

José Eduardo W. de A. Cavalcanti

MANUAL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS



3ª EDIÇÃO AMPLIADA

2016

José Eduardo W. de A. Cavalcanti

Manual de Tratamento de Efluentes Industriais



*Capa: Etapa biológica (MBR) da Estação de Tratamento de Efluentes Industriais da AkzoNobel em Mauá SP.
Projeto: Ambiental do Brasil Tratamento de Resíduos*



3ª EDIÇÃO AMPLIADA
2016

Copyright – 2016 José Eduardo W. de A. Cavalcanti

Revisão: Autor

Projeto gráfico: Via Papel Estúdio

Criação da capa: Via Papel Estúdio

Foto da capa: Autor

Apoio: • Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES
• Ambiental do Brasil Tratamento de Resíduos Ltda
• Sinproquim - Sindicato das Indústrias de Produtos Químicos para Fins Industriais e da Petroquímica no Estado de São Paulo

Ficha de Catalogação
Bibliotecário: Maria Aparecida Poli – 8/2334

C377 Cavalcanti, José Eduardo W. de A.

Manual de Tratamento de Efluentes Industriais/ José Eduardo W. de A. Cavalcanti. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2016.

ISBN 978-85-88006-05-8

1. Tratamento de efluentes industriais 2. Despejos industriais
3. Resíduos industriais I. Título

CDD-628.54

Índice para catálogo sistemático

1. Tratamento de efluentes industriais 628.54
2. Despejos industriais 628.54
3. Resíduos industriais 628.54

Direitos reservados ao autor

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, Walfredo (in memoriam) e Gilda; a minha esposa, Maria José; meus filhos, Fabiana, Cássio e Otávio e aos meus netos Danilo e Letícia

MANUAL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Sobre o Livro

Ao longo dos últimos anos tem sido preponderante o aumento do conhecimento técnico envolvendo as ciências do meio ambiente, incrementado pela crescente preocupação em preservar os recursos naturais do planeta que, em muitas regiões, já se encontram em franco processo de degradação.

Particularmente, no que tange ao surgimento de um novo entendimento direcionado à necessidade em se aplicar conceitos modernos de prevenção à poluição, aliada às novas técnicas de tratamento de efluentes emergem de imediato as chamadas tecnologias limpas que nada mais são que adoção de procedimentos sustentáveis na seleção das matérias primas e dos processos produtivos capazes de gerar menos resíduos e de consumirem menos energia.

As formidáveis torrentes de efluentes líquidos e resíduos sólidos que outrora emanavam em grandes quantidades de um dado processo industrial já começam a ser consideradas coisas do passado. Hoje, a tendência é a produção mais limpa, ou seja a minimização e a geração de efluentes menos energéticos e menos tóxicos ou passíveis, inclusive, de serem reutilizados no próprio processo produtivo ou em utilidades, capacitando a indústria á competitividade, respeitando-se o meio ambiente.

No que tange especificamente ao tratamento de

efluentes, os processos e equipamentos atualmente disponíveis permitem não só atender aos padrões legais de qualidade, cada vez mais restritivos, como também aos padrões de reuso até mesmo com finalidades potáveis. Existem à disposição do mercado inúmeras tecnologias de ponta abrangendo processos físicos, químicos e biológicos convencionais e avançados propiciando a um despejo industrial específico a adoção de sistemas de tratamentos eficientes tanto em bases técnicas como econômicas.

A finalidade deste Manual é proporcionar aos profissionais interessados em conhecer as nuances que envolvem o tratamento de efluentes industriais um rol de informações acerca das potencialidades e limitações dos vários processos e operações unitárias utilizados na depuração de diferentes tipos de águas residuais industriais, ao mesmo tempo orientar na elaboração de estudos e projetos visando a aquisição, implantação, reabilitação e operação de sistemas de tratamento.

O Manual, prioritariamente dirigido à indústria, é constituído por 18 capítulos abordando temas especialmente selecionados em função das necessidades dos usuários industriais na condução do processo de controle de poluição no que tange particularmente a tratamento de efluentes e reuso de água.

- O Capítulo 1 – CONCEITOS GERAIS** discorre sobre uma nova visão quanto à conceituação de despejos industriais, envolvendo a prevenção à poluição e a minimização de despejos; aborda alternativas de disposição final de efluentes, além de uma breve descrição dos processos físicos, químicos e biológicos de depuração.
- O Capítulo 2 – LEGISLAÇÃO BÁSICA RELATIVA AOS EFLUENTES INDUSTRIAIS** discorre sobre a legislação básica ambiental aplicada ao controle de poluição industrial. Inicia com um histórico sobre as normas ambientais, citando os principais diplomas que nortearam o arcabouço jurídico ambiental brasileiro. Trata de aspectos ligados ao licenciamento ambiental e identifica os órgãos afetos ao Sisnama.
- O Capítulo 3 – AMOSTRAGEM DE AGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES** aborda as técnicas de amostragem de águas superficiais e efluentes, consoantes às normatizações os protocolos pertinentes de certificação, incluindo coleta, técnicas de preservação e de armazenagem.
- O Capítulo 4 – AMOSTRAGEM DE AGUAS SUBTERRANEAS** apresenta toda uma metodologia para a realização de amostragens de águas do sub solo em poços de monitoramento.
- O Capítulo 5 – ENSAIOS DE TRATABILIDADE** discorre sobre ensaios de tratabilidade, físicos, físico- químicos e biológicos, envolvendo floculação, flotação, adsorção, ozonização, lodos ativados, toxicidade e outros, destinados à obtenção de parâmetros de projeto e avaliação da performance de tratamento.
- O Capítulo 6 – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS** trata da avaliação quantitativa de despejos industriais e águas pluviais contaminadas. Apresenta os vários tipos de dispositivos de medição de vazão e a formulação necessária para o cálculo das vazões.
- O Capítulo 7 – AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS** envolve a identificação e a descrição dos vários poluentes convencionais e emergentes, potencialmente contidos em resíduos industriais, bem como os diversos parâmetros de avaliação de natureza física, química e biológica.
- O Capítulo 8 – GRAU DE TRATAMENTO** fornece informações acerca do grau de tratamento requerido para o efluente tratado em função dos padrões de emissão e de qualidade. Apresenta também metodologia para a avaliação do perfil sanitário de um corpo de água receptor.
- O Capítulo 9 – TRATAMENTOS CONVENCIONAIS POR MEIOS FÍSICOS** dá início às informações acerca dos processos de tratamento de efluentes, abordando tratamentos

preliminares com a adoção de métodos físicos de depuração, como gradeamentos, peneiramentos, equalização e separação de fases.

O Capítulo 10 – AJUSTE DE pH discorre sobre os processos de ajuste de pH, incluindo neutralização, fornecendo, inclusive, as principais características dos alcalinizantes e acidificantes utilizados.

O Capítulo 11 – PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS aborda os processos de tratamentos físico-químicos, enfatizando os mecanismos de coagulação, floculação e a capacidade destes métodos na remoção de carga orgânica e poluentes específicos (metais pesados, cianeto, arsênico, boro, fluoreto, fósforo etc). Apresenta também as características dos principais coagulantes e floculantes utilizados no processo.

O Capítulo 12 – TRATAMENTOS BIOLÓGICOS adentra ao tratamento biológico, particularmente no processo de lodos ativados como depuradores de matéria carbonácea, nitrogenada e até de muitos compostos orgânicos persistentes. Ensina a marcha de cálculo para determinar consumos de oxigênio e equipamentos de aeração. Aborda também tratamentos anaeróbios além de outras formas biológicas de depuração.

O Capítulo 13 – TRATAMENTO POR ADSORÇÃO aborda os mecanismos de separação por adsorção de constituintes indesejáveis de despejos industriais.

O Capítulo 14 – TRATAMENTO POR MEMBRANAS adentra no campo dos processos de separação envolvendo membranas de micro, ultra e nanofiltração, além da osmose reversa.

O Capítulo 15 – TROCA IÔNICA E TRATAMENTO ELETROQUÍMICO trata de processos eletrolíticos avançados de depuração, incluindo resinas trocadoras de ions, eletrodialise reversa e eletrodeionização.

O Capítulo 16 – TRATAMENTO POR PROCESSOS QUÍMICOS OXIDATIVOS aborda processos oxidativos, clássicos e avançados, incluindo cloração, ozonização, peróxidos e ultravioleta, assim como a combinação deles como geradores do íon hidroxila.

O Capítulo 17 – DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORIÚNDOS DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES aborda os resíduos sólidos gerados no tratamento de efluentes e os processos de desidratação e de destinação final.

O Capítulo 18 – GARANTIA DA QUALIDADE EM LABORATÓRIOS, aborda as melhores práticas laboratoriais e processos de certificação.

Prefácio da 1ª Edição

A luta da civilização global pela recuperação e preservação do meio ambiente e o uso racional dos recursos naturais não pode cogitar a hipótese de insucesso. Trata-se de um desafio condicionante à garantia de um futuro com qualidade de vida e sobrevivência digna da presente civilização.

A indústria tem imensa responsabilidade nesse processo. Por isso, o setor tem-se mobilizado de maneira intensa e dinâmica no sentido de prover produção limpa e desenvolver tecnologias capazes de propiciar produtos que utilizam matérias-primas renováveis, que consomem menos energia, poluem menos e têm degradação orgânica mais rápida.

Os avanços são muitos, mas ainda há um longo caminho a ser percorrido, pois todo um conceito manufatureiro precisa ser alterado, tendo em vista a redução da oferta de recursos naturais e o risco iminente representado pelas mudanças climáticas. A indústria brasileira está muito empenhada no sentido de ascender, do modo mais rápido possível, com segurança e excelência, a esse novo patamar produtivo, sintetizado pelo conceito de sustentabilidade.

Exemplo desse empenho é o consistente trabalho da Federação e do Centro das Indústrias do Estado de São Paulo (Fiesp/Ciesp) na área da responsabilidade ambiental. As entidades, por meio de seus departamentos especializados, produzem estudos, realizam campanhas, promovem eventos e seminários educativos, mobilizam a opinião pública, orientam e ajudam as empresas a desenvolverem a chamada produção limpa.

Este avanço depende de algumas variáveis, conforme o ramo e os métodos de cada fábrica. Contudo, um dos principais itens para sua viabilização é o tratamento dos efluentes industriais, de maneira que a produção nada devolva à natureza que possa comprometer o ambiente. Assim, todo conhecimento abalizado sobre essa tema específico agrega muito valor.

É justamente o caso deste livro — “Manual de Tratamento de Efluentes Industriais”, de autoria do engenheiro **José Eduardo W. de A. Cavalcanti**, presidente do Grupo Ambiental do Brasil. Trata-se de obra técnica que elucida, com muita objetividade, o importante processo, mostrando passo a passo os procedimentos a serem adotados. Portanto, a obra contém conteúdo relevante no sentido de contribuir para a produção limpa, um compromisso de todos com a sociedade, o Brasil e o Planeta.

Paulo Skaf

Presidente da Federação e do Centro das Indústrias do Estado de São Paulo

Prefácio do autor para a 2ª Edição

Logo após o lançamento da 1ª Edição do Manual de Tratamento de Efluentes Industriais, em setembro de 2009, no 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental realizado no Recife, decidi iniciar a preparação de uma nova edição na esperança de que o livro tivesse uma boa aceitação entre os técnicos do setor, o que de fato felizmente ocorreu.

Nesta 2ª Edição procurei manter a formatação original do livro ampliando porém o conteúdo de determinados temas, aliás por si só inesgotáveis, constantes nos capítulos inerentes aos tratamentos clássicos e avançados de efluentes industriais.

Isto redundou no acréscimo de 40 novas páginas ao livro que ganhou também algumas atualizações e uma edição com todas as ilustrações impressas a cores.

Com este novo trabalho espero ter contribuído para a divulgação, principalmente no âmbito da atividade industrial, das tecnologias que permitem tratamento e reúso das águas residuais.

Finalmente, gostaria de agradecer aos inúmeros colaboradores, bem como o apoio cultural das empresas – todos estes listados em destaque – que emprestaram seu conhecimento técnico viabilizando a realização deste Manual e, em especial, ao Grupo Ambiental e ao Sinproquim- Sindicato das Indústrias de Produtos Químicos para Fins Industriais e da Petroquímica no Estado de São Paulo.

José Eduardo W. de A. Cavalcanti

Autor

Prefácio da 2ª Edição

A moderna indústria brasileira e em particular a indústria paulista passou, na última década, a considerar a gestão ambiental como um elemento fundamental para “inovar, criar valor e gerar vantagens competitivas”, tirando proveito de uma sociedade extremamente sensível sob o ponto de vista ambiental. A indústria vem desenvolvendo expressivos programas de gestão ambiental enfocados na gestão da demanda e no tratamento avançado de efluentes, visando reduzir o consumo e implementar práticas de reúso de água. Esta é uma tendência crescente que reduz substancialmente a pressão exercida sobre os escassos recursos hídricos ainda disponíveis. Face a um potencial de retorno muito maior, os investimentos industriais associados a essas práticas conservacionistas são considerados mais atrativos do que aqueles efetuados em propaganda e marketing.

É notório, portanto, que empresas de consultoria, de concepção e projeto de sistemas de tratamento de água e de efluentes, empresas de saneamento e de controle ambiental, entidades de ensino e pesquisa do setor, estarão, em ritmo crescente, desenvolvendo programas, pesquisas, estudos e projetos para dar suporte técnico a programas de gestão ambiental.

Neste cenário, é extremamente bem-vinda a segunda edição revista e ampliada do Manual de Tratamento de Efluentes Industriais, de autoria do Engenheiro Cavalcanti, abordando temas técnicos relativos ao controle de poluição industrial e trazendo, em um único volume e de maneira organizada, uma grande quantidade de informações que darão suporte aos profissionais que militam em empresas de saneamento e de controle, no desenvolvimento de estudos e projetos e os que têm a responsabilidade de gerir o contencioso ambiental de suas empresas.

O manual é constituído de 18 capítulos que abordam conceitos gerais relativos à minimização de despejos, descrevem processos e operações unitárias utilizadas em sistemas de tratamento, legislação básica, técnicas de amostragem, ensaios de tratabilidade, avaliação qualitativa e quantitativa de despejos industriais, sistemas de tratamentos físicos, físico-químicos, biológicos, sistemas de adsorção, de membranas, de troca iônica e eletroquímicos, processos oxidativos, destinação final de resíduos e controle de qualidade em laboratórios de análises.

Para associar o técnico ao seu desenvolvimento profissional, eu acrescentaria que conheci o Eng. Cavalcanti, então um jovem engenheiro químico, ainda recém formado, por volta do ano de 1970, na PLANIDRO que era a mais importante empresa de consultoria e projetos em enge-

nharia sanitária da América do Sul, onde eu atuava como engenheiro de projetos. Essa empresa era dirigida pelos maiores engenheiros sanitaristas da época, entre os quais, os professores José Martiniano de Azevedo Neto, José Augusto Martins e Eduardo Ryomei Yassuda, e os engenheiros Álvaro Cunha, Alfredo Sizenando Ribeiro, Éctore Pannuti, Aylson Limas, Aurélio Araújo, Max Lothar Hess e muitos outros. Por orientação deste último, um dos maiores especialistas internacionais em tratamento de efluentes industriais, o Eng. Cavalcanti me procurou na então Faculdade de Higiene e Saúde Pública da USP (hoje Faculdade de Saúde Pública), onde eu exercia a função de assistente do Prof. Azevedo Neto, mostrando interesse em participar de um curso por correspondência sobre projeto de sistema de esgotos sanitários o qual eu, à época, coordenava.

Durante este mesmo período, o Eng. Cavalcanti começou a desenvolver projetos de tratamento de despejos industriais, atividade então bastante incipiente no país. É possível que esta atividade do Eng. Cavalcanti tenha sido iniciada por influência do próprio Eng. Max Lothar Hess, também engenheiro químico como ele, e de Pedro Marcio Braile, pioneiro nesta modalidade no Brasil.

Desde então, o Eng. Cavalcanti tem seguido sua vocação e, através dos anos, por meio de suas empresas tem se dedicado, principalmente, em solucionar problemas ambientais inerentes à atividade industrial e também, no âmbito do saneamento básico, em desenvolver projetos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários.

Ao longo dos anos temos tido, por diversas ocasiões, a oportunidade de discorrer sobre temas técnicos de saneamento ambiental e sobre sistemas avançados de tratamento de águas de abastecimento e residuais, ora na USP, ora na CETESB e mais recentemente, no CIRRA.

Ivanildo Hespanhol, Ph.D.

Professor Titular, Escola Politécnica da USP
Diretor, Centro Internacional de Referência em Reúso de Água-CIRRA IRCWR

Prefácio da 3ª Edição

As questões ligadas ao meio ambiente decorrentes das atividades antrópicas demandam uma amplitude de conhecimentos e de comportamentos multi e interdisciplinares extremamente importantes para a preservação da vida em nosso planeta.

Lidar com os subprodutos dessas atividades, tendo em conta escassez dos recursos naturais e das crescentes exigências das agências ambientais e de saúde, tem sido um enorme desafio tecnológico para a engenharia, em particular para a engenharia industrial que procura compatibilizar processos produtivos cada vez mais eficientes, com menor consumo de insumos materiais e energéticos e menor geração de resíduos a custos competitivos.

Se por um lado, a reciclagem, a recuperação e o reúso desses subprodutos tem sido uma meta perseguida por todos, sua efetivação passa necessariamente por uma constante atualização das disciplinas dos cursos superiores de graduação e pós-graduação voltados para as atividades industriais.

Ao longo de minha vida profissional como engenheiro e como professor, tenho me valido dos livros do colega engenheiro José Eduardo W. de A. Cavalcanti e de seus conselhos para o embasamento de inúmeros projetos e para apoio didático em minhas aulas na Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo.

Nesta nova edição de seu livro Manual de Tratamento de Efluentes Industriais, além do necessário conhecimento básico de processos e operações unitárias, incorpora temas extremamente atuais que não são facilmente encontrados em obras brasileiras e estrangeiras, como por exemplo tratamento por adsorção, por membranas e por processos químicos oxidativos, entre outros. No Manual, esse conhecimento é apresentado com a necessária profundidade para atender profissionais e alunos de forma clara com leitura bastante agradável.

A obra materializa a profunda experiência do engenheiro Cavalcanti na área ambiental, contribuindo para a difusão do conhecimento da Engenharia Industrial no que diz respeito a preservação do meio ambiente e de seus reflexos na saúde pública.

Pedro Mancuso

Professor Doutor da Faculdade de Saúde Pública da USP

Prefácio do autor para a 3ª Edição

Ao preparar cada edição do “Manual” sempre tive como preocupação mantê-lo atualizado na medida do possível agregando as tecnologias desenvolvidas no intervalo em que estas edições se materializavam.

Quanto ao formato desta edição, confesso que fiquei na dúvida se já era hora de editar este livro eletronicamente sob a forma de um e-book inclusive com ilustrações animadas, mas meus editores alertavam que era prematura tal novidade no Brasil, pois mesmo nos Estados Unidos em que esta modalidade está muito mais desenvolvida a adesão à esta tecnologia eletrônica ainda não tem despertado muito apelo.

No que diz respeito ao conteúdo do livro, dei maior ênfase a uma atualização do que propriamente a uma ampliação o que redundou em um maior detalhamento das tecnologias abordadas nas edições anteriores notadamente as que envolvem tratamentos biológicos, sobretudo anaeróbios, adsorção, filtração por membranas e eletrolíticos.

Na preparação desta edição em que fui instado a me atualizar frente aos novos avanços em tratamentos de água, através de contactos com detentores de tecnologias e de fabricantes de equipamentos, fiquei mais convencido de que a utilização das técnicas de tratamento já disponíveis permitem tratar qualquer tipo de água, desde as mais contaminadas, de forma a não só recuperarem suas características originais como também purifica-la além da potabilidade às necessidades de processo de determinados tipos de indústrias que requerem água ultra pura como as farmacêuticas e a de fabricação de circuito impresso.

Aliás, sob este prisma, redundava também que o reuso amplo de água é cada vez mais uma realidade pois aliado ao desenvolvimento dos novos processos de tratamento é possível constatar cada vez mais a viabilidade econômica destas práticas sustentáveis mercê à redução significativa dos custos de equipamentos como acontecem já com as membranas.

Para remate, assinalo que este “Manual”, focado originariamente em efluentes industriais poderá também auxiliar na busca de métodos de tratamentos terciários de esgotos sanitários visando a inativação dos chamados poluentes emergentes resistentes aos tratamentos convencionais normalmente adotados para descarte do efluente tratado em corpos receptores.

Por fim, agradeço a todos pelo sucesso das edições anteriores já esgotadas e desejo uma boa leitura.

José Eduardo W. de A. Cavalcanti

Autor

Equipe de Apoio

Edivaldo Pereira

Marcos Bauleo

Maria Aparecida Poli

Maximiliano Bizatto

Ricardo Borges Pereira

Agradecimento Especial

ABES-SP Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Ambiental do Brasil Tratamento de Resíduos Ltda.

Sinproquim - Sindicato das Indústrias de Produtos Químicos para Fins Industriais e da Petroquímica no Estado de São Paulo

Apoio Cultural

Ambiental do Brasil Tratamento de Resíduos

Allonda

Andritz

ADI Systems

Alpina

Aquamec

Belocal - grupo Lhoist

B&F Dias

Centroprojekt do Brasil

Dedini Industrias de Base

Degremont

Dryller

EKA Chemicals

Enfil

GKN Sinter Metals Filters GmbH

Flygh

Haztec

Hidrodex

Huber

KWI Instalações Industriais

Linde Gases

Miika Nacional

Peróxidos do Brasil

Pieralisi do Brasil

SS Análitck

Siemens

Tecitec

Veolia Water - WWT

Vomm

Wedeco

Colaboradores

Ana Luiza Fávaro Piedade
Antonio Carlos Taranto
Aristides Rocha
Bruna Soares Fernandes
Celso Salgueiro
Diógenes Del Bel
Elias Takeshi Matsuo
Ernesto Gini
Gandhi Giordano
Hercules Antonio de Oliveira
Irene Goldstein
Isaac Zinguerovitz
Ivanildo Hespanhol
João Roberto Rodrigues
José Carlos Mierzwa
José Luiz Papa
José Roberto Costa
Luiz Teixeira
Laszlo Morvai
Manuel Magalhães
Marcelo Batista da Silva
Marcelo Zaiat
Mario Marcelino
Melissa Gurgel Adeodato Vieira
Miguel de Lessa Brito
Olli Kalervo Tikkanen
Osmar Cunha
Osvaldo Cleto Filho
Parmenides Rubeiro Martinez
Paulo Fernando Fonseca Castagnari
Paulo Negrão
Paulo Roberto de Lamo
Roberto Santos
Secundino Barella Jr.
Silvio Lanza
Sonia Mucciolo

À Pedro Marcio Braille, *pioneiro no tratamento
de efluentes industriais no Brasil*

Sumário

CAPÍTULO 1: CONCEITOS GERAIS	21
CAPÍTULO 2: LEGISLAÇÃO BÁSICA RELATIVA AOS EFLUENTES INDUSTRIAIS	43
CAPÍTULO 3: AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES	67
CAPÍTULO 4: AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	83
CAPÍTULO 5: ENSAIOS DE TRATABILIDADE	97
CAPÍTULO 6: AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS	121
CAPÍTULO 7: AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS	143
CAPÍTULO 8: GRAU DE TRATAMENTO	183
CAPÍTULO 9: TRATAMENTOS CONVENCIONAIS POR MEIOS FÍSICOS	217
CAPÍTULO 10: AJUSTE DE PH	251
CAPÍTULO 11: PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS	263
CAPÍTULO 12: TRATAMENTOS BIOLÓGICOS	285
CAPÍTULO 13: TRATAMENTO POR ADSORÇÃO	389
CAPÍTULO 14: TRATAMENTO POR MEMBRANAS	405
CAPÍTULO 15: TROCA IÔNICA E TRATAMENTO ELETROQUÍMICO	431
CAPÍTULO 16: TRATAMENTO POR PROCESSOS QUÍMICOS OXIDATIVOS	445
CAPÍTULO 17: DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORIÚNDOS DE	
SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	471
CAPÍTULO 18: GARANTIA DA QUALIDADE EM LABORATÓRIOS	491
CONVERSÃO DE UNIDADES	497
BIBLIOGRAFIA	503
ÍNDICE REMISSIVO	507

Capítulo 1

CONCEITOS GERAIS

Discorre sobre uma nova visão quanto à conceituação de despejos industriais envolvendo a prevenção à poluição e a minimização de despejos; aborda alternativas de disposição final de efluentes, além de uma breve descrição dos processos físicos, químicos e biológicos de depuração.

CAPÍTULO 1: CONCEITOS GERAIS

1.1 O QUE SÃO DESPEJOS INDUSTRIAIS?

Despejos industriais¹, também denominados águas residuais ou efluentes industriais, são correntes líquidas ou suspensões originárias de processos, operações e/ou utilidades, podendo vir acompanhados também de águas pluviais contaminadas e esgotos sanitários. Suas características originais impedem o aproveitamento em termos técnicos e/ou econômicos na própria fonte geradora destinando-se, portanto direta ou indiretamente, a um corpo receptor.

São extremamente variáveis, quer em composição quer em quantidade e dependem da diversidade dos produtos fabricados, natureza e porte da indústria, do grau de modernidade de seus processos produtivos, tipos de matérias-primas empregadas e do nível de automação destes processos, bem como das práticas de reciclagem e reúso de cada fonte geradora.

Muitas vezes, indústrias de mesmo tipo e natureza produzem efluentes diversos em razão das variações dos processos produtivos, práticas de produção sustentável (“*produção + limpa*”), minimização de despejos (“*housekeeping*”), recirculações internas, bem como da origem das matérias primas e insumos.

Contudo, antes das descargas em corpo receptor (águas superficiais ou sistemas públicos de esgotos sanitários), os constituintes dos despejos necessitam de ser tratados aos níveis definidos em conformidade com padrões sanitários, ambientais e legais de lançamento e de qualidade. Tal procedimento visa à preservação de um meio ambiente sustentado e, em particular, à manutenção da integridade das águas receptoras que se destinam aos diversos usos pretendidos, notadamente abastecimento de água.

Os despejos industriais possuem características físico-químicas bioquímicas bastante diversificadas podendo também agregar constituintes biológicos como bactérias.

As classes de compostos potencialmente presentes nas águas são as seguintes:

- SDT - Sólidos totais dissolvidos
- GDI - Gases dissolvidos ionizáveis
- COD - Compostos orgânicos dissolvidos
- SS - Sólidos em suspensão
- Bactérias e vírus

Em geral, os principais constituintes relacionados às águas residuais industriais podem ser assim agrupados:

¹ Na língua inglesa é usual o emprego das designações “influent” ou “industrial waste” ou “industrial wastewater” para designar despejo bruto. O termo “effluent” é reservado para nomear aquilo que é oriundo de um processo ou de uma estação de tratamento. No Brasil, contudo, o termo “efluente” tem sido utilizado indiscriminadamente como se referindo a despejos industriais em seus vários estágios de tratamento, desde as formas brutas até as tratadas ou pré-tratadas.

- ❑ Substâncias orgânicas biodegradáveis causadoras de depleção de oxigênio em cursos d'água - são compostas principalmente de proteínas, carboidratos e gorduras biodegradáveis. São medidas normalmente através das análises de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e TOC (Carbono Orgânico Total).
- ❑ Materiais flutuantes e oleosos que inibem o processo de aeração natural de corpos d'água, no processo de dissolução de oxigênio na massa líquida.
- ❑ Sólidos em suspensão, cuja sedimentação poderá causar formação de bancos de lodo em rios prejudicando a vida aquática devido a fenômenos de decomposição anaeróbia - podem ocasionar a formação de gás sulfídrico causando desprendimento de odores.
- ❑ Produtos orgânicos tóxicos listados como poluentes prioritários (Ver Tabela 7.5 do Capítulo 7).
- ❑ Nitrogênio e fósforo, quando o corpo receptor for, principalmente, lagos, represas e áreas de lazer.
- ❑ Micropoluentes tóxicos à biodegradação em sistemas convencionais de tratamento de efluentes e aos processos de autodepuração de rios.
- ❑ Cor e turbidez que causam problemas estéticos e podem impedir a penetração da luz solar em rios e reservatórios.
- ❑ Materiais voláteis que causam problemas de poluição do ar como gás sulfídrico e outros compostos orgânicos voláteis e semivoláteis.
- ❑ Substâncias dissolvidas que podem dificultar o reúso indireto.

1.2 OBJETIVOS DO TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

Indústrias são responsáveis pelo descarte de águas residuárias cujos constituintes podem ocasionar efeitos tóxicos, se lançados nas coleções hídricas ou em sistemas públicos de esgotos sanitários sem os devidos cuidados estabelecidos em normas e legislações específicas.

Em ambas as situações o objetivo primordial do tratamento de efluentes é a preservação do meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos.

Modernamente introduziu-se as práticas de reúso como um objetivo adicional do tratamento de despejos industriais, de modo a permitir reciclagem interna específica não potável e a conseqüente economia de água, bem como a redução de custos operacionais e tarifários.

No caso do lançamento indireto de efluente (sistema público) há também a necessidade adicional de se proteger, por meio de pré-tratamento interno, os equipamentos do sistema de coleta e de preservar a integridade dos processos de depuração da estação de tratamento pública, responsável pela depuração conjunta de esgotos sanitários (usualmente em quantidade volumétrica muito maior) e de despejos industriais de fontes geradoras variadas.

Os órgãos de controle, bem como a concessionária do sistema público de esgotos sanitários, impõem limitações ao lançamento de despejos industriais na rede pública evitando a ocorrência de fenômenos de corrosão (associados ao pH, sulfatos e sulfetos), assoreamento (associado a sólidos sedimentáveis), entupimentos e riscos de explosão (associado a solventes, óleos e graxas livres) e outros.

Há também a necessidade de se compatibilizar o efluente industrial com os processos de tratamento específicos da depuradora municipal, isto porque ela é responsável, em última análise, pelo lançamento do efluente final tratado no corpo receptor, bem como dos resíduos sólidos dispostos, em bases técnicas e legais adequadas.

Esta proteção e tal compatibilização são necessárias, uma vez que muitos dos poluentes orgânicos e inorgânicos lançados podem causar danos ao sistema público, não logrando índices de remoção em conformidade com os padrões legais, ou simplesmente não serem degradados e passarem incólumes pela depuradora, ganhando desta forma os rios.

Substâncias como metais pesados, arsênio, fenóis e compostos orgânicos persistentes e outros interferem nos sistemas biológicos aeróbios e principalmente anaeróbios das depuradoras biológicas.

Tipicamente, os poluentes contidos em despejos industriais que necessitam ser removidos ou condicionados para lançamento em sistema público de esgotos sanitários dotados de estações de tratamento de esgotos são:

- solventes, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral;
- materiais que causem ou possam causar obstrução das canalizações ou qualquer interferência na operação do sistema de esgotos;
- temperatura > 40°C
- pH
- sólidos sedimentáveis
- fluoreto
- fenóis
- arsênio
- cianeto
- sulfeto
- sulfato
- metais pesados
- outros poluentes persistentes em concentrações potencialmente tóxicas a processos biológicos a critério das autoridades públicas concessionárias destes serviços.

Além disso, podem influenciar na disposição do lodo excedente, notadamente quando destinado às aplicações agrícolas.

No Brasil, onde apenas pequeno percentual dos esgotos domésticos é tratado em depuradoras públicas, o grau de tratamento efetuado por aquelas instalações é, no máximo, o secundário, na grande maioria das cidades (são adotados processos biológicos aeróbio ou anaeróbio muitas vezes incompletos ou incapazes de atender integralmente à legislação), mesmo tratando apenas esgotos domésticos.

Isso tudo em muitos casos impõe à indústria e efetuar pré-tratamentos complementares utilizando-se até de processos avançados de depuração.

1.3 CLASSIFICAÇÃO INDUSTRIAL POR CRITÉRIOS AMBIENTAIS

Muitos são os critérios classificatórios visando o enquadramento dos diversos ramos de atividades industriais tendo em vista o estabelecimento de políticas públicas de zoneamento industrial e correspondentes medidas de controle de poluição.

Tradicionalmente no Brasil, na ausência de uma classificação industrial mais específica que leve em conta as particularidades de cada ramo industrial no tocante aos aspectos ambientais, é utilizada a classificação industrial do FIBGE que tem servido a inúmeros usos.

Contudo, a aplicação deste critério classificatório a assuntos de meio ambiente tem provocado distorções, uma vez que nem sempre é possível enquadrar determinadas categorias de indústrias nesta classificação devido às diversidades dos processos produtivos, muitas vezes mesmo entre indústrias pertencentes aos mesmos gêneros ou grupos de atividades.

A classificação industrial por critérios ambientais é, desta forma, mais apropriada, destacando-se entre outras vantagens:

- ❑ permite um enquadramento adequado de qualquer categoria de indústria para fins de zoneamento ou fixação de padrões de emissão;
- ❑ identifica tipos específicos de indústrias que possam apresentar altos graus de nocividade;
- ❑ garante maior flexibilidade no enquadramento de indústrias multioperacionais por tipo ou processo;
- ❑ permite o estabelecimento de padrões de emissão com base na matéria-prima ou no produto acabado;
- ❑ imprime maior justiça aos critérios de cobrança de taxas na concessão de licenças de instalação ou operação de estabelecimentos industriais;
- ❑ propicia meios às autoridades ambientais de exercerem um melhor controle ambiental no âmbito das indústrias;
- ❑ proporciona melhor trato estatístico às informações armazenadas; e
- ❑ proporciona subsídios para a formação de um “banco de dados” que armazene informações técnicas para cada tipo de indústria, incluindo dados sobre características do efluente e do processo gerador, bem como tipos de tratamento por categoria de indústria. Isto permitiria a comparação dos dados armazenados e processados com os de indústrias congêneres em outros países que adotem classificações embasadas em critérios ambientais.

No Brasil a Cetesb – agência ambiental do Estado de São Paulo, tem adotado uma classificação industrial por atividades mais condizentes com os critérios ambientais. São, tipicamente, as seguintes:

Fabricação de produtos alimentícios de origem animal

- Abate de bovinos, suínos, equinos, ovinos, aves etc;
- Preparação de carne, banha e produtos de salsicharia;
- Preparação e fabricação de pescados;
- Fabricação de farinhas de carne, sangue, osso, peixes, penas, vísceras, e produção de sebo.

Processamento, preservação e produção de frutas, legumes e outros vegetais

- Produção de suco de frutas e legumes;
- Produção de óleo e gorduras vegetais e animais;
- Produção e refino de óleos vegetais;
- Preparação de margarina e outras gorduras vegetais.

Produção de laticínios

- Preparação de leite, fabricação de produtos de laticínios e de sorvetes.

Fabricação e refino de açúcar

- Refino e moagem de açúcar de cana.

Torrefação e moagem de café

- Fabricação de café solúvel.

Fabricação de produtos alimentícios

- Massas alimentícias, biscoitos e balas.

Fabricação de bebidas

- Vinho, malte, cervejas e refrigerantes.

Fabricação de produtos têxteis

- Beneficiamento, fiação e tecelagem de algodão e outras fibras têxteis naturais, artificiais ou sintéticas.

Acabamento em fios, tecidos e artigos têxteis

- Estamparia, texturização alveamento e tingimento em fios, tecidos e artigos têxteis.

Curtimento e outros preparos de couro

Fabricação de produtos de madeira, cortiça e material trançado inclusive móveis

- Madeira laminada e de chapas de madeira compensada, prensada ou aglomerada.

Fabricação de celulose e outras pastas para a fabricação de papel**Fabricação de papel, papelão liso, cartolina e cartão****Embalagens e artefatos diversos de papel ou papelão****Indústria gráfica****Coquearias****Refino de petróleo****Fabricação de álcool****Fabricação de produtos químicos inorgânicos**

- Cloro e álcalis;
- Intermediários para fertilizantes;
- Fertilizantes fosfatados, nitrogenados e potássicos.

Fabricação de produtos petroquímicos básicos

- Intermediários para resinas e fibras.

Fabricação de resina e elastômeros

- Resinas termoplásticas, termofixas e elastômeras.

Fabricação de produtos farmacêuticos

- Produtos farmoquímicos, medicamentos e materiais hospitalares.

Fabricação de defensivos agrícolas

- Inseticidas, fungicidas, herbicidas e outros defensivos.

Fabricação de sabão, detergentes, produtos de limpeza e artigos de perfumaria**Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas, solventes e produtos afins****Fabricação de produtos e preparados químicos diversos**

- Adesivos e selantes;

- Pólvora, explosivos e detonantes;
- Catalisadores;
- Artigos pirotécnicos;
- Aditivos de uso industrial.

Fabricação de artigos de borracha

Fabricação de produtos cerâmicos

- Azulejos, pisos e produtos cerâmicos refratários.

Fabricação de produtos siderúrgicos

- Laminados planos e não-planos de aço;
- Tubos de ferro e aço sem e com costura;
- Gusa;
- Ferro, aço, e ferro ligas em forma primária e sem acabamento;
- Arames de aço;
- Relaminados, trefilados e retrofilados de aço e de perfis estampados.

Metalurgia de metais não ferrosos

- Metalurgia de alumínio e suas ligas;
- Metalurgia de metais preciosos;
- Metalurgia de outros metais não-ferrosos e suas ligas.

Fundição

- Peças fundidas de ferro, aço e metais não ferrosos e suas ligas.

Forjaria, estamparia, metalurgia do pó e serviço de tratamento de metais

- Forjados de aço e metais não-ferrosos e suas ligas;
- Artefatos estampados de metal;
- Têmpera, cimentação e tratamento térmico do aço;
- Serviços de usinagem galvanotécnica e solda.

Fabricação de fios, cabos e condutores elétricos isolados

Fabricação de pilhas, baterias e acumuladores eletricos

Fabricação de veículos

Lavanderias e tinturarias

A agência ambiental norte americana *Environmental Protection Agency - EPA*, promoveu para cada uma das 33 categorias industriais, por ela adotadas, estudos discorrendo sobre as atividades intrínsecas de cada uma delas incluindo caracterização de indústrias com descrição dos processos produtivos, geração de despejos, prevenção à poluição, padrões legais de lançamento e outros.

A classificação por critérios ambientais permite também estabelecer padrões de emissão e de qualidade com base em vazões mássicas associando o volume e a carga poluidora de um determinado despejo industrial a unidades de produção como, por exemplo, m³/ton ou Kg/ton.

Numa indústria de papel e celulose, por exemplo, pode-se associar volumes e concentrações de despejo industrial por tonelada de papel ou celulose produzida, limitando-se o lançamento em curso d'água com base em vazão volumétrica e vazão mássica do parâmetro específico característico do despejo.

A Tabela 1.1 fornece alguns exemplos de associações entre os parâmetros e as unidades de produção.

Estas associações permitem fazer extrapolações no caso de aumento de produção ou mesmo estimar vazões e cargas poluidoras de efluentes de indústrias ainda em fase de implantação. O estabelecimento destes índices pode também servir como base para comparação entre efluentes de indústrias que produzem produtos similares.

TABELA 1.1
Exemplos de bases para associação de parâmetros
com unidades de produção para alguns tipos de indústrias

ORIGEM DOS DESPEJOS	BASES
Papel e Celulose	Kg DBO ou SS/ton de papel; m ³ /ton de papel ou polpa de madeira ou polpa branqueada
Frigoríficos	Kg DBO ou SS/ton de rês abatido; m ³ /ton de rês abatido
Cervejaria	Kg DBO ou SS/litro de cerveja; m ³ /litro de cerveja
Curtume	Kg DBO ou SS/ton de pele curtida; m ³ /ton de pele curtida
Galvanoplastia	mg (metal)/m ² de área galvanizada
Amido	Kg DBO ou SS/ton de milho ou batata; m ³ /ton milho ou batata
Matadouro	Kg DBO ou SS/ton de carcaça; m ³ /ton de carcaça
Carne enlatada	Kg DBO ou SS/ton de carne enlatada; m ³ /ton de carne enlatada
Aves	Kg DBO ou SS/ton de ave abatida; m ³ /ton de ave abatida
Refinaria	Kg DBO ou SS/ton de petróleo cru; m ³ /ton de petróleo cru

SS – Sólidos em suspensão

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

Para a obtenção destes índices é necessário cumprir uma campanha de monitoramento em periodicidade e frequência compatíveis com a natureza do processo produtivo de forma a se poder associar, com segurança, os dados dos diversos parâmetros medidos com a unidade de produção previamente selecionada com base em sua representatividade.

1.4 PROCEDIMENTOS VISANDO O TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

ALTERNATIVAS DE DISPOSIÇÃO FINAL

O tratamento de despejos por parte da atividade industrial objetiva fundamentalmente não só atender aos padrões legais ambientais de lançamento em corpo hídrico ou em sistemas públicos de esgotos sanitários, como também eventualmente os de reúso.

No lançamento em cursos d'água devem ser atendidos, além dos padrões de emissão (*“end of pipe”*), também os padrões de qualidade do corpo receptor. Neste caso é usual se promover o tratamento completo em bases técnicas e econômicas.

No caso de interligação em sistema público dotado de estação de tratamento adequada há necessidade de se atender às exigências do órgão responsável pela operação do sistema público, para não prejudicar a integridade da rede coletora e o processo de tratamento.

Outra possibilidade é o reúso direto, ou seja a reutilização do efluente na própria fonte geradora mediante a adoção de tratamentos destinados a atingir padrões de reúso compatíveis com as necessidades da indústria, desde que economicamente viáveis.

Entretanto, antes de se implementar dispositivos de tratamento é imprescindível estabelecer estratégias que visem a prevenção à poluição e a minimização de despejos. (Ver Figura 1.1)

A PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL (“PRODUÇÃO + LIMPA”)

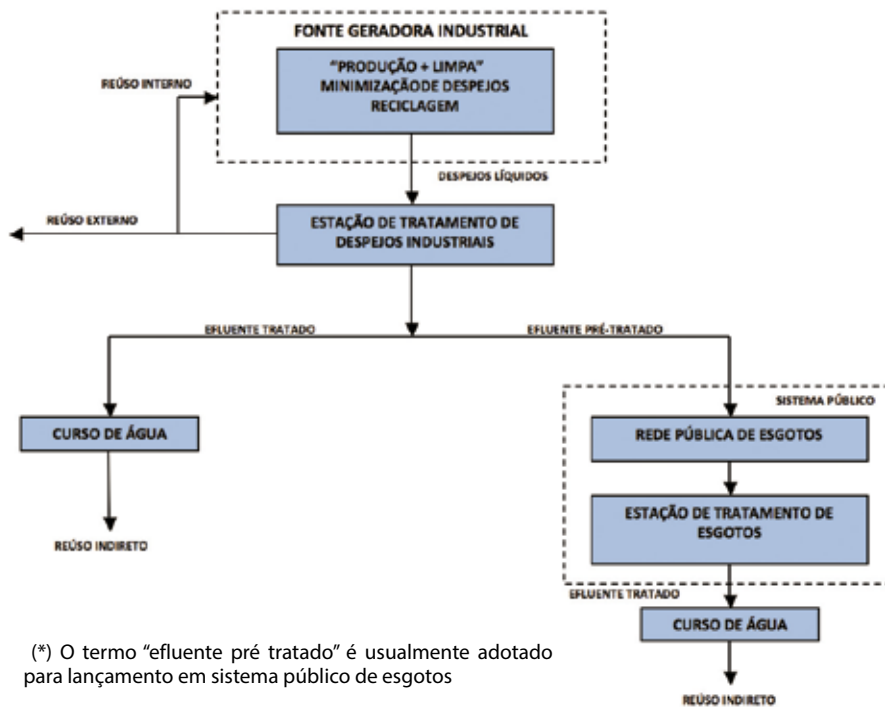
A prevenção da poluição industrial inicia-se na otimização do uso de matérias-primas, insumos e energia na produção, isto é, não considera apenas os meios economicamente mais baratos de produção, mas também cria a sustentabilidade ambiental.

