dos despejos, sua periodicidade e volumes.

Instalou-se um vertedor triangular na canaleta que conduzia o despejo da indústria de refino de óleo lubrificante da fonte ao corpo receptor e mediram-se os tempos de lavagem ou aqueles necessários ao escoamento do conteúdo do reator. Esses dados foram coletados ao longo de cinco meses.

Ao mesmo tempo, determinaram-se os volumes diários dos despejos da indústria de recuperação em um tanque de armazenamento existente no local.

b) Caracterização qualitativa

Foi realizada uma campanha de amostragem durante três meses para caracterizar qualitativamente os despejos.

Os parâmetros analisados foram:

- pH;
- DQO;
- DBO;
- Sólidos Totais;
- Sólidos Totais Fixos;
- Sólidos Totais Voláteis;
- Sólidos em Suspensão Totais;
- Sólidos em Suspensão Fixos;
- Sólidos em Suspensão Voláteis;

- Sólidos Dissolvidos Totais;
- Sólidos Dissolvidos Fixos;
- Sólidos Dissolvidos Voláteis;
- Sólidos Sedimentáveis;
- Cloretos;
- Materiais solúveis em n-hexano e
- Sulfatos.

A frequência analítica foi de uma vez por semana.

11.2 - Testes preliminares para avaliar a biodegradabilidade do despejo combinado das duas indústrias

Antes da realização do estudo de tratabilidade em escala piloto, a Ambiental Laboratórios Ltda. fez um teste, em laboratório, de biodegradabilidade dos efluentes das indústrias de refino do óleo lubrificante e de recuperação de solventes. A seguir, será descrita a metodologia empregada.

11.2.1 - Descrição da instalação de laboratório

Utilizou-se para este teste um reator de bancada, operado sob regime contínuo.

Os despejos eram coletados nas duas indústrias, compostos na relação de 3:1 (despejo da indústria de recuperação de solventes: despejo da indústria de refino de óleo lubrificante) e enviados ao laboratório.

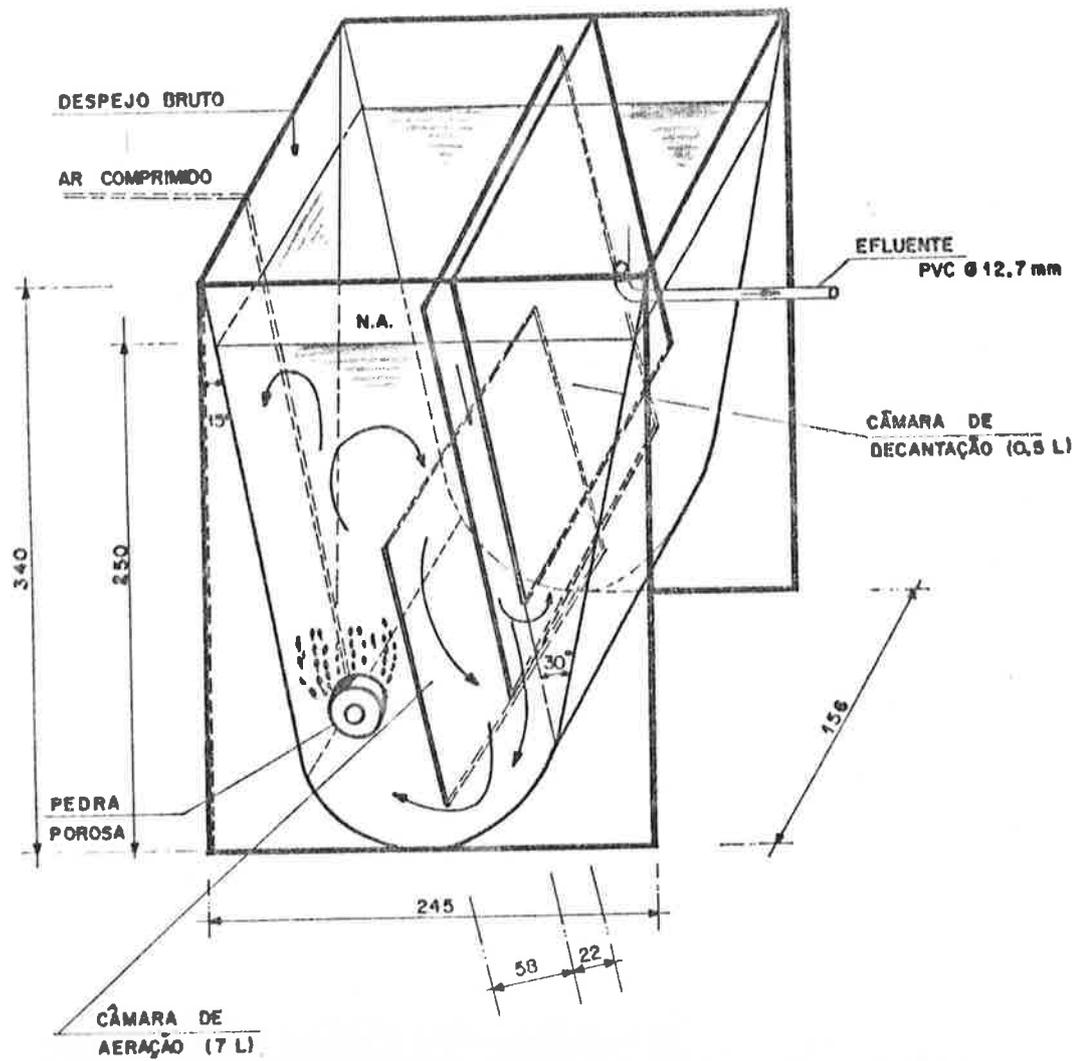
A alimentação dos reatores era feita por bomba peristáltica a partir de uma bombona de polietileno de 50 litros. A agitação na bombona era manual e tinha a finalidade de homogeneizar o despejo. Não se utilizou agitador, pois o despejo combinado continha poucos sólidos em suspensão.

O reator era constituído de uma câmara de aeração de 7,0 litros e uma de sedimentação, com capacidade útil de 0,5 litro. Era construído em acrílico e suas dimensões podem ser visualizadas na figura 11.1.

A mistura e o suprimento de oxigênio eram feitas pela injeção de ar comprimido através de pedra porosa, situada no fundo da câmara de aeração. O ar era previamente filtrado.

O sobrenadante da câmara de sedimentação era enviado, por meio de uma tubulação de PVC, diâmetro de 12,7 mm, onde se acoplava uma torneira, à um kitassato de 1000 mL e daí descartado para a rede de esgotos.

A foto 11.1 mostra a instalação usada.



MEIDAS EXTERNAS EM MILÍMETROS

FIGURA:11.1 ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO NO TESTE DE BIODEGRADABILIDADE DO DESPEJO COMBINADO DAS DUAS INDÚSTRIAS

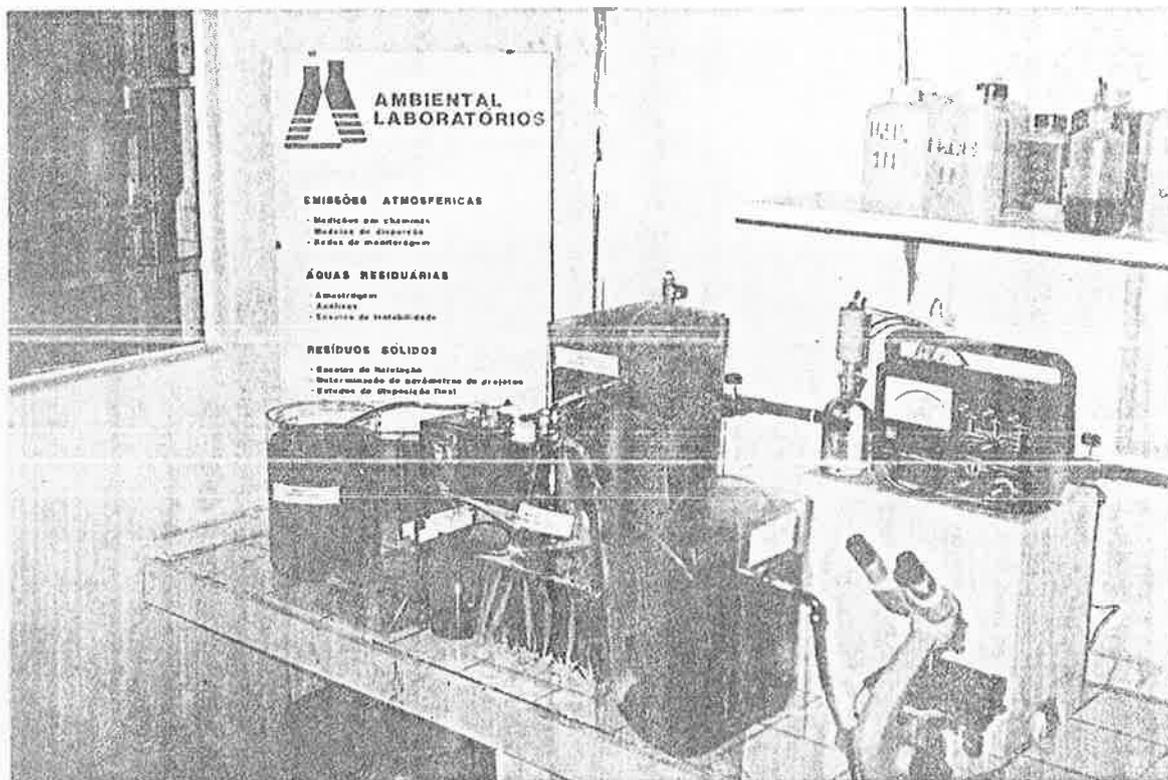


Foto 11.1 - Vista geral da instalação utilizada no teste de biodegradabilidade dos despejos das indústrias de refino de óleo lubrificante e de recuperação de solventes

11.2.2 - Partida do sistema

Para a partida do sistema, utilizou-se lodo ativado de uma estação de tratamento de esgotos predominantemente domésticos. Não houve aclimatação antes do início da operação propriamente dita.

11.2.3 - Operação do sistema

A cada sete dias, cinquenta litros de despejos eram introduzidos na bombona de alimentação.

Inicialmente, fixou-se o tempo de detenção hidráulico em 1 dia (vazão = 7 L/dia). Como a biomassa não se mantinha, aumentou-se este tempo para 3,5 dias, diminuindo-se a vazão para 2 L/dia. Entretanto, o regime era instável, o que levou à diluição do despejo na alimentação na razão de 1:1.

Verificava-se o pH na alimentação e na câmara de aeração. Se fosse inferior ao neutro, adicionava-se hidróxido de sódio até atingir 7,0; caso contrário, ácido sulfúrico.

O O.D. na câmara de aeração era mantido superior a 2,0 mg/L.

As amostras foram simples e coletadas no despejo bruto, no tanque de aeração e no efluente final.

Os parâmetros e a frequência de análise são mostrados na tabela 11.1.

Tabela 11.1 - Parâmetros e frequência de análises

Parâmetros	Frequência de Análises (média)	Afluente	Tanque de aeração	Efluente
pH	diária	x	x	
DQO	1 vez por semana	x		x
DBO	1 vez por semana	x		x
Sólidos Totais	1 vez por semana	x	x	
Sólidos Totais Fixos	1 vez por semana	x	x	
Sólidos Totais Voláteis	1 vez por semana	x	x	
Sólidos em Suspensão Totais	1 vez por semana	x	x	
Sólidos em Suspensão Fixos	1 vez por semana	x	x	
Sólidos em Suspensão Voláteis	1 vez por semana	x	x	
Sólidos Dissolvidos Totais	1 vez por semana	x	x	
Sólidos Dissolvidos Fixos	1 vez por semana	x	x	
Sólidos Dissolvidos Voláteis	1 vez por semana	x	x	

Tabela 11.1 - Parâmetros e frequência de análises
(Continuação)

Parâmetros	Frequência de Análises (média)	Afluente	Tanque de aeração	Efluente
Sólidos Sedimentáveis	1 vez por semana	x	x	
Fósforo Total	1 vez por semana	x		
Fenol	1 vez por semana	x		
Nitrogênio Total	1 vez por semana	x		
Sulfetos	esporadicamente	x		
O.D.	diária		x	
Óleos e Graxas	1 vez por semana	x		

11.3 - Estudo de tratabilidade das águas residuárias

11.3.1. Descrição da instalação

A instalação piloto era composta, basicamente, de uma unidade de arraste com ar, dois tanques de correção de pH e tanques de aeração, com tempos de detenção distintos, seguidos de tanques de sedimentação, conforme mostra a figura 11.2.