Dentre as práticas utilizadas para alcançar estes objetivos destacam-se:

- ❑ minimização da produção de resíduos (líquidos, sólidos e gasosos), através da utilização de processos produtivos otimizados (“economia de átomos”).
- ❑ possibilidade de eliminação de poluentes na origem através da substituição de determinadas matérias – primas; na impraticabilidade de substituição de matéria – prima devem ser avaliadas as possibilidades de reciclagem ou reúso de parte dos despejos gerados interna ou externamente à planta industrial.
- ❑ operação em ciclo fechado até onde for técnica e economicamente viável;

- ❑ implementação de um programa continuado de gerenciamento de resíduos (efluentes líquidos, emissão e resíduos sólidos);
- ❑ práticas de reciclagem e de reúso de águas;
- ❑ utilização no processo produtivo de produtos químicos (reagentes ou solventes) menos tóxicos que os produtos convencionais como exemplo, o incremento da utilização de fluidos em fase densa (fluidos supercríticos), como o CO₂ ou líquidos iônicos utilizados como substitutos de solventes tradicionais;

FIGURA 1.1
Alternativas de disposição final de despejos industriais



MINIMIZAÇÃO DE DESPEJOS (“HOUSEKEEPING”)

Antes da concepção ou reabilitação de um sistema de tratamento de despejos, alguns procedimentos iniciais são necessários a fim de se conhecer plenamente as características dos despejos gerados na indústria, tais como a natureza das fontes de geração, composição química, quantidades, variações, periodicidade e frequência de geração.

Esta atividade deve ser desempenhada tão detalhadamente quanto possível. Deve ser levada em conta a localização de todas as fontes geradoras, as quais devem ser mapeadas

assim como as redes de água de suprimento e a rede de coleta de efluentes.

Em seguida, deve ser montado um plano que vise a plena caracterização quantitativa e qualitativa dos diversos fluxos em uma periodicidade e frequência definidas em conformidade com a natureza de cada descarga.

Os parâmetros e serem medidos devem abranger os padrões legais de lançamento, os padrões requeridos para eventual reúso e aqueles necessários ao dimensionamento do sistema de tratamento.

Podem ser adotados critérios de medição baseados nas concentrações do conteúdo orgânico ou substâncias específicas nos efluentes (relação massa / volume) ou com base em critérios de produção (relação massa e/ou volume - quantidade de matéria prima utilizada ou produto acabado).

No caso de indústrias que possuam vários processos geradores de despejos que operam independentemente é conveniente montar um balanço de massa individualizado para cada processo, complementado por um balanço consolidado global para toda a indústria, devidamente checado a partir de medição qualitativa e quantitativa do efluente geral durante um período de tempo representativo.

O balanço de massa consolidado proporcionará dados adequados para a identificação de potenciais áreas onde as práticas voltadas à minimização de efluentes e prevenção de poluição poderão ser implementadas. Adicionalmente o balanço de massa será útil na definição do tipo do sistema de tratamento.

O balanço de massa completo contendo vazões e as cargas poluidoras dos diversos fluxos é a ferramenta adequada para permitir ao gestor o controle e a redução de poluentes visando reduzir concentrações e volumes de efluentes que necessitam de tratamento.

Os benefícios da redução de volume de descargas de efluentes através da reciclagem, reúso ou outros métodos de conservação pode ser melhor conseguido economicamente com a implantação de tratamentos localizados de menor porte e menos onerosos devido à redução da variabilidade das descargas. Contudo, deve ser observado que a simples redução de volumes dos despejos pode acarretar a elevação da concentração de poluentes. Este fato deve ser avaliado quanto a um eventual impacto no processo de tratamento existente ou a ser implantado na indústria.

Os métodos utilizados visando a minimização de efluentes inicia com boas praticas de gestão ambiental, incluindo:

- envolvimento de todo o pessoal de fábrica, desde a alta direção, e em particular a gerência de meio ambiente, quanto às responsabilidades inerentes aos objetivos a serem alcançados;

- implementação de programas internos e externos de treinamento de pessoal;

- supervisão mais restrita pelo pessoal de fábrica a fim de propiciar eficiência de produção e minimização de resíduos; e

- implementação de um rígido programa de controle de qualidade evitando a fabrica-

ção de produtos fora de especificação que necessitem ser descartados. Contudo, no caso dessa geração acontecer, não dirimir esforços para a reformulação dos produtos em desconformidade.

Os tipos de intervenções objetivando minimização incluem:

Derramamentos e vazamentos

Podem ser evitados ou minimizados mediante as seguintes medidas:

- implantação de bacias de contenção em torno de tanques de produtos químicos;
- implementação de uma rede de monitoramento visando alertar o pessoal de fábrica quanto à ocorrência de eventuais episódios de derramamento ou vazamentos; e
- disponibilidade de conjuntos moto-bombas, geradores ou outros equipamentos similares de reserva em sítios estratégicos a fim de propiciar pronta substituição dos equipamentos originais em decorrência de mau funcionamento ou colapso.
- treinamento de pessoal para emergências.

Limpeza e drenagem

São efetuadas através das seguintes providências:

- implementação de redes de drenagem segregadas por tipos de efluentes, como esgotos sanitários, águas pluviais, águas pluviais contaminadas, despejos fortemente ácidos, despejos fortemente alcalinos, despejos com cromo hexavalente, despejos com cianeto, despejos com produtos clorados, despejos com produtos não-clorados, óleos emulsionados etc;
- evitar, tanto quanto possível, a contaminação de águas pluviais;
- segregação de líquidos classificados como “resíduos sólidos” (de acordo com o conceito prescrito na NBR 10004) para disposição final adequada;
- utilização de “pigs” para limpeza de tubulação propiciando a retirada a seco de produtos impregnados nas paredes;
- utilização de tubulações lisas de material apropriado a fim de impedir adesão de substâncias nas paredes internas evitando-se desperdícios com lavagem; e
- utilização de bombas visando a pressurização de líquidos a alta pressão para proporcionar a redução do consumo de água;
- reutilização de solventes utilizados em limpezas a fim de reduzir as quantidades des-

tes produtos, mesmo os muitos “sujos” os quais podem ser recuperados por destilação; e

❑ implementar programas de reciclagem e reúso abrangendo o próprio processo, e outros usos menos nobres.

Reciclagem e Reúso

O reúso pode ser direto ou indireto. O reúso direto é caracterizado quando o despejo, após sofrer um processo de tratamento, é utilizado na própria fonte que o gerou (reúso “in plant”) ou em outras fontes geradoras, (reúso “off plant”).

A reciclagem é uma forma de reúso direto e se verifica quando é feito em direção ao próprio equipamento gerador de despejo.

Já o reúso indireto se caracteriza pelo aproveitamento a jusante do efluente tratado porém diluído previamente nas águas do corpo receptor onde foi lançado.

Com relação aos reúsos diretos não potáveis, os padrões serão estabelecidos pelo eventual usuário interno (ou externo) com base na qualidade de água almejada para processo, utilidades ou para usos menos nobres.(Fig. 1.2)

TRATAMENTO “IN PLANT”

Os tipos de tratamento tecnicamente mais apropriados à depuração de determinado despejo industrial dependem fundamentalmente dos seguintes fatores:

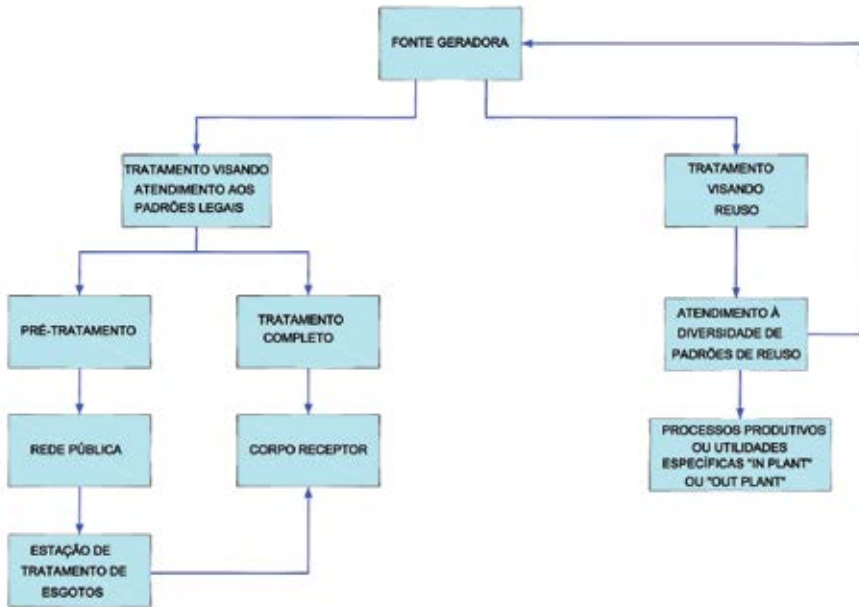
- ❑ características do despejo;
- ❑ natureza do corpo receptor (hídrico ou sistema público de esgotos) e grau de tratamento necessário para lançamento.
- ❑ possibilidades de reúso

A caracterização do despejo está associada a seus aspectos quantitativos (vazão, periodicidade e frequência) e qualitativos (características físicas, químicas e biológicas).

O grau de tratamento está associado aos padrões legais atribuídos ao corpo receptor do despejo (cursos d’água ou sistema público de esgotos sanitários) ou aos padrões de reúso (interno ou externo). Quando o lançamento é feito em rede integrante do sistema público de esgotos sanitários dotado de estação de tratamento de esgotos (usualmente biológica), o tratamento “in plant” é denominado de pré-tratamento. É concebido de forma a atender aos padrões de lançamento exigidos pela operadora do sistema, objetivando proteger a rede de coleta e a eficácia do processo de tratamento, bem como pela agência ambiental.

Com relação aos reúsos diretos não potáveis, os padrões serão estabelecidos pelo eventual usuário interno (ou externo) com base na qualidade de água almejada para processo, utilidades ou para usos menos nobres.

FIGURA 1.2
Tratamento de efluentes sob vários níveis de depuração



(*) O termo "pré-tratamento" é usualmente reservado ao condicionamento do despejo industrial para lançamento em sistema público

1.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO

PROCESSOS E OPERAÇÕES UNITÁRIAS

A remoção dos contaminantes presentes em efluentes industriais se dá através de métodos físicos, químicos e biológicos envolvendo processos e operações unitárias de natureza física, química e biológica utilizadas isoladamente ou em uma multiplicidade de combinações.

Métodos de tratamento nos quais as forças físicas prevalecem são denominados de operações unitárias. Quando a remoção dos contaminantes é feita por reação química ou biológica configuram-se processos unitários.

Os processos físicos são caracterizados pelo predomínio de forças físicas e incluem gradeamento, peneiramento, filtração, sedimentação e flotação.

Já nos processos químicos, como floculação, adsorção e oxidação/redução, a remoção ou conversão de poluentes é realizada pela introdução de produtos químicos ou pela ocorrência de outras reações químicas.

Na separação de fases, a fase sólida formada, em muitos casos, conterá os constituintes que reagiram com o produto químico adicionado; ou então ele será apenas removido permanecendo isolado, porém sem ter reagido. Na adsorção, a remoção de componentes específicos dos despejos se dará sobre superfícies sólidas por meio de forças de atração de várias naturezas.

Os processos biológicos são utilizados na remoção de poluentes devido à atividade

biológica em que as substâncias orgânicas biodegradáveis (coloidal ou dissolvida) são convertidas em gases, desprendendo-se para a atmosfera, ou então absorvidos pelos tecidos celulares dos microorganismos.

Além da remoção da matéria carbonácea, o tratamento biológico pode também ser utilizado para remover nutrientes (nitrogênio e fósforo) dos efluentes.

Em saneamento básico, no que se refere a fase líquida, é comum agrupar os processos e operações unitárias de forma a se obter os vários níveis de tratamento. Os termos “tratamento preliminar” e “primário”², por exemplo, se referem a processos físicos, enquanto o tratamento “secundário” se refere a processos biológicos, e o tratamento “terciário” diz respeito a uma combinação destes, complementados por tratamentos físico-químicos.

Com desapejo industrial, o conceito é estabelecer o nível de remoção requerido em função de padrões de emissão ou de reuso e depois então selecionar o tipo de processo ou operação unitária mais adequada com base na natureza dos contaminantes.

Os poluentes contidos nas águas residuais industriais podem ser agrupados em poluentes convencionais, não convencionais e emergentes.

Poluentes convencionais são principalmente pH; óleos e graxas; sólidos e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Poluentes não convencionais abrangem: nitrogênio (amoniaco, nitrato e orgânico); cromo hexavalente; Demanda Química de Oxigênio (DQO); fluoreto; ingredientes ativos farmacêuticos, pesticidas; fenóis totais; fósforo total; Carbono Orgânico Total e Poluentes Prioritários (cianeto; metais; compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, e compostos orgânicos tóxicos totais).

Poluentes emergentes são produtos sintéticos originários principalmente da indústria química farmacêutica e de cosméticos. Os principais são os disruptores endócrinos (DE), biocidas, retardantes de chamas, compostos enzotiazóis perfluorados, ftalatos, hormônios e outros.

Tanto em processos biológicos como nos não biológicos o mecanismo das reações de transformação de compostos orgânicos envolve a quebra de ligações químicas com a consequente formação de novos compostos. Substâncias inorgânicas, como metais, embora estáveis, podem, em decorrência de reações de oxidação-redução, alterar suas valências, influenciando seu comportamento no meio ambiente (precipitação, por exemplo).

Embora as transformações não biológicas de poluentes orgânicos normalmente não induzam à minimização destes compostos (transformação em gás carbônico e água), estes processos podem acarretar condições para o sucesso de uma degradação biológica subsequente de compostos originariamente recalcitrantes (compostos biorefratários que se degradam lentamente).

Fazem exceção a esta regra os processos oxidativos avançados que têm se revelado capaz de, em muitos casos, conduzirem à minimização total de alguns contaminantes orgânicos através de reações de hidrólise e oxidação-redução (redox), principalmente.

2 O lodo primário, contudo, é usualmente submetido a tratamento biológico anaeróbio em digestores

Os principais processos unitários de tratamento utilizados na remoção de contaminantes específicos são os seguintes (Tabela 1.2):

TABELA 1.2
Principais processos e operações unitárias
de tratamentos aplicados a alguns contaminantes

CONTAMINANTES	PROCESSOS E OPERAÇÕES UNITÁRIOS
Óleos e Graxas	Separação por gravidade diferencial
	Flotação
	Filtração por membrana
Sólidos em suspensão	Peneiramento
	Remoção de areia
	Sedimentação
	Filtração
	Flotação
	Coagulação/ Sedimentação
Orgânicos biodegradáveis	Lodos ativados e suas modalidades
	Filtros biológicos
	Reatores biológicos rotativos
	Lagoas aeradas e de estabilização e suas associações
	Sistemas anaeróbios
Orgânicos voláteis	“Stripping”
	Adsorção em carvão ativado
Patógenos	Cloração
	Hipocloração
	Ozonização
	UV
Nitrogênio	Tratamentos biológicos
	“Stripping” de amônia
	Troca iônica
	Cloração
Fósforo	Coagulação
	Tratamento biológico
Orgânicos Refratários	Adsorção com carvão ativado
	Precipitação química
	Tratamentos oxidativos avançados
	Incineração
Metais pesados	Precipitação química
	Troca iônica
Sólidos dissolvidos	Troca iônica
	Osiose reversa
	Eletrodialise reversa
	Eletrodeionização

Processos biológicos, por sua vez, são os mecanismos tradicionais para a obtenção de condições de minimização de compostos orgânicos biodegradáveis naturais e sintéticos.

As tecnologias aplicáveis em tratamento de efluente podem ser agrupadas da seguinte forma:

TRATAMENTOS FÍSICOS

São operações unitárias em que atuam forças físicas promovendo a separação de fases, de modo a que cada uma destas fases segregadas sofra tratamentos específicos ou complementares. Os tratamentos físicos são caracterizados pelas seguintes processos:

- separação de fases** (sedimentação, decantação, flotação, centrifugação)
- transição de fases** (destilação, evaporação e cristalização)
- transferência de fases** (adsorção, “stripping” e extração)
- separação molecular/ionica** (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise e eletrodeionização).

O tratamento físico não é considerado propriamente uma depuração, uma vez que se configura como uma transferência de fases, sendo uma delas concentrada de poluentes ou contaminantes. Isto permite que cada uma dessas fases sofra tratamento ou disposição específica.

Outro aspecto em que o tratamento físico se reveste de grande importância é a sua viabilização para as fases subseqüentes de tratamento, uma vez que permite a retirada de determinados poluentes refratários do fluxo principal de despejos. Propicia assim a depuração por processos biológicos, por exemplo, ou mesmo para outros processos físicos avançados como osmose reversa.

As principais operações unitárias utilizadas em tratamentos físicos de efluentes são as seguintes:

- Gradeamento / Peneiramento
- Sedimentação
- Separação por gravidade diferencial
- Flotação
- Filtração
- Aeração
- “Stripping”
- Adsorção
- Eletrodialise
- Eletrodeionização

O gradeamento ou peneiramento é utilizado na separação de sólidos grosseiros impedindo obstrução e danos às unidades tubulações e equipamentos de jusante.

São utilizados, para tanto, diferentes tipos de grades ou peneiras. As grades são classificadas quanto ao espaçamento das barras podendo ser do tipo “grossa” ou “fina”, ou ainda serem de limpeza manual ou mecanizada.

As peneiras podem ser do tipo estática (inclinada) ou de tambor rotativo. Podem ser fabricadas com espaçamento reduzido, o que permite sua utilização em lugar dos tanques de sedimentação em tratamento primário os quais antecedem processos de tratamento biológico.

A sedimentação é a decantação, por gravidade, de parte dos sólidos em suspensão contidos nos despejos.

Os tanques de decantação podem ser de formato retangular ou circular. Em ambos os casos, o arraste de lodo acumulado na superfície de fundo do decantador, para posterior remoção, pode ser manual ou automática. A retirada de lodo do fundo do decantador pode ser feita por gravidade através de descarga hidrostática ou por meio de recalque. Escuma acumulada na superfície pode também ter remoção manual ou mecanizada.

A separação por gravidade diferencial **em tanques sifonados** é aplicada a despejos que carregam materiais com densidade real ou aparente menor que a água, como materiais flutuantes (óleos e graxas não solúveis e não emulsionados). A separação pode ser manual (“trapp”) ou mecanizada através de dispositivo constituído de placa lisa metálica em cuja superfície o óleo livre adere por tensão superficial.

Flotação a ar dissolvido (DAF) é utilizada para a separação de sólidos em suspensão com densidade aparente menor que a água tais como fibras. Óleos solúveis e emulsionados também podem ser removidos por flotação desde que previamente floculados com produtos químicos.

O processo de flotação consiste na saturação de parte do despejo ou do reciclado tratado com ar sob pressão. Bolhas de ar microscópicas carregando sólidos em suspensão são liberadas à pressão atmosférica, assomando à superfície do tanque de flotação. O lodo formado na superfície e no fundo é removido mecanicamente através de um raspador.

Filtração é uma operação de separação sólido – líquida em que a fase líquida passa através de um meio poroso ocasionando a remoção de partículas finas em suspensão.

O processo de filtração é também utilizado em tratamento terciário de despejos, objetivando a remoção total de sólidos em suspensão carregados por efluentes de tratamentos biológicos ou químicos após decantação.

Os meios filtrantes mais comumente utilizados são areia ou carvão ativado ou meio plástico (filtro de cartucho).

Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR) são processos de filtração avançados que utilizam membranas semipermeáveis de diferentes porosidades. Tais processos permitem a separação também de sólidos dissolvidos (moléculas e íons).

Aeração pode ser utilizada para forçar “stripping” de compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou N-NH₃. O “stripping” de VOC ocorre quando o ar entra em contato com o despejo. Nestas condições os VOCs são transferidos do despejo para o ar.

O “**stripping**” pode também ocorrer simultaneamente (de forma não desejada) com a metabolização biológica em um tanque aerado utilizado em tratamento biológico.

Adsorção é a acumulação de poluentes que estão dissolvidos em um despejo sobre uma superfície sólida como o carvão ativado granular (GAC) colocado em recipientes formando um leito filtrante. Carvão ativado em pó é também utilizado, misturado à biomassa, em processos biológicos de depuração (lodos ativados ou em sistemas de biomassa fixa).

Eletrodialise (EDR) é na realidade um processo físico-químico em que uma corrente elétrica induz a uma separação parcial dos componentes de um despejo. A separação é feita alternadamente por meio de membranas seletivas catiônicas e aniônicas. Quando a corrente é aplicada, cátions passam através de membranas trocadoras de cátions em uma direção, enquanto que ânions, de forma análoga em membranas trocadoras de ânions, seguem em outra direção.

Eletrodeionização (EDI) é um processo eletrolítico de desmineralização por membrana, apto a remover espécies ionizadas e ionizáveis através da utilização de corrente contínua.

TRATAMENTOS QUÍMICOS

O tratamento químico remove sólidos em suspensão e coloidais, nutrientes e metais pesados além de modificar, por reação, a estrutura de compostos orgânicos persistentes, tornando-os acessíveis à degradação biológica.

Os principais processos unitários utilizados em tratamentos químicos de despejos são os seguintes:

- acerto de pH
- precipitação química
- oxi-redução
- troca-iônica / leito mixto
- processos oxidativos avançados (POA)

O **acerto de pH** é realizado com inúmeros objetivos: enquadramento dos despejos em uma faixa adequada para lançamento em corpo hídrico ou sistema público de esgotos sanitários; obtenção de pHs ótimos visando propiciar condições para a remoção de metais pesados, oxidação de cianeto, redução de cromo e remoção de amônia, fósforo etc.; garantir condições de operacionalidade em processos como osmose reversa, troca iônica e outros; garantir a funcionalidade de processos biológicos de tratamento aeróbicos e anaeróbicos, dentre outras aplicações.

Para propiciar o acerto de pH adicionam-se ácidos (H_2SO_4 , HCl) ou gás carbônico, ou bases [$Ca(OH)_2$, $NaOH$] ou Na_2CO_3 . A neutralização pode se processar em um único tanque ou em múltiplos estágios devendo ser automatizada (reagentes são adicionados automaticamente por indicação de eletrodos de pH).

Coagulação e floculação, fenômenos seqüenciais, são aplicados na remoção por **precipitação química** de material coloidal e sólidos em suspensão contidos em um despejo industrial. Para tanto, coagulantes e floculantes e até microareia são adicionados para permitir a formação de flocos que decantam ou flutam gerando lodos que necessitam ter disposição

final adequada.

Processo de **Oxidação – Redução** (redox) é utilizado na redução, por exemplo, de cromo hexavalente para sua forma trivalente ou a oxidação do cianeto para sua forma menos tóxica, o cianato.

Para tanto, são respectivamente utilizados agentes redutores (ex. metabissulfito de sódio) ou oxidantes (cloro ou ozona). Outros agentes oxidantes utilizados em tratamento de efluentes são o peróxido de hidrogênio e o dióxido de cloro, entre outros.

Processos de **troca iônica** são utilizados também na remoção de amônia, metais pesados e outras substâncias orgânicas dissolvidas.

Neste processo, íons de determinado tipo são deslocados de um material sólido insolúvel de troca (resina) por íons de diferentes espécies em solução. Utilizam-se resinas catiônicas, aniônicas e não iônicas, conforme sejam as características das substâncias a serem removidas.

Os **Processos Oxidativos Avançados (POA)**, baseados na geração de radicais hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) obtidos por meio de oxidantes energéticos (peróxido, ozônio, UV e outros) têm sido utilizados na degradação química de vários compostos orgânicos recalcitrantes.

TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

Os tratamentos biológicos são utilizados para a redução do conteúdo orgânico biodegradável de um despejo (DBO). Propicia também, sob determinadas condições, nitrificação e desnitrificação do despejo. É capaz de reduzir compostos orgânicos de estrutura molecular complexa, desde que pré-tratados quimicamente e sob a ação de uma biomassa aclimatizada.

Os principais processos biológicos utilizados na depuração de despejos industriais são os seguintes:

Processos aeróbicos

- lodos ativados
- lagoas aeradas
- lagoas de estabilização
- filtros biológicos
- contactores biológicos rotativos

Processos anaeróbicos

- reatores anaeróbicos de fluxo ascendente (UASB, EGSB e outros)
- lagoas anaeróbicas

O processo de **lodos ativados** toma lugar em um tanque de aeração onde a biomassa de microorganismos metaboliza a matéria orgânica. O suprimento de oxigênio é realizado através da injeção de ar (difusores ou aeradores) ou utilizando-se oxigênio puro. O “*liquor*” formado segue para um tanque de decantação (ou flotação) para separação de fases (modernamente a separação de fases está sendo feita por meio de membranas - MBR - de

ultrafiltração). O lodo separado é reciclado de volta ao tanque de aeração aproveitando-se a biomassa formada. O excedente de biomassa é descartado. O processo opera sob fluxo contínuo de vazão ou em bateladas.

Lagoas aeradas são processos similares a lodos ativados, exceto pelo fato de não previrem separação de fases para fins de clarificação e reciclo de lodo.

Lagoas de estabilização são processos aeróbios, facultativos e anaeróbios não mecanizadas construídas em grandes tanques geralmente escavados em terra.

Filtros biológicos consistem de um leito drenante de pedras ou de meio plástico que permitem a percolação do despejo. A biomassa presa ao substrato sólido promove a degradação da matéria orgânica.

Discos ou **contactores biológicos rotativos** consistem de um rotor horizontal fabricado com elementos plásticos, solidários a um eixo disposto paralelamente a um tanque. Enquanto o despejo flui através do tanque o rotor gira lentamente sobre ele parcialmente imerso. Nestas condições os microorganismos presos ao meio plástico (biofilme) têm contato com o conteúdo orgânico do despejo, metabolizando-o. De modo análogo, de forma cíclica, estes microorganismos têm também contato com o ar atmosférico.

Outros processos aeróbios/anóxicos híbridos associam a tecnologia de lodos ativados com a de biofilme. Neste caso introduz-se no reator aeróbio ou anóxico pequenos cartuchos plásticos, suportes de biomassa, que se movem livremente imersos no reator propiciando íntimo contato com o substrato (processo MBBR).

Os **processos anaeróbios** são utilizados normalmente para depuração de despejos com alta carga orgânica, como o despejo de indústrias alimentícias (matadouros, cervejarias, açúcar e álcool, frutas e outras).

Têm como desvantagem serem mais sensíveis a distúrbios decorrentes de flutuação de vazão e cargas, bem como exigirem maiores cuidados quanto à integridade da biomassa, além de riscos de odores. Têm como vantagem o fato de não requerer gastos de energia para aeração e, ao contrário, produzir energia a partir do metano.

O processo de tratamento anaeróbio mais utilizado é o reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB ou EGSB). Trata-se de um reator de leito fluidizado contendo uma biomassa que recebe o despejo sendo imediatamente metabolizado.

Este processo é menos eficiente que os processos aeróbios como lodos ativados em termos de remoção de carga orgânica, mas sua utilização como pré-tratamento antecedendo a um tratamento aeróbio visando desbastar a carga orgânica inicial é recomendável.

Também é comum a utilização de lagoas anaeróbias para tratamento de despejos com elevada carga orgânica, incluindo unidades dotadas de cobertura para propiciar a captação de gases. Embora menos sofisticadas do que os reatores anaeróbios convencionais podem proporcionar eficiências similares.

O Capítulo 2 LEGISLAÇÃO BÁSICA RELATIVA AOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

Discorre sobre a legislação básica ambiental aplicada ao controle de poluição industrial.

Inicia com um histórico sobre as normas ambientais, citando os principais diplomas que nortearam o arcabouço jurídico ambiental brasileiro. Trata de aspectos ligados ao licenciamento ambiental e identifica os órgãos afetos ao Sisnama.

CAPÍTULO 2: LEGISLAÇÃO BÁSICA RELATIVA AOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

2.1 ANTECEDENTES

O primeiro documento legal ao nível federal que regulava o lançamento de efluentes em corpos de água, é o Decreto 23.777 de 23 de janeiro de 1934¹ e dispunha sobre o “lançamento de resíduo industrial das usinas açucareiras nas águas fluviais”.

O Decreto considerava que a regulamentação do lançamento destes resíduos, regionalmente conhecidos como “vinhoto”, “tiborna” ou “caxixi”² constituía um problema de “solução urgente a fim de evitar a sua ação nociva sobre a vida dos peixes”.

Em seu Artigo 1º o Decreto estabelecia “a obrigatoriedade do lançamento dos resíduos industriais das usinas açucareiras nos rios principais, longe das margens, em lugar fundo e correntoso”.

Já o Artigo 2º salientava que na impossibilidade do cumprimento disposto no Artigo anterior, ficariam as usinas “obrigadas a adotar tanques de depuração, podendo então proceder o escoamento do líquido depurado nos pequenos cursos d’água, nas lagoas ou em quaisquer águas paradas. No seu parágrafo único o Decreto ainda estabelecia a “obrigatoriedade da decantação dos resíduos e sua transformação em adubo, por quaisquer dos processos técnicos de uso corrente”.

A bem da verdade o lançamento de bagaço de cana nos rios e açudes “a fim de proteger as populações pobres que se alimentavam dos peixes de água doce” já tinha sido objeto de uma legislação específica por parte dos holandeses à época da invasão do Brasil em Pernambuco (1642).

Nesta mesma data foi criado pela Lei nº 4.771, de 23 de Janeiro de 1934¹ o Código Florestal Brasileiro que “estabelecia limites de uso da propriedade, que deveria respeitar a vegetação existente na terra, considerada bem de interesse comum a todos os habitantes do Brasil”. Esta Lei foi posteriormente revogada pela Lei 4.771/65, que estabeleceu o Código Florestal vigente.

Também em 1934 o Governo Federal, através do Decreto nº 24.643 de 10 de julho 1934, promulgou o Código de Águas. O projeto do Código de Águas considerava que até então o Brasil havia sido regido por uma “legislação absoluta, em desacordo com as necessidades e interesses da coletividade nacional”. Promulgava então o Governo o seu Código de Águas objetivando dotar o País de uma legislação adequada que permitisse ao Poder Público “controlar e incentivar o aproveitamento industrial das águas”, em particular a energia hidráulica cujas forças seriam capazes de movimentar a “indústria hidroelétrica”, objeto também de regulamentação naquele Código.

O Código de Águas era uma extensa coletânea de normas distribuídas em 205 artigos abrangendo uma variada gama de regulações concernentes à matéria do Direito das Águas, inspirada na legislação vigente em vários países, assim como na doutrina e na jurisprudência.

Tratava o Código, em seu Livro I, das águas em geral e sua propriedade abrangendo águas, álveos e margens. Em seu Título I se incluíam os conceitos e regulações de águas públicas, co-

¹ Decreto nº 23.777

² Atualmente são empregados termos como *vinhaça* ou *restilo*.

muns e particulares, bem como álveos, margens e aluvião. Já os Títulos II e III cuidavam, respectivamente, da relação dos proprietários com as águas públicas, assim como desapropriação.

O Livro II do Código abordava o aproveitamento das águas (águas comuns de todos, águas públicas, águas particulares, águas subterrâneas, águas pluviais e águas nocivas) bem como servidão legal de archedutos. No aproveitamento das águas públicas o Livro II do Código regulava a navegação, portos, caça e pesca, derivação, desobstrução e a tutela dos direitos da administração e dos particulares.

Finalmente, o Livro III cuidava das Forças Hidráulicas – Regulamentação da Indústria Hidrelétrica abrangendo energia hidráulica e seu aproveitamento, propriedade das quedas d'água, assim como reservava capítulos inteiros dedicados a Concessões e Competências dos Estados em autorizar ou conceder o aproveitamento industrial das fontes de energia hidráulica.

Com referência ao controle de poluição o Artigo 98 vedava expressamente a poluição das águas subterrâneas ou “nascente alheia”, punindo o causador com o ressarcimento dos eventuais danos causados.

O Código de Águas, em complementação ao Código Civil, em seu Artigo 109, classificava como ato ilícito a contaminação deliberada da água.

O Código traz em seu bojo também a possibilidade de retribuição da utilização dos bens públicos de uso comum – como a água – que, como regra geral, era de caráter gratuito.

Anteriormente ao Código de Águas, no Brasil, as primeiras posturas relativas ao disciplinamento do meio ambiente somente são encontradas na legislação portuguesa que vigorou até a promulgação do Código Civil em 1º de janeiro de 1916, (Lei 3071 revogada pela lei 10406/2002) que revogava a legislação do Reino e introduzia também algumas preocupações sanitárias e ambientais em seu conteúdo (Arts. 563 a 587 – Das Águas).

No entanto, no campo ambiental, as ordenações mantinham preceitos avançados para a época como por exemplo o conceito de poluição, proibindo-se a qualquer pessoa jogar trovisco, barbasco, coca, cal ou qualquer outro material que pudesse matar os peixes ou sujar as águas dos rios e dos lagos, sob pena de degredo e açoite (Ordenações Filipinas).

Em 1 de outubro de 1828 a legislação que deu novas formas às Câmaras Municipais, em seu artigo 66 do Título III das Posturas Policiais, atribuía às ditas Câmaras deliberar, entre outros temas, acerca do “esgotamento de pântanos e qualquer estagnação de águas infectadas; sobre a economia e asseio de currais e matadouros públicos; sobre a colocação de curtumes, sobre os depósitos de imundícies e tudo quanto possa alterar e corromper a solubilidade da atmosfera”.

Em 1890, com a promulgação do Código Penal Brasileiro (Decreto 847 de 11 de outubro de 1890), foram tipificados o crime de envenenamento de fontes públicas e o corrompimento de água potável de uso comum ou particular.

Já o Código Penal Brasileiro de 1940 (Decreto - Lei nº 2.848 de 7 de dezembro de 1940) dedicou um capítulo inteiro tratando dos crimes contra a saúde pública (Capítulo III). Em seu Artigo 270 são previstas punições a quem envenena água potável ou substâncias alimentícias ou medicinal.

Por sua vez, o Artigo 271 estabelece penas de reclusão ou detenção a quem “corromper ou poluir água potável de uso comum ou particular, tornando-a imprópria para consumo ou nociva à saúde”.

O Código das Águas, ainda em vigor, está, em grande parte, superado especialmente em seus Artigos 68 a 95 que trata do aproveitamento das águas particulares, estando estas disposições revogadas por serem públicas todas as águas por força da constituição federal de 1988. Contudo, as previsões legais do Código de Águas ainda são utilizadas para dirimir relações entre propriedades vizinhas (Freiria, 2009)

Outros diplomas legais de tutela do meio ambiente que surgiram na primeira metade do século passado foram o Decreto 16.300 de 31 de dezembro de 1923 (Regulamento de Saúde Pública), o Decreto-Lei 794 de 19 de outubro de 1938 (Código de Pesca) e o Decreto-Lei 1.985 de 29 de janeiro de 1.940 (Código de Minas).

2.2 DÉCADA DE 60

Já nos anos 60 foram promulgados Leis, Decretos - Leis e Decretos introduzindo o Código Nacional da Saúde e o Estatuto da Terra, bem como documentos legais abordando mecanismos de proteção à fauna e à pesca.

Em 25 de junho de 1961 a poluição das águas foi definida, no Artigo 3º do Decreto 50.877, como sendo “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas das águas, que possa importar em prejuízo à saúde, à segurança e ao bem-estar das populações e ainda comprometer a sua utilização para fins agrícolas, industriais, comerciais, recreativos e principalmente a existência normal da fauna aquática”.

Em 26 de setembro de 1967 foi instituída pela Lei 5.318, combinada com o Decreto-lei 949 de 28 de janeiro de 1967, a Política Nacional do Saneamento que trata do abastecimento de água, sua fluoretação, destino dos dejetos, drenagens, controle de poluição, imundações e erosões.

Merecem destaque também, nesta década, a promulgação de outros diplomas normativos sobre recursos naturais: O Código de Caça, Lei 5.197 de 3 de janeiro de 1967; a Lei 4.771 de 16 de setembro de 1965, (que estabeleceu o Código Florestal vigente); o Código de Pesca, Decreto-lei 221 de 28 de fevereiro de 1967; o Código de Mineração, Decreto-lei 318 de 14 de março de 1967 e o Estatuto da Terra, Lei 4504 de 30 de novembro de 1964.

Em 1967 a Lei 5.357, de 17 de Novembro, estabelecia penalidades para embarcações e terminais marítimos ou fluviais que lançassem detritos e óleos em águas brasileiras.

Nos anos 60, o então governo do antigo Estado da Guanabara promulgou uma legislação específica relativa a despejos industriais regulamentando cobrança de tarifa e incentivos fiscais, bem como disciplinando o lançamento de despejos industriais em sistemas públicos de esgotos sanitários através da fixação de parâmetros de emissão.

No ABC paulista, em 1968, a Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição do Ar e da Água (CICPAA) estabeleceu normas e limites para lançamento de efluentes nos cursos de água da bacia do rio Tamanduateí. Foram estabelecidos limites para pH, DBO, óleos & graxas, matéria em suspensão e resíduo total.

2.3 DÉCADA DE 70

A década de 70 foi marcada como início da consolidação do Direito Ambiental no Brasil. Inúmeros documentos legais foram promulgados neste período abordando temas diversos, tais como:

❑ controle da poluição do meio ambiente provocado por atividades industriais (Decreto-lei nº 1.413 de 14 de agosto de 1975; Decreto-lei nº 76.389 de 3 de outubro de 1975 e Decreto 81.107 de 22 de dezembro de 1977);

❑ normas e padrões de potabilidade de água (Decreto nº 79.367 de 9 de março de 1997 e Portaria nº 56/BSB de 14 de março de 1977);

❑ concessão e autorização para derivar águas públicas para fins industriais; proibição do lançamento direto ou indireto de vinhaça;

❑ promulgação da Convenção Internacional Sobre Responsabilidade Civil em Danos Causados por Poluição por Óleo, concluída em Bruxelas a 29 de novembro de 1969 (Decreto nº 79.437 de 28 de março de 1977 e Decreto nº 83.540 de 4 de junho de 1979);

❑ estabelecimento da classificação das águas interiores do Território Nacional (Portaria/GM/nº 0013 de 15 de janeiro de 1976);

❑ fixação das concentrações de mercúrio em águas marinhas e mananciais de abastecimento público (Portaria nº 003/SEMA de 11 de abril de 1975).

Em 30 de outubro de 1973 o Governo Federal criou no âmbito do Ministério do Interior, através do Decreto 73.030, a Secretaria Especial de Meio Ambiente – SEMA, órgão autônomo de administração direta orientada para a conservação do meio ambiente e o uso racional dos recursos hídricos. Este Decreto também definiu a poluição das águas “como qualquer alteração de suas propriedades físicas, químicas ou biológicas que possa imputar prejuízos à saúde, à segurança e ao bem-estar das populações, causar dano à flora e à fauna ou comprometer seu uso para fins sociais e econômicos”.

Uma nova gestão do saneamento teve seu auge na década de 70 com a implantação do Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANASA) em 1971 cuja política era centralizada no Governo Federal. Estabeleceu o Plano, como diretriz, a autonomia dos serviços, um modelo de financiamento e a gestão através das companhias estaduais de saneamento básico.

Nesta década, realizou-se no período de 5 a 16 de Junho de 1972, em Estocolmo, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano (Estocolmo 1972), atenta à necessidade de um critério e princípios comuns no sentido de oferecer aos povos do mundo inteiro inspiração e guia para preservar e melhorar o meio ambiente.

Um dos principais diplomas legais afetos a despejos industriais surgidos nesta época é a Lei nº 6.050 (1974), que dispõe sobre a “Fluoretação das Águas em Sistemas de Abastecimento quando Existir Estação de Tratamento”.

2.4 DÉCADA DE 80

Nos anos 80, a legislação já se apresentava bastante profícua na abordagem de assuntos relevantes que exigiram um trato ambiental. No que se refere especificamente à questão hídrica os seguintes temas foram abordados principalmente:

- ❑ zoneamento industrial em áreas críticas de poluição;
- ❑ estabelecimento de normas sobre o uso de PCB's;
- ❑ estabelecimento de distância mínima de 200 metros das coleções hídricas quando da implantação de indústrias potencialmente poluidoras;
- ❑ proibição de fabricação de Benzeno em todo o território nacional.

Ainda na década de 80, foi promulgado um dos documentos mais importantes da legislação ambiental brasileira. Trata-se da Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente a qual conceituou o meio ambiente como “o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (Artigo 3º, I).

Para os fins previstos nesta Lei entende-se por poluidor “a pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável, direta ou indiretamente, por atividade causadora da degradação ambiental” (Artigo 3º, IV). Trata-se da responsabilidade solidária de todos os causadores do dano ambiental. Esta lei instituiu também o SISNAMA – Sistema Nacional de Meio Ambiente.

No âmbito civil o sancionamento desta lei impôs a obrigação reparatória dos danos, segundo os princípios da responsabilidade objetiva, isto é, independentemente da existência de culpa (independente de negligência, imprudência ou imperícia). O Artigo 14 desta lei facultou ao Ministério Público da União e dos Estados propor ação de responsabilidade civil ou criminal por danos causados ao meio ambiente. Uma lei mais específica (Lei 7.347 de 24 de julho de 1985) disciplinou a ação civil pública visando a proteção do meio ambiente e outros interesses difusos. Também o Código Florestal foi modificado em 1989, de forma a propiciar maior proteção aos cursos d'água.

Nesta década foi criado o CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, órgão do IBAMA, responsável pelo elenco até meados de 2009 de mais de 350 resoluções afetas a meio ambiente.

Finalmente, a Constituição Federal do Brasil promulgada em 1988 dedicou vários artigos a recursos hídricos, e todo o seu Capítulo VI ao Meio Ambiente (Artigo 225).

No tocante aos recursos hídricos, o Artigo 20, III da Constituição de 88 reza que “são bens da União: os lagos, rios e quaisquer correntes de água em terrenos de seu domínio, ou que banhem mais de um estado, sirvam de limites com outros países, ou se estendam a território estrangeiro ou dele provenham, bem como os terrenos marginais e as praias fluviais”. A Constituição de 88 não prevê mais a existência de águas municipais e particulares.

Já o Artigo 22, IV, defende a competência privativa da União de legislar sobre águas, significando que os padrões de qualidade de água deverão ser estabelecidos somente pela área federal, delegando-se contudo aos estados a prerrogativa de efetuar a classificação de acordo com os critérios federais de qualidade.

O Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos é contemplado no Artigo 21, XIX, enquanto o inciso XII b, deste mesmo artigo, estabelece a competência da União explo-

rar, diretamente ou mediante autorização, concessão ou permissão “os serviços e instalações de energia elétrica e o aproveitamento energético dos cursos de água, em articulação com os estados onde se situam os potenciais hidroenergéticos”.

No capítulo VI o Artigo 225 reza que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado”. No seu inciso IV é exigido “na forma de lei, para instalação de obra ou atividade potencialmente causadora de significativa degradação do meio ambiente, estudo prévio de impacto ambiental, o qual se dará publicidade”. Nos anos seguintes inúmeras Leis, Decretos-leis, Decretos Resoluções, bem como Normas Técnicas foram criados com o intuito de disciplinar o trato das coisas afetas a meio ambiente.

Outros diplomas legais afetos a despejos industriais surgidos nesta época foram os seguintes:

❑ Lei Nº 7.735 (1989) - “Dispõe sobre a extinção da SEMA e cria o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos naturais Renováveis”.

❑ Lei Nº 7.661 (1988) - “Institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro e dá outras providências”.

❑ Lei Nº 7.347 (1985) - “Disciplina a ação civil pública como instrumento processual específico para a defesa do ambiente e de outros interesses difusos e coletivos”.

❑ Lei Nº 6.803 (1980) - “Dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição”.

❑ Decreto Nº 97.507 (1989) - “Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração de ouro, e dá outras providências (antiga Resolução CONAMA Nº 08/1988)”.

❑ Resolução CONAMA Nº 006 (1988) - “Dispõe sobre o licenciamento de obras de resíduos industriais perigosos”.

❑ Resolução CONAMA Nº 007 (1987) - “Dispõe sobre a regulamentação do uso do Amianto/Asbestos no Brasil”.

❑ Resolução CONAMA Nº 020 (1986) - “Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional”.

❑ Resolução CONAMA Nº 006 (1986) - “Dispõe sobre a aprovação de modelos para publicação de pedidos de licenciamento”.

❑ Resolução CONAMA Nº 005 (1986) - “Dispõe sobre a criação de Comissão Especial referente a Amianto/Asbestos”.

❑ Resolução CONAMA Nº 001-A (1986) - “Dispõe sobre transporte de produtos perigosos em território nacional”.

❑ Resolução CONAMA Nº 001 (1986) - “Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental - RIMA”.

❑ Resolução CONAMA Nº 005 (1985) - “Dispõe sobre o prévio licenciamento por órgão estadual nas atividades de transporte, estocagem e uso do ‘Pó da China’”.

❑ Resolução CONAMA Nº 002 (1985) - “Dispõe sobre licenciamento de atividades potencialmente poluidoras, pelos órgãos estaduais competentes”.

❑ Resolução CONAMA Nº 001 (1985) - “Dispõe sobre estudos de implantação de novas destilarias de álcool nas bacias hidrográficas do Pantanal Mato-grossense”.

❑ Resolução CONAMA Nº 003 (1984) - “Dispõe sobre a reformulação da Portaria/GM/Minter nº 13, de 15 de janeiro de 1976”.

❑ Resolução CONAMA Nº 002 (1984) - “Dispõe sobre a poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool”.

2.5 DÉCADA DE 90

Dentre os principais documentos legais atualmente em vigor gestados nos anos 90 destacam-se a lei que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei 9453 de 1997) e a Lei dos Crimes Ambientais.

A promulgação da Lei 9.433 de 1997 instituindo a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei das Águas) e o Sistema Nacional de Recursos Hídricos constitui um fato dos mais marcantes na gestão descentralizada dos recursos hídricos.

Esta Lei estabelece os fundamentos da Política Nacional de Recursos Hídricos segundo várias premissas, baseadas no fato de que a água é um bem de domínio público, dotado de valor econômico e escasso em certas regiões. E mais: a bacia hidrográfica é a unidade territorial para a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e a gestão deve proporcionar usos múltiplos da água.

O Artigo 12 da Lei 9.433 estabelece os princípios da outorga concedida pelo Poder Público segundo o “direito de uso”. Os casos em que se exige outorga são: captação superficial e subterrânea; lançamento de esgotos e efluentes em corpo receptor; aproveitamento hidrelétrico e, finalmente, quaisquer outros usos que alterem o regime, a quantidade e a qualidade da água de um corpo d’água.

A lei que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos também previu um outro instrumento de gestão, representado pela cobrança do uso de água, na captação (pelo critério do volume retirado e seu regime de variação), no lançamento (pelo critério do volume efetivamente lançado e suas características qualitativas) e no consumo (volume efetivamente incorporado ao processo produtivo ou perdas).

Um outro fato marcante desta década foi a promulgação da Lei de Crimes Ambientais (Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998) – Decreto 3.179 de 21 de setembro de 1991, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

No Artigo 54 da Seção III é definido o crime de poluição de qualquer natureza em níveis que possam resultar em danos à saúde e ao meio ambiente. Os incisos III e V estabelecem penas de reclusão de um a cinco anos se o crime de poluição “causar poluição hídrica que torne necessária a interrupção do abastecimento público de água de uma comunidade” e “ocorrer o lançamento de resíduos (sólidos, líquidos ou gasosos), detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos”.

Em 1990, o Decreto Presidencial N°99.280/00 ratificou o Protocolo de Montreal & Convenção de Viena.

No período de 3 a 14 de junho de 1992 realizou-se no Rio de Janeiro a Rio 92 - Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUCED) com a participação de 175 países. Os compromissos específicos adotados pela Conferência Rio-92 incluíram duas convenções, uma sobre a Mudança do Clima e outra sobre Biodiversidade, além de uma Declaração sobre Florestas. Dos documentos de objetivos mais abrangentes aprovados na Conferência destaca-se a Agenda 21. Trata-se de um programa de ação para viabilizar o desenvolvimento sustentável quanto a um novo modelo de desenvolvimento no tocante ao manejo dos recursos naturais e a preservação da biodiversidade.

Ainda nesta década, em 1990, o Decreto Presidencial N°99.280/00 ratificou o Protocolo de Montreal & Convenção de Viena e, em 1994, foi instituído o PBCO (Programa Brasileiro de Eliminação da Produção e Consumo de Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio);

Os principais diplomas legais afetos a despejos industriais surgidos nesta época foram os seguintes:

❑ Lei Nº 9.605 (1998) - Lei dos Crimes Ambientais - “Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências”.

❑ Lei Nº 9.433 (1997) - “Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.”

❑ Decreto Nº 3.179 (1999) - “Regulamenta a Lei nº 9605/98 (Crimes Ambientais) - Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às condutas e atividades lesivas ao meio ambiente e dá outras providências” .

❑ Decreto Nº 2.120 (1997) - “Dá nova redação aos arts. 5º, 6º, 10 e 11 do Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990, que regulamenta as Leis nºs 6.902, de 27 de abril de 1981, e 6.938, de 31 de agosto de 1981” .

❑ Resolução CONAMA Nº 228 (1997) - “Dispõe sobre a importação de desperdícios e resíduos de acumuladores elétricos de chumbo” .

❑ Resolução CONAMA Nº 023 (1996) - “Regulamenta a importação e uso de resíduos perigosos” .

❑ Resolução CONAMA Nº 019 (1996) - “Regulamenta critérios de impressão de legenda em peças que contêm amianto (asbestos)” .

❑ Resolução CONAMA Nº 008 (1996) - “Autoriza a importação de sucata de chumbo na forma de baterias automotivas usadas” .

❑ Resolução CONAMA Nº 13 (1995) - “Estabelece normas para uso e obrigatoriedade de cadastramento no IBAMA para pessoas físicas e jurídicas que produzam, importem, exportem, comercializem ou utilizem Substâncias Controladas”

❑ Resolução CONAMA Nº 037 (1994) - “Adota definições e proíbe a importação de resíduos perigosos - Classe I - em todo o território nacional, sob qualquer forma e para qualquer fim, inclusive reciclagem/reaproveitamento” .

❑ Resolução CONAMA Nº 019 (1994) - “Autoriza, em caráter de excepcionalidade, a exportação de resíduos perigosos contendo bifenilas policloradas - PCBs” .

❑ Resolução CONAMA Nº 007 (1994) - “Adota definições e proíbe a importação de resíduos perigosos - Classe I - em todo o território nacional, sob qualquer forma e para qualquer fim, inclusive reciclagem” .

❑ Resolução CONAMA Nº 009 (1993) - “Estabelece definições e torna obrigatório o recolhimento e destinação adequada de todo o óleo lubrificante usado ou contaminado” .

❑ Resolução CONAMA Nº 005 (1993) - “Estabelece definições, classificação e procedimentos mínimos para o gerenciamento de resíduos sólidos oriundos de serviços de saúde, portos e aeroportos, terminais ferroviários e rodoviários” .

❑ Resolução CONAMA Nº 002 (1991) - “Dispõe sobre adoção de ações corretivas, de tratamento e de disposição final de cargas deterioradas, contaminadas ou fora das especificações ou abandonadas” .

❑ Resolução CONAMA Nº 006 (1990) - “Dispõe sobre a aplicação de dispersantes químicos em vazamentos, derrames e descargas de petróleo” .

2.6 ANOS 2000

No início deste milênio a legislação ambiental brasileira prosseguiu em sua tendência modernizadora, observada desde a década passada, em relação à proteção dos recursos naturais.

São, pois, deste período, pelo Protocolo de Montreal, a criação do Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas (FBMC) através do Decreto no 3.515 em junho de 2000; a promulgação do Plano Nacional de Eliminação dos CFCs; a criação do Comitê Interministerial sobre Mudança do Clima com a função de elaborar a Política Nacional sobre Mudança do Clima (Decreto 6263 de novembro de 2007); o Plano Nacional sobre Mudança do Clima (Lei Nº 12.187 de 29 de dezembro de 2009) e a Elaboração do Programa Brasileiro de Eliminação de HCFCs (2009 – 2010).

Outro marco foi a Convenção de Estocolmo (CE), celebrada em maio de 2001 e promulgada no Brasil pelo Decreto Federal nº 5.472 de 20 de junho de 2005, que visa reduzir/eliminar a produção, uso e disposição dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).

São também deste período a promulgação do novo Código Florestal em substituição à Lei 477/65 de 16 de setembro de 1965 e a criação da ANA- Agência Nacional de Águas.

No que tange à emissão de legislação específica referente ao controle por lançamento de efluentes líquidos destacam-se a Resolução CONAMA 357/2005 que trata da classificação das águas e de padrões de lançamento, posteriormente alterada, com referência a padrões de lançamento, pelas Resoluções congêneres CONAMA 397/2008 e 430/2011.

Também, em 2001, através da Portaria Nº 1.469/2000 foram estabelecidos novos padrões de qualidade de água para consumo humano.

Outros diplomas legais afetos, direta ou indiretamente, a despejos industriais foram até junho de 2011 os seguintes:

❑ Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010- “Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.”

❑ Lei Nº 9.984 (2000) - “Dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas - ANA, entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras providências”.

❑ Lei Nº 9.966 (2000) - “Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências”.

❑ Lei Nº 10.165 (2000) - Taxa de Controle e Fiscalização Ambiental - “Altera a Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências” .

❑ Decreto Nº 7.104 (2010) – “Regulamenta a ‘Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos’: Regulamenta a Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 que institui a Política Nacional de Re-

síduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a implantação dos sistemas de logística reversa, e dá outras providências”

❑ Decreto Nº 5.472 (2005) – “Promulga o texto da convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001”

❑ Decreto Nº 4.613 (2003) - “Regulamenta o Conselho Nacional de Recursos Hídricos, e dá outras providências”.

❑ Decreto Nº 4.136 (2002) - “Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às infrações às regras de prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional, prevista na Lei no 9.966, DE 28 de abril de 2000, e dá outras providências”.

❑ Decreto Nº 4.024 (2001) - “Estabelece critérios e procedimentos para implantação ou financiamento de obras de infra-estrutura hídrica com recursos financeiros da União e dá outras providências”.

❑ Portaria nº 518 - GMA (2004) – “Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade de água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências”.

❑ Portaria nº 1.469 – GMA (2000) – “Aprova a Norma de Qualidade de Águas para Consumo Humano, que dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, e estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano”.

❑ Resolução CONAMA Nº 467/2015 – “Dispõe sobre critérios para a autorização de uso de produtos ou de agentes de processos físicos, químicos ou biológicos para o controle de organismos ou contaminantes em corpos hídricos superficiais e dá outras providências”

❑ Resolução CONAMA Nº 465/2014 – “Dispõe sobre os requisitos e critérios técnicos mínimos necessários para o licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens de agrotóxicos e afins, vazias ou contendo resíduos”

❑ Resolução Conama Nº 460/2013 – “Altera a Resolução CONAMA Nº 420, de 28 de Dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências.” – Altera a Resolução CONAMA Nº 420/2009 (altera o prazo do artº 8, e acrescenta novo parágrafo)

❑ Resolução Conama Nº 454/2012 – “Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição

nacional.” – Revoga as Resoluções Nº 344 de 2004 e Nº 421 de 2010.

❑ Resolução Conama Nº 452/2012 – “Dispõe sobre os procedimentos de controle de importação de resíduos, conforme as normas adotadas pela Convenção da Basiléia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito.” – Revoga as Resoluções nº 08|1991, Nº 23/1996, Nº 235/1998 e Nº 244/1998.

❑ Resolução Conama Nº 450/2012 – Altera os arts 9º, 16,19,20,21 e 2, e acrescenta o art. 24-A à Resolução no 362, de 23 de junho de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, que dispõe sobre recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado”.

❑ Resolução CONAMA Nº 430/2011- “Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.”

❑ Resolução CONAMA Nº 420/2009 - “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por estas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”

❑ Resolução CONAMA Nº 398/2008 - “Dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional, originados em portos organizados, instalações portuárias, terminais, dutos, sondas terrestres, plataformas e suas instalações de apoio, refinarias, estaleiros, marinas, clubes náuticos e instalações similares, e orienta a sua elaboração.”

❑ Resolução CONAMA Nº 397/2008 -”Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.”

❑ Resolução CONAMA Nº 396/2008 - “Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.”

❑ Resolução CONAMA Nº 393/2007 - “Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências”.

❑ Resolução CONAMA Nº 385/2006 - “Estabelece procedimentos a serem adotados para o licenciamento ambiental de agroindústrias de pequeno porte e baixo potencial de impacto ambiental”.

- ❑ Resolução CONAMA Nº 382/2006 - “Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 381/2006 - “Altera dispositivos da Resolução Nº 306, de 5 de julho de 2002, e do Anexo II, que dispõe sobre os requisitos mínimos para a realização de auditoria ambiental”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 380/2006 - “Retifica a Resolução CONAMA Nº 375/2006 - Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 377/2006 - “Dispõe sobre licenciamento ambiental simplificado de Sistemas de Esgotamento Sanitário”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 375/2006 - “Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 370/2006 - “Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 359 (2005) – “Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo território nacional e dá outras providências”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 358 (2005) – “Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 357 (2005) – “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.”
- ❑ Resolução Nº 54, de 28 de Novembro de 2005 – Estabelece critérios gerais para reuso da água potável (publicada no DOU em 09/03/06. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 344 (2004) - “Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências”.
- ❑ Resolução CONAMA Nº 293 (2001) - “Dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo originados em portos

organizados, instalações portuárias ou terminais, dutos, plataformas, bem como suas respectivas instalações de apoio, e orienta a sua elaboração”.

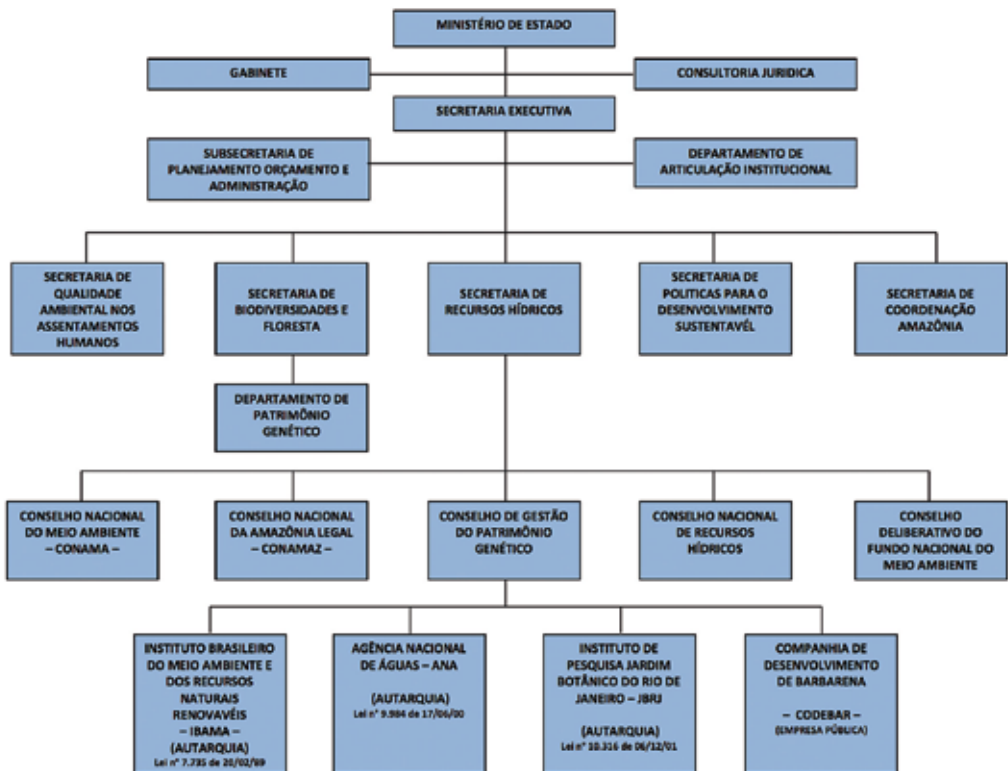
❑ Resolução CONAMA N° 274 (2000) - “Revisa os critérios de Balneabilidade em Águas Brasileiras”.

❑ Resolução CONAMA N° 273 (2000) - “Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços”.

❑ Resolução CONAMA N° 269 (2000) - “Regulamenta o uso de dispersantes químicos em derrames de óleo no mar”.

❑ Resolução CONAMA N° 267 (2000) - “ Dispõe sobre a proibição da utilização de substâncias que destroem a Camada de Ozônio”

FIGURA 2.1
Os principais organismos oficiais afetos a meio ambiente são as seguintes



2.7 ÓRGÃOS AMBIENTAIS DA ADMINISTRAÇÃO FEDERAL

A Lei 6.938 de 31 de agosto de 1981 instituiu o SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente, que foi regulado pelo Decreto nº 99.274 de 6 de junho de 1990. O órgão central do SISNAMA é o Ministério do Meio Ambiente (MMA), enquanto que o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, criado pelo Decreto 91.145 de 15 de março de 1981, é o órgão consultivo e deliberativo. Já o IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, criado pela Lei 7.735 de 22 de fevereiro de 1989, é o órgão executivo do SISNAMA, responsável pela execução da política nacional de meio ambiente.

Nesta estrutura se inclui também como entidade vinculada, a ANA – Agência Nacional de Águas, autarquia com autonomia administrativa criada em 17 de julho de 2000 através da Lei nº 9.984/00, e como órgão específico singular a Secretaria de Recursos Hídricos, criada em 1995, cujas atribuições estão voltadas para o acompanhamento e monitoramento da Política Nacional de Recursos Hídricos. O Conselho Nacional de Recursos Hídricos, criado através da Portaria 407 de 23 de novembro de 1999 do MMA, é um órgão colegiado que desenvolve regras de mediação dentre os vários usuários da água. Ocupa a mais alta instância na hierarquia do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, instituído pela Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997.

Os principais organismos oficiais afetos a meio ambiente são as seguintes (Figura 2.1):

2.8 LICENCIAMENTO AMBIENTAL

Licenciamento ambiental é o “procedimento pelo qual o órgão ambiental competente licencia a localização, a instalação, a ampliação e a operação de empreendimentos ou atividades utilizadoras de recursos ambientais, considerados efetiva ou potencialmente poluidores, ou daqueles que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental, considerando as disposições legais e regulamentares e as normas técnicas aplicáveis ao caso”.

Previsto como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente, sua exequibilidade é respaldada nas disposições do Artigo 10 da Lei Federal Nº 6.938, de 31.08.1981 e por disposições do Decreto Federal Nº 99.274, de 06.06.1990, Título I, Capítulo IV, que a regulamentou.

Há também a previsão do licenciamento ambiental nas legislações estaduais e do Distrito Federal, e em alguns municípios do país, que complementam as diretrizes contidas na legislação federal.

De modo geral, o procedimento de licenciamento ambiental pode compreender as seguintes etapas:

☐ I - Definição pelo órgão ambiental competente, com a participação do empreendedor, dos documentos, projetos e estudos ambientais necessários ao início do processo de licenciamento correspondente à licença a ser requerida.

☐ II - Requerimento da licença ambiental pelo empreendedor, acompanhado dos documentos, projetos e estudos ambientais pertinentes, dando-se a devida publicidade.

❑ III - Análise pelo órgão ambiental competente, integrante do SISNAMA, dos documentos, projetos e estudos ambientais apresentados e a realização de vistorias técnicas, quando necessárias.

❑ IV - Solicitação de esclarecimentos e complementações pelo órgão ambiental competente, integrante do SISNAMA, uma única vez, em decorrência da análise dos documentos, projetos e estudos ambientais apresentados, quando couber, podendo haver a reiteração da mesma solicitação caso os esclarecimentos e complementações não tenham sido satisfatórios.

❑ V - Audiência pública, quando couber, de acordo com a regulamentação pertinente.

❑ VI - Solicitação de esclarecimentos e complementações pelo órgão ambiental competente, decorrentes de audiências públicas, quando couber, podendo haver reiteração da solicitação quando os esclarecimentos e complementações não tenham sido satisfatórios.

❑ VII - Emissão de parecer técnico conclusivo e, quando couber, parecer jurídico.

❑ VIII - Deferimento ou indeferimento do pedido de licença, dando-se a devida publicidade.”³

Depreende-se que o processo de licenciamento deve ser instruído com um conjunto de informações, podendo contemplar, em função da complexidade do projeto, a caracterização do empreendimento proposto, o diagnóstico do ambiente passível de ser alterado, as avaliações ambientais, a proposição de medidas de mitigação e de monitoramento e ações compensatórias de impactos adversos.

Deverão ainda constar do processo de licenciamento, obrigatoriamente, a certidão da Prefeitura Municipal declarando que o local e o tipo de empreendimento ou atividade estão em conformidade com a legislação aplicável ao uso e ocupação do solo. E, quando for o caso, deverá constar também a autorização para supressão de vegetação e a outorga para o uso da água, emitidas pelos órgãos competentes.

Ressalta-se que os estudos técnicos que subsidiarão o processo de licenciamento deverão ser realizados por profissionais legalmente habilitados, às expensas do empreendedor, cabendo a ambos, consultor e empreendedor, a responsabilidade pelas informações apresentadas ao órgão licenciador.

O processo de licenciamento ambiental desdobra-se em três fases, correspondentes às seguintes licenças, a serem obtidas sequencialmente:

❑ “I - Licença Prévia (LP) - concedida na fase preliminar do planejamento do empreendimento ou atividade, aprovando sua localização e concepção, atestando a viabilidade ambiental e estabelecendo os requisitos básicos e condicionantes a serem atendidos nas próxi-

³ Resolução CONAMA nº 237, de 19.12.1997, artigo 10.

mas fases de sua implementação.

❑ II - Licença de Instalação (LI) - autoriza a instalação do empreendimento ou atividade de acordo com as especificações constantes dos planos, programas e projetos aprovados, incluindo as medidas de controle ambiental e demais condicionantes, da qual constituem motivo determinante.

❑ III - Licença de Operação (LO) - autoriza a operação da atividade ou empreendimento, após a verificação do efetivo cumprimento do que consta das licenças anteriores, com as medidas de controle ambiental e condicionantes determinados para a operação.”⁴

Essas licenças são outorgadas pelos órgãos licenciadores com prazo de validade determinado, sendo, portanto, renováveis. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA fixou tais prazos para cada tipo de licença, como segue:

❑ “I - O prazo de validade da Licença Prévia (LP) deverá ser, no mínimo, o estabelecido pelo cronograma de elaboração dos planos, programas e projetos relativos ao empreendimento ou atividade, não podendo ser superior a 5 (cinco) anos.

❑ II - O prazo de validade da Licença de Instalação (LI) deverá ser, no mínimo, o estabelecido pelo cronograma de instalação do empreendimento ou atividade, não podendo ser superior a 6 (seis) anos.

❑ III - O prazo de validade da Licença de Operação (LO) deverá considerar os planos de controle ambiental e será de, no mínimo, 4 (quatro) anos e, no máximo, 10 (dez) anos.”⁵

Em que pese a competência para o exercício do licenciamento ambiental ter sido atribuída pela Lei federal 6.938/81 aos órgãos ambientais estaduais integrantes do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA e ao IBAMA em caráter supletivo, na prática esta é exercida pelas três esferas de governo, ou seja a federal, a estadual e distrital e a municipal.

Tais competências foram regulamentadas pelo CONAMA em função de situações que, uma vez identificadas, remetem o licenciamento para determinada instância governamental, como descrito a seguir⁶.

Compete ao IBAMA o licenciamento ambiental de empreendimentos e atividades com significativo impacto ambiental de âmbito nacional ou regional, a saber:

❑ I - Localizadas ou desenvolvidas conjuntamente no Brasil e em país limítrofe; no mar territorial; na plataforma continental; na zona econômica exclusiva; em terras indígenas ou em unidades de conservação do domínio da União.

⁴ *Idem*, artigo 8º

⁵ *Resolução CONAMA nº 237, de 19.12.1997, artigo 18.*

⁶ *Idem*, artigos 4º, 5º e 6º

II - Localizadas ou desenvolvidas em dois ou mais Estados.

III - Cujos impactos ambientais diretos ultrapassem os limites territoriais do País ou de um ou mais Estados.

IV - Destinados a pesquisar, lavar, produzir, beneficiar, transportar, armazenar e dispor material radioativo, em qualquer estágio, ou que utilizem energia nuclear em qualquer de suas formas e aplicações, mediante parecer da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN.

V- Bases ou empreendimentos militares, quando couber, observada a legislação específica.

O IBAMA fará o licenciamento após considerar o exame técnico procedido pelos órgãos ambientais dos Estados e Municípios em que se localizar a atividade ou empreendimento, bem como, quando couber, o parecer dos demais órgãos competentes da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, envolvidos no procedimento de licenciamento.

Ressalvada sua competência supletiva, o IBAMA poderá delegar aos Estados o licenciamento de atividade com significativo impacto ambiental de âmbito regional, uniformizando, quando possível, as exigências.

Compete ao órgão ambiental estadual ou do Distrito Federal o licenciamento ambiental dos empreendimentos e atividades:

I - Localizados ou desenvolvidos em mais de um Município ou em unidades de conservação de domínio estadual ou do Distrito Federal.

II - Localizados ou desenvolvidos nas florestas e demais formas de vegetação natural de preservação permanente relacionadas no artigo 2º da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, e em todas as que assim forem consideradas por normas federais, estaduais ou municipais.

III - Cujos impactos ambientais diretos ultrapassem os limites territoriais de um ou mais Municípios.

IV – Delegados pela União aos Estados ou ao Distrito Federal, por instrumento legal ou convênio.

Da mesma forma que na instância federal, o órgão ambiental estadual ou do Distrito Federal fará o licenciamento após considerar o exame técnico procedido pelos órgãos ambientais dos Municípios em que se localizar a atividade ou empreendimento, bem como, quando couber, o parecer dos demais órgãos competentes da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, envolvidos no procedimento de licenciamento.

Finalmente, compete ao órgão ambiental municipal, ouvidos os órgãos competentes da União, dos Estados e do Distrito Federal, quando couber, o licenciamento ambiental de empreendimentos e atividades de impacto ambiental local e daquelas que lhe forem delegadas pelo Estado por instrumento legal ou convênio.

O exercício dessa competência pelos órgãos estaduais, do Distrito Federal e dos Municípios implica necessariamente na existência de diretrizes legais e administrativas que devem ser conhecidas e atendidas quando o licenciamento ambiental ocorrer nessas instâncias.

Cabe destacar que a construção, reforma, ampliação, instalação ou funcionamento, em qualquer parte do território nacional de estabelecimentos, obras, ou serviços potencialmente poluidores, sem licença ou autorização dos órgãos ambientais competentes ou contrariando normas legais e regulamentares pertinentes, é considerado crime ambiental, incidindo as penalidades sobre a pessoa física responsável pela atividade ou empreendimento.⁷

Finalmente deve ser considerado que o processo de licenciamento ambiental gera elementos que possibilitam ao empreendedor definir estratégias de gestão ambiental de seu negócio, de forma a atuar com maior racionalidade e economicidade, com vistas a almejar a melhoria contínua e a sustentabilidade das atividades desenvolvidas.

2.9 COBRANÇA PELO USO DA ÁGUA

A cobrança pelo uso da água foi instituída pela Lei 9.433/97 tendo por objetivo estimular o uso racional e sustentável da água, que é um recurso finito. Outro objetivo é utilizar a cobrança como instrumento de planejamento e gestão.

A cobrança não é pois um imposto mas sim um preço público condominial. Isto se deve ao novo “status” de bem público de valor econômico conferido à água, que deixou de ser um bem livre em função das condições de escassez, em termos quantitativos e qualitativos.

O preço público é fixado a partir de um pacto celebrado entre os usuários de água e os comitês de bacia, com o apoio técnico da ANA.

Estão sujeitos à cobrança todos os usuários que utilizam recursos hídricos superficiais (exceto quando independem de outorga) e subterrâneos (superior a 5m³/dia).

A cobrança pelo uso da água em rios de domínio da União teve início em março de 2003. Foi primeiramente implementada na Bacia do Rio Paraíba do Sul e nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, que banham terras dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro.

As bases de cálculo para cobrança pelo uso da água são as seguintes:

- captação, extração e derivação;
- consumo;
- diluição, transporte e assimilação de efluentes.

A cobrança pelo uso dos recursos hídricos é feita levando-se em consideração os tipos de usos – “Preços Públicos Unitários” – PPU.

⁷ Lei Federal nº 9605, de 12.02.1998, artigo 60 e Decreto Federal nº 3179, de 21.09.1999, artigo 44.

São aplicados coeficientes ponderadores que permitem a diferenciação dos valores a serem cobrados, servindo também de mecanismos de complementação e incentivo aos usuários, considerando características diversas na captação, no consumo e na diluição: como a natureza do corpo receptor (superficial ou subterrâneo), classe do rio, percentual de remoção de carga orgânica (DBO) etc.

A título ilustrativo são apresentados os mecanismos e valores de cobrança válidos para atividades industriais a partir de 2007 para a bacia do rio Paraíba do Sul:

MECANISMOS E VALORES DE COBRANÇA VÁLIDOS A PARTIR DE 01/01/2007

A Deliberação CEIVAP N° 65, de 28 de setembro de 2006, estabeleceu mecanismos e propôs valores para a cobrança pelo uso de recursos hídricos na Bacia do Paraíba do Sul, a partir de 1° de janeiro de 2007.

A Deliberação CEIVAP N° 218/2014 de 25 de setembro de 2014 “estabelece mecanismos e propõe novos valores para a cobrança pelo uso de recursos hídricos na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, a partir de 2015”. A cobrança pelo uso de recursos hídricos nos corpos de água de domínio da União existente na Bacia considera os seguintes aspectos:

ANEXO I

Mecanismos de Cobrança pelo Uso de Recursos Hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul:

Art. 1º - A cobrança pelo uso de recursos hídricos na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul será feita levando-se em consideração os seguintes aspectos:

- volume anual de água captado do corpo hídrico, que será denotado por “ Q_{cap} ”;
- volume anual de água captada e transposta para outras bacias, que será denotado por “ Q_{transp} ”;
- volume anual lançado no corpo hídrico, que será denotado por “ $Q_{lanç}$ ”;
- volume anual de água consumido do corpo hídrico (diferença entre o volume captado e o lançado), que será denotado por “ Q_{cons} ”;
- carga orgânica anual lançada no corpo hídrico, denotada por “ CO_{DBO} ”.

O Art. 2º desta Resolução define a cobrança pela captação de água feita de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Valor}_{cap} = Q_{cap\ out} \times PPU_{cap} \times K_{cap\ classe}$$

Na qual:

Valor_{cap} = Pagamento anual pela captação de água, em R\$/ano;

$Q_{cap\ out}$ = Volume anual de água captado, em m³ /ano, segundo valores da outorga ou verificados pelo organismo outorgante, em processo de regularização;

PPU_{cap} = Preço Público Unitário para captação superficial, em R\$/m³ ;

$K_{cap\ classe}$ = Coeficiente que leva em conta a classe de enquadramento do corpo d’água no qual se faz a captação.

§ 1º - Os valores de $K_{capclasse}$ por classe de uso do manancial, são definidos conforme quadro:

Classe de Uso do Corpo d'Água	$K_{capclasse}$
1	1,0
2	0,9
3	0,8
4	0,7

§ 2º - Quando houver medição do volume anual de água captado, a cobrança será feita de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Valor}_{cap} = [K_{out} \times Q_{cap\ out} + K_{med} \times Q_{cap\ med} + K_{med\ extra} \times (0,7 Q_{cap\ out} - Q_{cap\ med})] \times PPU_{cap} \times K_{capclasse}$$

Na qual:

K_{out} = Peso atribuído ao volume anual de captação outorgado; K_{med} = Peso atribuído ao volume anual de captação medido;

$K_{med\ extra}$ = Peso atribuído ao volume anual disponibilizado no corpo d'água;

Q_{capmed} = Volume anual de água captado, em m^3 /ano, segundo dados de medição;

a) quando $(Q_{capmed}/Q_{cap\ out})$ for maior ou igual a 0,7 será adotado $K_{out} = 0,2$; $K_{med} = 0,8$ e $K_{med\ extra} = 0$;

ou seja:

$$\text{Valor}_{cap} = (0,2 \times Q_{cap\ out} + 0,8 \times Q_{cap\ med} + 0) \times PPU_{cap} \times K_{capclasse}$$

b) quando $(Q_{capmed}/Q_{cap\ out})$ for menor que 0,7 será adotado $K_{out} = 0,2$; $K_{med} = 0,8$ e $K_{med\ extra} = 1,0$;

ou seja:

$$\text{Valor}_{cap} = [0,2 \times Q_{cap\ out} + 0,8 \times Q_{cap\ med} + 1,0 \times (0,7 Q_{cap\ out} - Q_{cap\ med})] \times PPU_{cap} \times K_{capclasse}$$

c) quando $Q_{capmed}/Q_{cap\ out}$ for maior que 1, será adotado $K_{out} = 0$; $K_{med} = 1,0$ e $K_{med\ extra} = 0$;

ou seja:

$$\text{Valor}_{cap} = Q_{capmed} \times PPU_{cap} \times K_{capclasse}$$

§ 7º Para o caso específico do saneamento, a partir de 2015, acrescenta-se à cobrança pela captação de água o coeficiente multiplicador K_{pd} correspondente ao índice de perdas de água na distribuição do prestador de serviço.

Art. 5º - A cobrança pelo lançamento de carga orgânica será feita de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Valor}_{DBO} = CO_{DBO} \times PPU_{DBO}$$

Na qual:

Valor_{DBO} = Pagamento anual pelo lançamento de carga orgânica, em R\$/ano;

CO_{DBO} = Carga anual de DBO_{5,20} (Demanda Bioquímica por Oxigênio após 5 dias a 20°C) efetivamente lançada, em kg/ano;

PPU_{DBO} = Preço Público Unitário para lançamento de carga orgânica, em R\$/Kg.

§ 1º - O valor da CO_{DBO} será calculado conforme segue:

$$CO_{DBO} = C_{DBO} \times Q_{lançFed}$$

Na qual:

C_{DBO} = Concentração média anual de $DBO_{5,20}$ lançada, em kg/m^3 , obtida de acordo com o disposto no § 2º do art. 1º deste Anexo, a saber:

1º – resultado da média ponderada pela vazão de lançamento das medidas feitas pelo órgão ambiental estadual correspondente, ou pelo usuário, por meio de metodologias recomendadas pelos órgãos ambientais; ou, na ausência das medidas:

2º – valor máximo constante no processo de licenciamento ambiental do lançamento;

3º – valor verificado pelo organismo outorgante no processo de regularização; ou,

4º – para o setor de saneamento, quando não for informado, será adotado o valor de $0,300 kg/m^3$;

$Q_{lançFed}$ = Volume anual de água lançado, em m^3 /ano, segundo dados de medição ou, na ausência desta, segundo dados outorgados, ou por verificação do organismo outorgante em processo de regularização.

§ 2º- No período de vigência desta Deliberação, para os usuários de recursos hídricos que captam água para uso em processo para resfriamento, por meio de sistema aberto e independente do processo de produção, não será cobrada a carga orgânica lançada referente a este processo de resfriamento, desde que não haja acréscimo de carga de DBO entre a captação e o lançamento no corpo d'água.

§ 3º - No caso em que os usuários comprovem por medições, atestadas pelo organismo outorgante, em articulação com o órgão ambiental competente, que a carga orgânica presente no lançamento de seus efluentes é menor ou igual à carga orgânica presente na água captada, em um mesmo corpo de água, o cálculo dos valores referentes ao pagamento pelo lançamento de carga orgânica poderá ser revisto, buscando uma compensação ao usuário, desde que atendida a Licença de Operação.

ANEXO II

Valores cobrados pelo Uso de Recursos Hídricos na Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul, a partir de 1º de janeiro de 2015, válido até 2017 (Art. 2º).

Art. 1º - A cobrança pelo uso de recursos hídricos na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul será feita levando-se em consideração os mecanismos descritos no Anexo I desta deliberação e os valores dos “Preços Públicos Unitários – PPU’s” definidos na tabela abaixo:

TABELA 2.1
Preços Públicos Unitários – PPU

TIPO DE USO	PPU	UNIDADE	VALOR (R\$)
Captação de água bruta	PPU _{CAP}	m ³	0,0109*
Consumo de água bruta	PPU _{CONS}	m ³	0,0218*
Lançamento de carga orgânica – DBO _{5,20}	PPU _{DBO}	kg	0,0763*

Parágrafo único - Os valores definidos neste Anexo II serão aplicados conforme previsto no Anexo I.

1 US\$ = R\$ 3,50 / maio 2016

Capítulo 3

AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES

Aborda as técnicas de amostragem de águas superficiais e efluentes, consoantes às normatizações os protocolos pertinentes de certificação, incluindo coleta, técnicas de preservação e de armazenagem.

CAPÍTULO 3: AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES

3.1 PLANEJAMENTO DA AMOSTRAGEM

A caracterização quali e quantitativa de efluentes industriais e de seus corpos receptores se inicia a partir de um adequado plano de amostragem consoante às normatizações específicas.

A ABNT conta com duas normas relativas à amostragem, respectivamente NBR 9.897: *Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores* e NBR 9.898: *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*, ambas editadas em junho de 1987.

O planejamento da amostragem de despejos ou efluentes industriais deve levar em conta os seguintes fatores:

- conhecimento dos objetivos da amostragem;
- conhecimento pleno da fonte geradora de despejos incluindo as características do processo produtivo, geração de efluentes e balanço hídrico;
- conhecimento das redes de águas residuais e pluviais da fábrica: localização dos pontos de descarga, regime hidráulico, bem como dificuldades e facilidades para a coleta de amostras;
- definição das fontes de geração a serem amostradas;
- definição da periodicidade e frequência das amostras;
- definição do tipo de amostragem;
- preservação das amostras e logística de transporte de amostras para permitir chegada ao laboratório dentro do tempo de validade;
- definição dos parâmetros a serem analisados em campo e em laboratório;
- definição do método de coleta: manual ou com equipamentos automáticos de coleta;
- avaliação das condições de trabalho em campo e estabelecimento das medidas de segurança adequadas;

❑ preparação prévia do laboratório de análises selecionado para o recebimento das amostras e realização das análises em tempo hábil. As amostras devem chegar ao laboratório devidamente etiquetadas e preservadas;

❑ previsão de materiais para acondicionamento das amostras, tais como vidrarias, reagentes para preservação, etiquetas e fichas para registro de informação em campo (NBR 9898); e

❑ utilização de equipe de coleta treinada e recursos materiais adequados à coleta, bem como previsão de equipamentos de segurança adequados.

Para se determinar o impacto na qualidade das águas as amostragens em corpos receptores, (como um curso de água), devem ser feitas em pontos localizados a montante e a jusante do lançamento do efluente da fonte geradora em locais correntosos, evitando-se fluxos secundários.

Devido ainda à heterogeneidade da mistura, as amostragens devem ser feitas em várias profundidades e ao longo da largura da secção transversal do curso d'água, a qual deverá ser preferencialmente levantada batimetricamente antes da amostragem.

Os parâmetros a serem avaliados devem ser os constantes na legislação específica e baseados nas características das emissões da fonte geradora cujo efluente esteja sendo lançado.

A amostragem de água em corpo receptor hídrico deve preferencialmente abranger todo um ciclo hidrológico (1 ano) de modo a incluir condições críticas de vazão.

Para permitir a determinação do perfil sanitário do corpo receptor, verificando-se ao mesmo tempo as condições de autodepuração, o curso d'água deverá ser amostrado em pontos notáveis situados a jusante do ponto de lançamento da fonte geradora.

A seguir é apresentado um resumo das secções 1060 A e B – Coleta e Preservação de Amostras do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 22st”:

3.2 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

OBJETIVO DA AMOSTRAGEM

O objetivo da amostragem é coletar uma quantidade de água ou efluente suficientemente pequena, em volume, de forma a facilitar seu transporte e, grande o suficiente, para os propósitos analíticos a que se destinam, além de ser representativa do material que se quer avaliar. Este objetivo implica em que as proporções relativas ou as concentrações de todos os componentes sejam as mesmas nas amostras e no material que está sendo amostrado. Além disso, as amostras devem ser manuseadas de forma a não haver riscos de alterações em sua composição antes do início dos testes.

A amostra obtida, além de ser representativa do material de origem, deve ser manipulada de modo que não se deteriore, se contamine ou fique comprometida antes do início do ensaio analítico.

As amostras devem ser enviadas ao laboratório para determinações específicas pela equipe de coleta responsável pela validade, preservação e representatividade da amostra.

É conveniente que o próprio laboratório também auxilie no planejamento de um programa de amostragem ouvindo inclusive o usuário final dos resultados dos testes. Desta forma, pode-se assegurar uma seleção conveniente dos métodos de amostragem e de análises, de maneira a proporcionar uma sólida base para utilização dos dados para atestar conformidade ambiental ou subsidiar a elaboração de projetos específicos.

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 21st edition, descreve a metodologia de coleta e a preservação de amostra de água e efluentes. Os princípios gerais também se aplicam à amostragem de matrizes sólidas e semi-sólidas:

Instruções gerais

Deve ser assegurado que todo o equipamento de amostragem esteja limpo e com qualidade adequada antes do uso. Devem ser utilizados recipientes limpos e livres de contaminantes.

Amostras compostas podem ser obtidas através de coletas espaçadas ao longo de um período de tempo, em várias profundidades ou em diversos pontos de amostragem. Os detalhes de coleta variam com as condições locais, de forma que recomendações específicas não podem ser universalmente aplicáveis.

Algumas vezes obtêm-se mais informações ao se analisar várias amostras separadamente, ao invés de uma única composta, uma vez que as variações máximas e mínimas podem ser determinadas a partir de várias amostras coletadas individualmente.

Vários fatores importantes podem afetar os resultados de análises, entre outros: a presença de sólidos em suspensão ou turbidez, o método escolhido para remover a amostra de seu recipiente, bem como as trocas físicas e químicas resultantes da armazenagem ou aeração. São essenciais os procedimentos detalhados no processamento (mistura, peneiramento, filtração) de amostras a serem analisadas com relação a traços de constituintes, especialmente metais e compostos orgânicos. Algumas determinações podem ser invalidadas devido à contaminações durante o processamento. Cada amostra individualmente deve ser cuidada com relação à substância a ser determinada, assim como à quantidade e à natureza da turbidez presente, além de outras condições que podem influenciar os resultados.