25					
24	VÁCUOMETRO	PÇ	1		FANEM
23	CONDENSADOR, Ø 300 mm	PÇ	1	AÇO INOX	
22	COLUNA DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR	PÇ	1	AÇO CARBONO	VIDE DETALHES CONSTRUTIVOS
21	FILTRO DE AR COM UNIDADE DE PRÉ-UMIDIFICAÇÃO	PÇ	1		
20	BOMBA DE VÁCUO	PÇ	1	AÇO	MOD. HF-DJ00 DA HF-VACUO
19	AQUÁRIOS PARA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO BIODEGRADÁVEL DO LODO, VOL. ÚTIL = 20L.	PÇ	6	VIDRO	
18	TUBULAÇÃO, Ø 50 mm	m	6	PVC	
17	VÁLVULAS ESFERA, Ø 19 mm	PÇ	14	AÇO	
16	REGISTROS, Ø 19 mm	PÇ	6	FFFB	
15	TANQUES DE SEDIMENTAÇÃO, VOL. ÚTIL = 40L	PÇ	4	VIDRO	VIDE DETALHES CONSTRUTIVOS
14	ADAPTADOR LONGO, FLANGES E GUARNIÇÃO PARA FURAÇÃO DAS CAIXAS	PÇ	28	PVC	BRASILIT
13	ACESSÓRIOS PARA FIXAÇÃO DA TAMPA	PÇ	4	↑	BRASILIT
12	TÊ Ø 19 mm	PÇ	70	↓	TIGRE
11	CURVA 90° Ø 19 mm	PÇ	35	↓	TIGRE
10	TUBULAÇÃO Ø 19 mm	m	30	PVC	TIGRE
09	MANQUEIRA FLEXÍVEL	m	2	TEFLON	
08	PEDRAS POROSAS DE AQUÁRIO	PÇ	162		
07	BOMBA DOSADORA, VAZÃO 80L/DIA	PÇ	1		MOD. A-1814-8 DA ALLINOX
06	TAMPA PARA CAIXA D'ÁGUA CAP. 250L	PÇ	1	FIBROCIMENTO	BRASILIT
05	CAIXA D'ÁGUA CAP. 500L	PÇ	1		
04	↑ CAP. 375L	PÇ	1	↑	↑
03	↑ CAP. 250L	PÇ	3	↑	↑
02	↑ CAP. 150L	PÇ	2	↑	↑
01	CAIXA D'ÁGUA CAP. 100L	PÇ	3	FIBROCIMENTO	BRASILIT
ITEM	DISCRIMINAÇÃO	UNID.	QUAN.	MATERIAL	OBS.

LISTA DE MATERIAIS DO ESQUEMA GERAL DA ESTAÇÃO PILOTO. FIG. 11.2

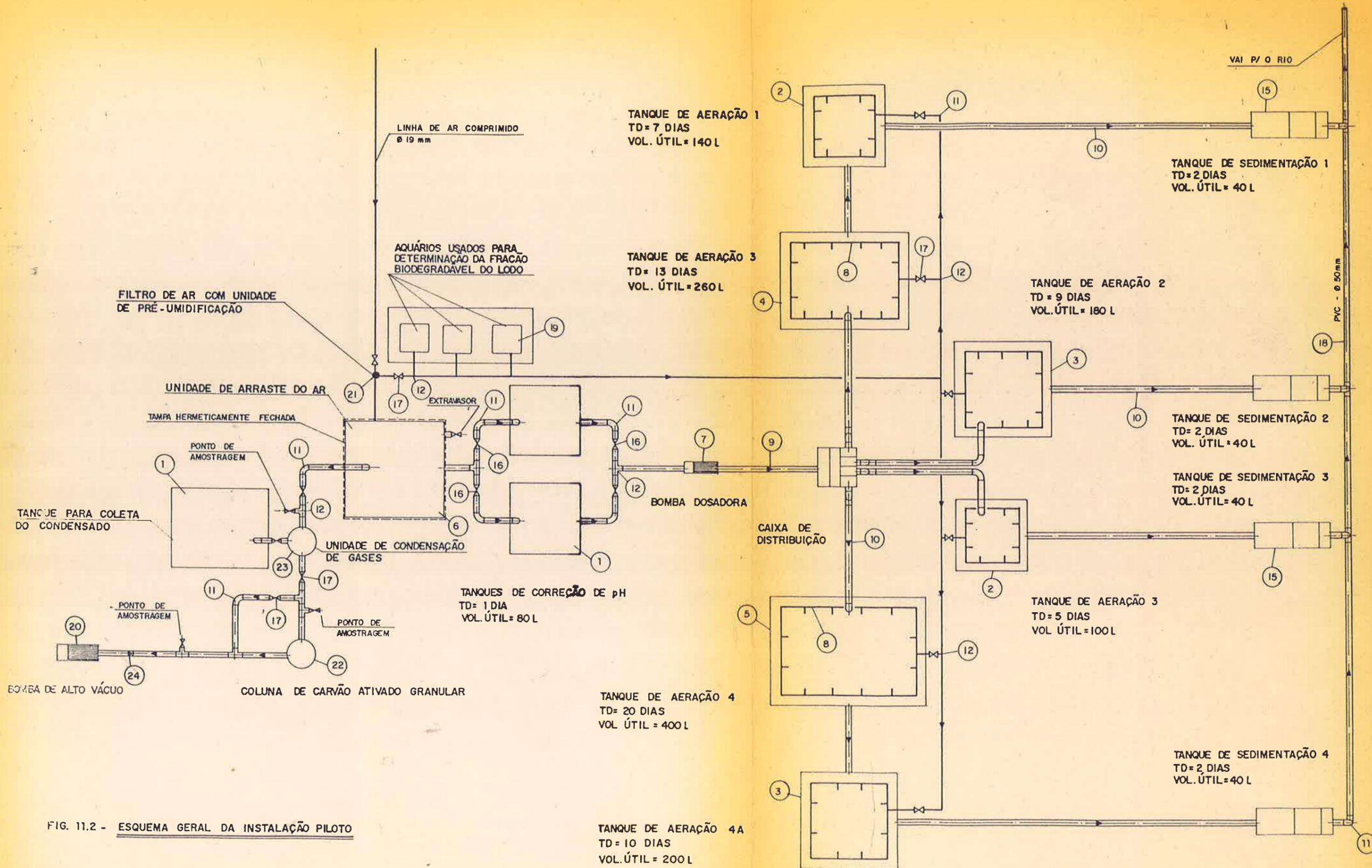


FIG. 11.2 - ESQUEMA GERAL DA INSTALAÇÃO PILOTO

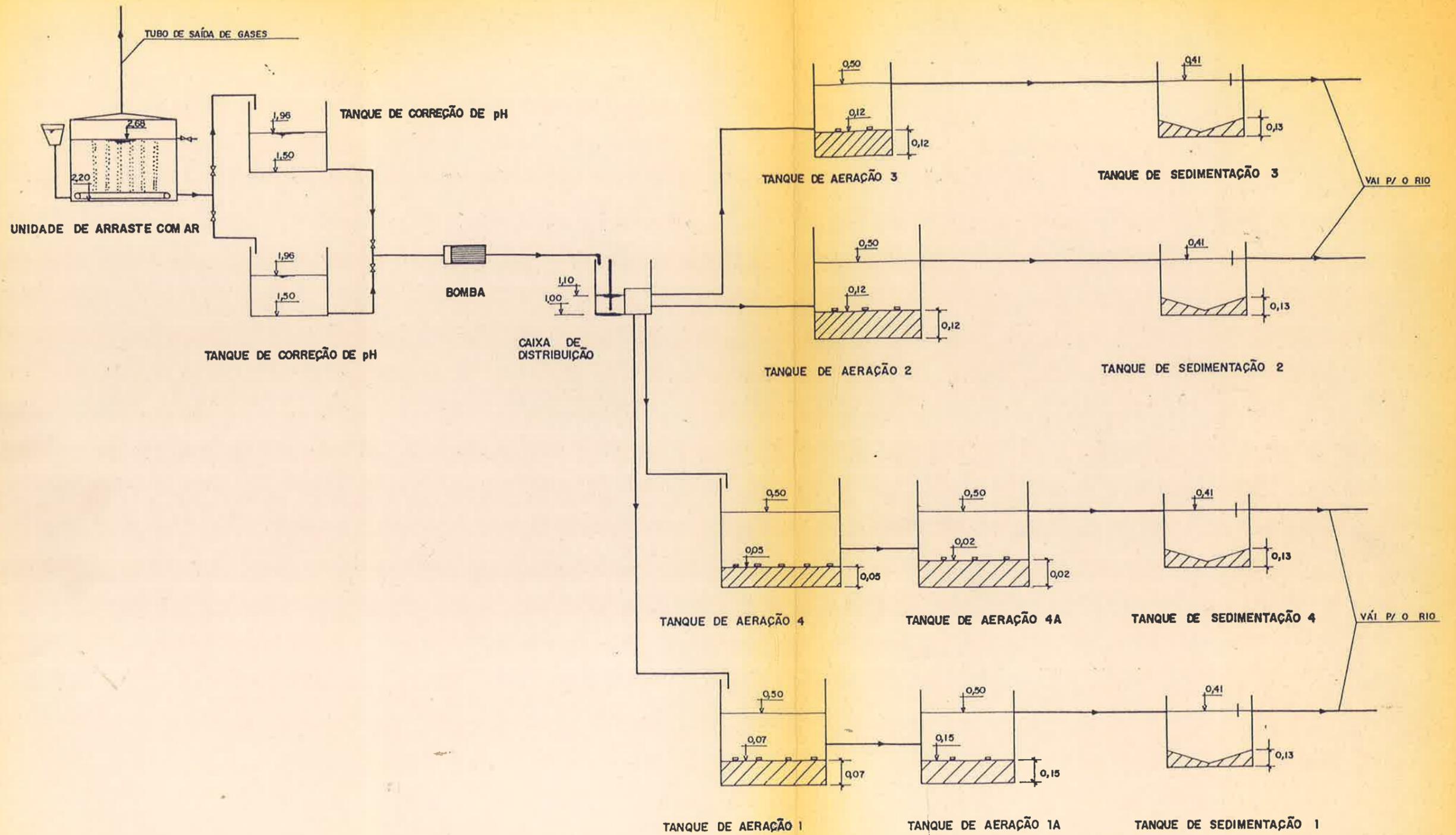


FIG. 11.3 - PERFIL HIDRÁULICO DA INSTALAÇÃO PILOTO

A alimentação da instalação era feita, diariamente, com trinta litros de despejos, provenientes da indústria de recuperação de solventes, coletados no decantador primário (já existente na indústria) e dez litros de despejos, oriundos da indústria de refino de óleo lubrificante (coletados da caixa separadora de óleo, também existente).

A primeira unidade da instalação era a de arraste com ar. Constituía-se de uma caixa d'água de fibrocimento com capacidade de duzentos e cinquenta litros e volume útil de duzentos litros, o que correspondia a um tempo de detenção de cinco dias. A unidade tinha a função de permitir a saída equalizada do efluente e o desprendimento dos compostos orgânicos voláteis do despejo combinado. Este tanque era hermeticamente fechado e continha um tubo de saída dos gases. O contato do líquido contaminado com o ar livre de contaminação era feito por bolhas, produzidas pela injeção de ar comprimido em uma malha de tubo de PVC, diâmetro de dezenove milímetros, com furos de dois milímetros a cada dez centímetros, disposta no fundo do tanque. À saída dos gases, instalaram-se um condensador, uma coluna de carvão ativado e uma bomba de vácuo.