Com relação às técnicas para coleta de amostras representativas, no caso de metais, é apropriado coletar amostras filtradas e não filtradas a fim de diferenciar entre metais totais e dissolvidos na matriz. É certo que alguns metais podem parcialmente ser adsorvidos em filtros. Antes de manusear a amostra deve-se determinar o consumo de ácido para abaixar o pH a < 2 em uma amostra separada. Deve ser adicionada a mesma quantidade relativa de ácido para todas as amostras, utilizando-se ácido ultrapuro para prevenir contaminações. Deve-se ter a certeza de que a diluição causada pela acidificação seja desprezível ou corrigida por um fator de correção da diluição. No caso de coletas de amostras filtradas, as mesmas devem, se possível, ser filtradas em campo ou no ponto de coleta antes da preservação com ácido. Se as condições em campo acarretarem erros ou contaminações as amostras devem ser filtradas em laboratório certificando-as tão

logo quanto possível. Turbidez, desde que de caráter leve, pode ser tolerada se a prática demonstrar que não causará nenhuma interferência nos testes gravimétricos ou volumétricos. Em testes colorimétricos, onde potencialmente há maior efeito interferente, a influência da turbidez deve ser corrigida. Contudo, é necessário obter do coletor a informação se a amostra entregue é ou não filtrada.

Cada frasco de amostra coletada deve ser registrado, identificado e etiquetado com um único número de amostra. Devem ser fornecidas informações suficientes para a plena identificação da amostra, tais como o nome do coletor, data, hora, local exato (identificação, coordenadas, profundidade) e, se possível, tipo de amostra (simples ou composta), além de quaisquer outros dados que possam ser necessários para correlações, tais como temperatura de água, condições climáticas nas últimas 48hs, nível de água, vazão, condições pós-coleta etc. Deve-se usar tinta à prova d'água para registrar todas as informações (preferivelmente com tinta preta, base não-solvente). Os pontos de amostragem devem ser identificados através de mapas ou com a ajuda de estacas, bóias ou outras referências como o GPS (Global Positioning System), de forma a permitir plena identificação.

Especificamente, quando os resultados das amostras envolvem questões litigiosas deve-se utilizar o procedimento formal de “cadeia de custódia” que rastreie a amostragem desde a coleta até o resultado final.

Quando as amostras são coletadas em um curso d'água os resultados observados podem variar de acordo com profundidade, vazão e distância das margens. A seleção do número e a distribuição dos pontos de coleta dependem das características dos cursos d'água, disponibilidade de equipamento e outros fatores. Se o equipamento é disponível deve-se tomar uma amostra integrada do topo ao fundo, no meio do canal principal do rio ou, lado a lado, a meia profundidade. Se somente amostras simples são coletadas, preferivelmente tomá-las em vários pontos de igual distância através do rio; se somente for possível coletar uma única amostra, a mesma deve ser coletada no meio do canal principal do rio e a meia profundidade.

Rios, riachos, lagos e reservatórios estão sujeitos a variações consideráveis de causas normais, tais como estratificações sazonais, variações diurnas, chuvas e ventos. A escolha do ponto de coleta, profundidade e frequência da amostragem depende das condições locais e do propósito da investigação.

Deve-se evitar áreas de turbulências excessivas por causa das perdas potenciais dos constituintes voláteis e da presença potencial de vapores tóxicos mais densos que o ar. Deve-se também evitar amostragens em vertedores, se possível, porque estes dispositivos tendem a favorecer a perda de compostos imiscíveis mais leves que a água. Geralmente, coleta-se amostras sob a superfície em áreas “tranquílias”. O recipiente de amostragem deve ser aberto abaixo da superfície com a boca direcionada para a corrente a fim de evitar coleta de escumas superficiais. Se o parâmetro “óleos e graxas” for um constituinte de interesse, então a amostra deve ser coletada na superfície. Se forem necessárias amostras compostas deve-se assegurar que os constituintes não sejam perdidos durante a composição devido ao manuseio impróprio das alíquotas. Se as amostras forem analisadas para a determinação de constituintes orgânicos todas as alíquotas devem ser refrigeradas.

Não se deve compor amostras compostas para análises de VOC porque alguns dos componentes se perderão através de volatilização.

Considerações de segurança

Se alguns dos constituintes da amostra são tóxicos deve-se tomar precauções adequadas durante a amostragem e no manuseio das amostras. Substâncias tóxicas podem entrar através da pele e olhos e, no caso de vapores, também através dos pulmões. Ingestões podem ocorrer via contato direto de materiais tóxicos com alimentos ou por adsorção de vapores sobre alimentos. Devem ser observadas precauções como a utilização de luvas e outros (capas, aventais e EPI's), bem como o uso de óculos protetores.

COLETA DE AMOSTRAS

Tipos de amostras

Existem fundamentalmente três tipos de amostragem de águas e efluentes:

- Amostras instantâneas (ou simples)*
- Amostras compostas*
- Amostras integradas*

A adoção de cada uma dessas modalidades de amostragem depende do objetivo específico da investigação:

a) Amostras instantâneas (ou simples):

Amostras instantâneas são amostras simples coletadas em um lapso de tempo (minutos ou segundos) representando um “instantâneo” em termos de espaço e tempo de uma amostragem. Amostras fortuitas discretas são tomadas em locais, profundidades e tempo selecionados.

Uma amostra representa somente a composição da sua própria fonte considerando o tempo e o local de coleta. Todavia, quando uma fonte é relativamente constante em composição em um longo período de tempo ou em longas distâncias sob várias direções, a amostra pode retratar um período de tempo mais longo e/ou um volume maior do que o tempo e o local específico em que ela foi coletada.

Nestas circunstâncias, toda a fonte pode ser representada adequadamente por uma simples amostra instantânea. Exemplo disto são as águas subterrâneas protegidas, águas de abastecimento proveniente de tratamentos convencionais e algumas águas superficiais bem misturadas. Entretanto, despejos, efluentes, rios, grandes lagos, praias, estuários e plumas de águas subterrâneas raramente podem ser representados por amostragem simples.

Quando uma fonte varia com o tempo, amostras instantâneas coletadas em intervalos adequados e analisadas separadamente podem documentar a frequência, extensão e duração destas variações.

Estes intervalos de amostragem devem ser selecionados com base na frequência esperada de mudanças, que pode variar de 5 minutos a uma hora ou mais. Variações sazonais em sistemas naturais podem necessitar de meses de amostragem.

Quando a composição da fonte varia espacialmente, (isto é, de local a local), em lugar do tempo, as coletas de amostras devem ser orientadas de acordo com o objetivo dos estudos (ex.: coletas a montante ou a jusante de determinado ponto).

b) Amostras compostas:

Amostras compostas são uma forma mais representativa de amostragem de matrizes heterogêneas, nas quais as concentrações dos analitos de interesse podem variar sob curtos períodos de tempo e/ou espacialmente. Podem ser obtidas combinando-se porções de múltiplas amostras simples ou utilizando-se amostradores automáticos.

As amostras compostas seqüenciais (tempo) são coletadas usando-se bombeamento contínuo e constante de amostras ou misturando-se iguais volumes de água coletados em intervalos de tempo regulares.

Amostras compostas proporcionais à vazão são coletadas através de bombeamento contínuo segundo uma taxa proporcional à vazão; pela mistura de iguais volumes de água coletados em intervalos de tempo inversamente proporcionais à vazão ou ainda pela mistura de volumes de água proporcionais à vazão coletada durante ou a intervalos de tempos regulares.

Várias são as vantagens de uma amostragem composta, destacando-se:

- redução de custos, pois se deixa de analisar um grande número de amostras;*
- maior volume de amostra quando os volumes das alíquotas componentes são reduzidos.*

As desvantagens são as seguintes:

- perda de relação de analitos existente nas alíquotas;*
- potencial diluição de analitos em concentrações abaixo dos limites de detecção;*
- aumento potencial das interferências analíticas;*
- aumento da possibilidade de interação entre analitos*

Além disso, o uso de amostras compostas pode eventualmente reduzir o número de amostras analisadas para valores abaixo dos requisitos estatísticos necessários para objetivos específicos da qualidade dos dados ou específicos para projetos.

Não se deve utilizar amostras compostas quando o material coletado tiver componentes ou características sujeitas às inevitáveis e significativas mudanças durante a armazenagem. As análises destas amostras devem ser feitas, tanto quando possível, logo após a coleta e preferivelmente no ponto de amostragem.

Exemplos destes casos são: gases dissolvidos, cloro residual, sulfeto solúvel, temperatura e pH. Mudanças em componentes como oxigênio dissolvido, dióxido de carbono, pH ou temperatura podem produzir mudanças secundárias em certos constituintes inorgânicos tais como ferro, manganês, alcalinidade ou dureza. Alguns analitos orgânicos também podem ser mudados por trocas nos componentes precedentes. Usar a técnica de amostragem composta somente para a determinação de componentes que sejam imutáveis sob condição de coleta, armazenagem e preservação.

Deve-se coletar alíquotas em recipientes de abertura ampla, a cada intervalo de tempo. Ao final do período de coleta deve-se apor em um único recipiente todo o material coletado. O preservante eventualmente necessário deve ser adicionado a cada recipiente de amostragem individualmente, de modo que toda a alíquota esteja preservada tão logo seja coletada.

Amostradores automáticos só devem ser utilizados se a amostra tiver condições de preservação. Nos amostradores de amostras compostas operando por períodos extensos, os recipientes e linhas devem ser submetidos a uma rotina de limpeza a fim de minimizar os depósitos de material.

c) Amostras integradas:

Para certos propósitos, a informação pode ser melhor obtida através de análises de misturas de amostras simples coletadas em diferentes pontos simultaneamente, ou o mais próximo possível destes pontos utilizando-se, para tanto, de métodos e equipamentos apropriados.

Um exemplo da necessidade de amostragem integrada é aquela procedida em um rio ou riacho que varia em composição ao longo de sua largura ou profundidade. Para se avaliar a composição média ou carga total deve-se utilizar dados de uma mistura representativa dos vários pontos da seção transversal nas proporções de suas vazões relativas. A necessidade de amostras integradas também pode ocorrer no caso de tratamento combinado de diversos fluxos de águas residuais segregadas, nos quais a interação dos mesmos pode acarretar efeitos significativos na tratabilidade ou mesmo na composição.

Métodos de amostragem

a) Amostragem manual:

Envolve equipamentos mínimos mas pode ser inapropriada, em termos de custo e tempo, para programas de amostragem em larga escala. Requer treinamento dos técnicos de campo sendo freqüentemente necessário para investigações e pesquisas, nas quais se exigem técnicas complexas de amostragem e avaliação das condições de campo. Manualmente, se coletam também certas amostras, tais como água contendo óleos e graxas.

b) Amostragem automática:

Amostradores automáticos podem eliminar erros humanos decorrentes de amostragem manual; podem reduzir custos de mão-de-obra, e também prover meios de amostragem que exijam maiores freqüências de coleta, cada vez mais utilizadas.

Deve-se cuidar para que não haja contaminação de amostras em amostradores automáticos. Por exemplo, material plástico pode ser incompatível com certos componentes orgânicos que são solúveis em plásticos ou que possam estar contaminados (exemplo de ésteres ftálicos) em contato com eles. Se os constituintes da amostra são geralmente conhecidos o fabricante do amostrador deve ser consultado com relação à incompatibilidade de componentes plásticos.

O amostrador automático deve ser programado de acordo com as necessidades de amostragem. A velocidade de bombeamento e o diâmetro dos tubos deve ser ajustado ao tipo de amostra que está sendo coletada.

c) Amostragem por sorção

A utilização de sorventes sólidos, particularmente discos tipo membrana, está se tornando cada vez mais freqüente.

Esta técnica, de resposta rápida, é adequada se os analitos de interesse puderem ser adsorvidos e desorvidos eficientemente. Outra condição é a isenção de partículas na água que possam causar entupimentos.

Recipientes de amostras

O tipo de recipiente utilizado para a coleta das amostras é da maior importância. O recipiente das amostras deve ser testado de forma a não conter nenhum analito de interesse, especialmente quando se amostram ou se analisam analitos em níveis reduzidos de concentração.

Os recipientes são usualmente fabricados em plástico ou vidro, cada um deles utilizado com finalidades específicas. Por exemplo, sílica, sódio e boro podem ser adsorvidos de vidros moles; o mesmo fenômeno, contudo, não acontece com recipientes plásticos. Por outro lado, alguns pesticidas e metais, ao nível de traços, podem penetrar nas paredes de recipientes de vidro. Desta forma, recipientes fabricados em vidro temperados devem ser preferidos. Por exemplo, compostos orgânicos não devem estar contidos em recipientes plásticos, exceto aqueles feitos de polímeros fluorados, tais como o politetrafluoretileno.

Alguns analitos contidos nas amostras podem dissolver (ou serem adsorvidos) nas paredes de recipientes plásticos. Os recipientes plásticos devem ser preferencialmente evitados em virtude da contaminação potencial de ésteres ftalatos. É possível ocorrer falha do recipiente devido à degradação do plástico. Assim sendo, amostras para todas as análises orgânicas, tais como orgânicos voláteis, semivoláteis, pesticidas, PCBs e óleos e graxas, devem ser colocadas em frascos de vidro.

Certos analitos (por exemplo, compostos contendo bromo, alguns pesticidas, compostos aromáticos polinucleares etc.) são fotossensíveis devendo então ser coletados em frasco de vidro âmbar colorido para minimizar fotodegradação. Tampas de frascos, como as de plásticos, podem redundar em problema. Não devem ser utilizadas tampas com revestimento de papel. Deve ser utilizado alumínio ou PTFE. Porém, deve-se levar em conta que revestimentos à base de metal podem contaminar amostras coletadas para análises de metais, e eles podem também reagir com as amostras se forem ácidas ou alcalinas. Podem ser úteis pequenos frascos do tipo de coleta de sangue com tampas com membranas. Em raras situações, pode ser necessário o uso de recipientes de amostras não especificamente preparados para uso. Neste caso tais desvios devem ser documentados, incluindo o tipo e a origem do recipiente e a técnica de preparação (Ex: lavagem com ácido com enxágüe à base de água).

PRESERVAÇÃO E ARMAZENAGEM DE AMOSTRAS

É praticamente impossível efetuar uma preservação completa de amostras, quer sejam esgotos, efluentes industriais ou águas naturais, visto que não se pode conseguir estabilidade completa para cada constituinte. As técnicas de preservação somente retardam reações químicas e biológicas que inevitavelmente prosseguem após a coleta das amostras.

Armazenamento das amostras antes das análises

a) Natureza das trocas das amostras:

Algumas determinações são mais afetadas por armazenagem das amostras do que outras análises. Certos cátions estão sujeitos a perdas por adsorção, ou troca iônica com as paredes dos frascos de vidros. Estão inclusos o alumínio, cádmio, cromo, cobre, ferro, chumbo, manganês, prata e zinco que são mais apropriadamente coletados em um frasco limpo separado e acidificado com ácido nítrico em um $\text{pH} < 2$ para minimizar precipitação e adsorção sobre as paredes dos recipientes. Também alguns produtos orgânicos podem estar sujeitos a perdas por adsorção nas paredes dos frascos de vidro.

Alguns parâmetros como temperatura e pH podem se alterar rápida e significativamente em questão de minutos; gases dissolvidos (oxigênio e gás carbônico) podem se perder. Diante deste fato a temperatura, o potencial de oxirredução e os gases dissolvidos devem ser determinados "in situ". Assim sendo, pH , condutividade específica, turbidez e alcalinidade devem ser analisados imediatamente após a coleta das amostras. Muitos compostos orgânicos são sensíveis a trocas de pH e/ou temperatura resultando em diminuição de concentrações durante a armazenagem. Trocas no balanço de pH -alcalinidade-gás carbônico podem causar precipitação de carbonato de cálcio resultando em diminuição das concentrações de cálcio e de dureza total.

Ferro e manganês são solúveis em suas formas mais baixas de oxidação, mas relativamente insolúveis no seu estado mais avançado de oxidação. Além disso, estes cátions podem precipitar ou eles podem se dissolver a partir de um sedimento dependendo do potencial redox da amostra. A atividade microbiológica pode afetar o conteúdo das formas nitrogenadas, nitrato-nitrito-amônia e as concentrações de fenol e DBO ou a redução de sulfato a sulfetos, Cloro residual é reduzido a cloreto. Sulfeto, sulfito, ferro ferroso, iodo iodado e cianeto podem se perder através de oxidação. Cor, odor e turbidez podem aumentar, decrescer ou mudar em qualidade. Sódio, sílica e boro podem ser lixiviados do frasco de vidro. Cromo hexavalente pode ser reduzido à sua forma trivalente.

A atividade biológica que se manifesta em uma amostra pode mudar o estado de oxidação de alguns constituintes. Constituintes solúveis podem ser convertidos em materiais organicamente assimiláveis por estruturas celulares, ou células destruídas podem resultar em liberação de material celular na solução. Os bem conhecidos ciclos de nitrogênio e fósforo são exemplos de influências biológicas sobre a composição das amostras.

Ausência de espaço livre é um fator importante na preservação de amostras com compostos orgânicos voláteis. Deve-se evitar perdas de material volátil preenchendo completamente o conteúdo do frasco de coleta. O preenchimento deve ser cuidadoso para que o topo do menisco esteja acima do topo da borda do frasco. É importante evitar derrama-

mento ou ar aprisionado no caso da presença de preservantes como ácido clorídrico ou ácido ascórbico que tenham sido adicionados aos frascos para evitar a perda do preservante. Após fechar e selar o frasco deve-se conferir a presença de bolha de ar invertendo-o e batendo-o levemente. Se uma ou mais bolhas de ar aparecerem, a amostra, se possível, deve ser descartada. Repetir a operação reenchemo o frasco com o preservante e nova amostra até que não se observem bolhas de ar.

Pequenos frascos do tipo utilizado em coleta de sangue com tampas contendo membrana são particularmente utilizados quando uma porção da amostra a ser analisada é extraída através da tampa por meio de uma seringa. Neste caso, deve ser considerado o efeito da redução da pressão no espaço livre. Extrair a amostra por meio de uma seringa sob vácuo pode resultar em dados com tendências para baixo para compostos voláteis e o espaço livre resultante prejudica a tomada subsequente de mais amostras.

b) Intervalo de tempo entre coleta e análises

Em geral, quanto mais curto o tempo decorrido entre a coleta e a análise, mais confiáveis serão os resultados analíticos. Para certos constituintes e determinações físicas, análises imediatas de campo são necessárias. Para amostras compostas é prática comum usar o horário do final da coleta composta como o momento de coleta da amostra.

Deve-se checar com o laboratório de análises o intervalo de tempo permitido entre a coleta e a análise; isto depende da característica da amostra e estabilidade dos analitos-alvos nas condições de armazenagem. Muitos métodos limitam o intervalo de tempo entre a coleta e as análises.

Mudanças causadas pelo crescimento de microorganismos são geralmente retardadas se se mantiver as amostras a baixas temperaturas (< 4°C, mas acima do ponto de congelamento). Quando o intervalo entre a coleta e as análises é longo, o suficiente para produzir mudanças na concentração ou no estado físico do constituinte a ser medido, deve-se seguir as práticas de preservação da Tabela 3.1

Devem ser registrados o tempo decorrido entre a amostragem e as análises e o tipo de preservante (se houver) adicionado.

Técnicas de preservação

Para minimizar o potencial de volatilização ou biodegradação entre a amostra e as análises, as amostras devem ser mantidas tão resfriadas quanto possível sem congelamento, contudo. Preferivelmente, as amostras devem estar envoltas em gelo moído ou em cubos ou gelo comercial antes do transporte. Deve ser evitada a utilização de gelo seco para que não haja congelamento das amostras e a quebra dos frascos de vidro. Gelo seco também pode afetar mudanças de pH nas amostras. As amostras compostas devem ser mantidas resfriadas com gelo ou sistema de refrigeração a 4°C durante a preparação. As amostras devem ser analisadas rapidamente, logo na chegada ao laboratório. Caso não seja possível, a amostra deve ser refrigerada a 4°C.

Nenhum método simples de preservação é inteiramente satisfatório; a escolha do preservante deve ser feita em função dos parâmetros a serem analisados. O uso de preservantes químicos somente pode ser viável quando não interferir com a análise que está

sendo feita. Quando eles são usados, devem ser adicionados no frasco logo no início, a fim de que toda a amostra seja preservada tão logo seja coletada. Se determinado método de preservação para uma determinada análise interferir com outra análise, poderá haver necessidade de serem separadas e preservadas separadamente.

Todos os métodos de preservação podem ser inadequados quando aplicados a material em suspensão. Não se deve utilizar formaldeído como preservante para amostras coletadas para análises químicas, pois afeta muito os analitos-alvos.

Métodos de preservação têm por função retardar a ação biológica, a hidrólise de compostos e complexos químicos e reduzir a volatilidade de constituintes. São limitados a controle de pH, adição química, uso de garrafas de âmbar e opacas, refrigeração, filtração e congelamento.

A preservação de amostras é um assunto amplo e exaustivo e é evidente ser impossível prescrever receitas de forma a impedir a alteração das mesmas.

Contudo, tem sido usual para fim de caracterização de despejos a utilização das técnicas de preservação constantes na Tabela 3.1 que lista os métodos de preservação por constituintes.

FIGURA 3.1
Laboratório de Análises: Setor de Cromatografia.



Fonte: SS Analítica

TABELA 3.1
Quadro Geral de Preservação de Amostras Líquidas

PARÂMETROS	ARMAZENAMENTO / PRESERVAÇÃO				DETERMINAÇÃO	
	Frasco	Volume (mL)	Preservação	Prazo	Em Campo	Em Laboratório
Alcalinidade	Poliétileno	200	Refrigeração	24 hs a 14 dias		X
Alumínio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Arsênio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Bário	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Berílio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Boro	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Cádmio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Cálcio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Carbamatos	Vidro Âmbar	2 X 500	Refrigeração	7 dias		X
Carbono Orgânico Total	Vidro	200	HCl ou H2SO4 até pH<2 e refr.	7 a 28 dias		X
Chumbo	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Cianeto	Poliétileno	500	NaOH até pH>12	24 hs a 14 dias		X
Cloreto	Poliétileno	200	Refrigeração	28 dias		X
Cloro Residual	Poliétileno	200	Análise imediata	Imediato		X
Cobalto	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Cobre	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Coliformes	Poli. Esterilizado	200	Refrigeração	24 hs		X
Compostos Orgânicos Semi-Voláteis	Vidro	2 X 500	Refrigeração	07 dias		X
Compostos Orgânicos Voláteis	Vidro / Vial	40 (em duplicata)	Refrigeração e HCl até pH<2	07 dias		X
Condutividade	Poliétileno	100	Refrigeração	28 dias		X
Cor	Poliétileno	100	Refrigeração	48 hs		X
Cromo Hexavalente	Poliétileno	200	Refrigeração	24 hs		X
Cromo Total e Trivalente* (*) Cr III – Necessita realizar Cr IV	Poliétileno	500	HNO3 até pH<2	180 dias		X

TABELA 3.1
Quadro Geral de Preservação de Amostras Líquidas (continuação)

PARÂMETROS	ARMAZENAMENTO / PRESERVAÇÃO			DETERMINAÇÃO		
	Frasco	Volume (mL)	Preservação	Prazo	Em Campo	Em Laboratório
DBO	Poliétileno	1000	Refrigeração	6 a 48 hs		X
DQO	Poliétileno	100	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	7 dias		X
Dureza Total	Poliétileno	200	HN03 até pH<2	180 dias		X
Estanho	Poliétileno	200	HN03 ou H2SO4 até pH<2	180 dias		X
Estrôncio	Poliétileno	200	HN03 até pH<2	180 dias		X
Fenol	Vidro Âmbar	1.000	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	28 dias		X
Ferro Total	Poliétileno	500	HN03 até pH<2	180 dias		X
Fluoreto	Poliétileno	100	Refrigeração	28 dias		X
Fosfato / Fósforo	Vidro	500	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	48 hs		X
Magnésio	Poliétileno	200	HN03 até pH<2	180 dias		X
Manganês	Poliétileno	200	HN03 até pH<2	180 dias		X
Mercurio	Poliétileno	200	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	28 dias		X
Metais Solúveis	Poliétileno	200	Refrigeração	24 hs		X
Níquel	Poliétileno	200	HN03 até pH<2	180 dias		X
Nitrogênio Amoniacal	Poliétileno	500	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	7 dias		X
Nitrogênio Nitrito	Poliétileno	100	Refrigeração	48 hs		X
Nitrogênio Nitrito	Poliétileno	100	Refrigeração	48 hs		X
Nitrogênio Orgânico	Poliétileno	500	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	7 dias		X
Nitrogênio Total	Poliétileno	500	H2SO4 até pH<2 e refrigeração	7 dias		X
Óleos e Graxas	Vidro	1.000	HCl até pH<2	28 dias		X
Oxigênio Dissolvido	Direto no meio a ser analisado	100	-	Imediato	X	
Oxigênio Dissolvido	Vidro BOD	300	Mn2SO2 e Azida Sódica	Até 8 hs	X	X
Pesticidas Organoclorados	Vidro Âmbar	2 X 500	Refrigeração	7 dias		X

TABELA 3.1
Quadro Geral de Preservação de Amostras Líquidas (continuação)

PARÂMETROS	ARMAZENAMENTO / PRESERVAÇÃO			DETERMINAÇÃO		
	Frasco	Volume (mL)	Preservação	Prazo	Em Campo	Em Laboratório
Pesticidas Organofosforados	Vidro Âmbar	2 X 500	Refrigeração	7 dias		X
Ph	Poliétileno	100	-	02 hs	X	X
Prata	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Selênio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Sílica	Poliétileno	200	Refrigeração	28 dias		X
Sódio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Sólidos Sedimentáveis	Poliétileno	1.000	Refrigeração	24 hs		X
Sólidos (toda a faixa)	Poliétileno	1.000	Refrigeração	7 dias		X
Sulfato	Poliétileno	100	Refrigeração	28 dias		X
Sulfeto	Poliétileno ou Vidro	200	NaOH/Acetato de Zinco e Refrigeração	28 dias		X
Surfactantes (MBAS)	Poliétileno	500	Refrigeração	48 hs		X
Temperatura	Poliétileno	-	Análise Imediata	Imediato	X	
Turbidez	Poliétileno	100	Refrigeração	24 hs		X
Vanádio	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X
Zinco	Poliétileno	200	HNO3 até pH<2	180 dias		X

OBS.:

1) (*) = Limites usualmente praticados. Podem ser inferiores mediante concentração da amostra.

2) (a) = Nível de resolução.

3) Informações extraídas do "Standard METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER – 20th Edition 1998".

4) É também disponível o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, Ana e Cetesh, 2011 com instruções para armazenamento e preservação de amostras para ensaios físico-químicos inorgânicos (água e sedimentos), bem como armazenamento e preservação de amostras para ensaios orgânicos (água e sedimentos).

Capítulo 4

AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

*Apresenta toda uma metodologia para a
realização de amostragens de águas do
sub solo em poços de monitoramento*

CAPÍTULO 4: AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

4.1 CRONOLOGIA

Os primeiros casos conhecidos de contaminação de águas subterrâneas surgiram nos Estados Unidos ao final da década de 70. Para a identificação de possíveis compostos químicos presentes nas amostras de água subterrânea foram utilizados métodos, procedimentos e instrumentos desenvolvidos para a amostragem de água para fins de saúde pública.

Inicialmente, durante a década de 60, a amostragem de água subterrânea era feita para atender às necessidades de caracterização de qualidade dos padrões de potabilidade e saúde pública. Até a década de 80 não havia regulamentação conhecida, quando se iniciaram as primeiras regulamentações no exterior. Posteriormente, com o avanço dos métodos analíticos (que passaram a detectar elementos e/ou compostos em partes por bilhões ou partes por trilhões, ppb e ppt respectivamente), bem como o conhecimento da toxicidade e a persistência de alguns compostos orgânicos, os métodos de amostragens foram evoluindo de forma a atender a necessidade de coleta de elementos orgânicos e metálicos, em baixíssimas concentrações, de forma confiável e que não sofresse interferências e/ou contaminações cruzadas.

Nos Estados Unidos, no ano de 1976, o Congresso americano aprovou uma nova legislação, o RCRA (Resource Conservation and Recovery Act), que regulamentou o descarte de resíduos sólidos e perigosos. A partir da década de 80 passaram a ser aprovadas regulamentações complementares ao RCRA que exigiam o monitoramento de solos e águas subterrâneas em instalações de tratamento, estocagem e disposição de resíduos perigosos, aterros sanitários e áreas com tanques subterrâneos de estocagem de combustíveis. Inúmeras áreas contaminadas naquele país foram identificadas à época. Desde então, a EPA (Environmental Protection Agency), órgão ambiental americano, passou a atuar com maior vigor, inclusive publicando procedimentos de amostragem de águas subterrâneas, embora os procedimentos fossem os mesmos utilizados na década de 60, com pequenas modificações, mas utilizando as mesmas práticas e equipamentos.

Atualmente, tendo em vista a experiência adquirida, bem como melhores procedimentos e instrumentos, a amostragem pelo método de baixa vazão tornou-se uma norma da ASTM e é utilizada em larga escala em diversos países do mundo.

No Brasil, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – Cetesb estabeleceu uma orientação técnica em 1988 com uma norma de construção de poços de monitoramento de aquífero freático (Norma Cetesb 06.010) e um guia de coleta e preservação de amostras. Em junho de 1997, a ABNT adaptou a norma Cetesb 06.010 e editou a NBR13.895 “Construção de poços de monitoramento e amostragem” e estabeleceu um marco técnico nacional para o tema.

No final da década de 90, a Cetesb editou o “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, atualizado em 2001, definindo mais adequadamente os procedimentos de coleta de amostras de água subterrânea.

Em 2001, a Cetesb publicou a primeira “Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea para o Estado de São Paulo” contemplando 37 substâncias e o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”. Em dezembro de 2005, foi publicada a revisão e ampliação dos valores orientadores para 84 substâncias em que foram definidos três valores orientadores para solo e água subterrânea:

Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI).

Os Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea são concentrações de substâncias químicas derivadas por meio de critérios numéricos e dados existentes na literatura científica internacional, para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e o gerenciamento de áreas contaminadas..

Os procedimentos de amostragem e análises de águas tiveram um grande avanço no Brasil a partir de 2001 quando o INMETRO adotando a norma internacional ISO/IEC 17025 publicou a ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2001 de 30 de janeiro de 2001 estabelecendo requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração posteriormente substituída por nova versão corrigida e atualizada, validada em 30 de outubro de 2005.

Em 2007, a Cetesb publicou o “Procedimento para Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, documento que apresenta a revisão dos procedimentos adotados pela Cetesb exigidos dos responsáveis por áreas contaminadas na condução do gerenciamento deste passivo ambiental, tendo como base a metodologia de gerenciamento apresentada no “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas”.

Em 2009, o COMAMA publicou a Resolução N° 420 dispondo sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Ainda em 2009, foi publicado pela Cetesb o “Roteiro para Execução da Investigação Detalhada e Elaboração de Plano de Intervenção em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis” Neste roteiro são apresentadas as orientações para a “Investigação Detalhada” e “Plano de Intervenção” em áreas contaminadas sob investigação decorrentes de vazamentos ou derrames de combustíveis e lubrificantes em postos ou sistemas retalhistas de combustíveis.

Em julho de 2010, a ABNT publicou a NBR 15847:2010 – “Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento — Métodos de Purga”. Esta Norma estabelece métodos para a purga de poços usados para investigações e programas de monitoramento de qualidade de água subterrânea em estudos e remediação de passivos ambientais. Em 2007 e 2008, a ABNT já havia publicado normas relativas a projeto e construção de poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares(NBR 15495 1 e 2, respectivamente).

Em fevereiro de 2014 foi aprovada pela Cetesb nova revisão dos Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea.

4.2 PLANEJAMENTO DA AMOSTRAGEM

Toda a amostragem deve ser precedida de um planejamento da atividade onde serão definidos a técnica de coleta, e preservação e acondicionamento das amostras, o transporte para o laboratório analítico e o método de análise a ser utilizado.

Os objetivos reais de um programa de amostragem devem ser determinados em uma fase de planejamento, mas é indispensável o controle de qualidade dos dados e a minimização de custos do programa de amostragem. O controle de qualidade dos dados é realizado através de melhores práticas de amostragem, de um adequado transporte da amostra e da utilização de laboratórios certificados que vão garantir os resultados analíticos. Com isso serão evitados resultados “falso-positivos” que podem gerar a necessidade de uma nova

amostragem e, em conseqüência, aumentar os custos do programa. Já o controle de custos de um programa de amostragem deve ser avaliado desde uma investigação inicial que irá gerar a caracterização da área até o encerramento do programa, que muitas vezes ocorre depois de anos de remediação de uma área contaminada.

No controle de qualidade da amostra, muitos fatores podem influenciar nos resultados e também nos custos do programa. O processo de amostragem se inicia com a definição dos reais objetivos do programa de amostragem levando-se em consideração um estudo prévio da área a ser amostrada, tanto químico (em relação aos contaminantes) quanto hidrogeológico. Desse estudo e com a determinação dos objetivos é que serão definidos o número e a distribuição dos poços de amostragem, bem como o projeto, a técnica de perfuração e o projeto construtivo utilizado. Baseado na conclusão dos estudos são determinados o procedimento de amostragem, as técnicas de purga e os equipamentos a serem utilizados, (já que a eficiência destes depende também do tipo de contaminante), características do poço de monitoramento e da hidrogeologia da área amostrada. O parâmetro a analisar irá determinar também o tipo de preservação e transporte que a amostra deve receber. O laboratório que analisará os resultados que deverão ser avaliados deve ter sua qualidade assegurada. Os dados obtidos devem ser comparados com resultados anteriores, caso existirem, para caracterizar a evolução da qualidade inclusive com a variação sazonal do clima.

A coleta é mais suscetível a interferências humanas e a fatores externos, tais como a escolha dos procedimentos e dos equipamentos de amostragem, bem como sua descontaminação entre os poços e ainda a operação dos equipamentos, incluindo a transferência, filtração e preservação da amostra. Também materiais de construção dos poços podem às vezes reagir com o contaminante presente na água. Desta forma, a amostragem é o elemento mais vulnerável de toda a cadeia de fatores que envolve o monitoramento.

4.3 PURGA E A COLETA COM “BAILER”

No período entre 1970 a 1980 constituía prática de amostragem mais comum a purga de 3 a 5 vezes o volume do poço antes de se coletar a amostra. O fundamento desse procedimento era a remoção da água estagnada do poço para permitir a entrada da água “nova” proveniente do aquífero. Vale lembrar que após o esgotamento do poço o operador aguardava um certo período para a coleta da amostra. Esse período de duas horas, conforme citado em normas, era na prática muitas vezes muito maior, podendo chegar até 24 horas. No entanto, não havia uma regularidade, e sim diferenças de práticas entre operadores, o que poderia provocar erros aleatórios nos resultados das amostragens.

Este problema acarretava, muitas vezes, distorções, uma vez que diferentes procedimentos de amostragem poderiam levar a falsas constatações de desconformidades, como por exemplo uma determinada área alegada como contaminada, quando poderia não estar, ou até mesmo atestar a descontaminação de uma área contaminada já remediada, quando a remediação poderia não estar ainda completada.

Os instrumentos mais utilizados para a purga dos poços são os “bailers” ou as bombas ou bexiga elétrica. (Fig. 4.1) O “bailer” é um “tubo” com um comprimento aproximado de 1 metro, dotado comumente de uma “válvula esférica” na base para impedir que a água saia de dentro. Esse tubo é introduzido no poço amarrado com uma corda. A esfera se levanta

permitindo a entrada da água, quando o operador puxa a corda, uma vez que o peso da água empurra a esfera para baixo travando a saída da água. Para esvaziar o “bailer” basta virá-lo ao contrário e a água sai por cima do mesmo. O material de construção dos “bailers” é variável. Existem os “bailers” descartáveis de materiais plásticos inertes tais como polietileno e polipropileno ou ainda de aço inox ou PTFE, o que permite descontaminação após o uso. As dimensões do “bailer” geralmente são definidas em função do diâmetro do poço, podendo ser utilizado em poços de até 0,5 polegada. O comprimento também é variável mas costuma ter no máximo 1 metro para que não haja dificuldade no seu manuseio.

A purga e a amostragem com “bailers”, no entanto, pode levar a alguns resultados indesejados na amostragem. A introdução do mesmo no poço provoca movimentos ondulatórios de “entra e sai” da água no filtro do poço e gera o aumento da turbidez da amostra, o que pode afetar a concentração de metais. O movimento ondulatório pode ainda provocar a aeração da amostra e, dessa forma, alterar a concentração de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs). Como o processo é totalmente dependente do operador, a reprodução de resultados em diferentes amostragens nos mesmos poços é praticamente impossível. A dependência do operador pode levar a outros fatores de interferência, tais como a velocidade de inserção do “bailer” no poço, os cuidados com a limpeza da corda e a transferência da amostra do “bailer” para o frasco de amostragem. Todas essas interferências podem levar à alteração de resultados, tais como perda de VOCs, oxidação da amostra ou até mesmo contaminação da amostra por particulados. Na prática, há ainda o desconforto de se esgotar um poço com grandes volumes de água, com um equipamento que remove no máximo 1 litro a cada inserção e retirada do poço.

Para o procedimento da purga de 3 a 5 vezes do volume do poço há operadores que preferem utilizar bombas elétricas centrífugas de alta rotação, as quais possuem velocidade de esgotamento maior e facilitam o trabalho. Essa facilidade, no entanto, deve levar outros fatores em consideração. Vale lembrar que a alta rotação eleva a temperatura da bomba, o que aumentará a temperatura da amostra provocando alterações. A rotação pode ainda provocar também o aumento da turbidez da amostra e, se a quantidade de particulados for excessiva, pode também chegar a prejudicar a integridade da bomba.

O risco em usar uma bomba elétrica está não apenas em alterar a composição química da amostra mas, acima de tudo, acelerar a velocidade de deslocamento de uma pluma de contaminação. (Fig. 4.2) Se a bomba trabalha em alta rotação, com alta velocidade, provoca uma sucção brusca no poço e gera um cone de rebaixamento no aquífero ao redor do poço, podendo afetar a velocidade e até mesmo a direção do caminamento da pluma de contaminação. Isso gera um risco muito grande para o resultado de uma análise para remediação de uma área contaminada.

A Tabela 4.1 mostra uma experiência prática do efeito da turbidez nos valores de uma análise de metais utilizando-se os dois métodos mencionados.

Nota-se uma diferença elevada entre os valores com diferentes tipos de amostragem. Uma análise detalhada dos resultados pode levar ao questionamento sobre a filtragem da amostra. É comum a utilização de filtros de 0.45 micron para análises de metais. Nesse mesmo estudo foi realizada a filtragem para a comparação dos resultados, e os dados obtidos constam na Tabela 4.2.

FIGURA 4.1
“Bailers” de diversos diâmetros



FIGURA 4.2
Migração de pluma falsa



Fonte: Heidlauf and Bartlett, 1993
Potencial de deslocamento de uma pluma devido à utilização de bombas elétricas para esgotamento de poços (Powell & Pulls, 1997)

TABELA 4.1

Efeito da Turbidez na Concentração de Metais nos Procedimentos de Amostragem em Baixa e Alta Vazão

MÉTODO DE AMOSTRAGEM	BAIXA VAZÃO COM BOMBA PERISTÁLTICA	PURGA DE 3 A 5 VEZES COM BAILERS
Tipo de Amostra	Não Filtrada	Não Filtrada
Turbidez (NTU)	0,5	>100
Chumbo	2	29
Alumínio	57	5.490
Cobalto	9	44
Cobre	9	22
Ferro	21	4.920
Manganês	2	899
Níquel	12	33
Vanádio	7	31

Fonte: Heidlauf and Bartlett, 1993

TABELA 4.2

Concentração de Metais em Amostras de Água Segundo Métodos de Amostragem

MÉTODO DE AMOSTRAGEM	BAIXA VAZÃO COM BOMBA PERISTÁLTICA	PURGA DE 3 A 5 VEZES COM BAILERS	PURGA DE 3 A 5 VEZES COM BAILERS
Tipo de Amostra	Não Filtrada	Não Filtrada	Filtrada
Turbidez (NTU)	0,5	>100	0,6
Chumbo (mg/L)	2	29	2
Alumínio (mg/L)	57	5.490	84
Cobalto (mg/L)	9	44	11
Cobre (mg/L)	9	22	19
Ferro (mg/L)	21	4.920	7
Manganês (mg/L)	2	899	3
Níquel (mg/L)	12	33	29
Vanádio (mg/L)	7	31	13

Percebe-se que alguns valores chegam próximos aos valores de uma amostragem de baixa vazão mas ainda assim existem diferenças discrepantes para alguns contaminantes.

Se a filtragem da amostra é uma opção a ser adotada é necessário alertar que o processo pode gerar algumas conseqüências, uma vez que o tempo em que a água passa pelo filtro acarreta maior contato com o ar ambiente. Esse procedimento gera uma troca de gases entre a amostra e o ar gerando um ganho de oxigênio da amostra e conseqüente perda de dióxido de carbono.

O método tradicional de amostragem representado pela remoção de três a cinco vezes o volume de água no poço antes da coleta para a remoção da água estagnada pode acarretar vários tipos de problemas:

- ❑ Efeito “cascata” na secção filtrante devido ao rebaixamento do nível d’água no poço abaixo do topo da secção filtrante. Este fenômeno pode causar alterações nos gases dissolvidos e no potencial de oxi-redução afetando as concentrações dos analitos em função da oxidação dos metais dissolvidos podendo acarretar potencial volatilização de compostos orgânicos voláteis;

- ❑ Aprisionamento do ar nos espaços porosos devido a drenagem de água do pré-filtro pelo recanto do poço na secção filtrante. Este fato leva a ocorrência de efeitos de longa duração nas concentrações dos gases dissolvidos e no potencial de oxido-redução;

- ❑ O rebaixamento do nível de água para níveis que interceptam a secção filtrante em poços de monitoramento com secção filtrante afogada pode induzir o movimento de vapores presentes na zona não saturada para dentro do poço, resultando em dados falsos-positivos e/ou desvios de resultados analíticos para VOCs;

- ❑ Aumento da turbidez da amostra causado por distúrbios na formação e ressuspensão de partículas sólidas precipitadas no fundo do poço;

- ❑ Alterações químicas potenciais nas amostras, em função de exposição prolongada das amostras à atmosfera no caso de se demandar tempo demasiado para a recarga dos poços podendo chegar a várias horas. Em alguns casos ainda, o poço pode não produzir um volume de água suficiente para a coleta das amostras em um período de tempo razoável;

- ❑ Produção de grandes volumes de descartes, muitas vezes contaminados, devido a remoção de grande volume de água contido no poço.

Além disso, poços de monitoramento instalados em função de baixa condutividade podem produzir água em vazões insuficientes para permitir a purga de vários volumes. A prática convencional de amostragem em poços de baixa recarga envolve a purga total e um tempo de espera que pode ser longo até que o poço se recarregue para então ser amostrado.

4.4 AMOSTRAGEM DE BAIXA VAZÃO

A idéia da amostragem de baixa vazão é coletar a amostra diretamente na seção filtrante do poço sob a mesma vazão fornecida pelo aquífero sem “forçar” a entrada da água no poço. Dessa forma, o distúrbio na amostra será o mínimo possível e a turbidez da amostra coletada será a mesma existente no aquífero e não uma turbidez “gerada” pelo processo de amostragem. O volume de purga passa então a ser baseado na estabilização de parâmetros hidráulicos e químicos.

Descrevendo simplificada e o procedimento de amostragem de baixa vazão o operador utiliza um equipamento que geralmente é uma bomba peristáltica ou uma bomba de bexiga. O dispositivo de captação da bomba é colocado na profundidade da seção filtrante do poço e inicia-se um bombeamento a uma vazão menor que 1 l/min. A vazão é determinada nos primeiros instantes do bombeamento quando o operador, com o auxílio de um medidor de nível d’água, monitora o rebaixamento do poço. A idéia é ter o mínimo rebaixamento possível determinando assim o bombeamento na vazão mais próxima da vazão de produção do poço. Não existem regras específicas, uma vez que um poço não é igual ao outro. Logo, seria infundado determinar uma regra rígida quanto à distância máxima de rebaixamento, já que há variações entre uma região de geologia argilosa e outra de geologia arenosa por exemplo. Ajustada a vazão em função do rebaixamento, poderão ser monitorados os parâmetros químicos da água, tais como: pH, potencial de oxidação-redução, temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido e turbidez. O procedimento do órgão ambiental americano não determina que se monitorem todos esses parâmetros; na verdade pode-se analisar cada um e observar seu comportamento durante uma amostragem. É fato que o pH se estabiliza mais rápido que os outros e sofre variações muito pequenas. Já com relação à temperatura, o operador deve tomar cuidado, já que esta pode sofrer interferências externas como a luz do sol. Já a turbidez não é encarada como um parâmetro a ser estabilizado mas sim um fator indicativo de controle da vazão: se a vazão está alta demais a turbidez se eleva; se está mais baixa a turbidez irá se estabilizar mais rápido. É importante ressaltar que existem poços com a turbidez já elevada e, portanto, este fato não pode ser encarado como um erro na amostragem.

É viável dizer, após essa descrição, que a amostragem de baixa vazão é simples e menos dependente do operador mas, no entanto, a percepção do operador é muito importante no processo. Para minimizar a interferência humana no processo já existem equipamentos que o automatizam chegando a interromper o bombeamento caso o rebaixamento seja excessivo, e também que informam quando os parâmetros químicos se estabilizam. Dessa maneira, a amostragem torna-se mais segura e menos suscetível a erros humanos. Desta forma, a amostragem de águas subterrâneas deve ser feita pelo método de Baixa-Vazão (Low Flow Sampling) indicado para a coleta de quaisquer contaminantes porventura presentes nas águas do subsolo, incluindo metais e outros compostos inorgânicos, pesticidas, PCBs, compostos orgânicos, compostos radio nucleares além de organismos microbiológicos.

Contudo, este método não é aplicável para a coleta de produtos em fase livre (LNAPL) ou pesada (DNALPL)

Este método pode ser aplicado em poços de monitoramento que permitem o bombeamento contínuo de vazão entre 0,1 a 1,0 litro/minuto sem que haja o rebaixamento contínuo do nível d’água no interior do poço de monitoramento.

As amostras coletadas segundo esta metodologia são mais representativas da condição geoquímica da água subterrânea em condições de fluxo natural além de quantificar a carga real móvel dos contaminantes eventualmente presentes.

O método de baixa-vazão controla a turbidez da amostra e minimiza as alterações na composição química da amostra, visto que o bombeamento é realizado a baixas vazões dentro da seção filtrante evitando os distúrbios na coluna d'água.

A seguir, são apresentados os requisitos principais na adoção deste método de amostragem:

POSICIONAMENTO DA BOMBA

O dispositivo captação da bomba de amostragem deve ser posicionado na metade da seção filtrante em poços de monitoramento com seção filtrante submersa com comprimento de até 6 metros. Nestas condições, assume-se que a água será coletada de toda a seção filtrante, mesmo em baixas vazões de bombeamento. Em aplicações onde os analitos de interesse concentrem-se preferencialmente na porção superior ou inferior da seção filtrante, recomenda-se posicionar a bomba de amostragem tendo como alvo essas zonas de interesse. Recomenda-se que a captação da bomba de amostragem fique, pelo menos, a 30cm do fundo do poço, de maneira que se evite a mobilização das partículas sólidas precipitadas no fundo.

VAZÃO DE BOMBEAMENTO

O objetivo da técnica de amostragem de águas subterrâneas pelo método de baixa-vazão é minimizar qualquer mobilização de partículas sólidas que não sejam naturalmente móveis nas condições de fluxo ambiente do aquífero. A vazão de bombeamento utilizada durante a purga do poço de monitoramento deve ser baixa o suficiente para evitar o aumento da turbidez da água bombeada.

A vazão de bombeamento durante a purga deve ser determinada poço a poço, em função da performance hidráulica de cada poço. A vazão de purga deve ser ajustada a fim de que se obtenha a estabilização do nível d'água do poço o mais rápido possível (Veja: Medição do nível d'água e rebaixamento, a seguir). De qualquer maneira, a vazão máxima de bombeamento não deve exceder 1 litro por minuto. Estabelecida a vazão ótima de bombeamento, a mesma deve ser utilizada nas campanhas subseqüentes uma vez que o nível estático da água não tenha sofrido variações significativas.

MEDIÇÃO DO NÍVEL D'ÁGUA E REBAIXAMENTO

A medição do nível d'água no poço de monitoramento é de suma importância para a determinação da vazão de purga no método de baixa-vazão. Conforme mencionado no procedimento da Environmental Protection Agency dos Estados Unidos EPA/540/S-95/504 de Abril de 1996, o objetivo é que o rebaixamento da coluna d'água no interior do poço seja o menor possível durante a purga. No entanto, em algumas situações pode ser difícil que o nível d'água no interior do poço se estabilize com um pequeno rebaixamento, em função das heterogeneidades geológicas do local onde o poço de monitoramento foi instalado.

Uma vez que o rebaixamento da coluna d'água no interior do poço faz com que a água estagnada contida no tubo de revestimento misture-se com a água dinâmica que passa pela seção filtrante, trabalhar com o menor rebaixamento possível reduzirá o volume de água que deve ser removido do poço (purgado) para que os parâmetros indicativos da qualidade da água se estabilizem e, conseqüentemente, o tempo necessário para concluir a amostragem.

Durante a purga pelo Método de Baixa-Vazão, o objetivo é encontrar a vazão de bombeamento que estabilize o nível d'água no interior do poço com o menor rebaixamento possível. Este processo evita distúrbios na formação e na mobilização de partículas sólidas para o interior do poço, além de garantir a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água no menor tempo possível. O rebaixamento da coluna d'água no interior do poço de monitoramento pode ser de apenas alguns centímetros em poços com seção filtrante posicionada em formações de altas transmissividades ou de até dezenas de centímetros em poços de baixa recarga. É importante que se tenha em mente que é muito mais importante que se obtenha a estabilização do nível d'água no interior do poço durante a purga de baixa-vazão do que a obtenção de um valor específico, uma vez que cada poço comporta-se-á de maneira diferente quando submetido a uma vazão de bombeamento.

Uma vez que o nível d'água está estabilizado, a seção filtrante do poço ficará hidraulicamente isolada de qualquer água estagnada presente no tubo de revestimento do poço. Em conseqüência, a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água deverá ocorrer poucos instantes após a estabilização do nível d'água.

Em poços que possuam a seção filtrante afogada, recomenda-se que o nível d'água se estabilize em algum ponto dentro do tubo de revestimento durante a purga. No entanto, é aceitável que o rebaixamento se estabilize com o nível d'água dentro da seção filtrante caso a vazão de bombeamento se mantenha constante.

Em casos aonde o rebaixamento do nível d'água abaixo do início da seção filtrante for inevitável há o risco potencial de que gases presentes na zona não-saturada entrem no interior do poço e, por sua vez, interfiram nas amostras.

MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS INDICATIVOS DA QUALIDADE DA ÁGUA

O monitoramento contínuo dos parâmetros indicativos da qualidade da água é fundamental para a determinação do momento em que a purga pode ser encerrada. Uma vez que o nível de rebaixamento da coluna d'água se estabilizem para uma vazão de purga e os parâmetros indicativos da qualidade da água se estabilizem valida-se que a água bombeada é proveniente da formação geológica. Neste momento, as amostras podem ser coletadas. Os parâmetros indicativos da qualidade da água que devem ser monitorados durante a purga são: temperatura, pH, condutividade elétrica, potencial de óxi-redução e oxigênio dissolvido. Pesquisas científicas e a experiência prática demonstraram que a condutividade elétrica e o oxigênio dissolvido são os parâmetros mais confiáveis para a determinação da estabilização, sendo que o oxigênio dissolvido é o parâmetro mais conservador de todos.

Recomenda-se que a medição dos parâmetros seja feita numa célula de fluxo “em linha” com o sistema de bombeamento, sem contato da água bombeada com o ambien-

te externo. Recomenda-se ainda que todos os instrumentos de campo permaneçam na sombra durante os trabalhos de campo, a fim de se evitar alterações indesejadas em função da incidência direta do sol.

Os parâmetros indicativos da qualidade da água são considerados estáveis quando suas variações permanecem dentro de uma faixa de oscilação predeterminada por três leituras consecutivas. A frequência entre as leituras deve ser baseada no tempo necessário para se renovar pelo menos um volume da célula de fluxo. Por exemplo, uma célula de fluxo de 500ml de volume com um bombeamento a uma vazão de 250ml/minuto terá seu volume renovado em 2 minutos. Desta forma, as leituras devem ser tomadas, pelo menos a cada 2 minutos ou mais. A seguir apresentam-se as faixas de variação para a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água: (Ver Tabela 4.3)

É muito importante que se definam a faixa de leitura, precisão e os instrumentos utilizados para o monitoramento, bem como os parâmetros de estabilização utilizados. Caso o instrumento de medição não seja capaz de medir com precisão dentro da faixa definida para a estabilização deve-se verificar a possibilidade de utilizar outras faixas de variação para o programa de amostragem.

As fontes de turbidez em águas subterrâneas podem incluir sólidos que ocorram naturalmente na formação, sólidos utilizados na construção do poço de monitoramento (fluidos de perfuração, pré-filtro, selos de bentonita, etc), e mesmo o crescimento de bactérias que possam ter sido introduzidas no meio em função da instalação do poço de monitoramento numa formação anteriormente sem distúrbios. A maior fonte do aumento da turbidez na água presente dentro de um poço de monitoramento é o proveniente de distúrbios na coluna d'água e na formação ao redor do poço, causados, por exemplo, pela inserção e retirada repetida de instrumentos como o "bailer" ou o bombeamento com vazões excessivas. A turbidez natural em águas subterrâneas pode exceder a casa de 10 NTU (Puls & Barcelona, 1996).

Mesmo não sendo uma medida direta da qualidade química da água e não sendo um parâmetro indicativo quando se purga um poço, a turbidez é um parâmetro importante para a aferição da ocorrência de "stress" na formação geológica e ajuste da vazão de bombeamento que minimize a turbidez da amostra. O grau de turbidez numa amostra de água subterrânea pode afetar a determinação precisa das concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos em fase dissolvida. O grau de turbidez que pode causar interferência na concentração dos analitos de interesse varia em função das características dos sólidos pre-

TABELA 4.3

Faixas de variação para a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água

Parâmetros	Faixa de variação
Temperatura	± 0.5°C
pH	± 0.2° unidades
Condutividade	± 0.5% das leituras
Oxigênio dissolvido	± 0.5% das leituras ou ± 0.2°mg/L, o que for maior

sententes na amostra e dos compostos de interesse.

A turbidez deve ser a mais baixa possível no momento da coleta das amostras para se evitar alterações artificiais nos resultados analíticos. A turbidez deve ser medida pelo menos três vezes durante o processo de purga: no início do bombeamento, quando o nível d'água se estabilizar e, por último, quando os parâmetros indicativos da qualidade da água de estabilizarem. Ainda, a turbidez deve ser medida cada vez que a vazão de bombeamento for aumentada ou quando o nível d'água sofrer uma redução significativa. Caso a turbidez inicial seja alta (>50NTU) e a segunda leitura não apresente uma redução significativa (<10%), a vazão de bombeamento deve ser reduzida pela metade. A turbidez deve ser medida antes da coleta das amostras. Caso o valor da turbidez exceda 25 NTU, os procedimentos de campo devem ser revistos e, se possível, deve-se tentar identificar a possível causa da turbidez elevada. Altos valores de turbidez podem estar associados ao empregos de altas vazões de bombeamento, inserção e retirada dos instrumentos de amostragem do interior do poço, indicativo da necessidade de se desenvolver o poço, ou ainda, possíveis problemas de projeto e/ou construção do poço de monitoramento.

EQUIPAMENTOS DE PURGA E AMOSTRAGEM

Uma vez que a metodologia da amostragem de baixa-vazão exige que os distúrbios na coluna d'água sejam minimizados, devem ser empregados somente dispositivos capazes de bombear a água. Amostradores de captura (bailer), bombas inerciais (válvula de pé) não são dispositivos permitidos para a execução do método de baixa-vazão. Os dispositivos preferíveis são bombas submersas de deslocamento positivo que permitem o posicionamento da sua válvula de captura dentro da seção filtrante, e que permitam o ajuste da vazão de bombeamento. Bombas peristálticas e outros dispositivos de bombeamento por pressão negativa devem ser evitados, uma vez que podem causar a degasseificação da amostra, alterações no potencial de óxi-redução, pH e perda dos compostos orgânicos voláteis, especialmente em bombeamento com o nível d'água em profundidades superiores a 3 metros. Bombas de inércia não devem ser utilizadas, uma vez que sua operação requer o movimento contínuo através da coluna d'água, causando mistura da água estagnada e dinâmica no interior do poço e níveis elevados de turbidez, os quais alteram os resultados analíticos.

Deve-se dar preferência a tubos de pequeno diâmetro (1/4" ou 3/8") para que a purga do volume do sistema seja minimizada. Antes do início das medições dos parâmetros indicativos da qualidade da água, o volume dos tubos de descarga, volume interno da bomba e volume da célula de fluxo devem ser descartados. Tubos de PVDF (ex.: Teflon®) devem ser utilizados quando os analitos de interesse forem compostos orgânicos. Por sua vez, tubos de polietileno podem ser utilizados para outros parâmetros.

Bombas dedicadas e portáteis.

Há duas possibilidades quanto a escolha dos tipos de equipamentos de amostragem de águas subterrâneas: bombas portáteis ou bombas dedicadas. No primeiro caso, uma bomba portátil é instalada no interior do poço a ser amostrado e descontaminada antes de ser utilizada no próximo poço. Bombas dedicadas são instaladas nos poços e permanecem no seu interior entre os eventos de amostragem.

Estudos demonstraram que a inserção da bomba de amostragem no interior do poço de monitoramento causa mistura da água estagnada no tubo de revestimento com a água dinâmica que passa pelo tubo-filtro (seção filtrante). A introdução do equipamento ainda pode causar a ressuspensão de partículas sólidas precipitadas no fundo do poço. Por estas razões, a técnica de amostragem de águas subterrâneas pelo método de baixa-vazão é mais precisa quando as bombas de amostragem operam em modo dedicado. Sistemas com bombas dedicadas resultam em menores valores iniciais de turbidez, menores volumes de purga até a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água e menor tempo de montagem do sistema.

Caso se opte pelo uso de bombas portáteis, sua introdução no poço de monitoramento deve se dar de maneira cuidadosa e lenta. Estudos comparativos entre o uso de bombas portáteis e dedicadas demonstraram que as bombas portáteis podem ser utilizadas. No entanto, a estabilização dos parâmetros indicativos pode levar mais tempo em comparação com poços com bombas dedicadas, além de que os valores iniciais de turbidez podem estar mais altos. (Puls and Paul, 1995).

MEDIDOR DE NÍVEL D'ÁGUA

Durante a purga de baixa-vazão, também conhecida como MicroPurga®, o nível d'água deve ser medido com um medidor de nível eletrônico de fita ou com um transdutor de pressão. Medidores especiais, que além de medir o nível d'água, também operam como medidor de rebaixamento estão disponíveis no mercado. De qualquer maneira, o instrumento de medição do nível d'água deve ter precisão de $\pm 3\text{mm}$

Sonda de medição

A medição dos parâmetros indicativos da qualidade da água (temperatura, pH, condutividade específica, potencial de óxi-redução e oxigênio dissolvido) deve ser feita através de uma célula de fluxo que permita a conexão direta com a tubulação de descarga da bomba e sem aberturas ao ambiente externo. É recomendável que o instrumento seja capaz de armazenar as leituras durante o bombeamento. A precisão dos sensores deve ser igual ou superior às faixas de variação apresentadas anteriormente. A calibração dos sensores deve seguir as instruções dos fabricantes e as soluções-padrão devem ser de qualidade e, preferencialmente, rastreáveis pelo padrão NIST.

Para a medição da turbidez, deve se utilizar um turbidímetro de campo. A medição da turbidez na célula de fluxo é obrigatória somente nos casos nos quais se deseje registrar os valores automaticamente.

4.5 AMOSTRAGEM “PASSIVA” (AMOSTRAGEM POR PURGA MÍNIMA)

A coleta de amostras de águas subterrâneas em poços de monitoramento localizados em formações de baixa condutividade hidráulica tem como fator limitante o poço de monitoramento, ou de maneira mais precisa, a baixa condutividade hidráulica da formação amostrada. Neste caso, a qualidade da água amostrada sofrerá alterações durante o processo de coleta da amostra, independente do método de amostragem utilizado.

Uma vez que esses poços não se recuperarão de maneira satisfatória, a abordagem tra-

dicionalmente empregada é a remoção completa da água presente no poço através de “bailers” ou bombas, seguida da coleta da amostra assim que houver recarga suficiente. O tempo necessário para que haja recarga do poço pode ser de várias horas ou dias.

A amostragem pelo método de purga mínima em poços localizados em zonas de baixa permeabilidade requer a remoção do menor volume possível de água do poço antes da coleta da amostra. Este volume é geralmente o volume do sistema de amostragem (volume da bexiga adicionado ao volume do tubo de descarga). Uma vez que o volume de água disponível na seção filtrante é normalmente muito pequeno em poços de baixa recarga é importante que se minimize a quantidade de água deslocada pela bomba de bexiga através do tubo de descarga, a fim de que se garanta um volume suficiente de amostra para a coleta. Para minimizar o volume d'água deslocado pelo equipamento devem ser utilizados tubos de descarga de menor diâmetro possível e a menor bomba de bexiga que houver. A amostra deve ser coletada assim que o volume do sistema (bexiga + tubo de descarga) for removido. Uma vez que o volume de amostra exigido pelo laboratório pode chegar a vários litros para uma série de amostras, recomenda-se discutir antecipadamente com o laboratório o volume mínimo necessário, a fim de que se reduza ao máximo o rebaixamento do poço no campo, evitando assim a secagem do poço.

A vazão de bombeamento necessária para se amostrar poços de baixíssima recarga é muito menor que a empregada normalmente em outras amostragens pelo método de baixa-vazão. Geralmente, vazões de 100ml/min ou menos são empregadas nas situações de permeabilidades baixas. É esperado que haja rebaixamento da coluna d'água no interior do poço, em função das próprias condições desfavoráveis de condutividade e transmissividade. No entanto, ainda se recomenda bombear na menor vazão possível para limitar o rebaixamento. Se possível, o nível d'água no interior do poço não deve ser rebaixado abaixo do topo da seção filtrante. Em casos aonde este rebaixamento é inevitável, ainda é preferível coletar a amostra desta maneira a evacuar o poço. Ainda, estas situações extremas de amostragens exigem o mínimo de distúrbios na coluna d'água e na formação, exigindo o uso de bombas dedicadas de amostragem. A inserção de bombas portáteis e “bailers” agitarão e misturarão a água presente no poço causando aumento da turbidez e afetando a química da amostra. Caso se utilize bombas portáteis para este tipo de amostragem, recomenda-se instalar a bomba no poço antes da amostragem e permitir que o poço descanse por um tempo determinado antes que se inicie a amostragem. O monitoramento da estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água com uma célula de fluxo não faz parte desta abordagem de amostragem, uma vez que a intenção não é esperar a estabilização dos mesmos para se encerrar a purga. O monitoramento de pH e outros parâmetros típicos de campo podem ser feitos sem a necessidade do uso de uma célula de fluxo. No entanto, o uso de células de fluxo é a melhor opção para se obter leituras precisas de oxigênio dissolvido e redox/Eh antes da coleta da amostra. Em situações em que o volume total de água disponível no poço for muito pequeno, as medições de campo podem ser realizadas com células de fluxo de pequeno volume (50 – 200 ml). A medição de parâmetros em recipientes abertos à atmosfera deve ser evitada, uma vez que podem alterar significativamente alguns parâmetros de qualidade da água (ex.: oxigênio dissolvido).

Capítulo 5 ENSAIOS DE TRATABILIDADE

Discorre sobre ensaios de tratabilidade, físicos, físico-químicos e biológicos, envolvendo floculação, flotação, adsorção, ozonização, lodos ativados, toxicidade e outros, destinados à obtenção de parâmetros de projeto e avaliação da performance de tratamento.

CAPÍTULO 5: ENSAIOS DE TRATABILIDADE

5.1 GERAL

Ensaio de tratabilidade constituem práticas indispensáveis para a concepção de sistemas de tratamento de efluentes industriais, uma vez que definem métodos de tratamento e respectivos parâmetros de projeto, indispensáveis para o sucesso destes sistemas, não só sob o aspecto técnico como também econômico.

Efluentes industriais, mesmo os provenientes de indústrias similares, possuem características peculiares diversas quanto à sua composição química, razão pela qual não é possível estabelecer, “a priori”, condições seguras para o dimensionamento das unidades componentes de uma estação de tratamento sem a realização de ensaios prévios.

Ao contrário dos esgotos sanitários, que apresentam características relativamente uniformes, os diversos tipos de despejos industriais necessitam de estudos aprofundados para o seu pleno conhecimento e tratamento.

As instalações experimentais têm a finalidade de testar processos e equipamentos. Devem possuir grande flexibilidade operacional e se mostrarem capazes de fornecer uma variada gama de informações básicas em reduzido espaço de tempo.

Os seguintes tipos de instalações experimentais são utilizados:

- ❑ Aparelhamento simples de ensaio para obtenção de parâmetros isolados, tais como sólidos sedimentáveis em cone Imhoff;

- ❑ Instalações em escala de laboratório, para poder simular um caso real. Ex.: ensaios de “jar test”; ensaios de processos biológicos como lodos ativados; ensaios de filtração em carvão ativo ou em membranas; ozonização; processos oxidativos avançados etc.

- ❑ Instalações para ensaio em escala piloto, normalmente montada e operada em campo, sob fluxo contínuo de vazão simulando o processo que se pretende em escala plena; ex: processos físico-químicos; processos biológicos; filtração em carvão ativo; ozonização etc.

- ❑ instalações para ensaio em escala piloto, normalmente montada e operada em campo, sob fluxo contínuo de vazão simulando processos físicos, físico-químicos e biológicos que se pretendem implantar em escala plena etc.

- ❑ instalações experimentais em escala técnica, também implantadas e operadas em campo, as quais se diferenciam das plantas em escala piloto pelo fato de que as principais dimensões dos tanques e dos equipamentos corresponderem proporcionalmente à instalação em escala plena, sendo possível a transferência direta dos resultados obtidos.

Com relação ao regime hidráulico dos testes, estes podem ser contínuos ou descontínuos:

Testes contínuos são aqueles desenvolvidos sob fluxo contínuo de vazão captada diretamente da fonte geradora com todas as suas variações de fluxo e concentração, assim como

sazonalidade. Uma variante muito utilizada como prática simplificadora desta modalidade de ensaios é o teste sob regime “batch” contínuo, isto é, adota-se um recipiente-pulmão a montante do aparato de testes, em que são armazenadas amostras representativas do despejo, objeto dos ensaios. Neste caso, os testes são processados segundo vazão contínua, porém uniforme, mantidas também uniformes as características das amostras afluentes em cada “batch”.

Os testes contínuos, executados de modo análogo ao processo em escala plena, permitem determinar diversos fatores de influência.

Testes descontínuos são aqueles executados em batelada, que também propiciam a obtenção de dados sobre a tratabilidade dos despejos, como por exemplo os ensaios físico-químicos que objetivam definir tipos e consumos de reagentes, bem como determinar a performance de processo na remoção de metais pesados, fluoretos, cianeto, arsênio, boro etc.

5.2 ENSAIOS FÍSICOS

ENSAIOS DE SEDIMENTAÇÃO

Os ensaios de sedimentação são realizados para determinação da parcela sedimentável dos sólidos em suspensão.

Para tanto, pode ser utilizado um cone (cone Imhoff) ou um cilindro graduado.

O cone Imhoff é usualmente utilizado na determinação de pequenas quantidades de sólidos sedimentáveis, razão pela qual é especificado normalmente para aferir padrão de emissão de efluentes, conforme prescrito nas legislações brasileiras. Os resultados são expressos em ml/L, decorrida 1 hora de decantação em repouso (padrão legal).

Já o cilindro graduado é normalmente utilizado para medir quantidades maiores de sólidos sedimentáveis, como por exemplo o “liquor” do tanque de aeração, após teste de meia hora (tempo usual) para o cálculo do IVL- Índice Volumétrico de Lodo.

ENSAIOS DE DESIDRATAÇÃO DE LODO

O condicionamento de lodo químico ou biológico é uma necessidade imperiosa para se obter boas tortas de filtração em equipamentos mecânicos de desidratação.

Para tanto, devem ser empreendidos testes de desaguamento de lodo em escala piloto ou de laboratório.

O equipamento piloto de desaguamento de lodo poderá ser um filtro prensa, prensa desaguadora ou uma centrífuga, preferencialmente alimentados continuamente com vazão de lodo uniforme, variando-se, contudo, a dosagem de floculantes, incluindo polímeros ao longo do período de testes.

Inicialmente devem ser realizadas as seguintes análises nas amostras coletadas:

- Faixa de sólidos (ST e SS fixos e voláteis) no lodo bruto
- Faixa de sólidos (ST e SS fixos e voláteis) no efluente clarificado
- Concentração de sólidos na torta
- Massa específica da torta

Em cada “corrida” devem ser determinados os seguintes dados:

- Vazão de lodo (constante) (l/h)
- Dosagem de coagulante (kg/ton)
- Dosagem de polímero (kg/ton)
- Vazão de floculante (variável) (l/h)
- Teor de sólidos no lodo bruto (%)
- Sólidos totais fixos no lodo bruto (mg/L)
- Relação sólidos totais fixos / sólidos totais no lodo bruto (%)
- Sólidos totais e sólidos em suspensão totais no filtrado (mg/L)
- Teor de sólidos ou ST na torta (%)
- Massa específica da torta (kg/L)

Com estes dados calcula-se a captura de sólidos (%) através da fórmula proposta por Water Environment Research Foundation (1996)

$$\text{Captura (\%)} = \frac{(\text{ST da torta}) \times (\text{ST do lodo bruto} - \text{SST do filtrado})}{(\text{ST do lodo bruto}) \times (\text{ST da torta} - \text{SST do filtrado})}$$

Onde:

- ST da torta: (Sólidos Totais em %)
- ST do lodo bruto: (Sólidos Totais em %)
- SST do filtrado: (Sólidos em Suspensão Totais em %)

EXEMPLO DE CÁLCULO:

Calcular a captura de sólidos no processo de desidratação de um lodo com as seguintes características:

ST da torta = 23,3%

ST do lodo bruto = 12.300 mg/L ou 1,23%¹

SST do filtrado = 49 mg/L ou 0,0049%

% captura = 99,62%

$$\text{Captura (\%)} = \frac{23,3\% (1,23\% - 0,0049\%)}{1,23\% (23,3\% - 0,0049\%)} = 99,62\%$$

A condição ótima do teste é estabelecida em função da menor dosagem ótima de polímero, isto é, maiores ingressos de polímero a partir desta condição não aumentariam significativamente o teor de sólidos na torta. Da mesma forma, se a captura de sólidos se mantiver constante, mesmo com o aumento do ingresso de floculante.

¹ 1% = 10 g/L

TESTE DE SDI (SILT DENSITY INDEX)

CONCEITO

Este teste objetiva prever o “fouling” potencial de membranas especialmente membranas de osmose reversa. (Fig. 5.1)

O Índice SDI estima a taxa em que o “fouling” coloidal e particulado poderá ocorrer, calculando-se o valor relativo para a quantidade de material em suspensão em águas de alimentação de membranas. As fontes de colóides na água de alimentação incluem bactérias, sílica coloidal, coagulantes e floculantes utilizados em pré-tratamento.

O SDI é calculado com base no decaimento da taxa de fluxo durante um período de 15 minutos através de um disco de uma membrana nova de 47 mm de diâmetro e com tamanho de poro de 0,45 micron sob uma pressão constante de 30 psi (2,07 bar) na água de alimentação da membrana.

As taxas de fluxo são medidas durante a coleta de 500 ml de amostra no início dos testes e após tempos de 5, 10 e 15 minutos. As unidades de SDI (percentual de decaimento por minuto) representam o grau de obstrução que pode ocorrer devido aos níveis de material particulado e coloidal na água de alimentação.

O tempo de 15 minutos (SDI 15) é definido pelas normas ASTM como o intervalo requerido para o teste-padrão, enquanto que os tempos de 5 e 10 minutos do teste SDI servem apenas para estimar o valor final, aos 15 minutos de teste.

A taxa de decaimento em termos de fluxo é convertida em um número variando entre 1 e 100. Quanto mais baixo for o SDI mais baixa a tendência ao “fouling”. São recomendados $SDI \leq 5$.

APARATO DE TESTES

- Membrana de 47 mm de diâmetro e diâmetro de poro de 0,45 micra;
- Carçaça de filtro;
- Manômetro regulador de pressão;
- Cilindro de polipropileno graduado de 500ml a cada 5ml;
- Válvula de ajuste regulada para a pressão de 2,1 bar (30 psi)
- Cronômetro

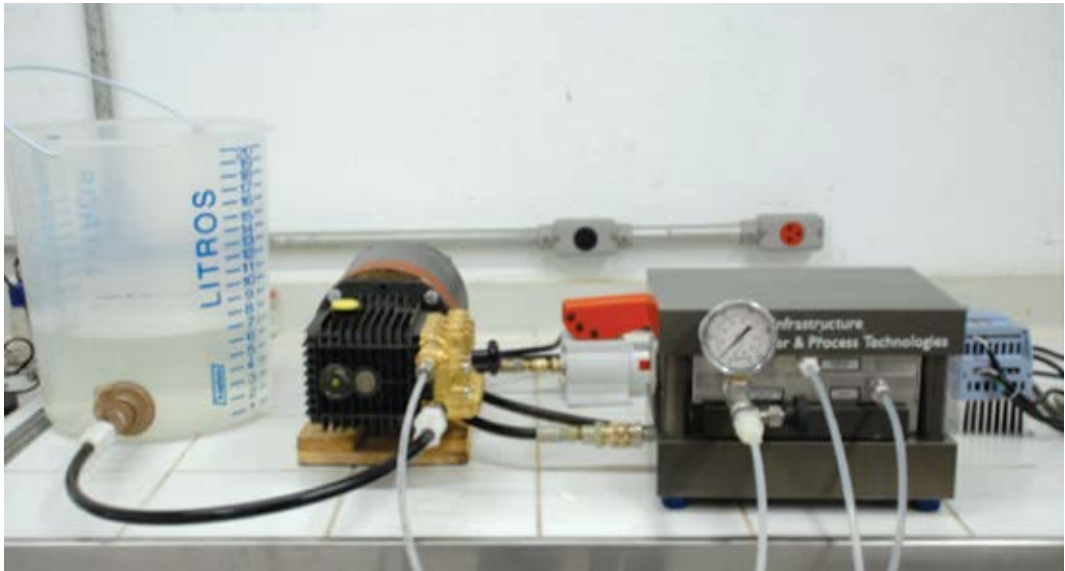
PROCEDIMENTO

Abriu a válvula e simultaneamente contar o tempo necessário para encher o volume de 500ml. Completado o volume, e sem interrupção, prosseguir com o teste nas mesmas condições anotando-se os tempos necessários para se encher um volume de 500ml após 5, 10 e 15 minutos após a abertura da válvula.

O SDI é calculado pela seguinte fórmula:

$$SDI = \left(1 - \frac{t_o}{t_r} \right) \times \frac{100}{T}$$

FIGURA 5.1
Aparato de testes de SDI



Fonte: Cirra

Onde:

SDI = Silt Density Index

T = tempo do teste (geralmente 15 minutos)

t_o = tempo inicial requerido para coletar o volume de 500 ml (s)

t_f = tempo final requerido para coletar o volume de 500ml ao final do teste (s)

5.3 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

ENSAIOS DE COAGULAÇÃO / FLOCULAÇÃO

Os ensaios de coagulação/floculação, também denominados de “Jar Test” objetivam simular em escala de bancada, em laboratório, um processo físico-químico clássico em operação ou a ser implantado em escala plena.

Dentre os constituintes dos despejos, os sólidos em suspensão (não sedimentáveis) ou sólidos sob forma coloidal capazes de agregar diversos tipos de poluentes podem ser removidos através de coagulação, uma vez que tratamentos físicos convencionais por si só não são capazes de provocar a separação de fases quer por decantação ou flotação.

No caso da remoção de metais pesados e fluoretos e outros poluentes que se encontram em fase dissolvida ou coloidal quando em pequenas concentrações usualmente sob baixos valores de pH, a remoção se dá alterando-se o pH para a fase alcalina. Neste caso utilizam-se álcalis para a obtenção de uma suspensão de hidróxidos.

Vários são os tipos de coagulantes inorgânicos (sais de alumínio e de ferro) e coagulantes orgânicos (polieletrólitos ou polímeros) combinados que podem ser utilizados na clarificação ou na remoção de um poluente específico. No caso de remoção de metais pesados

e fluoretos originariamente em solução ou em estado coloidal se utiliza também a cal ou a soda cáustica para se atingir o pH ótimo de floculação.

A solução dos reagentes a ser adicionada deve ser preparada diluída. Ex.: policloreto de alumínio e cloreto férrico a 1% (10 g/L), hidróxido de cálcio a 0,5% (5 g/L). Os coagulantes orgânicos devem ser preparados com uma concentração entre 0,05 a 0,3% (0,5 a 3 g/L) a partir de solução-mãe fornecida pelo fabricante.

Vários são também os tipos de polímeros utilizados nos ensaios de tratabilidade: catiônico (alta e média carga), aniônico e não-iônico. (ver Capítulo 11)

Os ensaios de “Jar-Test” objetivam principalmente determinar as seguintes variáveis:

- Tipos de reagentes incluindo coagulantes inorgânicos e orgânicos (polieletrólitos, ou polímeros ou auxiliares de floculação) mais adequados ao despejo específico;
- Concentração destes produtos ;
- Efeitos da temperatura; pHs ótimos de floculação
- Tempos de reação com produtos químicos adicionados;
- Sequência correta de adição dos coagulantes e floculantes;
- Tempos de decantação (ou flotação);
- Gradientes de velocidades e potência necessária à formação dos flocos;
- Determinação de volumes de lodos formados e de sua concentração;
- Identificação da presença de metais complexado;
- Avaliação de performance do processo físico-químico com relação a um ou mais poluentes específicos (DQO, DBO, óleos solúveis, metais pesados e outros).

O equipamento de “jar test” é constituído normalmente de 3 a 6 jarros de plástico com capacidade de 2 litros cada, de secção quadrada, dispostos em paralelo. A rotação do sistema de agitação é constante em todos os jarros sendo possível sua variação na faixa de 15 a 600 rpm de modo a simular misturas rápidas e lentas.

Desta forma, pode-se correlacionar as rotações aplicadas com os gradientes de velocidade

No processo de coagulação-floculação, a primeira fase é chamada de agitação rápida sendo que o valor do gradiente de velocidade é muito elevado (250 a 1000 s⁻¹). Após a agitação rápida, inicia-se o processo de floculação com valores de gradientes mais reduzidos (20 a 80 s⁻¹).

A execução dos ensaios de “jar test” para fins de clarificação pode ser dividida em três etapas, a saber:

- 1ª etapa: obtenção das curvas de titulação da amostra através da reação com o coagulante selecionado;
- 2ª etapa: execução dos ensaios iniciais de “jar test” para a seleção de polímeros;
- 3ª etapa: execução dos ensaios específicos de “jar test” com o objetivo de otimizar os resultados.

Para tanto, é necessária de início a obtenção da curva de titulação relacionando-se o pH com a concentração do reagente químico inorgânico adicionado (coagulante) previamente selecionado. Nesta etapa é pois possível determinar a faixa de pH em que ocorre a coagulação representada pela aglomeração de partículas (Capítulo 11).

O procedimento de ensaio é o seguinte:

❑ Inicialmente, em uma amostra de volume conhecido colocada em um béquer com agitador, titular por meio de uma bureta adicionando lentamente a solução de coagulante medindo-se o volume adicionado em função da variação do pH da amostra. Depois de cada adição, submeter a amostra à agitação rápida seguida de agitação lenta. Continuar a adição até a formação de um floco visível.

Plotar um gráfico relacionando-se o pH da amostra e a concentração do coagulante em mg/L anotando-se o pH de melhor floculação (de 0.5 em 0.5 unidade) e o correspondente consumo do reagente (mg/L).

A fixação de uma faixa de dosagem a ensaiar é útil a fim de se certificar de que a dosagem ótima procurada está contida na faixa considerada;

❑ Usando esta dosagem, colocar um volume conhecido de amostra, já com o coagulante na concentração em que se verificou a melhor formação de flocos em cada um dos jarros;

❑ Adicionar polímeros em concentrações diferentes em cada uma das cubas;

❑ Agitar por meio de mistura rápida (mínimo de 160 rpm em 30 segundos) e em seguida promover mistura lenta para permitir floculação (mínimo de 30 rpm em 5 minutos);

❑ Deixar decantar a suspensão formada medindo-se o volume de lodo;

❑ No sobrenadante do jarro de melhor clarificação, medir os parâmetros de interesse para pesquisa (Ex.: DQO, DBO, óleos e graxas, fosfatos e outros) comparando os resultados com os da amostra bruta;

❑ Na 3ª etapa “afinar”, com base nos dados obtidos na etapa anterior, a seleção e a concentração dos polímeros selecionados objetivando diminuir o consumo. Proceder a estes testes com e sem coagulantes a fim de se poder avaliar sua ação na efetividade do polímero.

❑ Anotar os consumos de reagentes e os parâmetros de projeto (tempos de detenção, tempos de sedimentação ou flotação, velocidades de reação, gradientes e outros).

Para ensaios visando a remoção de metais pesados presentes na forma dissolvida e coloidal em despejos industriais, a floculação é função do ajuste de pH, normalmente situados na faixa alcalina e específico para cada metal.

Para tanto, se utilizam álcalis (soda cáustica e hidróxido de cálcio) para que se formem hidróxidos metálicos em suspensão (Ver Capítulo 11).

Neste caso, a etapa inicial do ensaio de “jar test” é alterada pela obtenção das curvas de titulação da amostra através da reação com um álcali (soda cáustica ou hidróxido de cálcio).

O procedimento de ensaio é o seguinte:

❑ Inicialmente em uma amostra de volume conhecido, colocada em um béquer com agitador, titular por meio de uma bureta adicionando lentamente a solução de álcali medindo-se o volume adicionado em função da variação do pH da amostra. Depois de cada adição, submeter a amostra à agitação rápida seguida de agitação lenta. Continuar a adição até a formação de um floco visível.

Plotar um gráfico relacionando-se o pH da amostra (de 0.5 em 0.5 unidade) e a concentração do álcali em mg/L anotando-se o pH de melhor floculação (e o correspondente consumo do reagente (mg/L).

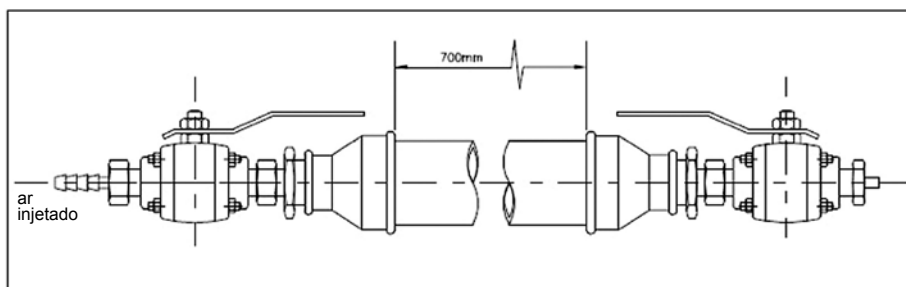
A fixação de uma faixa de dosagem a ensaiar é útil a fim de se certificar de que a dosagem

de lodo formado, a pressão de teste e a qualidade do clarificado.

O teste piloto para flotação, incluindo recirculação deve ser feito segundo o seguinte procedimento:

- ❑ Inicialmente, realizar jar-test com o despejo bruto determinando-se o consumo de coagulantes, polieletrólitos e pH ótimo;
- ❑ Em um béquer de 2.000 ml, adicionar 1.000 ml de despejo bruto e promover floculação com os reagentes e as condições definidos no jar-test;
- ❑ Encher a célula com 1.000 ml de água potável e pressurizar com ar até uma pressão de 3 a 5 kg/cm³;
- ❑ Posicionar o vaso na horizontal e alternar a inclinação por 1 minuto promovendo a dissolução do ar;
- ❑ Submergir mangueira de saída do vaso até o fundo do béquer (mantendo o vaso na vertical com a mangueira para baixo) e liberar lentamente 200ml de água saturada, ou seja, elevar o nível do béquer até 1200 ml;
- ❑ Com baqueta promover mistura lenta no béquer por 30 segundos;
- ❑ Se todos os sólidos suspensos flotarem será concluído que a recirculação de 20% do efluente flotado será suficiente; caso contrário repetir o teste com porcentagem maior de reciclo, até obter o resultado esperado.

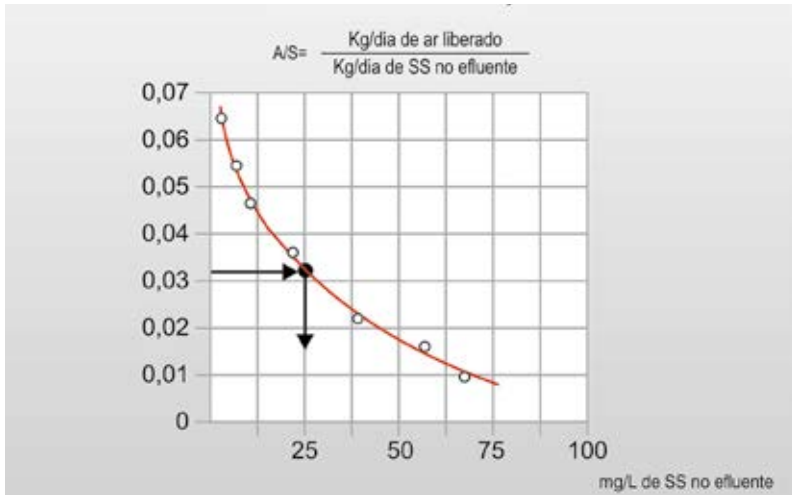
FIGURA 5.2
Esquema de um flotador para testes



Para cada afluente, a vazão mássica em kg/dia de sólidos em suspensão (termo S da relação A/S) é fixada. Quanto maior a relação A/S, melhor a qualidade do efluente clarificado. (Fig. 5.3)

Os resultados obtidos nos testes podem ser graficados colocando-se, no eixo das abscissas, a concentração de SS no efluente clarificado e, no eixo das ordenadas, a relação A/S.

FIGURA 5.3
Resultados dos testes de flotação



5.4 ENSAIOS DE TRATABILIDADE COM CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado, em pó ou granulado, pode ser utilizado na remoção, por adsorção, de alguns tipos de poluentes refratários a processos biológicos de tratamento.