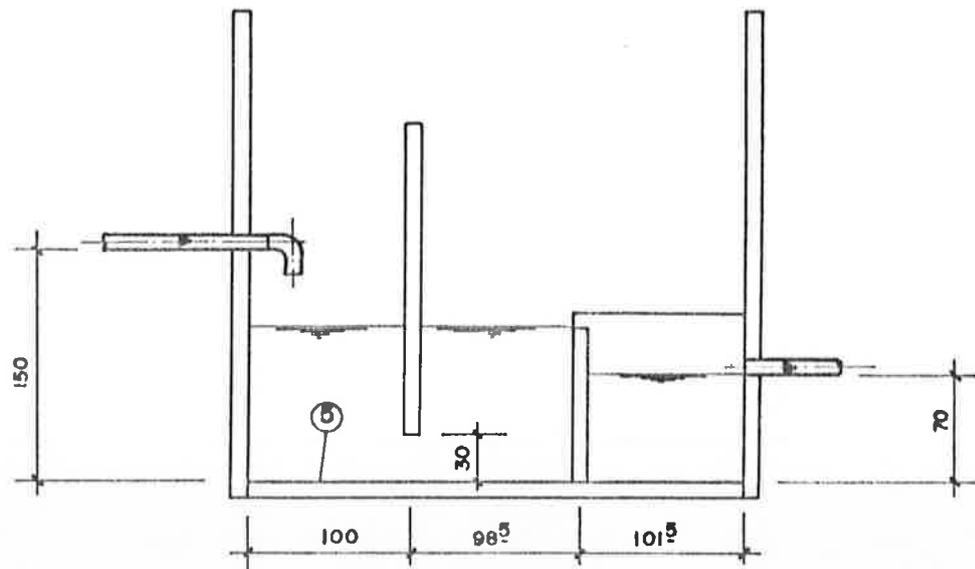
Após a unidade de arraste por ar, o despejo combinado era encaminhado ao tanque de correção de pH, através de uma tubulação de dezenove milímetros. Neste tanque, era adicionado ácido sulfúrico ou cal até se obter pH próximo do neutro. Introduziam-se, também, a água de diluição e o esgoto doméstico, além dos nutrientes necessários. Uma caixa d'água de fibrocimento com capacidade de cem litros

e volume útil de oitenta litros era utilizada para este fim. A adição da água de diluição era devido à grande concentração de sais dissolvidos no despejo bruto. A relação DBO:N:P ficou em torno de 100:5:1.

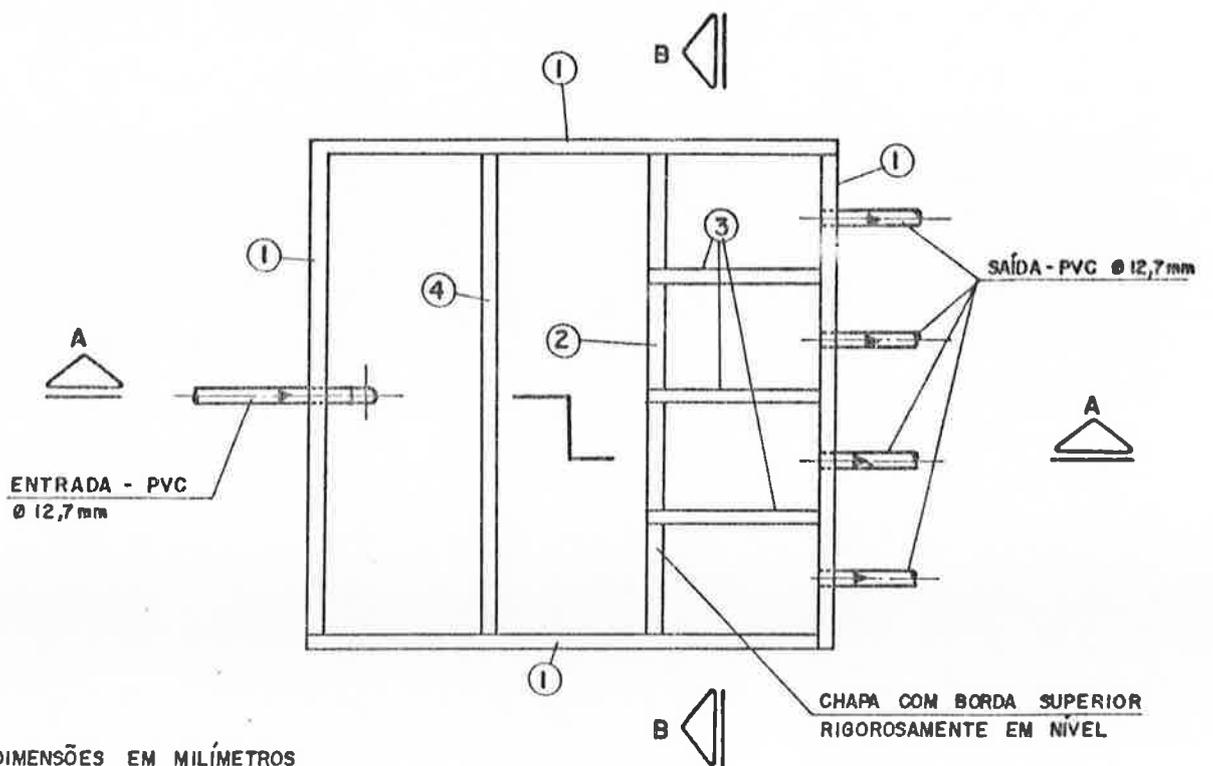
A seguir, os despejos eram enviados, através de bomba dosadora, com capacidade máxima de 6,3 L/h, à caixa de distribuição, construída com chapas de aço, cujas dimensões são mostradas nas figuras 11.4 e 11.5.

Da caixa de distribuição, derivavam quatro canalizações de PVC, diâmetro de dezenove milímetros, que levavam o despejo, por gravidade, aos tanques de aeração. Caixas d'água de fibrocimento com tubos furados de PVC, acoplados a pedras porosas, por onde passava o ar comprimido, funcionavam como tanques de aeração. Foram utilizadas seis caixas d'água: duas com capacidade de cento e cinquenta litros (cinco e sete dias de detenção), duas de duzentos e cinquenta litros (nove e dez dias de detenção), uma de trezentos e setenta e cinco litros (treze dias de detenção) e uma de quinhentos litros (vinte dias de detenção). As caixas correspondentes aos tempos de detenção de treze e sete dias, bem como as de vinte e dez dias eram dispostas em série, totalizando vinte e trinta dias, respectivamente.

Os sólidos do efluente dos tanques de aeração sedimentavam em tanques de sedimentação, que eram construídos com placas de vidro e cobertos com chapas de alumínio (figura 11.6), para evitar o crescimento de algas nas paredes laterais desses tanques.



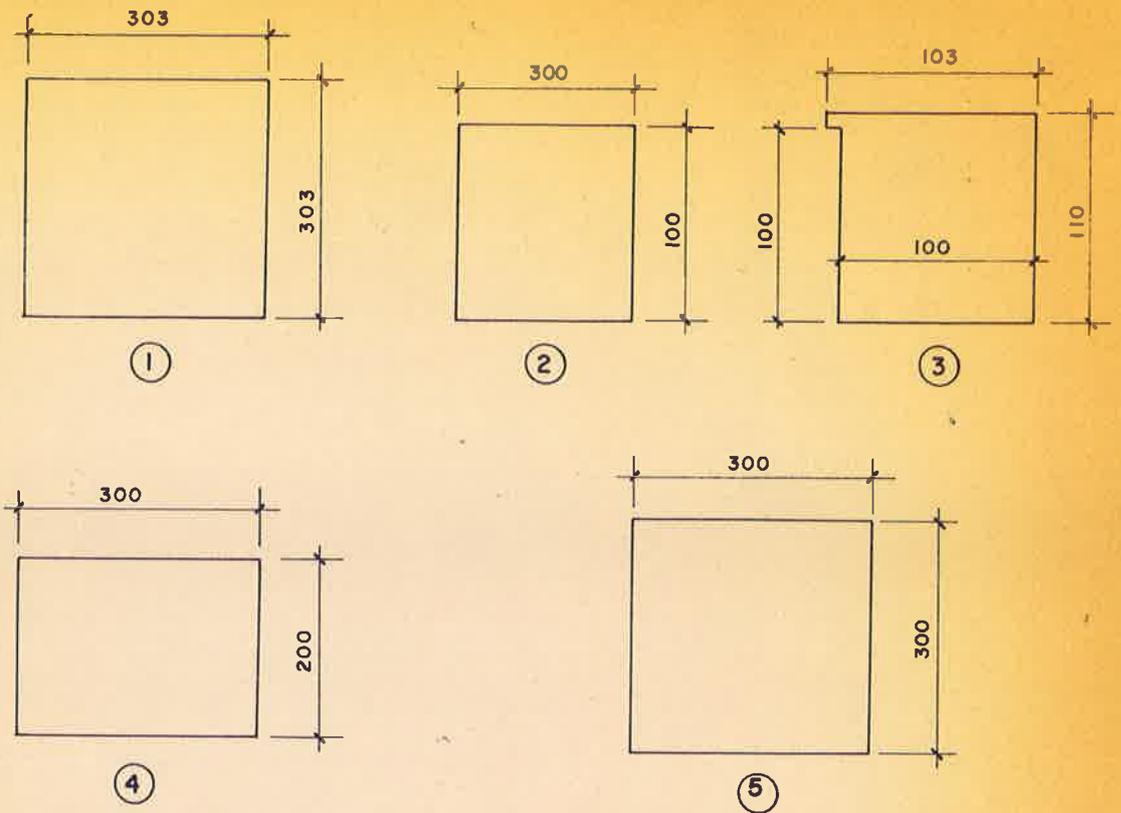
CORTE AA



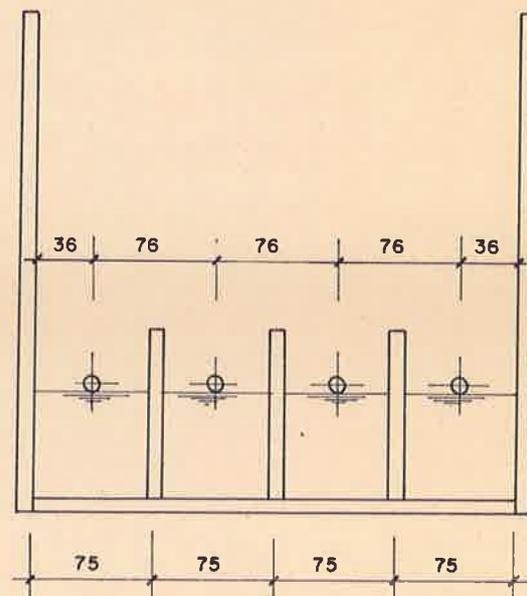
OBS: DIMENSÕES EM MILÍMETROS

PLANTA

FIG.11.4- CAIXA DE DISTRIBUIÇÃO - PLANTA E CORTE



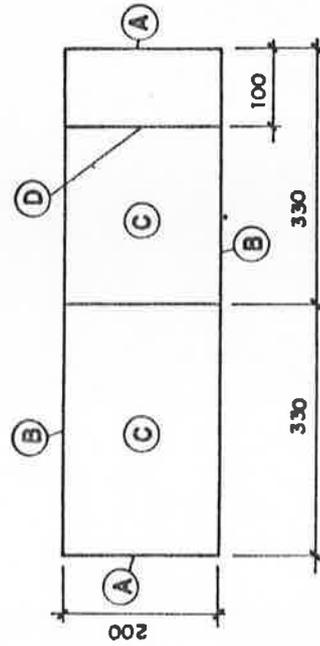
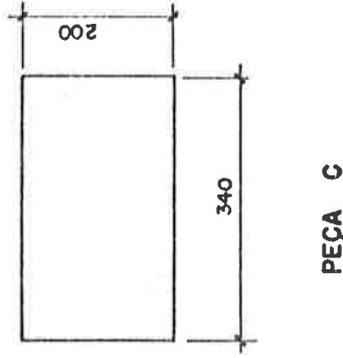
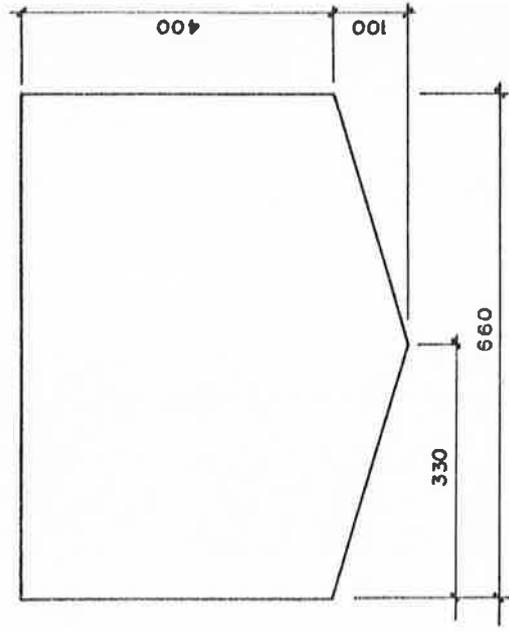
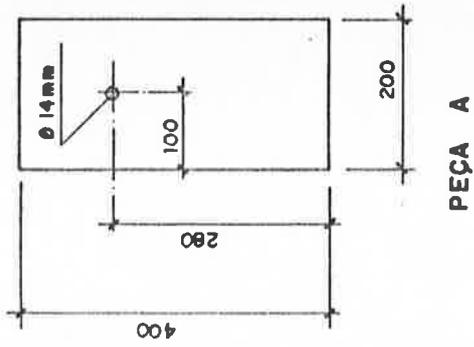
PEÇAS PARA MONTAGEM DA CAIXA EM CHAPA METÁLICA



OBS: DIMENSÕES EM MILÍMETROS

CORTE BB

FIG.11.5 - CAIXA DE DISTRIBUIÇÃO - CORTE E DETALHES



OBS. DIMENSÕES EM MILÍMETROS

FIG. 11.6 - TANQUE DE SEDIMENTAÇÃO - PLANTA E DETALHES
ESCALA 1:10

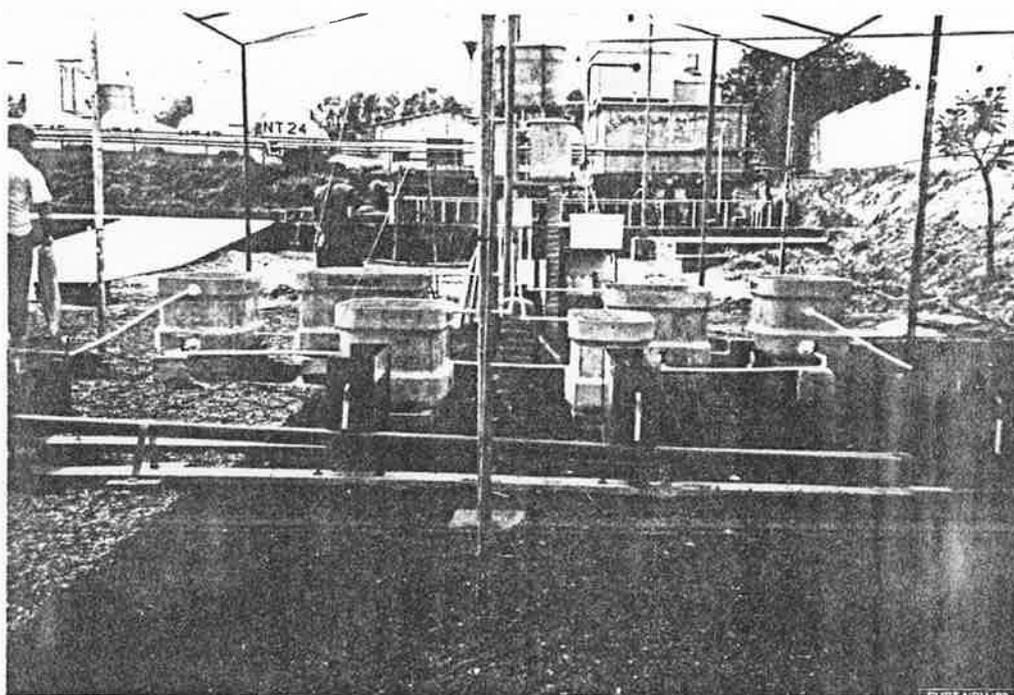


Foto 11.2 - Vista geral da instalação piloto.

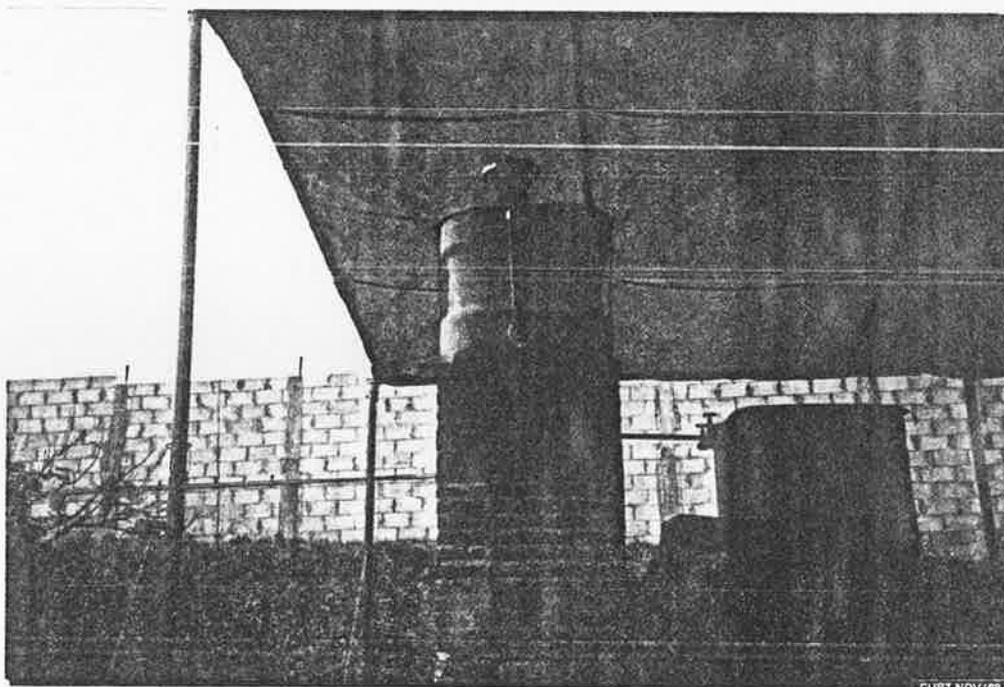


Foto 11.3 - Vista do tanque de equalização/unidade de arraste com ar.