Entretanto, são necessários ensaios de tratabilidade para se determinar o tipo e as dosagens de carvão ativado apto a adsorver determinada molécula contida em um despejo industrial. A ferramenta apropriada para o projeto de um sistema de adsorção é a denominada isoterma de adsorção, que expressa a quantidade de adsorvato (poluente ou contaminante) adsorvido por um adsorvente (carvão) em função da massa deste adsorvente.

Para a obtenção de uma isoterma de adsorção existem duas possibilidades:

- ❑ Manter fixa a concentração de carvão variando-se a concentração do poluente da amostra do despejo.
- ❑ Aplicação de diferentes massas de carvão ativado seco a volumes fixos de amostra a ser avaliada;

Em qualquer dos casos, as misturas são agitadas até que não haja mais alteração na concentração do adsorvato significando que o sistema atingiu a concentração de equilíbrio.

METODOLOGIA DE ENSAIO COM QUANTIDADES FIXAS DE CARVÃO (ENSAIO MAIS USUAL)

Quatro a seis soluções contendo o adsorvato (poluente ou contaminante) são preparadas em diferentes concentrações. Em seguida, cada uma destas soluções é transferida para igual número de erlenmeyers contendo a mesma massa de carvão ativado previamente seco. As soluções permanecem em constante agitação até um período de tempo previamente estabelecido.

Após decantação, cada uma das soluções é filtrada. Em cada filtrado recolhido são determinadas as concentrações de equilíbrio do adsorvato.

Com base nas concentrações inicial e final do adsorvato, correspondentes aos momentos anterior e posterior à adsorção, bem como na massa de carvão ativado utilizada (adsorvente) é calculada a isoterma de adsorção indicativa da quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente (carvão ativado) a uma dada temperatura.

Note-se que as concentrações de equilíbrio são obtidas quando não mais existe a transferência do adsorvato para o adsorvente, isto é, no momento em que as concentrações do adsorvato permanecem praticamente constantes. Por esta razão, estes ensaios, à uma determinada temperatura, devem ser repetidos para diferentes períodos de agitação até que realmente se obtenham as concentrações de equilíbrio.

Outros materiais adsorventes podem ser testados e terem suas isotermas determinadas segundo esta metodologia.

A equação de Freundlich é configurada da seguinte forma:

$$q = KC_e^{1/n}$$

$\text{Log } q = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_e$ onde:

q = representa a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente na condição de equilíbrio (massa/massa)

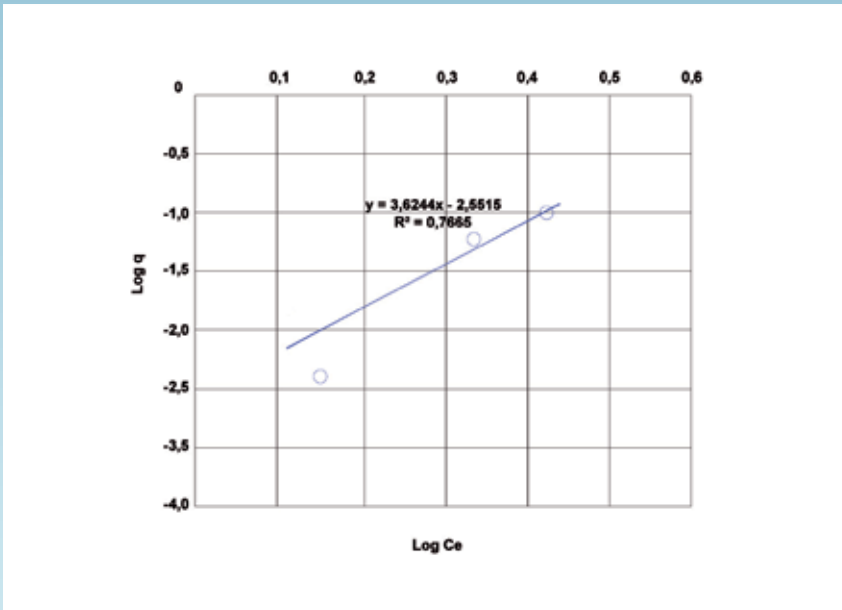
K = constante de Freundlich: constante experimental relacionada à capacidade de adsorção multicamada de adsorvente. Seu valor depende da temperatura e da área específica do adsorvente; (L/mg)

n = constante experimental adimensional que representa a intensidade de adsorção e está relacionado ao número de sítios ativos. Seu valor é também dependente da temperatura.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Determinar os coeficientes da isoterma de Freundlich para os dados obtidos em um ensaio de adsorção em batelada de um poluente contido em um despejo industrial utilizando como adsorvente um carvão ativado granulado selecionado. O volume da amostra é de 1 litro. (Fig. 5.4)

FIGURA 5.4
Isoterma de adsorção



Construindo-se um gráfico em que, no eixo das ordenadas é plotado “log q e, no eixo das abscissas, log C_e tem-se que, quando C_e=1, log q = log K. Por outro lado, o coeficiente angular da reta representa a constante 1/n.

No exemplo, de acordo com o gráfico, os resultados foram os seguintes: log K = -2,551 ou K = 0,0028, enquanto que 1/n = 3,624.

TABELA 5.1
Resultados dos ensaios de adsorção em bateladas

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	(C _a -C _e) (mg/L)	M (gramas)	q = (C _a -C _e)/M (mg/mg)	Log C _e (mg/L)	Log q (mg/mg)
2.80	2.80	0.00	0.000	-	0.447	-
2.80	2.70	0.10	0.001	0.100	0.431	-1.000
2.80	2.20	0.60	0.010	0.060	0.342	-1.222
2.80	1.29	1.51	0.100	0.015	0.111	-1.824
2.80	0.70	2.10	0.500	0.004	-0.154	-2.398

5.5 ENSAIOS DE TRATABILIDADE COM OZÔNIO

O ensaio deve ser conduzido preferencialmente em uma planta-piloto consistindo na oxidação, neutralização, floculação química e desinfecção do despejo. Numa coluna, com capacidade de 10 litros, feita em acrílico, devem existir dispositivos de recolhimento de amostras de entrada e saída. (Fig. 5.5)

Basicamente, há a admissão do despejo na coluna de onde é insuflado o gás através de um difusor (“sparg”), que promove a formação de microbolhas aumentando a superfície de contato. Os potenciais de oxirredução, o potencial zeta e o pH estabelecem as condições iniciais processuais para adequar parâmetros estabelecidos.

São utilizados medidores durante todo o processo (pH, orp, off-gas, OD, temperatura). Para realizar um balanço de massa deve ser feito um ensaio em branco, onde é verificada a eficiência do equipamento (coluna, difusor, vazamentos etc.).

A matéria orgânica em contato é oxidada, floculada, filtrada etc. Desta forma, o fluido é degradado e sua carga orgânica reduzida. Os sulfetos também reagem transformando-se em sulfatos; outros compostos também são oxidados, como os metais complexados, fenóis e outros.

Para ensaios visando controle microbiológico o procedimento acima é utilizado variando-se somente os objetivos finais como: formação de pilhas de aeração diferencial nos metais utilizados e aglutinação de sólidos em suspensão na água formando “fouling” capazes de bloquear trocadores de calor e outros equipamentos.

Antes de se iniciar o tratamento deverá ser efetuada a filtração da amostra em elementos de boro - silicato, a fim de evitar perda do gás nas partículas. O ajuste do equipamento quanto à pressão e vazão deverá ser realizado com água destilada. O processo deverá ter um tempo de 30 minutos de duração.

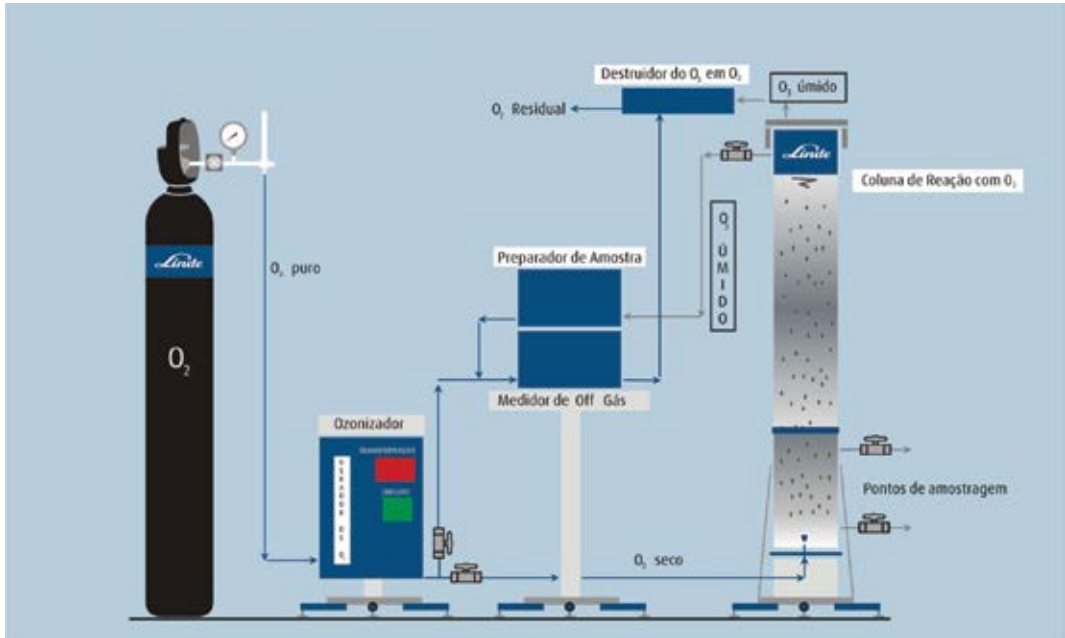
Deverá ser ministrada dosagem constante de gás diretamente na amostra (o volume introduzido é proporcional ao volume total a ser tratado) e, em seguida, acompanhado o seu desenvolvimento. Nas primeiras etapas que se seguem ao teste será examinado o possível desprendimento de odores. Nos primeiros minutos poderá haver formação de uma “espuma” que poderá permanecer constante nos primeiros minutos do tratamento. Em seguida, pode-se observar a formação de um flotado e/ou decantado, dependendo do processo. A partir da terceira etapa será possível visualizar uma redução dos valores iniciais previstos sendo visível o aumento de volume da amostra denotando uma completa incorporação do gás à amostra. Após esse tempo (etapa 4) haverá uma redução drástica de volume, o que sugere o fim das reações. Neste ponto, se obterá uma redução do valor inicial de DQO e ausência de bactérias.

() dependendo dos tempos de resposta dos testes as tomadas de amostras poderão ser a cada 0,5 – 1,0 minuto nos primeiros 5 minutos ou de 5 em 5 minutos até os 30 minutos seguintes ou a intervalos maiores (10 minutos) após este período.*

O tempo de contacto poderá chegar até 120 ou 180 minutos ao longo do período de testes. A partir do instante inicial e de tempos em tempos deverão ser anotados dados de pH, O₂ (mg/L), DQO (mg/L) Redox (mv) além de poluentes específicos.

EQUIPAMENTOS DE TESTES

FIGURA 5.5
Ensaio e tratabilidade físico-químico utilizando ozônio



Fonte: Linde

INSTRUMENTAL DE MEDIÇÃO:

- ❑ Redox = mede a relação de oxidação do gás no meio através de uma diferença de potencial (mV).
- ❑ Eletrodo de OD = mede o teor de oxigênio dissolvido no sistema antes, durante e após ozonização.
- ❑ pHmetro = Mede o valor do pH durante a ozonização
- ❑ Off-gas = Mede o teor de O₃ não reagido, ou seja, não incorporado pelo líquido.
- ❑ Gases = Oxigênio e gás carbônico.

Outro aspecto a ser observado é a análise do tamanho de bolha. Este fator físico é de suma importância para o processo de ozonização.

Os testes permitem a obtenção das seguintes informações, dentre outras:

- Tempo de concentração acumulado (min) x matéria orgânica (COT ou DQO em mg/L);
- Tempo de concentração acumulado (min) x potencial Redox;
- Tempo de concentração acumulado (min) x parâmetro de interesse;
- Geração nominal de ozônio (g/h);
- Perdas (g/h) de off gás e equipamentos;
- Vazão de O₂ em m³/h;
- Efeitos de oxidação (liberação de odor, formação de microprecipitados etc);
- Eficiência do processo na remoção do poluente de interesse.

5.6 ENSAIOS BIOLÓGICOS

Os ensaios biológicos objetivam fundamentalmente determinar as condições de remoção da carga orgânica (DBO) contida nos efluentes industriais orgânicos biodegradáveis mediante a utilização de processos biológicos aeróbios, anaeróbios e anóxicos.

Estes ensaios têm também por função a determinação de parâmetros para projeto a partir de amostras representativas de efluentes específicos submetidos aos testes.

Além da carga orgânica (DBO), os testes de tratabilidade biológica são também úteis na determinação das condições de ocorrência de nitrificação-desnitrificação de efluentes visando a remoção de N-NH₃, bem como remoção de poluentes específicos, convencionais ou emergentes, passíveis de biodegradação.

TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO (R_r)

É possível determinar esta taxa experimentalmente em laboratório medindo-se por meio de um eletrodo de oxigênio dissolvido (OD) o decaimento de oxigênio, ao longo do tempo em uma amostra do “liquor” contido na câmara de aeração do reator.

O ensaio consiste em se colocar uma amostra do “liquor” em uma “garrafa” de DBO, inserindo-se no frasco um eletrodo de OD e um pequeno agitador para se alcançar a saturação de OD. A seguir mede-se, a intervalos constantes de tempo (30s), o teor de OD.

Em resumo, este cálculo pode ser feito traçando-se a curva de depleção de oxigênio da seguinte forma:

- em um frasco de DBO adiciona-se amostra do “liquor” do tanque de aeração;
- inserir um eletrodo de OD no interior do frasco;
- misturar o conteúdo do frasco utilizando-se de um agitador magnético;
- registrar o consumo de oxigênio ao longo do tempo;
- plotar em um gráfico os teores de oxigênio dissolvido em função do tempo.

A tangente da parte reta da curva traçada é a taxa de consumo de oxigênio (TCO). Os resultados são dados em mg/L.min ou mg/L.dia.

TAXA DE DEPLEÇÃO DE OXIGÊNIO (TDO)

A medida da taxa de depleção de oxigênio (Specific Oxygen Uptake Rate – SOUR), conhecida também como taxa de consumo ou respiração e definida como a relação entre a quantidade de oxigênio (mg) consumida por grama de sólidos em suspensão voláteis (contidos na biomassa), por hora, é um teste rápido que permite medir em pouco tempo o nível de biodegradabilidade da carga orgânica afluyente, indicar a presença de substâncias tóxicas ou inibidoras, bem como calcular as taxas de demanda de oxigênio em várias partes do tanque de aeração.

A medida da taxa de depleção de oxigênio (TDO) é dada pela fórmula:

$$\text{TDO (mg / g.h)} = \frac{(\text{Rr}) \text{ taxa de consumo de oxigênio (mg / L.min)}}{\text{SSV (g / L)}} \times \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}}$$

Embora valores estabelecidos para TDO estejam vinculados a uma planta de tratamento específico os seguintes valores de TDO podem servir de base como padrão:

- ❑ TDO >20 (alto) – Isto pode indicar que não haja sólidos suficientes para a remoção de DBO.
- ❑ TDO entre 12-20 (normal) – Esta faixa normalmente produz uma boa remoção de DBO e um lodo que se sedimenta bem.
- ❑ TDO < 12 (baixa) – Isto pode indicar que há muitos sólidos ou que pode haver ocorrência de toxicidade.

A estabilidade do reator é atingida quando a taxa de depleção de oxigênio do reator ficar constante e a DBO do efluente tratado permanecer estável.

A Taxa de Depleção de Oxigênio varia com a temperatura devendo ser corrigida a 20°C, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{TDO}_{20} = \text{TDO}_T \times Q^{20-T}$$

Onde:

TDO_{20} = Taxa de Depleção de Oxigênio à 20°C (mg / g.h)

TDO_T = Taxa de Depleção de Oxigênio à temperatura da amostra no local onde foi coletada (mg / g.h)

Q = variável dependente da temperatura:

$Q = 1,05$ (temperatura acima de 20°C)

$Q = 1,07$ (temperatura abaixo de 20°C)

T = Temperatura da amostra no local onde foi coletada °C

O exemplo dado a seguir melhor explicita o cálculo

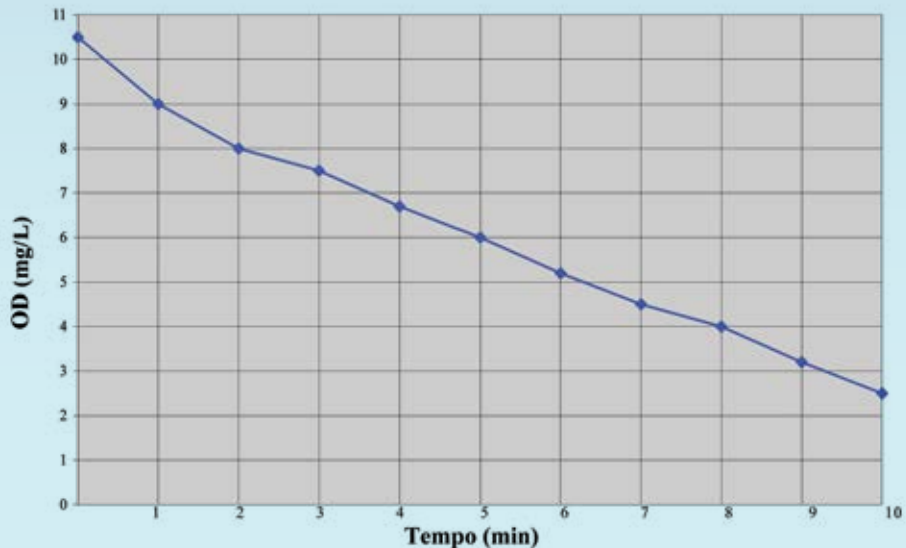
EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular a Taxa de Depleção de Oxigênio (TDO) a partir dos seguintes dados de oxigênio dissolvido em função do tempo (t) da Tabela 5.2 e do Gráfico 5.6 em uma amostra do “liquor” com 3.000mg/L de SSV em um tanque de aeração.

TABELA 5.2
Concentração de oxigênio em função da tempo

TEMPO (MIN)	OD (mg/L)
0	10,5
1	9,0
2	8,0
3	7,5
4	6,7
5	6,0
6	5,2
7	4,5
8	4,0
9	3,2
10	2,5

FIGURA 5.6
Gráfico da concentração de oxigênio em função da tempo



□ Taxa de consumo de oxigênio (Rr)

$$Rr = \frac{OD_2 - OD_{10}}{t_{10} - t_2} = - \frac{8,0 \text{ mg/L} - 2,5 \text{ mg/L}}{10 \text{ min} - 2 \text{ min}} = \frac{5,5 \text{ mg/L}}{8 \text{ min}} = 0,7 \text{ mg/L min}$$

□ Taxa de depleção de oxigênio (TDO)

$$TDO = \frac{0,7 \text{ mg/L.min}}{3 \text{ g/L}} \times \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} = 14 \text{ mg/g.h}$$

(Este resultado é indicativo de boas condições de remoção de DBO)

Esta metodologia pode também ser aplicada a lodos anaeróbios. Neste caso é necessário promover uma diluição da amostra com água destilada.

EXEMPLO DE CÁLCULO

500 ml de uma amostra são coletados em um digestor anaeróbio de uma Estação de Tratamento de Efluentes. Calcular a Taxa de Depleção de Oxigênio. A Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) calculada é de 0,48 mg/L.min, sendo que os 500 ml da amostra foram diluídos a 1 litro usando água destilada. Os sólidos totais analisados na amostra antes da diluição atingiram 4,8%.

$$TDO = \frac{0,48 \text{ mg/L.min}}{48 \text{ g/L}} \times \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} \times \frac{1.000 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} = 1,2 \text{ mg/g.h}$$

Nota-se, no exemplo, que foram utilizados sólidos totais em vez de sólidos em suspensão voláteis. Tal fato é consistente, uma vez que todos os sólidos do lodo podem se degradar e exercer demanda de oxigênio e não somente a parcela dos sólidos em suspensão.

Valores de TDO $\leq 1,5$ mg/g.hora de sólidos totais a 20° C são indicativos de lodo adequadamente estabilizado. Valores maiores são indicativos de lodo não-estabilizado.

5.7 ENSAIOS DE TRATABILIDADE PELO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

A simulação em bancada, tendo por base o processo de lodos ativados, constitui o procedimento mais adequado para a determinação de parâmetros cinéticos.

O aparato de testes é um reator, ou uma bateria deles, cuja alimentação pode ser feita em batelada (batch) ou segundo fluxo contínuo de vazão.

O reator, usualmente um recipiente de acrílico transparente, inclui uma câmara de aeração e uma câmara de decantação, interligadas por defletor removível simulando, respectivamente, o tanque de aeração e o decantador secundário.

No caso de fluxo contínuo, a vazão de alimentação é bombeada constantemente por meio

de bomba dosadora, a partir de um reservatório onde são acumuladas amostras representativas dos despejos industriais.

Para o início do processo, o reator deve ser “semeado”, preferivelmente, com lodo ativado proveniente de um tanque de aeração ou de um decantador secundário de uma depuradora operante que trate preferencialmente despejo semelhante àquele que está sendo submetido aos estudos ou então esgotos sanitários típicos.

No caso de se inocular lodo de esgoto sanitário para propiciar uma aclimatização mais rápida no reator é importante alimentar o reator com mistura do despejo industrial e esgoto sanitário aumentando-se gradualmente a proporção do despejo industrial até alcançar 100% da vazão.

Cada reator deve ser alimentado com uma bomba dosadora específica. As bombas dosadoras de alimentação de cada reator devem permitir variações de vazão de forma a poder alimentar vários reatores em paralelo segundo diferentes vazões.

Como não é possível, neste tipo de reator, controlar a vazão de reciclo, uma vez que o lodo vem naturalmente da câmara de decantação para a câmara de aeração passando simplesmente pela abertura situada entre o defletor e o fundo (Fig. 5.7), o controle do processo pode ser feito mantendo-se o teor de sólidos em suspensão na câmara de aeração segundo concentrações aproximadamente constantes e dentro de uma faixa variando entre 2000 e 6000 mg/L de sólidos em suspensão voláteis (SSV).

Tal controle, pode ser feito através de análises periódicas do teor de SSV da câmara de aeração, o que permite retirar o excedente de lodo ou introduzir biomassa adicional (no caso do processo funcionar sob o regime de lodos ativados na modalidade de aeração prolongada), de forma a manter o teor de SSV no reator na faixa preconizada.

Para propiciar condições aeróbias no reator, deve ser administrado oxigênio através da introdução de ar por meio de um soprador ou de um aerador com propulsão por solenóide utilizado em aquário. O ar introduzido deve ser difundido através de difusores porosos, de aluminato ou plástico, que além de propiciarem a dissolução de oxigênio no seio do “liquor” também devem proporcionar boas condições de mistura na massa líquida contida na câmara de aeração.

A operação do reator permite determinar, desde a performance do processo em termos de remoção da carga orgânica até parâmetros cinéticos de processo. Neste último caso, se utiliza uma bateria de reatores (tipicamente 4 unidades) onde se variam as vazões de alimentação e as concentrações de DBO do afluente.

Medindo-se nos reatores as seguintes grandezas:

- DBO afluente (mg/L);
- DBO efluente (mg/L);
- Teor de SSV no reator (mg/L);
- Vazão afluente (l/dia);
- Taxa de consumo de oxigênio (R_r);
- Ssed., pH e TOC;
- Produção de lodo (mg/L.dia) (equivale ao descarte do lodo excedente)

Obtém-se:

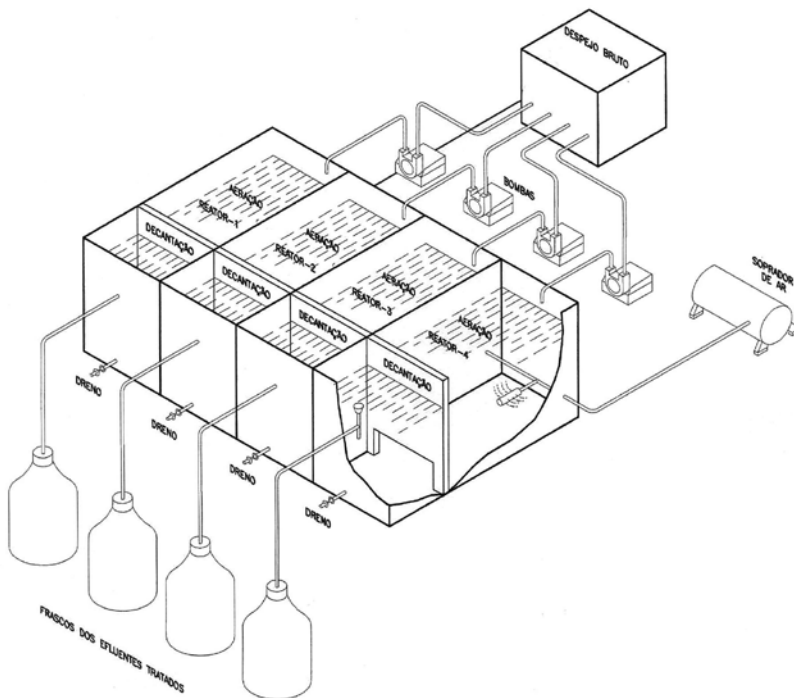
- Tempo de detenção (dias)
- Índice volumétrico de lodo (IVL);
- Relação quantidade de alimento/biomassa (DBO/SSV);
- Idade do lodo (dias);
- Performance do processo (% de remoção);
- Parâmetros cinéticos: k , a , a' , b , b' , (ver Capítulo 12).

Para a obtenção de dados consistentes em laboratório os reatores devem ser monitorados determinando-se no afluente bruto, câmara de aeração e efluente tratado, em periodicidades e frequências variadas, os parâmetros analíticos a seguir listados:

- No despejo bruto:
DQO, DBO, TOC, pH, nitrogênio e fósforo

- No liquor:
pH, S_{sed} , SS, SSV, SD, SDF, OD, N, P, TOC, Índice Volumétrico de Lodo (IVL), avaliação microscópica.

FIGURA 5.7
Processo de Lodos Ativos: Ensaios de Tratabilidade



- No efluente tratado:
DQO, DBO, TOC, pH, SSed., SS, N-NH₃ e P

5.8 TESTES DE TOXICIDADE NO CONTROLE DO LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Análises físico-químicas podem quantificar e qualificar os elementos presentes nos efluentes mas não mostram seus efeitos biológicos, já que o efeito conjunto de várias substâncias pode afetar a biota presente no ambiente aquático.

Para identificar os efeitos das substâncias presentes nos efluentes sobre a biota aquática têm sido utilizados testes de toxicidade com organismos de águas continentais, estuarinas e marinhas, que possibilitam avaliar o impacto de misturas poluentes sobre os organismos aquáticos dos corpos receptores.

O teste é feito colocando-se os organismos vivos em contato com diversas concentrações de amostras de um determinado efluente industrial objetivando determinar os efeitos sobre o organismo-teste. Os efeitos tóxicos podem ser observados através de parâmetros como: morte, falta de locomoção, diminuição da emissão de luz, diminuição da capacidade reprodutiva etc.

Existem dois tipos de toxicidade que podem ser avaliadas:

A toxicidade aguda é uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo que se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas. Para avaliar os efeitos agudos de agentes tóxicos em testes de toxicidade usa-se, geralmente, a CL50 (concentração letal para 50% da população testada) ou a CE50 (concentração efetiva a 50% dos organismos em teste).

O efeito crônico se manifesta pela resposta a um estímulo que continua por longo tempo, geralmente por períodos que podem abranger parte ou todo o ciclo de vida dos organismos.

Os efeitos são subletais e permitem a sobrevivência do organismo, afetando suas funções biológicas.

Para se avaliar estes efeitos utilizam-se testes de toxicidade crônica, nos quais é determinada a concentração do agente tóxico que não causa o efeito observado (CENO – Concentração do Efeito Não Observado).

Os bioindicadores mais usados são bactérias, algas, crustáceos, bivalves, peixes e plantas aquáticas.

Os métodos para avaliar a toxicidade de efluentes líquidos visando a ações de controle estão padronizados.

As normas ABNT relativas aos métodos padronizados disponíveis são as seguintes:

- NBR 12713/93 - Água - Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis Claus*, 1876 (Cladocera, Crustacea) - Método de ensaio.

- NBR 12714/93 - Água - Ensaio de toxicidade aguda com peixes - Parte I - Sistema estático - Método de ensaio.

- NBR 12715/93 - Água - Ensaio de toxicidade aguda com peixes - Parte II - Sistema semi-estático Método de ensaio.

❑ NBR 12716/93 - Água - Teste de toxicidade aguda com peixes - Sistema de fluxo contínuo - Método de ensaio.

❑ NBR 12648/92 - Água - Ensaio de toxicidade com *Chlorella vulgaris* (Chlorophyceae) - Método de ensaio.

❑ NBR 13373/95 - Água - Avaliação de toxicidade crônica, utilizando *Ceriodaphnia dubia* -Richard, 1894 (Cladocera, Crustacea) - Método de ensaio.

A CETESB (SP) também estabeleceu normas sobre toxicidade (L5.018 a 022, L5.228), o mesmo ocorrendo com a INEA (RJ) (MF 451 a 459).

Os organismos-teste mais utilizados em ensaios de toxicidade são: (Tabela 5.3)

TABELA 5.3
Organismos-teste mais utilizados em ensaios de toxicidade

ORGANISMOS	ENSAIOS	RESPOSTA
Peixe: Brachydanio rerio	Toxicidade aguda – água doce (CL50)	Morte de indivíduos jovens após 48 a 96 h.
Microcrustáceos: Daphnia magna ou Daphnia similis	Toxicidade aguda – água doce (CE50)	Imobilização de indivíduos jovens (de 6 a 24 h de idade) após 24 a 48 h.
Microcrustáceo: Artemia salina	Toxicidade aguda – água salgada (CL50)	Morte após exposição dos organismos (com 24 h de vida após eclosão dos ovos) por um período de 24 h.
Bactérias: Photobacterium phosphoreum ou Vibrio fischeri (Microtox)	Toxicidade aguda – água salgada (CE50)	Redução da bioluminescência após 15 min.

Além dos organismos-teste mencionados também podem ser utilizadas enzimas, pois os compostos tóxicos afetam a atividade enzimática e o grau de inibição dessa atividade pode ser quantificado em ensaios *in vitro*, permitindo estimar a toxicidade causada pelos compostos presentes no efluente. As enzimas mais utilizadas são: desidrogenases, ATPases, esterases, fosfatases, ureases e luciferases, entre outras. Os testes com enzimas são rápidos e de custo relativamente baixo, mas a sua aceitação e padronização por instituições e agências ainda não estão consolidados.

Capítulo 6

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

Trata da avaliação quantitativa de despejos industriais e águas pluviais contaminadas. Apresenta os vários tipos de dispositivos de medição de vazão e a formulação necessária para o cálculo das vazões.

CAPÍTULO 6: AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

6.1 CONCEITUAÇÃO

A medição de vazão de águas residuárias industriais, ao lado da caracterização qualitativa destes despejos, constitui tarefa imprescindível na concepção, no dimensionamento e na operação de sistemas de tratamento, bem como na avaliação da capacidade de recebimento de efluentes em cursos d'água.

Estas avaliações não constituem tarefa simples uma vez que, dependendo do tipo de atividade industrial e da diversidade dos produtos fabricados a geração de despejos é muito variada mesmo entre indústrias aparentemente similares ou que processem um só tipo de produto.

Por exemplo, indústrias farmacêuticas que fabricam inúmeros produtos que obedecem a uma determinada sazonalidade ou estão sujeitas às exigências do mercado, geram uma diversidade de despejos, tanto em termos quantitativos como qualitativos, sendo pois necessário um grande período de observações para sua plena caracterização.

Mesmo indústrias que fabricam um único tipo de produto como é o caso, por exemplo, da fabricação de cervejas ou refrigerantes, também se caracterizam por gerarem efluentes com grande variação de vazão, bem como com diversificadas características físico-químicas e biológicas.

Desta forma, a avaliação das características quantitativas e qualitativas de efluentes industriais deve ser cercada de cuidados especiais, pois constituem alicerce para a implantação e operação de um sistema de tratamento.

Ademais, a cobrança pelo uso da água, envolvendo captação, consumo e lançamento, assim como os custos tarifários decorrentes do lançamento em sistemas públicos de esgotos sanitários, exigem a adoção de métodos de medição de vazão que sejam precisos e confiáveis.

Através da determinação da vazão hidráulica determinam-se o balanço de massa e o porte dos sistemas de tratamento. Os medidores de vazão devem ser instalados preferencialmente nos seguintes locais:

- ❑ Captações de águas superficiais (captações a fio d'água ou represas), poços (rasos ou profundos), rede pública de abastecimento de água, bem como caminhão-pipa.
- ❑ Despejos afluentes aos sistemas de tratamento de águas residuárias, com a finalidade de controlar o processo de depuração, bem como quantificar a geração.
- ❑ Efluente de sistemas de tratamento de águas residuárias, com a finalidade de quantificar o lançamento e eventualmente as parcelas utilizadas para reúso.

Além destas, outras fontes consumidoras individuais de água ou de geração de águas residuais poderão ser também objeto de medição objetivando melhor controle do processo.

São elas:

- Processos produtivos específicos;
- Utilidades (produção de vapor e energia);
- Refeitórios;
- Outros.

A efetivação de campanha de medição de vazão e das características em efluentes oriundos de qualquer atividade industrial deve ser antecedida de um planejamento em que vários fatores devem ser considerados, tais como:

a) Características das redes de drenagem da fábrica:

Muitas indústrias possuem rede única de drenagem onde fluem, em conjunto, despejos industriais, esgotos sanitários e águas pluviais. Outras indústrias separam apenas águas pluviais. Indústrias mais modernas segregam cada um destes despejos em redes independentes.

Diversas indústrias, notadamente as mais antigas, não dispõem de um cadastro atualizado da rede de drenagem, dificultando a identificação do caminhamento e até mesmo dos despejos nela lançados.

Também podem ocorrer dificuldades no acesso a poços de visita da rede por estarem demasiadamente profundos ou por apresentarem riscos à saúde. Redes profundas podem dificultar ou mesmo impedir a instalação de medidores de vazão e dispositivos de coleta.

b) Necessidade de se avaliar em separado os despejos oriundos de processos específicos com vistas a tratamentos independentes:

Muitas vezes, deseja-se propiciar tratamentos diferenciados a despejos de diferentes tipos e procedências oriundos de uma mesma indústria.

O exemplo mais clássico é propiciar tratamento físico-químico a despejos de predominância inorgânica e uma depuração biológica independente a despejos com características predominantemente orgânicas.

Outra possibilidade é a de se tentar reutilizar determinado despejo que, neste caso, sofreria tratamento diferenciado daqueles que se destinariam a um outro tratamento para lançamento em corpo receptor.

c) Estabelecimento da periodicidade e frequência das amostragens:

A periodicidade e a frequência das amostragens dependem das características dos processos produtivos geradores de despejos.

Processos produtivos com características mais uniformes não requerem necessariamente um período mais prolongado de monitoramento podendo inclusive ter uma frequência de amostragem mais ou menos espaçada.

Neste caso, encontram-se indústrias que constantemente produzem os mesmos produtos e subprodutos, como é o caso da fabricação de bebidas, celulose, papel de aparas e outros.

Entre os tipos de indústrias que necessitam avaliação mais prolongada de seus efluentes

destacam-se aquelas que produzem uma gama variada de produtos como as indústrias farmacêuticas, as galvanoplastias, indústrias químicas em geral e outras.

6.2 CRITÉRIOS MÚLTIPLOS PARA MEDIÇÃO DE VAZÃO

Normalmente, efluentes industriais escoam por gravidade, usualmente em condutos livres através de redes de drenagem, isoladamente ou em conjunto com outras águas residuais, dirigindo-se a sistemas de tratamento ou a um corpo receptor (cursos d'água ou rede pública de esgotos sanitários).

Em outros casos, o escoamento se dá sob pressão, em condutos forçados por gravidade ou também através de bombeamento.

Em muitas indústrias, devido às condições topográficas da área onde estão instaladas, ou em função da característica de “lay out” das fontes geradoras, podem coexistir mais de uma linha de drenagem de efluentes não necessariamente orientadas a um único ponto de reunião para tratamento ou lançamento.

Para cada caso específico, deverá ser estudada a metodologia de medição de vazão mais adequada a cada situação, envolvendo:

a) Seleção dos locais de medição:

A seleção dos locais de medição deverá levar em conta, entre outros fatores, os objetivos e os fins pretendidos;

Devem ser definidos o período a ser abrangido pela medição, frequência e grau de precisão dos resultados;

Fatores como facilidade de acesso, profundidade da rede e o tipo de medidor a ser instalado são também importantes.

b) Seleção do método de medição:

Vazões podem ser avaliadas através de métodos diretos ou indiretos:

Métodos diretos são aqueles pelos quais as vazões dos despejos são efetivamente medidas, mercê a instalação no local de instrumentos de medição específicos.

Métodos indiretos são aqueles em que apenas se estimam as vazões, uma vez que não há medição direta do volume dos despejos, mas apenas o estabelecimento de uma correlação com outros fluxos. Por exemplo, o volume de água suprida a determinado processo produtivo ou utilidades que posteriormente se transformam, em sua maior parte, em efluentes industriais. Neste caso, é usual elaborar um balanço de massa envolvendo os suprimentos, consumos e perdas (evaporação, vazamentos, infiltração e outros).

c) Definição da periodicidade e frequência da medição:

❑ Periodicidade e frequências são estabelecidas em função do grau de precisão que se deseja ao se avaliar as vazões e suas variações. São muito dependentes da natureza do processo produtivo, da forma de geração dos efluentes e do tipo de tratamento a ser proposto.

❑ Os dados de vazão e suas variações após serem processados permitem um estudo estatístico, calculando-se médias, medianas e desvios-padrão objetivando definir as características de um sistema de tratamento apto a atender as flutuações de fluxos.

❑ No caso de medição em curso d'água receptor, deve-se levar em conta o período de todo um ciclo hidrológico para se obter as variações sazonais das vazões.

d) Seleção dos instrumentos de medição

A seleção dos instrumentos de medição deve considerar, entre outros fatores, o grau de precisão requerido, as características e “facilidades” do local de medição, custos envolvidos e disponibilidade destes equipamentos.

6.3 TIPOS DE MEDIDORES DE VAZÃO

Os medidores de vazão deverão ser dotados preferencialmente de dispositivos automáticos de indicação instantânea e totalizada de fluxo, incluindo registros impressos e gráficos.

As medições recorrentes de vazão, tanto para água bruta como para águas residuais, deverão, preferencialmente, estarem associadas a indicadores relacionados a valores de produção medidos no mesmo período do monitoramento, como por exemplo, volume de água ou água residuária / quantidade de produto fabricado ou matéria-prima utilizada (m^3/ton).

A medição de vazão não é tarefa simples. Os obstáculos à obtenção de uma medição de vazão precisa e confiável são muitos e variados, além de inter-relacionados. Por causa das características específicas, em geral a escolha de locais de medição, tipo e tamanho dos medidores deve ser feita por especialistas, bem como a sua instalação e parametrização ou ajustes de zero.

As principais causas que afetam medidores de vazão estão relacionadas a problemas hidráulicos na tubulação tanto forçada como em conduto livre. Os medidores de vazão são projetados para operar em uma tubulação ou canal onde a vazão de entrada apresenta um comportamento homogêneo e simétrico.

Embora existam medidores de vazão imunes aos efeitos do perfil de velocidade, o desempenho de muitos desses instrumentos pode ser afetado de maneira significativa pela distorção do perfil de velocidade em sua entrada. A regra prática mais usual é considerar que os medidores de vazão precisam de um trecho reto a montante. Contudo, alguns medidores de vazão podem necessitar de mais de 40 diâmetros a montante para garantir que o perfil de velocidade na entrada do instrumento seja adequado. Para outros medidores de vazão, até distâncias menores que 5 diâmetros podem ser suficientes. Mesmo esses valores não são sempre válidos para todos os casos.

Na calha Parshall, por exemplo, costuma-se prolongar o trecho do canal a montante da calha em no mínimo dez vezes a altura máxima na secção de medição do nível deste medidor a fim de se garantir regime laminar, sem vórtices ou correntes preferenciais de escoamento, de modo a propiciar uma boa condição de leitura do nível.

Para especificar medidores de vazão e de volumes totalizados deve-se considerar:

- Medição do escoamento em condutos forçados ou em condutos livres.
- Forma de escoamento (forma constante ou em bateladas).
- Temperatura e viscosidade do fluxo a medir.
- Quantidade e concentração de sólidos carregados e em suspensão.
- Corrosividade.

Os medidores em condutos forçados são dos seguintes tipos:

- Medidores tipo turbina (hidrômetros velocimétricos e volumétricos).
- Medidores tipo deprimogêneos (placa de orifício, bocal, venturi).
- Medidores eletromagnéticos.
- Medidores ultra-sônicos.
- Medidores tipo Coriolis.

Os medidores em condutos livres são:

- Calhas e vertedores.
- Medidores tipo área-velocidade.

6.4 FORMAS DIRETAS DE MEDIÇÃO DE VAZÃO

A medição de vazão é realizada em dois tipos básicos de condutos: livres e forçados:

Condutos livres são condutos onde o líquido escoar por gravidade, tais como rios, canais, calhas, tubulações não necessariamente à plena secção e outros condutos não forçados. Os condutos livres são usados na condução de águas pluviais, esgotos sanitários e despejos industriais.

Condutos forçados são representados por tubulações sob pressão usadas normalmente para suprimento de água potável ou em linhas de processo industrial. A vazão através deles é medida por dispositivos inseridos na linha como medidores venturi, ultrassônicos, eletromagnéticos, tubos “pitot” e outros.

VERTEDORES E CALHAS

Há muitas maneiras de se determinar a vazão em vertedores e condutos livres utilizando-se várias técnicas de medição. A técnica mais comumente utilizada na medição de vazão é a que adota estruturas hidráulicas (vertedores e canais), embora outras tecnologias, como diluição de uma solução traçadora no seio da massa líquida (salmoura ou corantes radioativos e fluorescentes), possam também ser utilizadas notadamente em locais de difícil acesso.

As estruturas hidráulicas usadas na medição de vazão em canais abertos são

conhecidas como dispositivos primários de medição e são divididas em duas grandes categorias: vertedores e calhas.

Um vertedor é essencialmente uma barragem construída seccionando-se um canal aberto, por onde o líquido flui usualmente através de algum tipo de abertura. São normalmente classificados de acordo com o formato da abertura, sendo os tipos mais comuns os vertedores retangulares e triangulares. Cada tipo de vertedor tem sua própria equação que determina a vazão em função da altura da lâmina d'água.

Uma calha é um canal aberto de secção especialmente formatada segundo uma área e/ou inclinação diferente da do restante do canal. Isto resulta em um incremento de velocidade e mudança do nível do líquido que flui através da calha. Uma calha usualmente consiste de uma secção convergente, uma "garganta" e uma secção divergente. A vazão medida é função do nível do líquido em algum ponto ou pontos da calha. O tipo de calha mais usado é a calha Parshall.