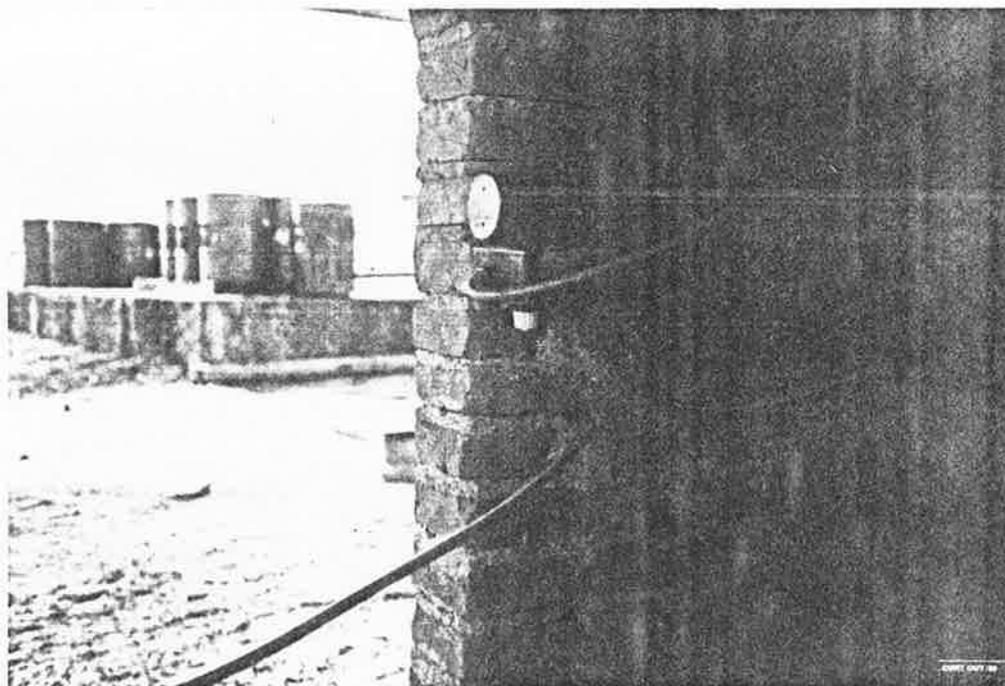


Foto 11.4 - Bomba dosadora Modelo A-1814-6 da Alimox

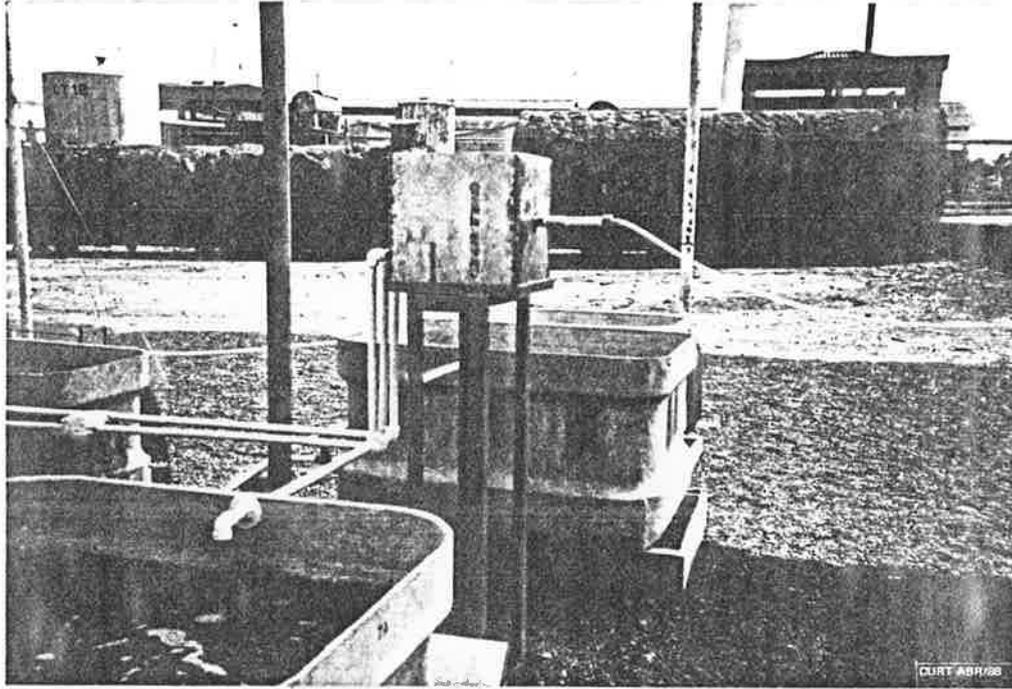


Foto 11.5 - Vista lateral da caixa de distribuição

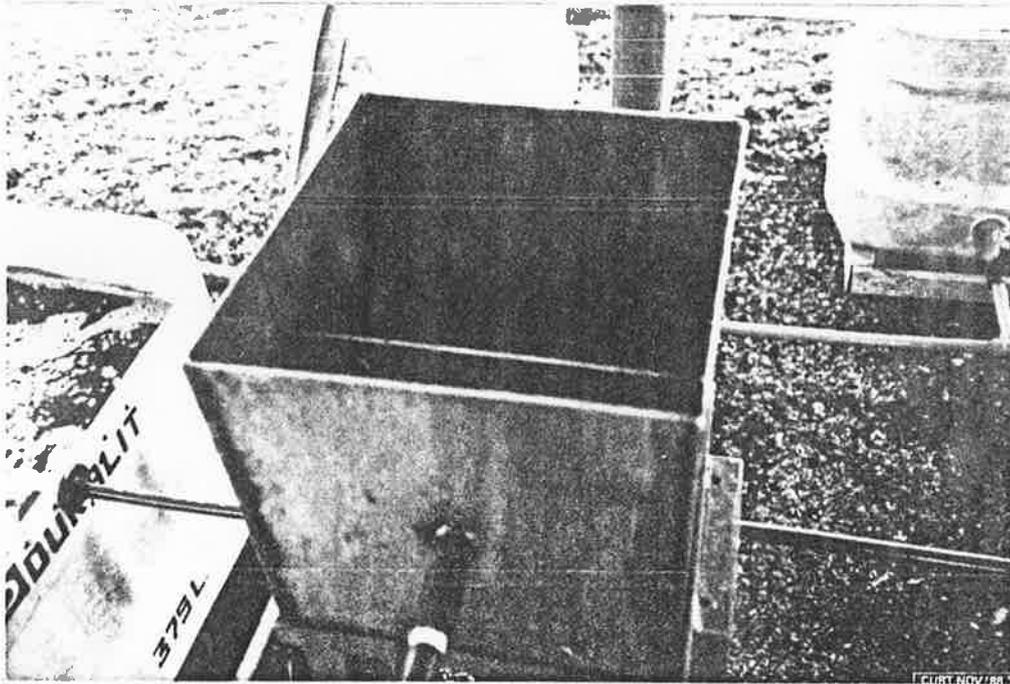


Foto 11.6 - Foto aérea da caixa de distribuição

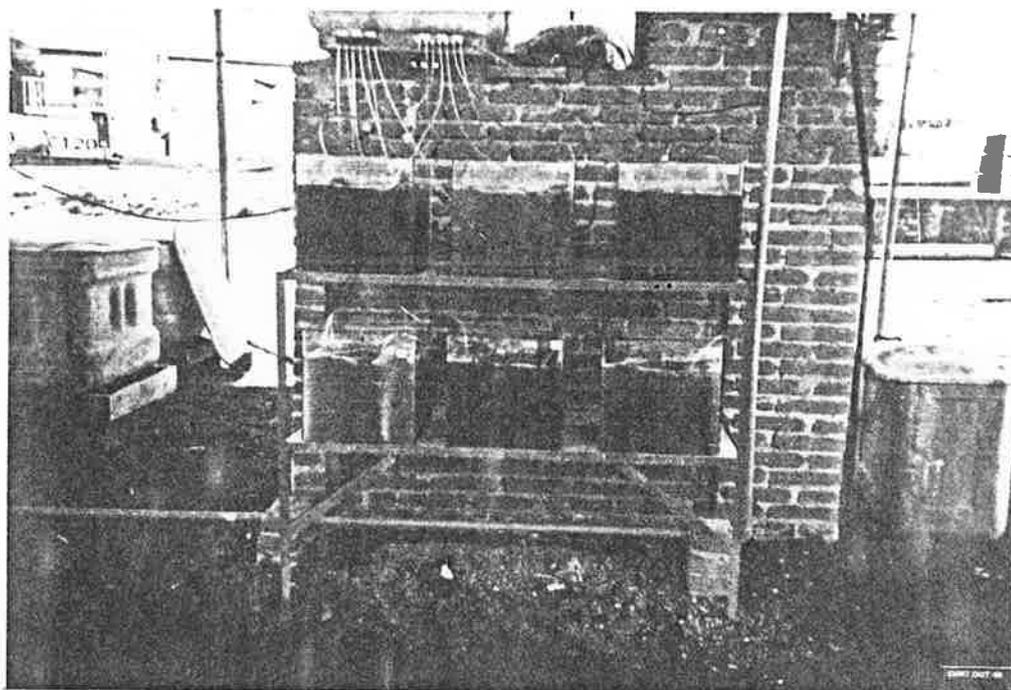


Foto 11.7 - Tanques utilizados na determinação da fração biodegradável do lodo.

11.3.2. Desenvolvimento da pesquisa

11.3.2.1. Partida do sistema

a) Aclimatação

A aclimatação dos microrganismos nos tanques de aeração foi realizada da seguinte forma:

a.1) Introduziu-se 10% do volume do tanque com lodo de fossa séptica (inóculo) e completou-se o restante com água de torneira. A seguir, aerava-se por dois dias.

a.2) Após este período, removiam-se 2 litros do tanque de aeração e colocava-se o mesmo volume de despejo. Determinava-se a DQO filtrada e aerava-se por um dia.

a.3) Coletava-se uma amostra para análise da DQO filtrada. Se a remoção fosse maior do que 60%, retiravam-se 4 litros do tanque de aeração e, colocavam-se 4 litros de despejos, determinava-se a DQO filtrada e aerava-se.

a.4) Após um dia, verificava-se a remoção de DQO. Se fosse superior a 60%, retiravam-se 7 litros do tanque de aeração, colocava-se o mesmo volume de despejo, determinava-se a DQO filtrada, aerava-se e recomeçava-se no item a.3, com remoção de 10 litros do tanque de aeração. Assim, progressivamente, com volumes de 13; 16 e 20 litros. Após este último valor, a alimentação era contínua. Se para um determinado acréscimo de despejo, a remoção de DQO filtrada fosse inferior a 60%, retornava-se

à diluição anterior e introduziam-se alíquotas crescentes, porém em incrementos menores.

b) Aferição da vazão na caixa de distribuição

Antes de iniciar a operação propriamente dita, procedeu-se a aferição da vazão na caixa de distribuição, através de tentativas, variando seu nível, por meio de calços e medindo-se a vazão através de proveta e cronômetro. A partir do instante em que se atingiu 20 L/dia em cada derivação, o nível não mais se alterou, durante toda a operação da instalação piloto, exceto quando necessário. Esta necessidade era avaliada pela aferição da vazão seis vezes ao dia.

11.3.2.2. Operação diária do sistema

A sequência de operação diária do sistema era a seguinte:

a) Coletavam-se vinte litros de despejos na saída da caixa separadora de óleo da indústria de refino de óleo lubrificante (despejo A).

b) Misturava-se, vagarosamente, o sobrenadante do decantador primário e coletavam-se quarenta litros de despejos da indústria de recuperação de solventes a aproximadamente quinze centímetros da superfície líquida (despejo B).

c) Combinavam-se dez litros do despejo A com trinta litros do despejo B. O despejo combinado permanecia em repouso

durante vinte e quatro horas, antes de ser introduzido na instalação piloto.

d) Após este período, verificava-se a ocorrência de separação de óleo ou solventes.

e) Retiravam-se amostras do despejo combinado para as análises.

f) Alimentava-se o sistema com os quarenta litros, através do funil situado na unidade de arraste por ar.

g) Abria-se um dos registros a jusante da unidade de arraste por ar e coletavam-se amostras.

h) Introduziam-se quarenta litros de despejo da unidade de arraste por ar no tanque de correção de pH.

i) Adicionava-se água de diluição (34 L), esgoto doméstico (6 L) e nutrientes. As quantidades de uréia e superfosfato triplo eram tal que se mantinha a relação DBO:N:P em torno de 100:5:1. Misturava-se o conteúdo do tanque.

j) Media-se o pH com o potenciômetro. Se o valor fosse superior a sete, adicionava-se ácido sulfúrico até atingir um valor em torno do neutro. Caso contrário, introduzia-se hidróxido de sódio ou de cálcio.

l) Os tanques de correção de pH eram usados alternadamente, isto é, enquanto se preparava um deles, utilizava-se o outro.

m) Após preparar o tanque de correção de pH, coletavam-se amostras.

n) Abria-se o registro à jusante do tanque de correção de pH, permitindo que o despejo fosse bombeado à caixa de distribuição.

o) Periodicamente (seis vezes ao dia), verificava-se a vazão em cada derivação com a utilização de proveta de 100 mL e cronômetro.

p) Verificava-se a ocorrência de sedimentação dos flocos nos tanques de aeração. Em caso afirmativo, aumentava-se a quantidade de ar introduzido e o número de pedras porosas.

q) Coletavam-se amostras nos tanques de aeração e do efluente final.

11.3.2.3. Monitoramento do sistema

A fim de avaliar o desempenho da instalação piloto, foram realizadas as análises para a determinação dos vários parâmetros, descritos a seguir:

a) Pontos de amostragem

As amostras foram coletadas nos seguintes pontos:

- . no despejo bruto;
- . à jusante da unidade de arraste com ar;
- . à jusante do tanque de correção de pH;
- . nos tanques de aeração e
- . à jusante dos tanques de sedimentação.

b) Coleta e preservação das amostras

Nesta fase, alguns cuidados adicionais foram tomados. As amostras eram coletadas abaixo da superfície líquida, através de sifão. Na coleta, foram utilizados frascos de vidro, cor âmbar, com tampa esmerilhada e preenchidos

totalmente. As amostras para as análises de benzeno, tolueno e xileno eram coletadas em alíquotas de 30 mL, medidas com pipeta volumétrica, em frascos de 80 mL. As coletas para as análises dos demais solventes eram feitas em frascos de 30 mL preenchidos totalmente. Ambos continham um septo de borracha e um lacre de alumínio.

As determinações analíticas eram realizadas imediatamente após a coleta. Quando isto não era possível, a amostra era refrigerada a 4°C, no escuro.

c) Parâmetros determinados e frequência de análise

Os parâmetros de interesse e a frequência de análise são apresentados na tabela 11.2.

Tabela 11.2 - Parâmetros analisados e frequência de análise

PARÂMETROS	FREQUÊNCIA
pH	diária
Temperatura	diária
Oxigênio Dissolvido	diária
Óleos e graxas, DBO, DQO, sulfetos, cloretos, sulfatos e solventes	duas vezes por semana no despejo bruto, à jusante da unidade de arraste por ar e à jusante do tanque de correção de pH, uma vez por semana no efluente final
Nitrogênio e fósforo totais	uma vez por semana à jusante do tanque de correção de pH

A figura 11.7 mostra a localização dos pontos amostragem e os parâmetros determinados.

d) Testes complementares

d.1) Determinação da fração biodegradável do lodo

Para a determinação da fração biodegradável do lodo, procedeu-se conforme metodologia descrita a seguir:

d.1.1) retirou-se uma alíquota do conteúdo de cada tanque de aeração. A seguir, ela permaneceu em repouso em outro tanque, para que os sólidos sedimentassem.

d.1.2) descartou-se aproximadamente 90% do volume do tanque (sobrenadante).

d.1.3) transferiram-se os 10% restantes para um recipiente menor e aerou-se. Este volume, descontando o necessário para as análises, foi mantido constante repondo a água que evaporou.

d.1.4) coletaram-se amostras, duas vezes por semana, para a determinação dos sólidos em suspensão totais e sólidos em suspensão voláteis até que os valores destes parâmetros permanecessem constantes.

d.2) Determinação da taxa de utilização de oxigênio.

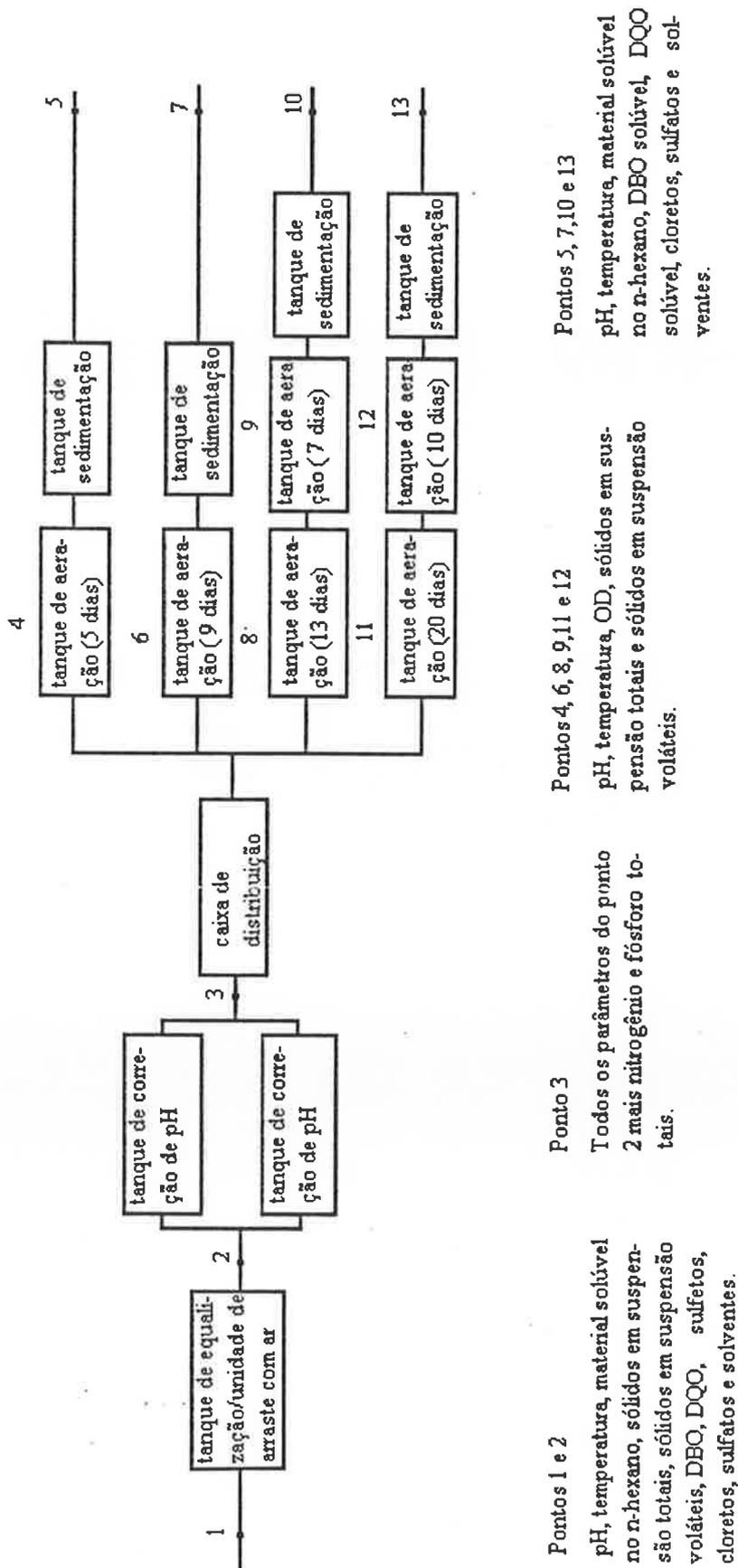
Para a determinação da taxa de utilização de oxigênio procedeu-se como descrito abaixo:

d.2.1) calibrou-se o aparelho medidor de oxigênio dissolvido.

d.2.2) intensificou-se a aeração.

d.2.3) interrompeu-se o fornecimento de ar, mas a alimentação permaneceu contínua.

Figura 11.7 - Pontos de amostragem e parâmetros determinados



d.2.4) introduziu-se o eletrodo no líquido e agitou-se suavemente o conteúdo do tanque, com o auxílio de uma pá, a fim de manter os sólidos em suspensão.

d.2.5) acionou-se o cronômetro e mediu-se o O.D. em intervalos de tempo inferiores a um minuto.

d.2.6) registraram-se os dados até que o valor de O.D. atingisse 2 mg/L.

d.3) Ensaio na unidade de arraste com ar

d.3.1) Influência da temperatura e da pressão na volatilização dos solventes

Observou-se que no período compreendido entre o 50º e 90º dias da operação, as concentrações de tolueno no afluente da unidade de arraste com ar eram relativamente altas (nd - 28,96 mg/L) em relação as afluentes (nd - 132,27 mg/L), considerando-se a diluição. Com o intuito de avaliar a influência da temperatura e da pressão na volatilização dos compostos presentes no despejo, realizaram-se testes em uma unidade de arraste com ar, cujo esquema é mostrado na figura 11.8. Tratava-se de um reator de aço, de dez litros de volume útil, revestido com epóxi, acoplado a uma bomba de vácuo, modelo HF - D100 da HF - VÁCUO - Ind. e Com. Eletromecânica e Aparelhos Científicos Ltda. O ar era introduzido por meio de uma tubulação de aço carbono, diâmetro de 19 mm e distribuído através de pedras porosas, situadas no fundo do reator. A vazão de ar era controlada por válvula de agulha e medida com rotâmetro. A temperatura era mantida constante por meio de um termostato. A pressão reinante no interior do tanque era

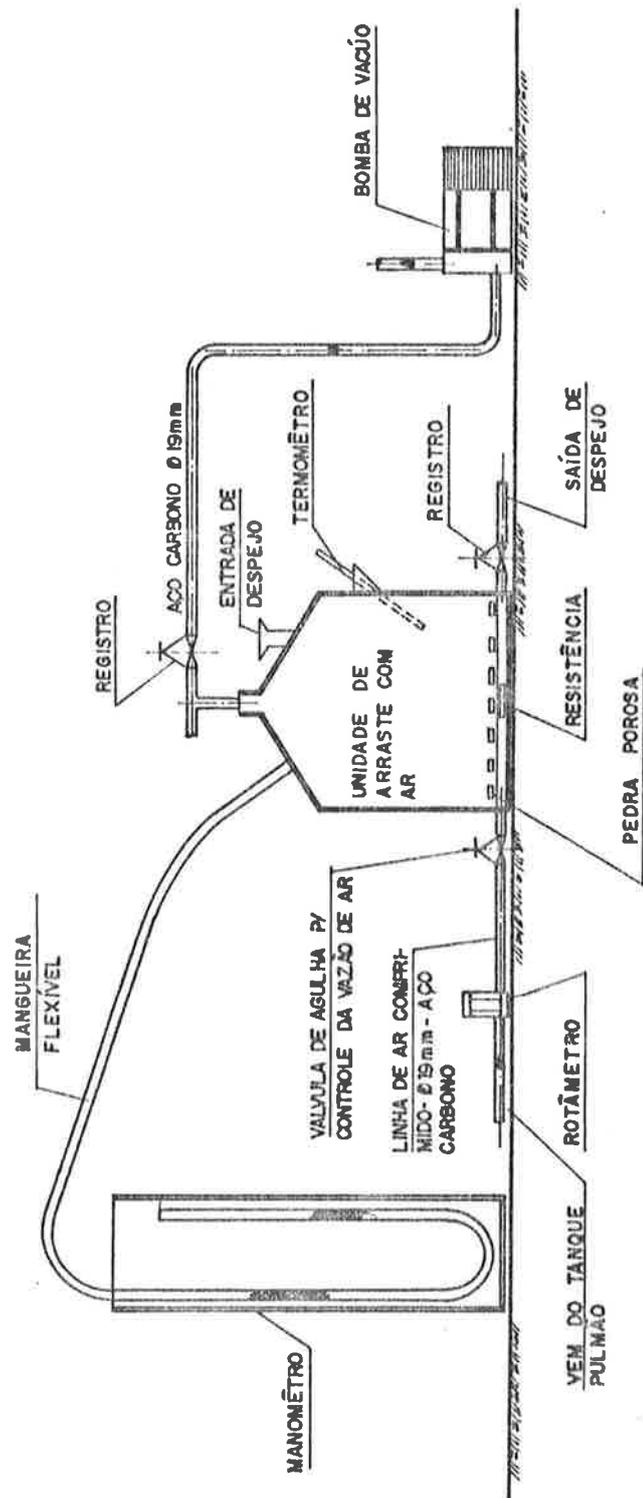


FIG.11.8- ESQUEMA DA INSTALAÇÃO PARA REMOÇÃO DE SOLVENTES POR ARRASTE COM AR

medida através de manômetro. Do fundo do reator saía uma tubulação de aço carbono, diâmetro de 19 mm, com registro, para coleta de amostras e descarte de material. A temperatura do líquido era medida pelo termômetro, que era inserido em um orifício existente na unidade de arraste com ar.

O teste consistia em:

- a) Provocar uma sub-pressão de 10 a 15 mmHg à saída dos gases
- b) Provocar uma sub-pressão mais incrementos de temperaturas no líquido, até atingir 40, 50 e 60° C.

Antes da realização de cada uma das etapas eram retiradas amostras para a determinação das concentrações dos solventes.

A primeira etapa foi realizada à temperatura de 22,5°C (ambiente) e foram adicionados no despejo combinado das duas indústrias 20 mg/L de benzeno, 20 mg/L de tolueno e 20 mg/L de xileno. A vazão de ar era de 3,75 L/min. Nessa etapa não se provocou a sub-pressão. O despejo permaneceu em aeração por duas horas e após este período, retirava-se uma amostra para a determinação das concentrações de solventes por cromatografia gasosa.

Na segunda etapa, provocou-se uma sub-pressão de 15 mmHg à saída dos gases. A temperatura do líquido era de 22,5°C e a vazão de ar, 4,25 L/min. O tempo de aeração foi de 2 horas.

A terceira etapa consistia em aumentar a temperatura do líquido até atingir 40°C , 50°C e 60°C e mantê-las durante

duas horas em aeração. As demais condições eram as mesmas da etapa anterior

d.3.2) Influência do tempo de detenção na remoção de solventes

Para avaliar a influência do tempo de detenção na remoção de solventes, foram realizados ensaios na instalação piloto, conforme a metodologia descrita a seguir:

a) Alimentava-se a instalação piloto com os 40 litros de despejo combinado das duas indústrias.

b) Deixava-se aerar por 15 minutos e coletava-se uma amostra do conteúdo da unidade de arraste com ar.

c) Inicialmente, provocou-se uma sub-pressão de 15 mmHg à saída dos gases, o que ocasionou o rompimento da tampa da caixa d'água, que precisou ser substituída por uma de aço para dar prosseguimento aos testes. Resolvido este problema, aplicava-se a sub-pressão e o despejo permanecia em aeração (vazão específica de ar de 20 mL/L min) por 2 horas, 9 horas e 24 horas. Após cada um destes períodos, retirava-se uma amostra para a determinação das concentrações dos solventes.

d.3.3) Influência da vazão específica de ar na remoção de solventes.

Nos quarenta litros de despejos, que alimentavam, diariamente, a unidade de arraste com ar, eram adicionados 20 mg/L de benzeno, 20 mg/L de tolueno e 20 mg/L de xileno.

Intensificava-se a aeração por 15 minutos para permitir a homogeneização do conteúdo da unidade de arraste com ar.

Coletava-se uma amostra. Ajustava-se a vazão de ar ao valor pré-fixado, através da válvula de agulha e rotâmetro. Esta vazão permanecia constante durante 24 horas e após este período, retirava-se nota amostra para identificar os solventes e determinar suas concentrações. O mesmo procedimento era adotado para as demais vazões específicas de ar, que variavam de 10 mL/Lmin a 50 mL/Lmin, com incrementos de 10 mL/Lmin.

d.4) Ensaios de laboratório para remoção de material solúvel em n-hexano

Notou-se que, no período compreendido entre 04/01/88 a 26/02/88, as concentrações de materiais solúveis em n-hexano nos efluentes dos tanques de aeração eram elevadas (145 mg/L - 759 mg/l) e praticamente não havia remoção no sistema de tratamento proposto (concentração de materiais solúveis em n-hexano no despejo bruto: 169 mg/L - 589 mg/l).

Tendo em vista este fato, foram feitos ensaios, em laboratório, divididos em duas etapas principais e subdivididos em teste preliminares e finais:

- Remoção de materiais solúveis em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante e
- Remoção de materiais solúveis em n-hexano do efluente do sistema com tanque de aeração de vinte dias de detenção

Em ambas, os ensaios de acidulação, alcalinização, coagulação, floculação e sedimentação e flotação com ar dissolvido foram realizados conforme propostos por Eckenfelder et al (1981). A mistura rápida foi feita a 100

rpm e a lenta, a 30 rpm. Por esta razão, nestes ensaios serão descritas somente as condições operacionais.

d.4.1) Remoção de materiais solúveis em n-hexano do despejo da indústria de refino de óleo lubrificante

Inicialmente, decidiu-se estudar formas de remover o material solúvel em n-hexano da indústria de refino de óleo lubrificante antes de misturar com o despejo da indústria de recuperação de solventes, uma vez que se acreditava que na amostra combinada o material se solubilizaria nos solventes, dificultando sua remoção.

d.4.1.1) Etapa preliminar

Nesta etapa, utilizou-se sempre um volume de amostra de dois litros, um tempo de mistura rápida de trinta segundos e de mistura lenta de dez minutos. O despejo e o efluente tratado foram caracterizados quanto ao pH, DQO e concentração de material solúvel em n-hexano.

a) Coagulação e floculação com sulfato de alumínio e sedimentação:

- pH = pH amostra;
- Dosagem de sulfato de alumínio = 100 mg/L;
- tempo de sedimentação: 30 minutos.

b) Coagulação e floculação com hidróxido de cálcio seguida de sedimentação:

- Dosagem de hidróxido de cálcio: 2,5 g/L;
- Demais condições: idênticas às descritas no item a.

c) Desestabilização da emulsão óleo-água com ácido sulfúrico seguida de sedimentação

- solução de ácido sulfúrico 5 N;

- pH final = 2,0 e 2,5;
 - Tempo de sedimentação: 10 minutos.
- d) Desestabilização da emulsão óleo-água com ácido clorídrico seguida de sedimentação:
- ácido clorídrico concentrado;
 - pH final = 2,1 e
 - Demais condições: iguais as descritas no item c.
- e) Desestabilização da emulsão óleo-água com cloreto de cálcio:
- pH = pH amostra;
 - Dosagens de cloreto de cálcio: 5 g/L e 10 g/l;
 - Tempo de sedimentação: 10 minutos.
- f) Desestabilização da emulsão óleo-água com ácido clorídrico e hidróxido de cálcio:
- f.1) Acidulação:
- ácido clorídrico concentrado;
 - pH final = 1,9.
- f.2) Alcalinização:
- Suspensão de hidróxido de cálcio;
 - pH final = 12,0.
- f.3) Mistura lenta.
- f.4) Sedimentação:
- tempo de sedimentação: 20 minutos.