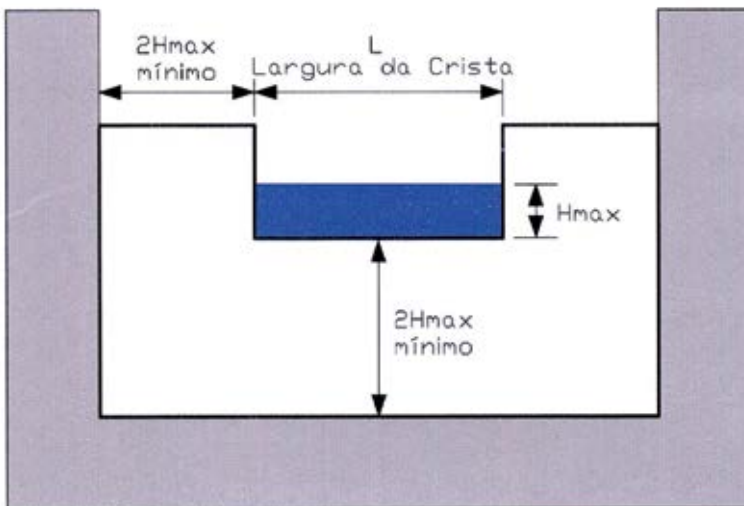
VERTEDORES

Vertedores são os mais simples, menos custosos e provavelmente os mais comuns dispositivos de medição de vazão. Os tipos mais comuns de vertedores são: o vertedor retangular e o vertedor triangular. Cada tipo de vertedor tem associada uma equação para se determinar qual a vazão que passa através dele, com base na profundidade do líquido que se forma a montante.

Vertedores retangulares

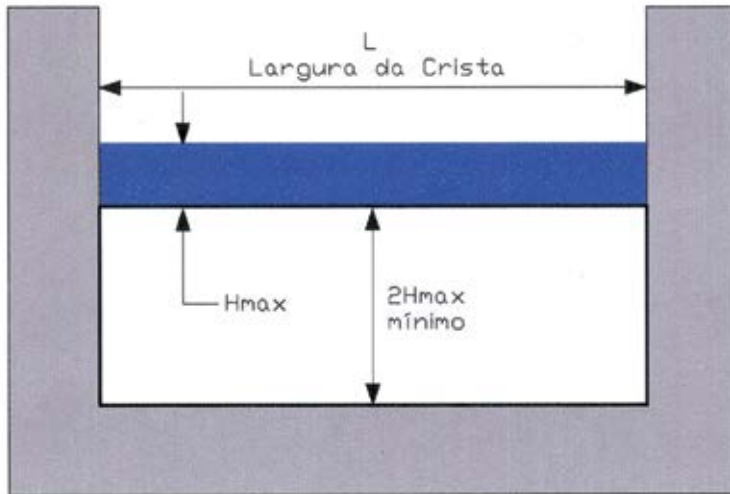
Existem dois tipos, com contração e sem contração. (Figs. 6.1 e 6.2)

FIGURA 6.1
Vertedor Retangular com Contração



Fonte: *Isco Open Chanel Flow Measurement Handbook - 2001*

FIGURA 6.2
Vertedor Retangular sem Contração



Fonte: *Isco Open Chanel Flow Measurement Handbook - 2001*

As equações dos vertedores retangulares são as seguintes:

Fig. 6.1 (com contração):

$$Q = 1838 (L - 0,2H) H^{1,5} \text{ em l/s} \quad (6.1)$$

$$Q = 6617 (L - 0,2H) H^{1,5} \text{ em m}^3/\text{h} \quad (6.2)$$

Onde:

Q = vazão (l/s ou m^3/h)

H = profundidade da lâmina líquida (m)

L = largura da crista (m)

Fig. 6.2 (sem contração):

$$Q = 1838 L H^{1,5} \text{ em l/s} \quad (6.3)$$

$$Q = 6617 L H^{1,5} \text{ em m}^3/\text{h} \quad (6.4)$$

Onde:

Q = vazão (l/s ou m^3/h)

H = profundidade da lâmina líquida (m)

L = largura da crista (m)

Exemplo:

a) Vertedor retangular com contração com largura de crista $L = 1\text{m}$ e altura da lâmina d'água $H = 0,10\text{m}$. A vazão é de $56,96\text{ l/s}$ ou $205,1\text{ m}^3/\text{h}$, de acordo com as equações 6.1 e 6.2.

b) Vertedor retangular sem contração com largura de crista $L = 1\text{m}$ e altura da lâmina d'água $H = 0,10\text{m}$. A vazão é de $58,12\text{ l/s}$ ou $209,2\text{ m}^3/\text{h}$, de acordo com as equações 6.3 e 6.4.

Vertedor triangular

A equação do vertedor triangular é a seguinte: (Fig 6.3)

$$Q = KH^{2,5} \quad (6.5)$$

Onde:

Q = vazão (l/s ou m^3/h)

H = profundidade da lâmina d'água (m)

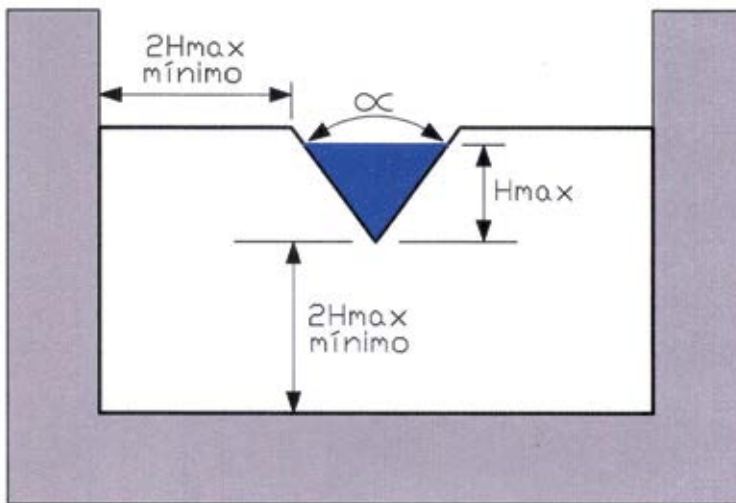
K = uma constante dependente do ângulo da abertura e das unidades de medidas.

Considerando-se Q (l/s) e H (m) ter-se-ão:

$$\text{Para } \alpha = 60^\circ: Q = 796,7 H^{2,5} (\text{l/s}) \text{ ou } Q = 2868 H^{2,5} (\text{m}^3/\text{h}) \quad (6.6)$$

$$\text{Para } \alpha = 90^\circ: Q = 1380 H^{2,5} (\text{l/s}) \text{ ou } Q = 4969 H^{2,5} (\text{m}^3/\text{h}) \quad (6.7)$$

FIGURA 6.3
Vertedor Triangular



Fonte: *Isco Open Chanel Flow Measurement Handbook - 2001*

A Tabela 6.1 a seguir apresenta as vazões de um vertedor triangular de ângulo de abertura de 90° (mais usual)

Exemplo:

☐ Vertedor triangular com ângulo de abertura de 90° e altura da lamina d'água de $0,10\text{m}$. A vazão é de $4,364\text{ l/s}$ ou $15,71\text{ m}^3/\text{h}$, de acordo com a equação 6.7 e Tabela 6.1.

TABELA 6.1
Vertedor triangular de 90° - (Vazões em função da altura de água)

Altura (m)	l/s	m³/h
0.005	-	-
0.010	-	-
0.015	-	-
0.020	-	-
0.025	-	-
0.030	-	-
0.035	-	-
0.040	-	-
0.045	-	-
0.050	-	-
0.055	-	-
0.060	1.217	4.382
0.065	1.486	5.352
0.070	1.789	6.442
0.075	2.126	7.655
0.080	2.498	8.995
0.085	2.907	10.47
0.090	3.353	12.07
0.095	3.839	13.82
0.100	4.364	15.71
0.105	4.930	17.75
0.110	5.538	19.94
0.115	6.189	22.29
0.120	6.884	24.79
0.125	7.623	27.45
0.130	8.409	30.28
0.135	9.241	33.27
0.140	10.12	36.44
0.145	11.05	39.78
0.150	12.03	43.30
0.155	13.05	47.00
0.160	14.13	50.88
0.165	15.26	54.95
0.170	16.44	59.21
0.175	17.68	63.66
0.180	18.97	68.30
0.185	20.31	73.15
0.190	21.72	78.19
0.195	23.17	83.44
0.200	24.69	88.89
0.205	26.26	94.55
0.210	27.89	100.4
0.215	29.58	106.5
0.220	31.33	112.8
0.225	33.14	119.3
0.230	35.01	126.1
0.235	36.94	133.0
0.240	38.94	140.2
0.245	41.00	147.6
0.250	43.13	155.3

Fonte: Isco Open Chanel Flow Measurement Handbook - 2001

Em se tratando de vazões, os valores calculados devem ser arredondados desprezando-se a parcela decimal, por se destituir de significação prática.

CALHAS

São uma forma primária de medição de vazão. Trata-se de um canal aberto especialmente formatado com secções restritivas à fluência da vazão, resultando em aumento de velocidade e uma mudança no nível do líquido no canal, o que permite a medição. Trata-se de uma medida sob regime crítico e tem como vantagem sobre os vertedores o fato de impedir a deposição de sólidos a montante.

A calha Parshall (Fig. 6.4) é, dentre os medidores sob regime crítico, a mais utilizada para a medida de efluentes industriais a montante e a jusante de estações de tratamento ou de lançamentos em corpos d'água, ou ainda em sistemas públicos.

A principal vantagem do medidor Parshall é sua capacidade de autolimpeza, sua relativamente baixa perda de carga e sua capacidade de operar sob uma extensa faixa de vazão. Estes medidores podem ser construídos em madeira, alvenaria, folha de metal galvanizado, "fiberglass" ou outros tipos de materiais. A principal desvantagem é a imprecisão das medidas de vazão.

O dimensionamento do medidor Parshall é realizado com base na largura da "garganta" (w). Para uma dada largura de "garganta", define-se todas as outras dimensões da calha. As dimensões são disponíveis para todas as larguras de "gargantas", variando de 0,0254 (1") até 15,2m (5').

Os medidores Parshall cobrem uma faixa de vazão variando de 0,263 a 85.000 l/s (0,948 a 306.000m³/h).

As fórmulas e tabelas a seguir indicam as dimensões e vazões em calhas Parshall com largura de "garganta" de 1" a 6", (faixa de vazão comum entre a maior parte das fontes geradoras de despejos industriais).

As equações correspondentes às vazões medidas em função da altura de água no canal a montante são as seguintes:

❑ Parshall de 0,0254m (1"):

$$l/s = 60,36 H^{1,550} ; m^3/h = 217,3 H^{1,550} \text{ (H em metros)}. \quad (6.8)$$

❑ Parshall de 0,0508m (2"):

$$Q \text{ (l/s)} = 120,7 H^{1,550} ; Q \text{ (m}^3\text{/h)} = 434,6 H^{1,550} \text{ (H em metros)}. \quad (6.9)$$

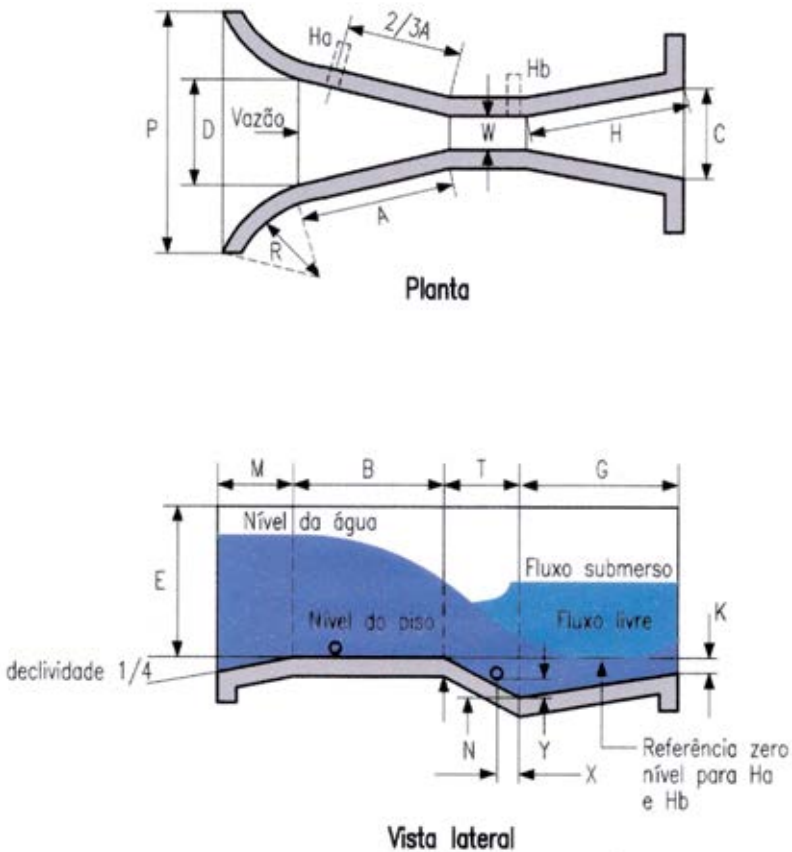
❑ Parshall de 0,0762m (3"):

$$Q \text{ (l/s)} = 176,5 H^{1,547} ; Q \text{ (m}^3\text{/h)} = 635,5 H^{1,547} \text{ (H em metros)}. \quad (6.10)$$

❑ Parshall de 0,152m (6"):

$$Q \text{ (l/s)} = 381,2 H^{1,580} ; Q \text{ (m}^3\text{/h)} = 1.372 H^{1,580} \text{ (H em metros)}. \quad (6.11)$$

FIGURA 6.4
Calha Parshall



Fonte: Isco Open Channel Flow Measurement Handbook - 2001 - Calha Parshall

A Tabela 6.2 apresentada a seguir fornece as dimensões das calhas Parshall de largura de “garganta” de 1”, 2”, 3” e 6”. A Tabela 6.3 fornece as respectivas vazões em função das profundidades de água.

TABELA 6.2
Calha Parshall: dimensões em metros para calhas de diferentes larguras de "garganta"

W																	
	In./ft	A	2/3 A	B	C	D	E	T	G	H	K	M	N	P	R	X	Y
1"	0.0254	0.363	0.242	0.356	0.0929	0.167	0.152 to 0.229	0.0762	0.203	0.206	0.0191		0.0286			0.0079	0.0127
2"	0.0508	0.414	0.276	0.406	0.135	0.214	0.152 to 0.254	0.114	0.254	0.257	0.0222		0.0429			0.0159	0.0254
3"	0.0762	0.467	0.311	0.457	0.178	0.259	0.305 to 0.457	0.152	0.305	0.309	0.0254		0.0572			0.0254	0.0381
6"	0.152	0.621	0.414	0.610	0.394	0.397	0.610	0.305	0.610		0.0762	0.305	0.114	0.902	0.406	0.0508	0.0762

Fonte: Isco Open Chanel Flow Measurement Handbook - 2001

TABELA 6.3
Calha Parshall: vazão para diferentes larguras de "garganta"

Altura (m)	Vazão						Altura (m)	Vazão							
	1" I/s	1" m³/h	2" I/s	2" m³/h	3" I/s	3" m³/h		6" I/s	6" m³/h	1" I/s	1" m³/h	2" I/s	2" m³/h	3" I/s	3" m³/h
0.005	-	-	-	-	-	-	0.230	-	-	12.37	44.54	18.17	65.42	37.38	134.6
0.010	-	-	-	-	-	-	0.235	-	-	12.79	46.05	18.78	67.63	38.68	139.2
0.015	-	-	-	-	-	-	0.240	-	-	13.21	47.58	19.41	69.87	39.98	143.9
0.020	-	-	-	-	-	-	0.245	-	-	13.34	49.12	20.03	72.14	41.31	148.7
0.025	-	-	-	-	-	-	0.250	-	-	14.08	50.69	20.57	74.43	42.65	153.5
0.030	0.2632	0.9475	0.5263	1.895	0.7778	2.800	1.496	5.385	-	-	-	21.31	76.74	44.00	158.4
0.035	0.3342	1.203	0.6684	2.407	0.9872	3.555	1.909	6.870	0.260	-	-	21.96	79.08	45.37	163.3
0.040	0.4111	1.480	0.8221	2.960	1.214	4.370	2.357	8.484	0.285	-	-	22.62	81.45	46.76	168.3
0.045	0.4934	1.776	0.9867	3.553	1.456	5.244	2.839	10.22	0.270	-	-	23.28	83.84	48.16	173.3
0.050	0.5810	2.092	1.162	4.183	1.714	6.172	3.354	12.07	0.275	-	-	23.95	86.25	49.58	178.4
0.055	0.6735	2.424	1.347	4.849	1.986	7.152	3.899	14.03	0.280	-	-	24.63	88.69	51.01	183.6
0.060	0.7707	2.775	1.541	5.549	2.273	8.183	4.473	16.10	0.285	-	-	25.32	91.15	52.46	188.8
0.065	0.8725	3.141	1.745	6.282	2.572	9.262	5.076	18.27	0.290	-	-	26.01	93.64	53.92	194.1
0.070	0.9787	3.523	1.957	7.047	2.885	10.39	5.707	20.54	0.300	-	-	26.70	96.15	55.40	199.4
0.075	1.089	3.921	2.178	7.842	3.210	11.56	6.364	22.91	0.305	-	-	27.41	98.68	56.89	204.7
0.080	1.204	4.334	2.407	8.667	3.547	12.77	7.047	25.37	0.305	-	-	28.12	101.2	58.39	210.2
0.085	1.322	4.761	2.644	9.521	3.895	14.03	7.756	27.91	0.310	-	-	28.83	103.8	59.91	215.6
0.090	1.445	5.202	2.889	10.40	4.256	15.32	8.489	30.55	0.315	-	-	29.56	106.4	61.44	221.1
0.095	1.571	5.656	3.142	11.31	4.627	16.66	9.246	33.28	0.320	-	-	30.28	109.0	62.99	226.7
0.100	1.701	6.124	3.402	12.25	5.009	18.03	10.03	36.09	0.325	-	-	31.02	111.7	64.55	232.3
0.105	1.835	6.605	3.669	13.21	5.402	19.45	10.83	38.98	0.330	-	-	31.76	114.4	66.13	238.0
0.110	1.972	7.099	3.943	14.20	5.805	20.90	11.66	41.95	0.335	-	-	32.51	117.0	67.72	243.7
0.115	2.113	7.606	4.225	15.21	6.218	22.39	12.50	45.00	0.340	-	-	33.26	119.8	69.32	249.5
0.120	2.257	8.124	4.513	16.25	6.641	23.91	13.37	48.13	0.345	-	-	34.02	122.5	70.94	255.3
0.125	2.404	8.655	4.807	17.31	7.074	25.47	14.26	51.34	0.350	-	-	34.79	125.3	72.57	261.2
0.130	2.555	9.198	5.109	18.40	7.516	27.06	15.18	54.62	0.355	-	-	-	-	74.22	267.1
0.135	2.709	9.752	5.417	19.50	7.968	28.69	16.11	57.98	0.360	-	-	-	-	75.88	273.1
0.140	2.866	10.32	5.731	20.63	8.430	30.35	17.06	61.41	0.365	-	-	-	-	77.55	279.1
0.145	3.026	10.89	6.051	21.79	8.900	32.04	18.03	64.91	0.370	-	-	-	-	79.23	285.2
0.150	3.189	11.48	6.377	22.96	9.379	33.77	19.03	68.48	0.375	-	-	-	-	80.93	291.3
0.155	3.356	12.08	6.710	24.16	9.867	35.53	20.04	72.12	0.380	-	-	-	-	82.64	297.4
0.160	3.525	12.69	7.048	25.38	10.36	37.32	21.07	75.83	0.385	-	-	-	-	84.37	303.7
0.165	3.697	13.31	7.393	26.62	10.87	39.13	22.12	79.61	0.390	-	-	-	-	86.11	309.9
0.170	3.872	13.94	7.743	27.88	11.38	40.98	23.19	83.46	0.395	-	-	-	-	87.86	316.2
0.175	4.050	14.58	8.099	29.16	11.90	42.86	24.27	87.37	0.400	-	-	-	-	89.62	322.6
0.180	4.231	15.23	8.460	30.46	12.44	44.77	25.38	91.34	0.405	-	-	-	-	91.40	329.0
0.185	4.414	15.89	8.827	31.78	12.97	46.71	26.50	95.39	0.410	-	-	-	-	93.19	335.4
0.190	4.601	16.56	9.200	33.13	13.52	48.68	27.64	99.49	0.415	-	-	-	-	94.99	341.9
0.195	4.790	17.24	9.578	34.49	14.07	50.68	28.80	103.7	0.420	-	-	-	-	96.80	348.4
0.200	4.981	17.93	9.961	35.87	14.64	52.70	29.98	107.9	0.425	-	-	-	-	98.63	355.0
0.205	-	-	10.35	37.27	15.21	54.75	31.17	112.2	0.430	-	-	-	-	100.5	361.6
0.210	-	-	10.74	38.68	15.78	56.83	32.38	116.5	0.435	-	-	-	-	102.3	368.3
0.215	-	-	11.14	40.12	16.37	58.94	33.61	121.0	0.440	-	-	-	-	104.2	375.0
0.220	-	-	11.55	41.58	16.96	61.07	34.85	125.4	0.445	-	-	-	-	106.1	381.7
0.225	-	-	11.96	43.05	17.56	63.23	36.11	130.0	0.450	-	-	-	-	108.0	388.5

(*) = polegadas Fonte: Isco Open Channel Flow Measurement Handbook – 2001

MEDIÇÃO DE VAZÃO EM TUBULAÇÃO EM CONDUTO LIVRE

Para medição de vazão em tubulação com escoamento por gravidade (Fig. 6.5) em conduto livre aplica-se a fórmula de Manning:

$$Q \text{ (l/s)} = \frac{AR^{2/3} S^{1/2}}{n} \quad (6.12)$$

$$Q \text{ (m}^3\text{/h)} = \frac{3,6AR^{2/3} S^{1/2}}{n} \quad (6.13)$$

$$R = \frac{A}{P} \quad y = \frac{d}{D}$$

Onde:

Q = vazão em l/s ou m³/h

A = secção transversal da área “molhada” da tubulação (m²)

R = raio hidráulico (m)

P = perímetro “molhado” (m)

S = declividade da tubulação (m/m)

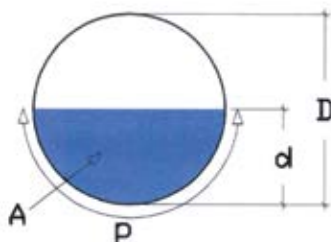
n = coeficiente de rugosidade interna da tubulação (varia de 0,01 a 0,014, sendo 0,013 para manilhas em cimento ou cerâmica)

d = altura de água na tubulação (m)

D = diâmetro da tubulação (m)

y = flexa (d/D)

FIGURA 6.5
Seção transversal de um tubo



A Tabela 6.4 fornece a área (A/D^2) e o raio hidráulico (R) para as várias flexas (d/D)

TABELA 6.4
Área (A/D^2) e Raio Hidráulico (R) para várias profundidades relativas de água na tubulação (d/D)

D/D	A/D ²	R/D	D/D	A/D ²	R/D	D/D	A/D ²	R/D
0.01	0.0013	0.0066	0.36	0.2546	0.1978	0.71	0.5964	0.2973
0.02	0.0037	0.0132	0.37	0.2642	0.2020	0.72	0.6054	0.2984
0.03	0.0069	0.0197	0.38	0.2739	0.2061	0.73	0.6143	0.2995
0.04	0.0105	0.0262	0.39	0.2836	0.2102	0.74	0.6231	0.3006
0.05	0.0147	0.0326	0.40	0.2934	0.2142	0.75	0.6318	0.3017
0.06	0.0192	0.0389	0.41	0.3032	0.2181	0.76	0.6404	0.3025
0.07	0.0242	0.0451	0.42	0.3130	0.2220	0.77	0.6489	0.3032
0.08	0.0294	0.0513	0.43	0.3229	0.2257	0.78	0.6573	0.3037
0.09	0.0350	0.0574	0.44	0.3328	0.2294	0.79	0.6655	0.3040
0.10	0.0409	0.0635	0.45	0.3428	0.2331	0.80	0.6736	0.3042
0.11	0.0470	0.0695	0.46	0.3527	0.2366	0.81	0.6815	0.3044
0.12	0.0534	0.0754	0.47	0.3627	0.2400	0.82	0.6893	0.3043
0.13	0.0600	0.0813	0.48	0.3727	0.2434	0.83	0.6969	0.3041
0.14	0.0668	0.0871	0.49	0.3827	0.2467	0.84	0.7043	0.3038
0.15	0.0739	0.0929	0.50	0.3927	0.2500	0.85	0.7115	0.3033
0.16	0.0811	0.0986	0.51	0.4027	0.2531	0.86	0.7186	0.3026
0.17	0.0885	0.1042	0.52	0.4127	0.2561	0.87	0.7254	0.3017
0.18	0.0961	0.1097	0.53	0.4227	0.2591	0.88	0.7320	0.3008
0.19	0.1039	0.1152	0.54	0.4327	0.2620	0.89	0.7384	0.2996
0.20	0.1118	0.1206	0.55	0.4426	0.2649	0.90	0.7445	0.2980
0.21	0.1199	0.1259	0.56	0.4526	0.2676	0.91	0.7504	0.2963
0.22	0.1281	0.1312	0.57	0.4625	0.2703	0.92	0.7560	0.2944
0.23	0.1365	0.1264	0.58	0.4723	0.2728	0.93	0.7612	0.2922
0.24	0.1449	0.1416	0.59	0.4822	0.2753	0.94	0.7662	0.2896
0.25	0.1535	0.1466	0.60	0.4920	0.2776	0.95	0.7707	0.2864
0.26	0.1623	0.1516	0.61	0.5018	0.2797	0.96	0.7749	0.2830
0.27	0.1711	0.1566	0.62	0.5115	0.2818	0.97	0.7785	0.2787
0.28	0.1800	0.1614	0.63	0.5212	0.2839	0.98	0.7816	0.2735
0.29	0.1890	0.1662	0.64	0.5308	0.2860	0.99	0.7841	0.2665
0.30	0.1982	0.1709	0.65	0.5404	0.2881	1.00	0.7854	0.2500
0.31	0.2074	0.1755	0.66	0.5499	0.2899			
0.32	0.2167	0.1801	0.67	0.5594	0.2917			
0.33	0.2260	0.1848	0.68	0.5687	0.2935			
0.34	0.2355	0.1891	0.69	0.5780	0.2950			
0.35	0.2450	0.1935	0.70	0.5872	0.2962			

Fonte: *Isco Open Chanel Flow Measurement Handbook - 2001*

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular a vazão em uma tubulação de concreto de 0,8m de diâmetro, com declividade de 0,7m por 100m. A altura de água na tubulação é de 0,2m e o coeficiente de rugosidade das paredes internas do tubo é de 0,013.

Dados:

$$\begin{aligned}n &= 0,013 \text{ (n tem a dimensão TL}^{-1/3}\text{)} \\S &= 0,007 \text{ m/m} \\D &= 0,8 \text{ m} \\d &= 0,2 \text{ m}\end{aligned}$$

Solução:

$$d/D = \frac{0,2}{0,8} = 0,25$$

Da tabela 6.4:

$$\frac{A}{D^2} = 0,1535 \text{ e } \frac{R}{D} = 0,1466$$

Então:

$$\begin{aligned}A &= 0,1535 \times 0,8^2 \text{ e } R = 0,1466 \times 0,8 \\A &= 0,0982 \text{ m}^2 \quad R = 0,11728 \text{ m}\end{aligned}$$

Finalmente (Equação 6.12):

$$Q = \frac{0,0982 \times 0,11728^{2/3} \times 0,007^{1/2}}{0,013} = 0,15 \text{ m}^3/\text{h}$$

MEDIDOR ULTRA-SÔNICO DE VAZÃO PARA CANAL ABERTO

O medidor ultra-sônico de vazão em condutos livres é composto de três componentes básicos:

- Elemento primário de medição: vertedor ou calha.
- Sensor de nível - o mais usado é o ultra-sônico.
- Conjunto secundário (eletrônico).

Para cada elemento primário de medição é possível estabelecer uma relação entre a altura do fluido junto ao mesmo e a respectiva vazão; o sensor medirá o nível e enviará a informação, através de cabo, ao secundário.

No secundário há dispositivo microprocessador que usualmente agrega visor (“display”) com indicação da vazão e totalização do volume, podendo também enviar sinal

analógico padrão de 4 a 20mA (miliampères), e/ou digital de telemetria para servidor e para dispositivos controladores e/ou registradores. É possível também colocar, junto ao secundário, registrador (“datalogger”) que armazena dados de forma digital; estes dados são resgatados por computadores portáteis e palmtops através de sinal infravermelho ou outros. Os computadores e ou palmtops também armazenam softwares para a configuração do “datalogger”.

Praticamente todos os secundários existentes no mercado possuem especificações semelhantes e é importante o uso da fórmula adequada para cada elemento primário corretamente instalado para haver confiabilidade do nível medido.

Em situações em que a instalação de calhas e vertedores pode causar afogamento do fluxo ou retenção de sólidos utiliza-se medidor do tipo área-velocidade, que mede nível e velocidade. Estes medidores podem ter contato com o fluido – sondas com os 2 sensores submersos, usualmente denominados “ratinhos” - ou tipo radar, sem contato com a veia líquida.

6.5 OUTRAS FORMAS DE MEDIÇÃO DE VAZÃO

Nem sempre é possível medir vazão em canais abertos onde usualmente se inserem vertedores ou calhas.

Muitas vezes, os locais de medição se encontram em lugares de difícil acesso ou muito profundos, impedindo a instalação destes dispositivos de medição.

Desta maneira, lança-se mão de outras formas de medição de vazão, sendo as mais comuns:

CUBAGEM

Por esta método mede-se o tempo necessário para o enchimento de um recipiente de volume conhecido. Uma outra forma seria determinar o peso do fluido. Esta operação pode ser repetida várias vezes caso da vazão a ser determinada não se apresentar uniforme. Neste caso, determina-se a vazão média e suas flutuações. Por este método é possível também aferir a efetiva vazão de uma bomba na tubulação de descarga ou mesmo calibrar vertedores.

DILUIÇÃO

Neste caso, a vazão é medida determinando-se o quanto do despejo fluindo dilui uma solução traçadora (salmoura ou corantes traçadores fluorescentes ou radioativos). Há duas técnicas usadas nesta diluição, quais sejam: o método da injeção sob fluxo constante ou o método da recuperação total. O primeiro requer que a solução traçadora seja injetada na corrente dos despejos seguindo uma taxa constante durante determinado período de tempo. A vazão é então determinada por uma fórmula envolvendo: a concentração inicial do fluxo dos despejos (se houver); a concentração da solução traçadora e a taxa de injeção; e a concentração em função do tempo. No método de recuperação total, uma quantidade conhecida da solução traçadora é injetada no fluxo dos despejos coletando-se amostras ao longo do tempo em uma taxa uniforme durante o tempo necessário à passagem da onda traçadora. A vazão é determinada a partir da quantidade total do traçador injetado e a integral da curva concentração – tempo.

6.6 FORMAS INDIRETAS DE MEDIÇÃO DE VAZÃO

Muitas vezes não é possível determinar vazões dos despejos por métodos diretos, principalmente no caso de haver na indústria sistema único de drenagem, onde convivem na mesma rede efluentes industriais, esgotos sanitários, águas de refrigeração e águas pluviais.

Neste caso, lança-se mão de métodos indiretos de medição, quer por utilização de fórmulas hidrológicas ou por associação com consumos específicos de águas.

Por exemplo, o consumo de água de uma indústria é um ótimo indicador para se estimar a vazão total dos despejos, descontando-se naturalmente as perdas por evaporação e infiltração e a eventual incorporação de água no produto final.

A estimativa dos esgotos sanitários, por outro lado, pode ser feita com base no consumo “per capita” de água da população contribuinte lotada na indústria ou pelos consumos específicos das diversas peças sanitárias (WC, pia, chuveiro, mictórios etc).

Em uma indústria, o consumo de água “per capita” depende de vários fatores. Indústrias com cozinha, refeitórios e vestiários com chuveiros consomem mais água. Dados práticos situam o “per capita” industrial entre 50 e 150 l/pessoa-dia. Estes valores podem ser menores se utilizada drenagem a vácuo (30 l/pessoa-dia) ou práticas de reúso.

A Tabela 6.5 indica os principais consumos por peça sanitária. No caso do WC é necessário aplicar coeficiente redutor de uso simultâneo das bacias sanitárias.

As vazões devidas às águas pluviais, incluindo àquelas que irão se contaminar após precipitação sobre áreas contaminadas, podem ser estimadas com base em equações

TABELA 6.5
Consumo de água por peças sanitárias

APARELHOS	SÍMBOLO	VAZÃO (L/S)
Chuveiros	Ch	0,20
Lavatórios	Lv	0,20
Mictórios com jato contínuo	Mc	0,075
Mictórios com caixa de descarga	Md	0,15
Pias de cozinha	Pc	0,25
Pias de despejo	Pd	0,35
Torneiras	To	0,30
W.C. com caixa de descarga	Cx	0,15
W.C. com válvula de descarga	Vd	2,00

FONTE: Manual de Hidráulica – J. M. de Azevedo Netto

hidrológicas que levam em conta o coeficiente de infiltração do solo, a pluviosidade local e a área onde se dará a precipitação.

No cálculo do escoamento das águas pluviais, as precipitações pluviométricas se caracterizam pela sua intensidade, duração e frequência.

Dispondo-se de dados pluviométricos adequados pode-se calcular a intensidade média das precipitações no local. Existem várias fórmulas empíricas para avaliação da

intensidade média da precipitação. Elas levam em conta o período de retorno ou tempo de recorrência (anos), duração da precipitação e várias constantes específicas para o local em estudo.

Também podem ser utilizados por aproximação, em função de condições meteorológicas semelhantes, os resultados das observações feitas em muitas cidades brasileiras em postos pluviométricos coletados pelo Engenheiro Otto Pfafstetter e publicados em seu livro “Chuvas Intensas do Brasil”, em que são correlacionadas as precipitações máximas em função de sua duração e tempo de recorrência.

Para avaliação da vazão de escoamento superficial pode-se utilizar o método racional que é expresso pela seguinte equação:

$$Q = C i a \quad (6.14)$$

Onde:

Q = vazão em l/s da área considerada.

C = coeficiente de escoamento superficial da bacia (coeficiente de deflúvio).

i = intensidade média das chuvas em mm ou l/s ha.

A = área da bacia de contribuição para a secção considerada, em hectares.

O volume captado é em função do tempo de duração da chuva (t)

Neste caso:

$$V = 60 QT \quad (6.15)$$

Onde:

V = volume precipitado em litros em um dado tempo t em minutos;

Q = vazão em l/s das áreas consideradas;

T = duração da chuva (minutos).

Os critérios para a avaliação do coeficiente de escoamento superficial, que é a relação entre a vazão captada e a quantidade de água precipitada, leva em conta a natureza da bacia contribuinte, principalmente seu grau de impermeabilização.

Os valores usuais de C são os seguintes (Kuichling): (Tabela 6.6)

TABELA 6.6
Coeficientes “C” em função da natureza das bacias de drenagem

NATUREZA DA BACIA DE DRENAGEM	COEFICIENTE “C”
Telhados	0,70 – 0,95
Superfícies asfaltadas	0,85 – 0,90
Superfícies pavimentadas e paralelepípedos	0,75 – 0,85
Estradas macadamizadas	0,25 – 0,60
Estradas não-pavimentadas	0,15 – 0,30
Terrenos descampados	0,10 – 0,30
Parques, jardins, campinas	0,05 – 0,20

Fonte: Manual de Hidráulica – J. M. de Azevedo Netto

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular o volume de águas pluviais incidente em uma superfície de 5.000m² de um telhado de um prédio industrial decorrente de uma chuva com intensidade de 200 l/s.ha em 10 minutos de precipitação

Dados

$C = 0,8$ (telhado)

$i = 200$ l/s.ha:

$A = 5.000$ m² ou 0,5 ha

$T = 10$ minutos

Solução:

Cálculo da vazão (equação 6.14)

$$Q = 0,8 \times 200 \times 0,5 = 80 \text{ l/s}$$

Cálculo do volume:

$$V = 80 \times 60 \times 10 = 48000 \text{ l (48m}^3\text{)}$$

Capítulo 7

AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

Envolve a identificação e a descrição dos vários poluentes convencionais e emergentes, potencialmente contidos em resíduos industriais, bem como os diversos parâmetros de avaliação de natureza física, química e biológica.

CAPÍTULO 7: AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

7.1 UNIDADES DE MEDIDA

As unidades de medidas utilizadas para expressar resultados dos parâmetros químicos característicos de efluentes industriais, são normalmente unidades de miligramas por litro (mg/L) ou gramas por metro cúbico (g/m³). Quando os resultados se referirem a traços é usual expressar as concentrações em microgramas por litro (µg/L) ou nanogramas por litro (ng/L).

Utiliza-se também a unidade partes por milhão (ppm) como alternativa às unidades mg/L ou g/m³, quando a densidade do efluente industrial é aproximadamente 1kg/L, ou seja, quando 1 litro pesar aproximadamente 1 Kg, o que ocorre em sistemas diluídos.

Também em análises físicas, é comum utilizar porcentagens por volume (% por vol.) ou por massa (% por massa). Ex.: Solução de sulfato de alumínio, 0,1% (por massa) corresponde a uma concentração de 1g/L. Outros parâmetros são expressos da seguinte forma:

- Sólidos sedimentáveis são usualmente expressos em taxa volumétrica (mL/L).
- Coliformes são expressos por NMP/100 mL (Número Mais Provável de coliformes)
- Temperatura é expressa em °C (graus Celsius)
- Densidade é expressa em g/L, kg/L ou kg/m³ (massa de solução / unidade de volume).
- Turbidez é expressa em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez)
- Cor é expressa em mg PtCo ou mg Pt/L (mg Platina/L)
- Condutividade é expressa em µs/cm (microsiemens/cm) ou µmho/cm (micromho/cm)

7.2 CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A concentração de soluções mede a proporção existente entre a quantidade de soluto e a de solvente, ou ainda de soluto e de solução.

A modalidade mais comum em se expressar concentração é a definida como sendo a relação entre massa do soluto e o volume da solução em litros: (g/L ou mg/L ou µg/L).

Outras formas de medidas de concentração de solução são as seguintes:

a) Título (T)

Considerando m_1 a massa do soluto, m_2 a massa do solvente e $(m_1 + m_2)$ a massa da solução, o Título, (numero puro), é a relação entre a massa do soluto (m_1) e a massa da solução $(m_1 + m_2)$.

$$T = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \quad \text{ou} \quad T(\%) = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \times 100 \quad (7.1)$$

b) Normalidade ou Concentração Normal (N)

É a relação entre o número de equivalentes – grama (Ne) do soluto e o volume da solução em litros (L)

$$N = \frac{Ne}{V(L)} \quad (7.2)$$

Onde:

N = Normalidade ou Concentração Normal

Ne = número de equivalentes – grama do soluto

V = volume da solução em litros

Para a determinação da Normalidade de uma solução é necessário introduzir o conceito de Equivalente-grama:

Equivalente-grama (Eg) de um elemento químico é a relação entre o átomo – grama (A) e sua valência (v) no composto considerado.

$$Eg = \frac{M}{v} \quad (7.3)$$

Onde:

Eg = Equivalente-grama do soluto em gramas

M = Peso molecular do soluto em gramas

v = Valência hidrogênio ácido ou hidroxila do composto considerado

As tabelas 7.1 a 7.4 apresentam, respectivamente, o peso molecular e o equivalente-grama de alguns sais, elementos ácidos e bases.

TABELA 7.1
Peso molecular e equivalente grama de alguns elementos

Elemento	Valência (equivalentes/mol)	Peso Molecular (gramas/mol)	Equivalente-grama (gramas/equivalente)
Sódio (Na)	1	23	23
Cálcio (Ca)	2	40	20
Oxigênio (O ₂)	2	16	8
Cobre (Cu)	2	64	32
Alumínio (Al)	3	27	9

Exemplos: Para um ácido, o Equivalente – grama é a relação entre a molécula – grama, ou mol de um ácido e o número de hidrogênios ácidos ou ionizáveis.

TABELA 7.2
Peso molecular e equivalente grama de alguns ácidos

Ácidos	Hidrogênios-ácidos (equivalentes/mol)	Peso molecular (gramas/mol)	Equivalente-grama (gramas/equivalente)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	2	98	49
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	3	98	32,67
Ácido nítrico (HNO ₃)	1	63	63
Ácido clorídrico (HCl)	1	36,5	36,5

Exemplos: Para uma base, o Equivalente – grama é a relação entre a molécula – grama ou mol da base e o numero de hidroxilas.

TABELA 7.3
Peso molecular e equivalente grama de algumas bases

Bases	Hidroxilas (equivalentes/mol)	Peso molecular (gramas/mol)	Equivalente-grama (gramas/equivalente)
Hidróxido de cálcio Ca(OH) ₂	2	74	37
Soda cáustica (NaOH)	1	40	40
Hidróxido de alumínio Al(OH) ₃	3	78	26

Exemplos: Para um sal, o Equivalente – grama é a relação entre a molécula – grama ou mol do sal e a valência total do cátion ou anion.

TABELA 7.4
Peso molecular e equivalente grama de alguns sais

Sais	Valência (equivalentes/mol)	Peso molecular (gramas/mol)	Equivalente-grama (gramas/equivalente)
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	2	100	50
Sulfato de alumínio Al ₂ (SO ₄) ₃	6	322	53,7
Sulfato de cobre (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	2	249,5	124,75

O cálculo do número de equivalentes é feito através da seguinte fórmula:

$$Ne = \frac{m}{Eg} \quad (7.4)$$

Onde:

Ne = n° de equivalentes – grama do soluto

m = massa do soluto em gramas

Eg = Equivalente – grama do soluto em gramas/equivalente

EXEMPLO DE CÁLCULO

Qual a Normalidade de uma solução que contém 24,5 g de H_2SO_4 dissolvidas em 500 cm^3 de uma solução?

Solução:

❑ Peso molecular do H_2SO_4 (M) = $(2 \times 1) + 32 + (16 \times 4) = 98$ g

❑ Massa do soluto (m) = 24,5g

❑ Volume da solução (V) = 500 $cm^3 = 0,5$ L

❑ Hidrogênios-ácidos = 2

Equivalente – grama do H_2SO_4 :

$$Eg = \frac{98}{2} = 49g$$

Números de equivalentes:

$$Ne = \frac{24,5}{49} = 0,5$$

Normalidade:

$$N = \frac{0,5}{0,5} = 1N$$

Qual a Normalidade de uma solução que contém 80 g de NaOH dissolvidas em 400 cm^3 de uma solução?

Solução:

❑ Peso molecular da NaOH (M) = $23 + 16 + 1 = 40$ g

❑ Massa do soluto (m) = 80 g

❑ Volume de soluto (V) = 400 $cm^3 = 0,4$ L

❑ Hidroxilas = 1

Equivalente-grama do NaOH:

$$Eg = \frac{40}{1} = 40 \text{ g}$$

Número de equivalentes:

$$Ne = \frac{80}{40} = 2$$

Normalidade:

$$N = \frac{2}{0,4} = 5N$$

7.3 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

TEMPERATURA

Despejos industriais, usualmente, têm temperaturas mais elevadas, tanto mais elevadas quanto maior for a ineficiência energética do processo produtivo.

A temperatura é um parâmetro que se reveste de grande importância, uma vez que afeta as velocidades das reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água.

Particularmente importante é a temperatura na solubilidade do oxigênio na água: o oxigênio é menos solúvel quanto maior for a temperatura da água, situação que também acarreta a elevação das taxas das reações bioquímicas na água.