Através dos resultados obtidos nestes testes preliminares, verificou-se que a coagulação e floculação com sulfato de alumínio seguida de sedimentação, acidulação com ácido clorídrico e posterior alcalinização com hidróxido de

cálcio e coagulação e floculação com hidróxido de cálcio e sedimentação eram técnicas promissoras.

d.4.1.2) Etapa final

De posse dessas informações, coletaram-se 100 litros do efluente da caixa separadora de óleo da indústria de refino de óleo lubrificante para a realização de ensaios adicionais. Após a chegada no laboratório, a amostra foi homogeneizada numa caixa d'água de 150 litros por meio de um misturador acoplado a um motor de 0,5 HP, durante trinta minutos. Caracterizou-se o despejo quanto ao pH, DQO, DBO e concentrações de sólidos em suspensão totais, fixos e voláteis, material solúvel em n-hexano, cloretos e sulfatos. No efluente tratado foi feita apenas a determinação da concentração de material solúvel em n-hexano.

g) Acidulação, centrifugação e sedimentação:

g.1) Acidulação:

- volume da amostra: 2 litros;
- solução de ácido sulfúrico: 2 N;
- pH final: 1,3; 2,0 e 3,0.

g.2) Mistura Lenta:

- tempo de mistura lenta: 5 minutos.

g.3) Centrifugação:

- volume da amostra: 1 litro;
- 6.000 rpm;
- tempo de centrifugação: 5 minutos.

g.4) Sedimentação:

- volume da amostra: 500 mL;
- tempo de sedimentação: 20 minutos.
- h) Acidulação, centrifugação, alcalinização e sedimentação:
 - h.1) Acidulação e centrifugação:
 - ídem item anterior.
 - h.2) Alcalinização:
 - suspensão de hidróxido de cálcio de 10 g/L;
 - volume da amostra: 300 mL;
 - pH final = 9,0.
 - h.3) Mistura lenta:
 - tempo de mistura lenta: 20 minutos.
 - h.4) Sedimentação:
 - tempo de sedimentação: 24 horas.
- i) Acidulação seguida de sedimentação:
 - i.1) Acidulação:
 - condições idênticas as descritas no item g.
 - i.2) Sedimentação:
 - volume da amostra: 1 litro;
 - tempo de sedimentação: 24 horas.
- j) Acidulação, sedimentação e alcalinização:
 - j.1) Acidulação e sedimentação:

O clarificado obtido conforme metodologia descrita no item i foi alcalinizado, nas seguintes condições:

 - suspensão de hidróxido de cálcio a 10 g/L;
 - volume da amostra: 500 mL;
 - pH inicial = 1,3; 2,0 e 3,0;
 - pH final = 8,0.

j.2) Mistura lenta:

- tempo de mistura lenta: 20 minutos

j.3) Sedimentação:

- tempo de sedimentação: 1 hora.

k) Acidulação seguida de flotação com ar dissolvido:

k.1) Acidulação:

- solução de ácido sulfúrico 0,5 N;
- volume da amostra: 2 litros;
- pH final = 1,3.

k.2) Mistura lenta:

- tempo de mistura lenta: 20 minutos;

k.3) Flotação com ar dissolvido:

- relação volume de despejo e volume de água saturada com ar (Q/R) = 3:1;
- pressão: 450 KPa;
- tempo de permanência da água na câmara de pressurização: 5 minutos;
- tempo de detenção na célula de flotação: 10 minutos.

l) Acidulação, flotação com ar dissolvido e alcalinização:

Duzentos e cinquenta mililitros do clarificado obtido conforme mencionado no item k foram alcalinizados nas seguintes condições operacionais:

- álcali: hidróxido de cálcio;
- pH final = 8,0.

l.1) Mistura lenta:

- tempo de mistura lenta: 20 minutos.

l.2) Sedimentação:

- tempo de sedimentação: 24 horas.

m) Acidulação, adição de desemulsificante, coagulação e floculação com sulfato de alumínio e sedimentação:

m.1) Acidulação:

- solução de H_2SO_4 5N;
- volume da amostra: 2 litros;
- pH final = 6,0.

m.2) Adição de desemulsificante:

- desemulsificante a base de aminas e xileno sulfonato de sódio;
- dosagem 2,5 mL/L.

m.3) Coagulação, floculação e sedimentação:

- volume da amostra: 2 litros;
- dosagens de sulfato de alumínio: 100 mg/L a 600 mg/L em incrementos de 100 mg/L;
- tempo de mistura rápida: 3 minutos;
- tempo de mistura lenta: dez minutos;
- tempo de sedimentação: 30 minutos.

m.4) Alcalinização dos sobrenadantes da coagulação, floculação e sedimentação:

- suspensão de hidróxido de cálcio a 10 g/L;
- volume da amostra: 1 litro;
- pH final = 8,0.

n) Coagulação e floculação com sulfato de alumínio e sedimentação:

n.1) Determinação do pH ótimo:

- dosagem de sulfato de alumínio: 500 mg/L;
- pH: de 4,0 a 9,0 em incrementos de 1,0;
- ajuste de pH: solução de H_2SO_4 5N;

- tempo de mistura rápida: 3 minutos
- tempo de mistura lenta: 20 minutos;
- tempo de sedimentação: 20 minutos e 24 horas.

n.2) Determinação da dosagem ótima de coagulante:

- ajuste de pH: solução de H_2SO_4 5N;
- dosagem de sulfato de alumínio: 250 mg/L a 1.500 mg/L em incrementos de 250 mg/L;
- demais condições idênticas às descritas anteriormente.

o) Coagulação e floculação com sulfato de alumínio seguida de flotação com ar dissolvido:

Alíquotas de 500 mL do clarificado obtido conforme descrito no item anterior foram submetidas à flotação com ar dissolvido. As condições operacionais foram:

- relação Q/R = 3:1;
- tempo de permanência da água na câmara de pressurização: 5 minutos;
- pressão: 450 KPa;
- tempo de detenção na célula de flotação: 20 minutos.

p) Extração a frio com n-hexano

- Coletaram-se dez litros do efluente da caixa separadora de óleo da indústria de refino de óleo lubrificante;
- Determinou-se a concentração de material solúvel em n-hexano do despejo;
- Misturou-se quantidades variáveis de n-hexano (1%, 5%, 10% e 20% em volume) com alíquotas de 1 litro de despejo durante 45 minutos;
- Transferiram-se os conteúdos dos beckers para funis de separação de 1 litro;

- Retiraram-se as fases com n-hexano e determinaram-se as concentrações de materiais solúveis em n-hexano do restante.

d.4.2) Remoção de material solúvel em n-hexano do efluente final da instalação piloto, proveniente do tanque de sedimentação após o tanque de aeração que apresentava tempo de detenção de 20 dias.

Constatou-se que todos os processos de remoção de material solúvel em n-hexano descritos anteriormente necessitavam de altas concentrações de coagulantes e de ácido ou álcali para a neutralização dos efluentes.

O despejo combinado das duas indústrias era diluído antes do tratamento biológico devido à sua alta salinidade.

Provavelmente, um tratamento preliminar dos despejos da indústria de refino de óleo lubrificante acarretaria problemas de inibição nos microrganismos, devido à pressão osmótica, nas lagoas aeradas. Por essa razão, resolveu-se estudar formas de remover o material solúvel em n-hexano após o tratamento biológico.

d.4.2.1) Etapa preliminar

Coletaram-se vinte litros do efluente final da instalação piloto, proveniente do sistema com tanque de aeração que apresentava um tempo de detenção de vinte dias. Nesta etapa, determinaram-se as concentrações de materiais solúveis em n-hexano do despejo e do efluente tratado.

Foram realizados os seguintes ensaios preliminares:

a) Adição de polieletrólito aniônico e bentonita sódica:

- polieletrólitos aniônicos: PA 322L, PA 349L e PA 372L da

Nalco;

- dosagem de polieletrólito: 0,5 mL/L;
- dosagem de bentonita sódica: 60 mg/L;
- tempo de mistura rápida: 3 minutos;
- tempo de mistura lenta: 20 minutos;
- tempo de sedimentação: 30 minutos.

b) Coagulação e floculação com sulfato de alumínio seguida de sedimentação:

- pH = pH amostra;
- dosagem de sulfato de alumínio: 500 mg/L;
- tempo de mistura rápida: 1 minuto;
- tempo de mistura lenta: 20 minutos;
- tempo de sedimentação: 30 minutos.

c) Coagulação e floculação com hidróxido de cálcio seguida de sedimentação:

- suspensão de hidróxido de cálcio a 10 g/L;
- dosagem de Ca(OH)_2 : 800 mg/L;
- demais condições: idênticas às do item b.

d.4.2.2) Etapa final

Nova coleta foi necessária para o prosseguimento dos testes. Caracterizou-se a amostra quanto ao DQO, DBO e concentração de material solúvel em n-hexano. No efluente tratado, determinou-se a concentração de material solúvel em n-hexano. Foi realizado o seguinte ensaio:

d) A adição de desemulsificante e sedimentação

- Introduziram-se, simultaneamente, nas cubas do "jar-test", dosagens variadas de desemulsificante, de 2,5mL/L a 15 mL/L, em incrementos de 2,5 mL/L. O desemulsifi-

cante tem como princípio ativo amina e xileno sulfonato de sódio;

- Promoveu-se a mistura rápida por dois minutos e a seguir, a lenta por vinte minutos;
- Deixaram-se as amostras em repouso por 48 horas;
- Mediram-se os volumes de óleo flotado;
- Na amostra correspondente a uma dosagem de 15 mL/L, determinou-se, também, a DQO e a DBO para averiguar o efeito do desemulsificante no efluente tratado.

Findo o ensaio com desemulsificante, coletou-se uma outra amostra, que foi caracterizada determinando-se a DBO, DQO, pH e concentrações de sólidos em suspensão totais, fixos e voláteis, cloretos, sulfatos e material solúvel em n-hexano, para a realização dos testes discriminados a seguir:

e) Acidulação, flotação com ar dissolvido, alcalinização e sedimentação:

e.1) Acidulação:

- solução de H_2SO_4 2N;
- volume da amostra: 2 litros;
- pH final: 1,3.

e.2) Floculação com ar dissolvido:

- volume da amostra: 750 mL;
- relação Q/R = 3:1;
- pressão: 450 KPa;
- tempo de permanência da água na câmara de pressurização: 5 minutos
- tempo de detenção na célula de flotação: 20 minutos.

e.3) Alcalinização:

- suspensão de Ca(OH)_2 a 10 g/l;
- volume de amostra: 250 ml;
- pH final = 8,4.

e.4) Sedimentação:

- tempo de sedimentação: 30 minutos.

f) Coagulação e floculação com hidróxido de cálcio seguida de sedimentação:

- dosagem de Ca(OH)_2 : 400, 600, 800 e 1.000 mg/L;
- tempo de mistura rápida: 3 minutos;
- tempo de mistura lenta: 20 minutos;
- tempo de sedimentação: 30 minutos.

Foi necessária uma nova coleta de amostra, que foi caracterizada analisando-se os mesmos parâmetros que a anterior.

g) Adsorção em carvão ativado em pó:

O carvão testado foi o mesmo que o empregado no refino de óleo lubrificante.

Preparou-se o carvão seguindo as etapas descritas abaixo:

- lavagem com água desionizada;
- ebulição por 15 minutos;
- secagem em estufa à 105°C por 24 horas;
- resfriamento em dessecador.

Introduziu-se suspensão de carvão ativado tratado, em dosagens de 250 mg/L a 1500 mg/L, em incrementos de 250 mg/L.

Manteve-se a mistura despejo-carvão em agitação (100 rpm) durante 30 minutos.

Simultaneamente, retiraram-se amostras dos seis jarros e imediatamente e ao mesmo tempo foram filtradas em papel Whatman nº 42.

Analísaram-se os filtrados.

h) Coagulação e floculação com sulfato de alumínio seguida de flotação com ar dissolvido:

h.1) Determinação do pH ótimo:

- volume de amostra: 2 litros;
- dosagem de sulfato de alumínio: 200 mg/L;
- pH: de 4,0 a 9,0 em incrementos de 1,0;
- ajuste de pH: ácido sulfúrico ou hidróxido de cálcio;
- tempo de mistura rápida: 3 minutos;
- tempo de mistura lenta: 40 minutos;
- tempo de sedimentação: 20 minutos e 24 horas.

h.2) Determinação da dosagem ótima de coagulante:

- pH = pH ótimo;
- ajuste floculação de pH: solução de H_2SO_4 5N;
- volume da amostra: 2 litros;
- dosagem de sulfato de alumínio: de 200 mg/L a 600 mg/L em incrementos de 100 mg/L;
- tempo de mistura rápida: 3 minutos;
- tempo de mistura lenta: 20 minutos.

h.3) Flotação com ar dissolvido:

- condições operacionais: as mesmas descritas no item h.

i) Ultrafiltração

Coletaram-se 400 litros do efluente final da instalação piloto correspondente ao tempo de detenção de 20 dias no

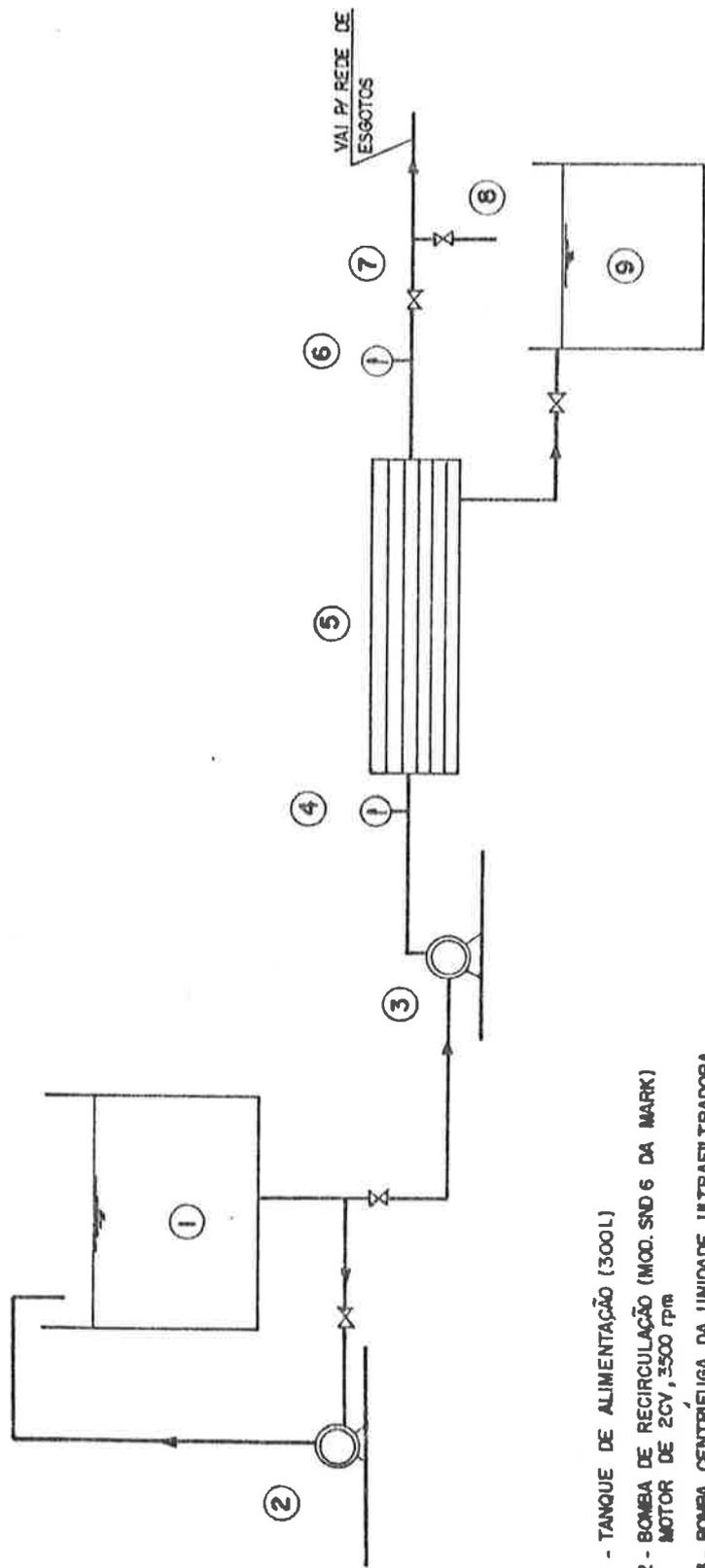
tanque de aeração. Esta amostra foi submetida à ultrafiltração.

i.1) Descrição do sistema de ultrafiltração de laboratório
A figura 11.9 mostra um esquema da instalação empregada. Consistia de um tanque de alimentação de seção circular, diâmetro interno de 0,63 m e altura de 1,0 m, de aço inoxidável, com capacidade útil de 300 litros. No fundo saía uma tubulação de PVC, diâmetro de 19 mm, que encaminhava o despejo de volta ao tanque ou à unidade de ultrafiltração, conforme abertura e fechamento de registros. A recirculação era feita através de bomba centrífuga, modelo SDNG da Mark, acoplada a um motor de 2 CV e 3.500 rpm e tinha por finalidade homogeneizar o despejo.

A unidade de ultrafiltração de laboratório da "Durr do Brasil S/A" era dotada de membrana de 0,2 m² de área superficial, bomba centrífuga e manômetros de entrada e saída, montados numa estrutura de aço carbono. O sistema tinha capacidade de operar com 36 L/min a 107 L/min, a 300 KPa de pressão de entrada do fluido. O filtrado era coletado em bombona de 20 litros. Dispunha-se de uma derivação com registro para coleta de amostra do concentrado oleoso. O restante era descartado na rede de esgotos.

i.2) Condições operacionais

- vazão de alimentação: 40,7 L/min;
- pressão de entrada: 300 KPa;
- pressão de saída: 250 KPa;



- 1 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO (300L)
- 2 - BOMBA DE RECIRCULAÇÃO (MOD. SNO 6 DA MARK)
MOTOR DE 2CV, 3500 rpm
- 3 - BOMBA CENTRÍFUGA DA UNIDADE ULTRAFILTRADORA
- 4 - MEDIDOR DE PRESSÃO
- 5 - MEMBRANAS
- 6 - IDEM ITEM 4
- 7 - CONCENTRADO
- 8 - PONTO DE COLETA DO CONCENTRADO
- 9 - TANQUE DE COLETA DO FILTRADO

FIG. 11.9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DESCONTÍNUO DE ULTRAFILTRAÇÃO DE LABORATÓRIO EMPREGADO NOS TESTES PARA AVERIGUAR A REMOÇÃO DE OLEOS E GRAXAS DO EFLUENTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO.

- fluxo através da membrana: 26,4 L/m²h.

i.3) Determinações analíticas e pontos de amostragem

Para avaliar a eficiência do sistema de ultrafiltração foram feitas as seguintes análises nos pontos de amostragem, descritos a seguir:

- determinações analíticas: pH, sólidos sedimentáveis, temperatura e concentrações de sólidos totais, fixos e voláteis, sólidos dissolvidos totais, fixos e voláteis, sólidos em suspensão totais, fixos e voláteis, sulfatos, cloretos e material solúvel em n-hexano.

- pontos de amostragem

- . na alimentação do sistema;
- . no filtrado;
- . no concentrado oleoso.

j) Processo eletrolítico

j.1) Descrição do sistema eletrolítico

A alimentação da câmara eletrolítica era feita a partir de um tanque de seção circular, diâmetro de 0,40 m e altura de 0,80 m, de aço, com capacidade de 100 litros.

Como não se dispunha de bomba, construiu-se um sistema de bóia, onde foi acoplado um tubo com orifícios laterais de aproximadamente 1,5 cm de diâmetro em diferentes alturas. Quando se utilizava um orifício, o restante era tampado com parafusos. À saída deste tubo, foi rosqueado um espigão onde se conectou a mangueira de latex.

Do fundo do tanque saía uma tubulação de PVC de diâmetro de 19 mm, com registro, que encaminhava o despejo à câmara

de flotação. Essa continha um espigão na entrada onde era inserida a outra ponta da mangueira.

A câmara eletrolítica foi construída em acrílico e era composta de duas partes. Uma onde ocorria a flotação e estavam dispostos os eletrodos e a outra para saída do efluente, sem que houvesse interferência dos sólidos flotados. Ela tinha capacidade útil de 30 litros.

Uma placa de aço doce servia como ânodo de sacrifício e uma de ferro perfurada, como cátodo. A distância entre elas era de 5 mm.

O despejo era introduzido na câmara de flotação por fluxo ascendente. Uma fonte de alimentação de corrente contínua permitia variar a tensão aplicada aos eletrodos. Um amperímetro e um voltímetro mediam a intensidade de corrente e a voltagem, respectivamente. A ligação entre a câmara de flotação e a saída do efluente estava localizada um pouco abaixo dos eletrodos. A camada flotada era removida manualmente.

Um esquema do sistema eletrolítico é mostrado na figura 11.10.

j.2) Condições operacionais

1º ensaio:

- intensidade de corrente: 10A;
- voltagem: 3,5V;
- tempo de detenção: 1 hora;
- tempo de duração do ensaio: 4 horas.

Após esse teste, inverteu-se a polaridade dos eletrodos durante 10 minutos para limpá-los.

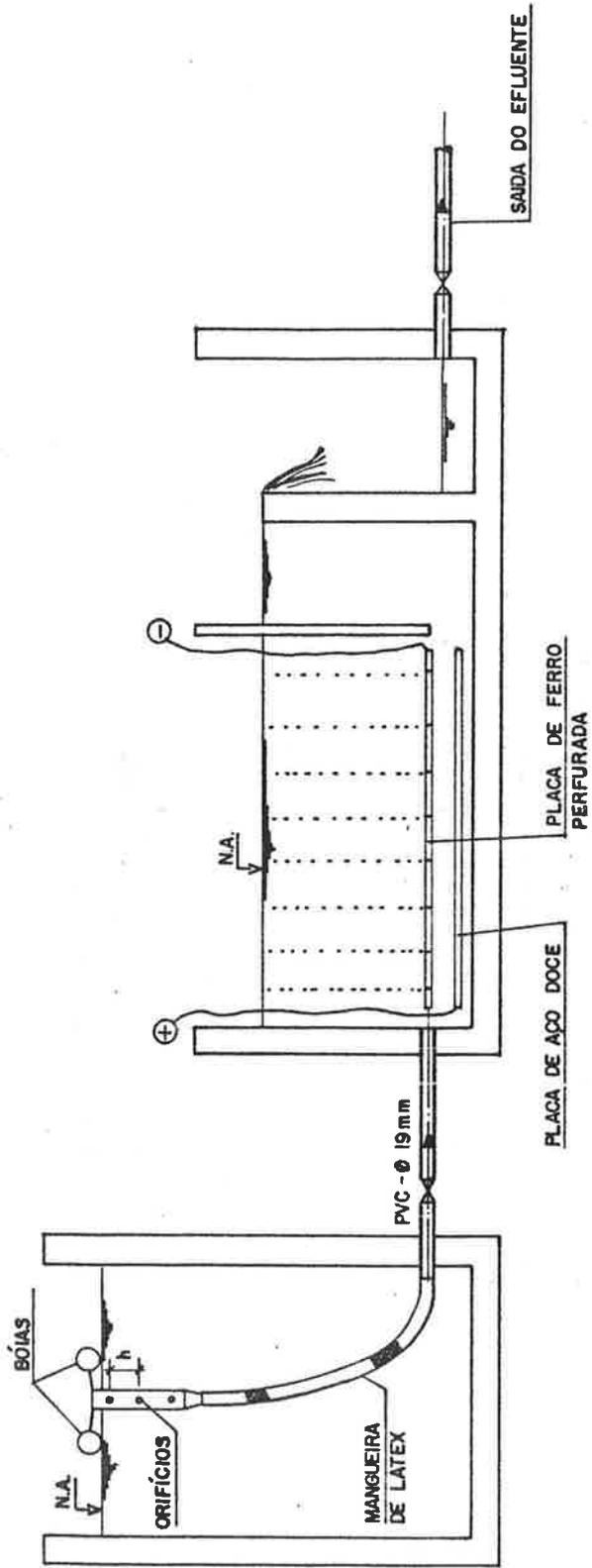
2º ensaio:

- intensidade de corrente: 10A;
- voltagem: 3,5V;
- tempo de detenção: 2 horas;
- tempo de duração do ensaio: 4 horas.

j.3) Avaliação do sistema

Para averiguar a viabilidade técnica do sistema, foram feitas as seguintes determinações analíticas na alimentação e no efluente final:

- pH;
- DQO;
- ferro;
- cloretos;
- sulfetos;
- material solúvel em n-hexano.



TANQUE DE ALIMENTAÇÃO

CAMARA DE FLOTACÃO

FIG. 11.10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTALAÇÃO ELETROLÍTICA