A temperatura influencia também a performance de processos químicos e biológicos em sistemas de tratamento. Para atividades bacterianas em processos biológicos, por exemplo, a temperatura ótima situa-se na faixa de 25 a 35 °C.

SÓLIDOS

Os sólidos contidos nas águas residuais são toda a matéria que permanece como resíduo quando a amostra é submetida à temperatura de 103 a 105°C. São medidos em mg/L ou g/m³ ou ainda ppm (base: massa/volume).

Quando um volume conhecido da amostra passa através de um papel de filtro com poro de cerca de 1,2 µm, separam-se as parcelas correspondentes ao filtrado (resíduos filtráveis) e àquelas retidas no papel de filtro (sólidos em suspensão ou resíduos não filtráveis). Os resíduos filtráveis (sólidos filtráveis) consistem de sólidos coloidais e sólidos dissolvidos. Os sólidos (partículas) coloidais consistem de material particulado com tamanhos variando de 0,001 a 1µm, enquanto que os sólidos dissolvidos são formados por moléculas e íons presentes em solução verdadeira na água. As partículas coloidais, no entanto, podem ser removidas quimicamente através de floculação.

Sólidos dissolvidos não possuem limites de emissão na legislação brasileira, uma vez que por si só não são em geral prejudiciais a um corpo receptor a não ser para usos como água

potável. Entretanto, em certos tipos de reuso os sólidos dissolvidos necessitam ser removidos.

Em águas naturais os sólidos dissolvidos consistem notadamente de carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos e nitratos, além de cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro, manganês e outras substâncias.

Altos índices de sólidos dissolvidos podem conferir gosto e odor à água ou mesmo inviabilizar a água a vários tipos de usos industriais. Mudanças de pH na água podem causar em alguns casos suspensão de sólidos originariamente dissolvidos (Ex.: metais dissolvidos).

Sólidos dissolvidos em águas industriais podem causar espuma em caldeiras e interferência na cor, gosto e pureza de muitos produtos acabados. Além disso, altos teores de sólidos dissolvidos podem também causar corrosão.

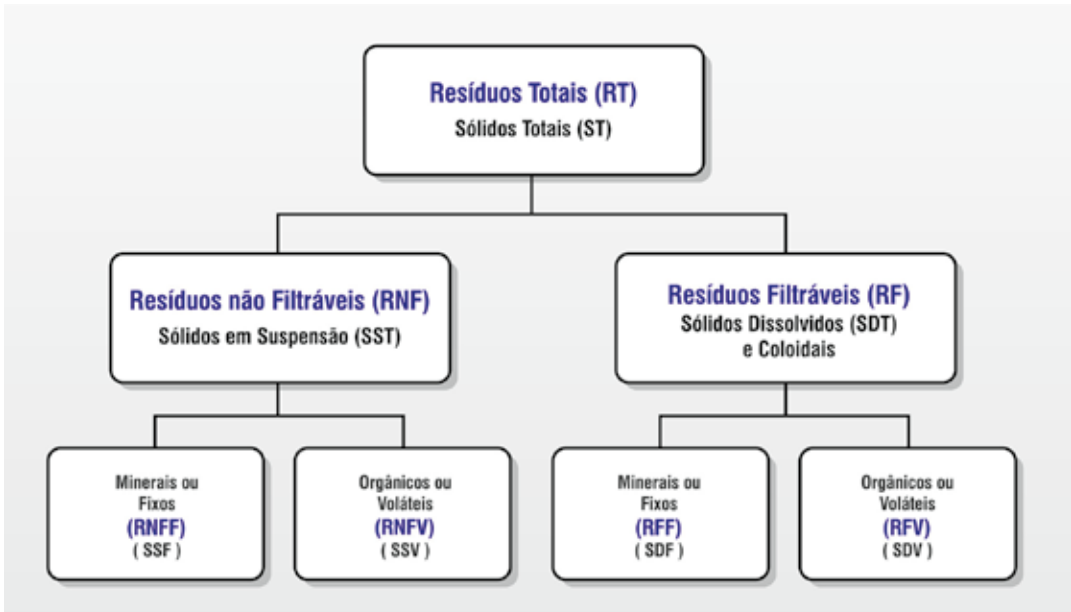
No tratamento biológico, elevadas concentrações de sólidos dissolvidos podem afetar o desenvolvimento da biomassa devido ao desequilíbrio osmótico das células.

A parte dos sólidos em suspensão que sedimenta após um período de repouso é denominada “sólidos sedimentáveis”, e são expressos em ml/L. Parte dos sólidos em suspensão, contudo, podem também assomar à superfície por gravidade diferencial. O teor de sólidos sedimentáveis, medidos após um período de 1 hora utilizando cone Imhoff, é adotado na legislação ambiental como um dos padrões de lançamento de águas residuais.

Os sólidos dissolvidos e em suspensão podem ser classificados em fixos (minerais) e voláteis (orgânicos). À uma temperatura de 550 ± 50 °C a fração orgânica se oxidará, volatilizando-se, permanecendo fixa apenas a fração mineral.

O esquema apresentado a seguir ilustra a classificação dos sólidos. (Figura 7.1)

FIGURA 7.1
Classificação dos resíduos sólidos



CONDUTIVIDADE

É a medida da capacidade de uma solução aquosa suportar uma corrente elétrica. A condutividade está associada ao teor de sólidos totais dissolvidos em um líquido, constituindo-se em uma medida indireta da concentração destes sólidos. É expressa em microsiemens por centímetro ($\mu\text{s/cm}$) ou microhmo por centímetro ($\mu\text{mho/cm}$).

A água potável possui condutividade de 0,05 $\mu\text{s/cm}$.

A condutividade se reveste de importância no dimensionamento de tratamentos avançados objetivando a produção de águas isenta de sais.

7.4 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica está presente nos despejos industriais através de sólidos em suspensão, coloidais e dissolvidos, além de líquidos e gases. É normalmente composta de uma combinação de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e outros elementos.

Além de carboidratos, proteínas e lipídeos contidos na matéria sólida, os despejos industriais podem conter uma grande quantidade de moléculas orgânicas sintéticas de estrutura extremamente complexa, muitas delas com decomposição biológica lenta e até mesmo recalcitrantes (poluentes prioritários, orgânicos voláteis e semivoláteis, bem como pesticidas e agroquímicos).

CARBOIDRATOS

Os carboidratos ou hidratos de carbono, também conhecidos como glicídios, contêm átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio em sua molécula. Estão disseminados na natureza estando presentes, ao lado das proteínas, em esgotos sanitários e em muitos tipos de efluentes industriais que contenham principalmente açúcares, amido e celulose.

São decompostos através da ação enzimática de bactérias e fungos encontrados na água e no solo. Açúcares são mais facilmente biodegradáveis, enquanto a celulose apresenta maior resistência à decomposição biológica.

PROTEÍNAS

As proteínas são também estruturas químicas complexas. Contêm além de carbono, hidrogênio e oxigênio, uma elevada concentração de nitrogênio sob forma de aminoácidos.

ÓLEOS, GRAXAS, CERAS E GORDURAS

São substâncias solúveis em hexano (ou éter do petróleo ou ainda triclorotrifluoretano). Óleos e gorduras são ésteres de álcool ou glicerol com ácidos graxos.

As principais fontes de óleos, graxas e gorduras são oriundas da fabricação de produtos vegetais industrializados, laticínios, indústria mecânica, metalúrgica e refinadoras de petróleo.

Os óleos, quanto à fase em que se encontram, se apresentam na forma total, livre, emulsionada ou solúvel, podendo ser natural ou sintético:

- Óleo total: é o conteúdo total do óleo em um despejo.
- Óleo livre: é a parcela do óleo separado em funil de separação após agitação vigo-

rosa seguida de repouso por duas horas. O conteúdo da parcela subnadante (camada aquosa) inclui óleo solúvel e emulsionado.

☐ Óleo solúvel: é o conteúdo do óleo medido no filtrado do subnadante, após este ter sido submetido, antes da filtração em papel de filtro úmido, a um ataque ácido seguido de adição de cloreto de sódio e terra de diatomácea por 8 horas ou mais.

☐ Óleo emulsificado: é a diferença entre o óleo medido no subnadante e o óleo solúvel.

SURFACTANTES

Surfactantes, ou agentes ativos superficiais, são substâncias tensoativas compostas por grandes moléculas orgânicas levemente solúveis em água. Tendem a se manter na interface ar-água e, quando lançados em corpos hídricos, ocasionam espumas.

Também provocam espumas estáveis em tanques de aeração, pois tendem a se manter na superfície das bolhas de ar.

Até 1965 os surfactantes presentes nos detergentes sintéticos não eram biodegradáveis. Eram denominados de ABS (Alquil Benzeno Sulfonato).

Atualmente somente é permitida a fabricação de detergentes biodegradáveis (LAS – ou Alquil Aril Sulfonato de Sódio linear).

POLUENTES PRIORITÁRIOS

Os “poluentes prioritários” são elementos e compostos químicos de natureza tóxica, identificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (Environmental Protection Agency) para fins de regulamentação com relação a padrões de emissão, em complementação às diretrizes estabelecidas pela Clean Water Act, de 1977 (40CFR Part 423).

A lista foi constituída originalmente de 129 componentes, sendo 114 orgânicos (voláteis, semivoláteis e pesticidas), 13 metais, 1 mineral e 1 inorgânico não-metálico. Foram divididos em 65 categorias com base em seus métodos analíticos e provêm de 34 categorias industriais estabelecidas com base em critérios ambientais. Atualmente os “poluentes prioritários” são constituídos de 126 analitos, uma vez que 3 foram excluídos dela.

Foram relacionadas em função de suas potencialidades com relação a carcinogenicidade, mutagenicidade, toxicidade e toxidez aguda.

Os “poluentes prioritários” são também adotados no gerenciamento de resíduos perigosos.

A Tabela 7.5 apresenta a listagem dos “poluentes prioritários” segundo a EPA.

TABELA 7.5
Relação de poluentes prioritários segundo EPA

POLUENTES PRIORITÁRIOS (EPA)		
1. Acenafteno	41. 4- Bromofenil fenil éter	87. Tricloroetileno (x)
2. Acroleína (x)	42. Bis (2-cloroisopropil) éter	88. Cloreto de Vinila (x)
3. Acrilonitrila (x)	43. Bis(2-cloroetoxi) metano	Pesticidas e Metabólitos
4. Benzeno (x)	Halometanos	89. Aldrin (xxx)
5. Benzdina	44. Cloreto de Metileno (x)	90. Dieldrin (xxx)
6. Tetracloroeto de Carbono (x)	45. Clorometano	91. Clordano (xxx)
Benzenos Clorados	46. Bromometano	92. 4,4'-DDT (xxx)
7. Clorobenzeno (x)	47. Bromofórmio (x)	93. 4,4'-DDE (xxx)
8. 1,2,4-Triclorobenzeno	48. Diclorobromometano	94. 4,4'-DDD (xxx)
9. Hexaclorobenzeno	49. Triclorofluorometano	Endossulfan e Metabólitos
Etanos Clorados	50. Diclorodifluorometano	95. Alfa-Endossulfan (xxx)
10. 1,2-Dicloroetano (x)	51. Clorodibromometano (x)	96. Beta-Endossulfan (xxx)
11. 1,1,1-Tricloroetano (x)	52. Hexaclorobutadieno	97. Sulfato de Endossulfan (xxx)
12. Hexacloroetano	53. Hexaclorociclopentadieno	98. Endrin (xxx)
13. 1,1-Dicloroetano (x)	54. Isofurano	99. Endrin Aldeído (xxx)
14. 1,1,2-Tricloroetano (x)	55. Naftaleno	Heptacloro e Metabólitos
15. 1,1,2,2-Tetracloroetano (x)	56. Nitrobenzeno	100. Heptacloro (xxx)
16. Cloroetano (x)	Nitrofenóis	101. Heptacloro Epóxido (xxx)
Cloro Alquil Éters	57. 2-Nitrofenol	Hexaclorociclohexano
17. Bis(clorometil) éter	58. 4-Nitrofenol	(todos os isômeros)
18. Bis(2-cloroetil) éter	59. 2,4-Dinitrofenol	102. Alfa-BHC (xxx)
19. 2-Cloroetil vinil éter (x)	60. 4,6-Dinitro-o-cresol	103. Beta-BHC (xxx)
Naftaleno Clorado	Nitrosaminas	104. Gamma-BHC (Lindano) (xxx)
20. 2-Cloronaftaleno	61. N-Nitrosodimetilamina	105. Delta-BHC (xxx)
Fenóis Clorados	62. N-Nitrosodifenilamina	Bifenilas Policloradas
21. 2,4,6-Triclorofenol	63. N-Nitrosodi-n-propilamina	(PCBs)
22. p-Cloro-m-cresol	64. Pentaclorofenol	106. PCB-1242 (Aroclor 1242)
23. Clorofórmio (Triclorometano) (x)	65. Fenol	107. PCB-1254 (Aroclor 1254)
24. 2-Clorofenol	Ésteres Ftálicos	108. PCB-1221 (Aroclor 1221)
Diclorobenzenos	66. Bis(2-etilexil) Ftalato	109. PCB-1232 (Aroclor 1232)
25. 1,2-Diclorobenzeno	67. Butil Benzil Ftalato	110. PCB-1248 (Aroclor 1248)
26. 1,3-Diclorobenzeno	68. Di-n-Butil Ftalato	111. PCB-1260 (Aroclor 1260)
27. 1,4-Diclorobenzeno	69. Di-n-Octil Ftalato	112. PCB-1016 (Aroclor 1016)
Diclorobenzidina	70. Dietil Ftalato	113. Toxafeno
28. 3,3-Diclorobenzidina	71. Dimetil Ftalato	114. Antimônio (total)
Dicloroetilenos	Hidrocarbonetos Polinucleares	115. Arsênio (total)
29. 1,1-Dicloroetileno (x)	Aromáticos	116. Asbestos (fibrosos)
30. trans-1,2-Dicloroetileno (x)	72. Benzo(a)antraceno	117. Berílio (total)
31. 2,4-Diclorofenol	73. Benzo(a)pireno	118. Cádmio (total)
Dicloropropano e Dicloropropileno	74. 3,4-Benzofluoranteno	119. Cromo (total)
32. 1,2-Dicloropropano (x)	75. Benzo(k)fluoranteno	120. Cobre (total)
33. 1,2-Dicloropropileno (x)	76. Criseno	121. Cianeto (total)
(1,3-Dicloropropeno)	77. Acenaftileno	122. Chumbo (total)
34. 2,4-Dimetilfenol	78. Antraceno	123. Mercúrio (total)
Dinitrotolueno	79. Benzo(g,h,i)perileno	124. Níquel (total)
35. 2,4-Dinitrotolueno	80. Fluoreno	125. Selênio (total)
36. 2,6-Dinitrotolueno	81. Fenantreno	126. Prata (total)
37. 1,2-Difenilhidrazina	82. Dibenzo(a,h)antraceno	127. Tálcio (total)
38. Etilbenzeno (x)	83. Ideno(1,2,3-c,d) Pireno	128. Zinco (total)
39. Fluoranteno	84. Pireno	129. 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-
Haloéteres	85. Tetracloroetileno (x)	p-dioxina (TCDD)
40. 4-Clorofenil fenil éter	86. Tolueno (x)	

Os poluentes anotados com (x) são orgânicos voláteis. os demais são semivoláteis. Os assinalados com (xxx) são pesticidas.

COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCs) E SEMIVOLÁTEIS (SVOCs)

São compostos orgânicos caracterizados por ponto de ebulição $\leq 100^{\circ}\text{C}$ e pressão de vapor $>1\text{mm}$ de Hg a 25°C . Nestas condições, possuem alta mobilidade sendo facilmente liberados ao meio ambiente (volatilização) por ação de “stripping” ou naturalmente, devido a fenômenos físico-químicos que provocam a transferência dos compostos voláteis de uma fase mais concentrada (água) a outra menos concentrada (atmosfera).

Dentre os compostos orgânicos voláteis (VOC) presentes em despejos industriais destacam-se o benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno (BTXE), tetracloreto de carbono, tetracloreto de eteno, cloreto de vinila, estireno, 1,2 dicloroetano etc.

Dentre os compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs) em despejos industriais destacam-se os pertencentes aos grupos clorofenóis (Ex. triclorofenol, pentaclorofenol), clorobenzeno (Ex. hexaclorobenzeno), poliaromáticos (Ex. benzo-a-pireno), ftalátos, aminas etc.

PAHS (HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES OU POLICÍCLICOS)

São compostos orgânicos semi voláteis (SVOCs), caracterizados por possuírem hidrocarbonetos com anéis benzênicos conectados por meio de compartilhamento de dois átomos de carbono adjacentes que unem anéis condensados. Exemplos: naftaleno (C_{10}H_8), (Figura 7.2) (fenantreno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)) e antraceno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$).

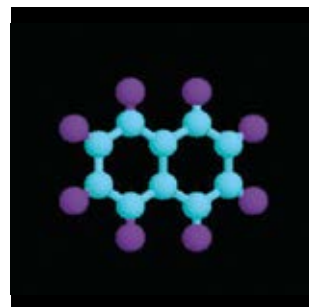
Estes compostos são poluentes associados à combustão incompleta (não convertida completamente em CO e CO_2) de alcatrão, carvão e hulha, bem como resíduos oriundos de refinarias. E encontram-se ligados principalmente a sedimentos e sólidos em suspensão em água, assim como em material particulado à base de carbono.

Os PAHs podem também se acumular no tecido adiposo de alguns animais. Carne e peixes grelhados no carvão defumado podem incorporar altos níveis de PAHs.

Muitos PAHs são carcinogênicos, de acordo com testes realizados em animais. O hidrocarboneto deste tipo mais conhecido é o benzo [a] pireno, que contém cinco anéis benzênicos condensados.

Muitos dos PAHs, bem como outros organoclorados, apresentam volatilidade suficiente para evaporar-se, razão pela qual possuem grande mobilidade quanto ao transporte de longo alcance.

PAHs podem ser biodegradados, notadamente por via aeróbica, dependendo de suas características. Taxas de biodegradação de compostos de PAHs maiores que três anéis são baixas, devido à necessidade do consumo de enzimas específicas. Por outro lado, PAHs com dois ou três anéis benzênicos são rapidamente biodegradáveis.



(FIGURA 7.2)
Naftaleno - C_{10}H_8

OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

Oxigênio dissolvido, agente oxidante mais importante em águas naturais, não pode legalmente ser considerado como um poluente primário, mas se insere na categoria de um poluente corolário, uma vez que excessivos teores de oxigênio dissolvido provocam o crescimento de algas em reservatórios.

Por outro lado, a carência de oxigênio dissolvido nas coleções de água contribui para a precariedade da vida aquática prejudicando, sobretudo, a sobrevivência dos peixes. Além disso, provoca a anaerobiose das águas e desprendimento de odores.

O conteúdo de oxigênio dissolvido em água é função da temperatura, altitude e salinidade da água. Assim sendo, a capacidade da água em reter oxigênio decresce com o aumento da temperatura ou de sólidos dissolvidos. Também, quanto maior a altitude menor a concentração de oxigênio na água. (Tabela 7.6)

Exemplos: (i) A 0°C, a 760 mm de mercúrio e salinidade zero o oxigênio dissolvido em água é 14,6 mg/L, enquanto que a 35°C, nesta mesma altitude e salinidade, a concentração cai até 6,93mg/L. (ii) Se a altitude corresponder a uma pressão de 735mm de Hg mantida a salinidade zero, as concentrações de O₂ a 0°C e a 35°C seriam, respectivamente, de 14,12 e 6,7mg/L. (iii) Mantidas as mesmas condições de pressão (760mm), porém com salinidade a 2%, as concentrações de O₂, a 0°C e a 35°C seriam, respectivamente, 12,74 e 6,24mg/L.

TABELA 7.6
Concentração de oxigênio em água limpa
para algumas condições de temperatura, pressão e salinidade (mg / L)

TEMPERATURA (°C)	ALTITUDE MMHG	SALINIDADE (%)	CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO (mg/L)
0	760	0	14,6
35	760	0	6,93
0	760	2	12,74
35	760	2	6,24
0	735	0	14,2
35	735	0	6,7

PH

O pH de uma solução aquosa é definido como o cologaritmo da concentração hidrogênio-iônica $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \text{colog} [\text{H}^+]$. Assim, se $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ mols por litro, então o pH é 5.

Indica a acidez ou a basicidade da substância. Em água pura, a concentração iônica do hidrogênio $[\text{H}^+]$ e da hidroxila $[\text{OH}^-]$ são iguais. Esta concentração é:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ g - íon/L}$$

A unidade grama – íon representa o número de íons ($6,02 \times 10^{23}$), conhecido como número de Avogrado.

pHs maiores que 7 caracterizam soluções alcalinas. Opostamente, pHs menores que 7 caracterizam soluções ácidas. O pH 7 caracteriza soluções neutras.

Uma vez que concentrações excessivas de íons hidrogênio podem afetar a água com relação a seus usos benéficos, o pH é uma medida do poluente potencial.

Não somente é o íon hidrogênio por si só um poluente potencial, mas ele também se refere à concentração de muitas outras substâncias particularmente ácidas e bases fracamente dissociadas.

Contudo, o pH não deve ser confundido com acidez ou alcalinidade, uma vez que a con-

centração de ácidos e bases fracamente dissociadas afeta o valor de pH e a facilidade com que pode ser alterado.

O pH é um parâmetro importante de controle, uma vez que afeta gosto, corrosividade, eficiência de cloração e processos de tratamento, tais como coagulação e oxidação biológica. Metais pesados solúveis se insolubilizam em faixas diferenciadas de pH; dosagens ótimas de coagulantes são influenciadas pelo pH; o efeito bactericida da cloração em águas diminui com o aumento do pH; a relação de equilíbrio amoníaco-amônia é influenciada também pelo pH (Figura 7.2).

ALCALINIDADE

Alcalinidade é uma medida da capacidade que tem um sistema aquoso em neutralizar uma solução ácida. Em um despejo, a alcalinidade é resultante da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônia. Destes, os mais comuns são os bicarbonatos de cálcio e magnésio.

A alcalinidade é um parâmetro de importância em tratamentos químicos e biológicos, incluindo a remoção de amônia.

A alcalinidade pode ser expressa em miliequivalente - grama por litro (mEq/L) ou mg/L como CaCO_3 (1 mEq/L de alcalinidade equivale a 50 mg/L como CaCO_3)

DUREZA

A dureza de uma água é medida pela soma dos cátions multivalentes presentes, principalmente cálcio e magnésio. A dureza pode ser subdividida em dureza carbonatada (dureza temporária) e dureza não carbonatada (dureza permanente). A primeira é associada aos ânions carbonatos e bicarbonatos, enquanto que a dureza permanente é associada aos demais ânions.

A dureza pode ser expressa em miliequivalente - grama por litro (mEq/L) ou mg/L como CaCO_3 . Dureza acima de 2.6 mEq/L ou o equivalente a 130 mg/L como CaCO_3 a água já pode ser considerada como dura.

NITROGÊNIO

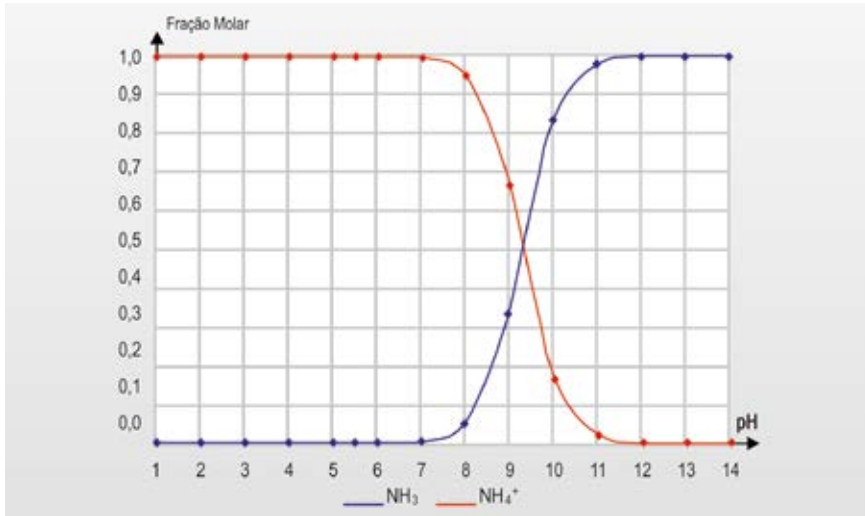
O nitrogênio é um componente que entra na composição de duas moléculas orgânicas de considerável importância para os seres vivos: as proteínas e os ácidos nucleicos.

Embora presente em grande concentração no ar atmosférico (78%), poucos são os organismos que assimilam o N_2 nesta forma limitados a certas bactérias e algas cianofíceas que incorporam este gás às suas moléculas orgânicas.

O chamado ciclo do nitrogênio na natureza depende da ação bacteriana para decomposição e posterior fotossíntese para recomposição da matéria orgânica.

Nas águas naturais ou nas águas poluídas, o nitrogênio pode estar presente sob muitas formas, porém as mensuráveis em testes comuns são amônia, nitrogênio albuminóide, nitrogênio orgânico, nitrito e nitrato, cujas concentrações somadas constituem o nitrogênio total. O total do nitrogênio orgânico e do nitrogênio amoniacal é referido como nitrogênio Kjeldahl. A amônia pode existir tanto na forma livre (NH_3) como na forma ionizada (NH_4^+). (Figura 7.3)

FIGURA 7.3
Relação de equilíbrio amoníaco (NH_4^+)
e amônia (NH_3), em função do pH



Fonte: I. Hespanhol

Nitrogênio orgânico, aminoácidos e amônia podem inibir o crescimento biológico enquanto nitratos estimulam o fitoplancton.

Nitritos em água são geralmente formados pela ação de bactérias sobre amônia e nitrogênio orgânico. São raramente presentes em águas naturais em concentrações significativas, uma vez que são rapidamente oxidados a nitratos. Em conjunto com amônia e nitratos, os nitritos em água são geralmente indicativos de poluição. Vários tipos de despejos industriais incluem formas de nitrogênio em elevadas concentrações em sua composição. Ex. laticínios, refinarias, indústrias têxteis e outros.

Nitratos são o produto final da estabilização aeróbica de nitrogênio orgânico e, como tal ocorrem em águas poluídas que tenham sido submetidas à autopurificação ou a processos aeróbicos de tratamento.

Os nitratos podem também ocorrer em águas subterrâneas como resultado de excessiva aplicação de fertilizantes no solo.

O Fluxograma apresentado ao lado é representativo do ciclo do nitrogênio. (Figura 7.4)

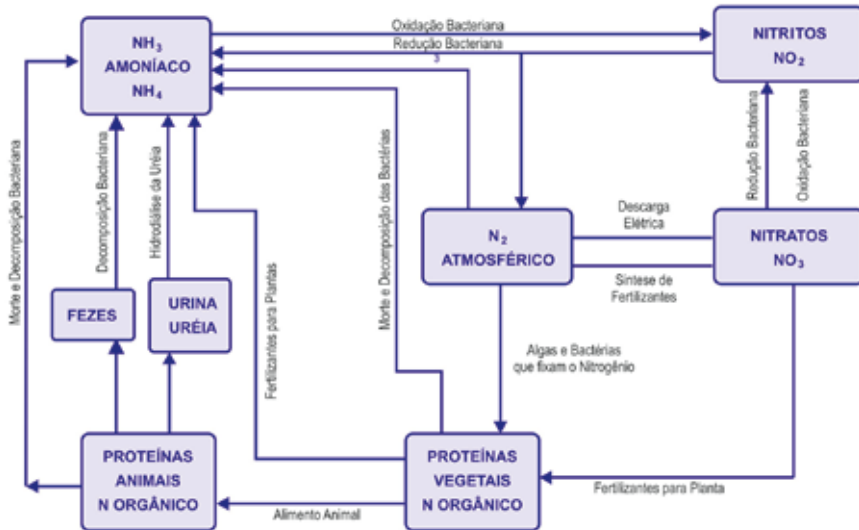
FÓSFORO (P)

Este elemento ativo não ocorre livre na natureza, porém é encontrado sob a forma de fosfatos em diversos minerais e é um constituinte de solos férteis, plantas, bem como do protoplasma, ossos e tecidos nervosos da vida animal. É um nutriente essencial para o crescimento de plantas e animais e, tal como o nitrogênio, passa através de ciclos de decomposição e fotossíntese.

Combina diretamente com oxigênio, enxofre, hidrogênio, halogenetos e muitos metais.

As formas usuais de fósforo achadas em soluções aquosas são o ortofosfato, polifosfato e o fósforo orgânico.

FIGURA 7.4
Ciclo do Nitrogênio



Enquanto os ortofosfatos (PO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) oriundos notadamente de fertilizantes são diretamente disponíveis para a metabolização da matéria orgânica, os polifosfatos originados principalmente dos detergentes e o fósforo orgânico necessitam ser hidrolizados a ortofosfatos para serem assimilados.

Os ortofosfatos são disponíveis para a metabolização biológica sem precisar de ruptura. Já os polifosfatos que apresentam um ou dois átomos de fósforo, sofrem hidrólise em soluções aquosas retornando à sua forma de ortofosfato.

Em águas residuárias industriais todas estas formas de fosfato podem ocorrer em maior ou menor grau.

O fósforo, tal como o nitrogênio, é também necessário ao crescimento celular porém o excedente pode ser eliminado via biológica quer por adsorção sobre as células bacterianas ou ainda por incorporação dentro da célula, desde que a quantidade de carboidratos esteja devidamente balanceada.

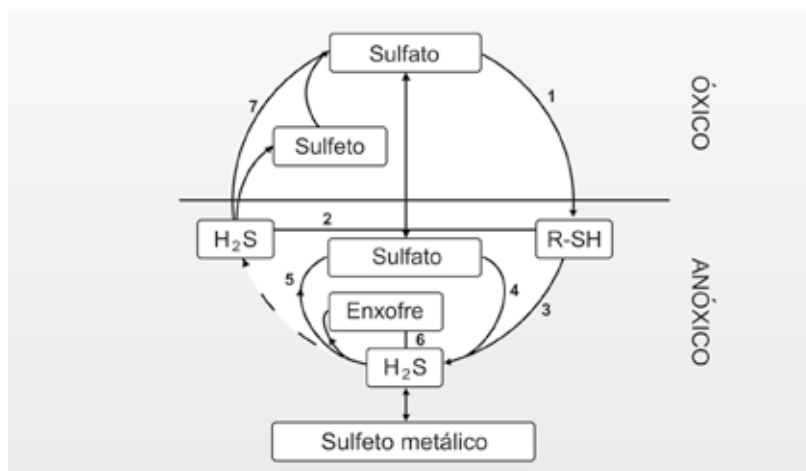
COMPOSTOS DE ENXOFRE (S)

Enxofre elementar ocorre em estado livre na natureza podendo também ocorrer na água, em suspensão ou sob forma coloidal, como decorrência da oxidação de sulfetos.

Sulfatos ocorrem naturalmente em águas ou como estágio final de oxidação de sulfetos, sulfitos e tiosulfatos. Pode também ocorrer como estado oxidado de matéria orgânica no ciclo do enxofre podendo também servir como fonte de energia para a ação de sulfobactérias.

Sulfatos são provenientes também de despejos de inúmeras atividades industriais, tais como curtumes, fábrica de celulose polpa-sulfato, indústrias têxteis e outras indústrias que se utilizam de sulfatos ou ácido sulfúrico.

FIGURA 7.5
Ciclo biológico de Enxofre (Pfennig, 1981)



Sulfato é reduzido biologicamente sob condições anaeróbicas a sulfetos que podem combinar com hidrogênio formando o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que pode, também biologicamente, ser oxidado a ácido sulfúrico.

O pH é um fator fundamental na evolução do gás sulfídrico proveniente de águas que contenham sulfetos dissolvidos. Em pH superior a nove, predominam as espécies em equilíbrio S^{2-} e HS^- sendo a fração H_2S muito baixa. Ao contrário, em baixos valores de pH, (S^{2-}) e (HS^-) são convertidos em H_2S volátil e tóxico.

Em concentrações a partir de 0,3 mg/L seu odor ofensivo já é percebido. Concentrações superiores a 5 mg/L já podem ocasionar danos a saúde. Em 100 mg/L seu odor já não é mais sentido em razão da inibição do sistema olfativo. A Figura 7.5 mostra o ciclo biológico do enxofre.

FENÓIS

Fenóis são compostos que apresentam um grupo hidroxila (OH^-) ou mais, ligados ao átomo de carbono de um anel aromático. Podem ser definidos como álcoois do tipo $R-OH$ onde R é um grupo benzênico. O composto mais simples desta fórmula é o fenol ou ácido fênico ou hidrobenzeno, que é caracterizado por uma hidroxila ligada ao anel benzênico. Os monometil fenóis são chamados de cresóis (meta, orto ou para).

Fazem parte do grupo fenóis os seguintes compostos químicos: Fenol; 2-Clorofenol; 2,4-Diclorofenol; 2,4,6-Triclorofenol; Pentaclorofenol; 2-Nitrofenol; 4-Nitrofenol; 2,4-Dinitrofenol; Resorcinol; 2,4-Dimetilfenol; p-cloro-m-cresol e 4,6-Dinitro-o-cresol. Todos estes compostos pertencem a classe dos SVOCs.

Todas estas substâncias são computadas como índice de fenóis, exigido como padrão de emissão e de qualidade na Resolução CONAMA 357. Há também padrões na legislação para os compostos específicos desta mesma classe (fenol, clorofenol, cresóis etc)

É largamente utilizado como desinfetante na fabricação de resinas sintéticas, na medicina e em várias formulações industriais. É altamente solúvel em água, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos.

Despejos fenólicos se originam da destilação da madeira, refinarias de petróleo, siderúrgicas e plantas químicas, além de esgotos domésticos.

Em água potável quando submetida a cloração a presença de fenóis pode ocasionar a formação de produtos como clorofenóis, os quais conferem gosto e odor à água em concentrações na faixa de 5 ppb.

Altas concentrações de fenóis (a partir de 200mg/L) podem, algumas vezes, prejudicar tratamentos biológicos diminuindo ou extinguindo a atividade bacteriana não aclimatizada.

A despeito do fato de ser o fenol utilizado como bactericida em altas concentrações, soluções fracas de fenol são decompostas pela ação de bactérias em rios e estações de tratamento biológicas. Remoções de concentrações maiores de fenol podem ser conseguidas com microorganismos adaptados.

CIANETOS (CN)

Sob esta denominação estão agrupadas todas as referências que indicam cianetos como compostos tóxicos e deletérios discriminando as concentrações em termos do íon cianeto (CN⁻) sem especificar o sal.

Cianetos, não-metais inorgânicos, são extremamente tóxicos e facilmente hidrolizados à HCN que é um gás pouco solúvel em água, cujo odor se assemelha a amêndoas. Seu efeito é de um veneno agudo podendo causar a morte.

Seu efeito letal se dá quando há interrupção do processo de respiração celular mais precisamente da cadeia transportadora de elétrons ao oxigênio. O último destes transportadores é uma proteína denominada citocromo c *oxidase* que tem em sua estrutura o ferro trivalente o qual possui muita afinidade com o cianeto causando, em consequência, o bloqueio da síntese do ATP.

Os cianetos em galvanoplastias se encontram associados também a metais pesados como o cobre. Sua função é manter a solubilidade dos íons metálicos. Em se tratando de metais, algumas vezes ácidos ou despejos ácidos são acidentalmente adicionados a banhos de galvanoplastia resultando na liberação de HCN.

Cianeto pode ser oxidado à cianato, que é 10 vezes menos tóxico, através de reação com cloro e outros oxidantes. A continuação da reação acarreta a formação de cianogênio e nitrogênio.

Atenção deve ser dada particularmente à discussão geral sobre “Cianeto de Hidrogênio” com referência ao fato que o HCN é abundantemente dissociado em valores de pH ≤ 8 . Por esta razão, quando as toxicidades são expressas em termos do íon cianeto, deve-se atentar que a maior parte do cianeto em água está sob a forma de HCN, que é, aliás, o principal agente tóxico.

Estas toxicidades variam também com o pH; uma dada concentração de CN que é inócua em pH 8 pode se tornar danosa em pH ≤ 6 .

Por outro lado, verifica-se que dentro da faixa de 6 a 8,5, o pH não tem efeito apreciável sobre a toxicidade do cianeto. Em águas naturais, cianetos deterioram-se ou são decompostos por ação bacteriana, o que resulta na diminuição da concentração ao longo do tempo.

A toxicidade de cianetos a peixes é afetada pelo pH, temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de minerais.

FLUORETOS (F)

Como a maior parte dos não-metais reativos o flúor nunca é encontrado livre na natureza, mas é um constituinte da fluorita ou fluorpar, fluoreto de cálcio, em rochas sedimentares e também da criolita, fluoreto de sódio e alumínio em rochas ígneas.

Devido a sua origem, somente em certos tipos de rochas, os fluoretos em altas concentrações não são constituintes comuns de águas superficiais, podendo, contudo, ocorrer em concentrações deletérias em águas subterrâneas.

Fluoretos são utilizados como inseticidas, como desinfetantes, na preservação da madeira, na indústria de vidros e esmaltes, em indústrias químicas e em tratamento de água.

METAIS PESADOS

Metais pesados são assim denominados por possuírem densidades altas em comparação a outros metais “leves”. Mercúrio, chumbo e cádmio, por exemplo, apresentam, respectivamente, densidades de 13,5 g/cm³, 11,3 g/cm³ e 8,7 g/cm³. Comparativamente, alumínio e magnésio apresentam densidades de 2,7 g/cm³ e 1,7 g/cm³, respectivamente.

Metais pesados apresentam grande risco ambiental fixando-se primeiramente em solos e sedimentos, além da fauna aquática através do fenômeno da bioconcentração. Possuem grande mobilidade, sendo transportados via aérea sob a forma de gases ou adsorvidos em material particulado em suspensão, principalmente. Alguns dos metais pesados como o mercúrio bioacumulam-se, de modo que sua concentração aumenta progressivamente ao longo da cadeia alimentar.

A toxicidade dos metais pesados em seres humanos decorre da afinidade destes cátions pelo enxofre, ou mais precisamente pelos grupos sulfidril (SH) que ocorrem nas enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas.

Metais pesados em sistema de tratamento biológico podem causar o decaimento da atividade biológica e conseqüentemente diminuir a eficiência, principalmente se estes metais, com característica tóxicas ou inibidoras, estão na forma dissolvida.

Contudo, quando os metais pesados ocorrem na forma insolúvel, como hidróxidos ou óxidos, alterações de pH na faixa de 7 a 8 no “liquor” do reator biológico podem ocasionar dissolução destes metais em quantidades que podem ser absorvidas ou adsorvidas pelos microorganismos. Também poderá haver acúmulo de metais pesados em determinados sistemas biológicos que utilizam de recirculação de sólidos (sistema de lodos ativados), acarretando no reator biológico concentrações de metais muitas vezes superiores às do despejo bruto.

Metais pesados são definidos também como elementos químicos com números atômicos maiores do que o ferro e com densidade superior a 5 g/cm³.

São utilizados nos processos industriais nas suas formas elementares, como seus sais ou como compostos organometálicos.

Muitos metais pesados, ao lado de outros metais e não-metais, estão presentes em baixas concentrações (traços) em muitas águas naturais e nestes níveis não são prejudiciais à saúde.

De fato, metais como cálcio, magnésio, potássio e sódio são fundamentais no equi-

librio do corpo. Cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, selênio e zinco são também necessários em baixas concentrações para catalisar reações enzimáticas.

A dissolução de metais em água ocorre naturalmente quando há o contato com rochas ou solo. Contaminação pode ocorrer quando originada de processos produtivos em que há contato dos sais metálicos com água. Metais pesados, classificados como poluentes prioritários, são prejudiciais à saúde, muitos deles mesmo em baixas concentrações.

A toxicidade da maior parte dos metais e seus efeitos na saúde humana, embora conhecidos, são ainda objeto de pesquisas complementares.

Normalmente, as fontes mais comuns de efluentes e lodos metálicos são as provenientes das indústrias de galvanoplastia, onde se processam operações de eletrodeposição de metais pesados em acabamento de peças de materiais diversos (metais e plásticos). Outras fontes são as decapagens, anodizações, a fabricação de circuitos impressos e catalizadores de indústrias químicas e petroquímicas.

Dada sua elevada toxicidade em baixas concentrações os metais pesados constituem grande preocupação ao meio ambiente, pois bioacumulam-se ao se complexarem com as paredes das células de organismos.

Os metais listados no CONAMA 357 como padrões de emissão e de qualidade definidas são os seguintes:

Alumínio, Antimônio^(*), Arsênio^(*), Bário, Berílio^(*), Cádmio^(*), Chumbo^(*), Cobalto, Cobre^(*), Cromo^(*), Ferro, Lítio, Manganês, Mercúrio^(*), Níquel^(*), Prata^(*), Selênio^(*), Urânio, Vanádio e Zinco^(*).

Os metais assinalados com ^(*), mais o Tálcio, são também listados como Poluentes Prioritários. São os seguintes:

ANTIMÔNIO (*) – Sb

O antimônio é um dos mais antigos metais utilizados continuamente pelo homem. É principalmente obtido como subproduto de minérios a base de metal. É utilizado na fabricação de baterias, ligas, produtos retardantes a fogo, borracha, plásticos e outros.

Este metal é raramente achado sob forma pura na natureza. Ocorre principalmente como sulfetos ou como óxidos empregados na indústria da borracha, têxtil, de fogos de artifício, tintas, cerâmicas e vidros.

O antimônio forma sais com valências 3+ e 5+. O tricloreto, o sulfato e o pentacloreto são solúveis em água mas o antimônio tende a ser precipitado nas suas formas oxidadas. Os sulfetos são também insolúveis. Conseqüentemente, qualquer antimônio dissolvido que poderia ser descarregado em águas naturais logo se precipitará, sendo removido por sedimentação e/ou adsorção.

Não há nenhuma evidência de que o antimônio seja um elemento essencial à nutrição humana, porém é tóxico. Os sintomas são similares ao envenenamento por arsênio.

ARSÊNIO (*) – As

Quando de ocorrência natural, está disseminado no meio ambiente. Em águas sub-

terrâneas pode ocorrer naturalmente sob a forma de arsenito e arsenato. Este fato se deve também a sua presença marcante em pesticidas. O envenenamento por arsênio apresenta sintomas como perda de peso, perda de cabelos, náusea, depressão e fadiga. É considerado também carcinogênico

Freqüentemente classificado como metal é, na realidade, um não-metal ou um metalóide. É sujeito tanto a reações químicas como bioquímicas e geoquímicas. O arsênio pode ser convertido a ácidos arsênicos orgânicos sob condições aeróbias expostas à ação de bactérias e fungos. Sob condições aeróbias, forma-se o arsenato, que ao se precipitar é fortemente adsorvível no solo.

As fontes mais significativas de arsênio além dos pesticidas (herbicidas) são principalmente os despejos de mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel, bem como o gerado na produção de ferro e aço.

BÁRIO – Ba

O bário é um metal alcalino terroso, rapidamente decomposto por água para formar íons de bário. É encontrado na natureza principalmente como $BaSO_4$ (barita) e $BaCO_3$, ambos altamente insolúveis.

O bário e seus sais são usados na indústria metalúrgica na fabricação de ligas especiais, na indústria de tintas, cerâmica e vidros.

BERÍLIO (*) – Be

Elemento relativamente raro, achado notadamente no mineral beril, esta substância não ocorre provavelmente em águas naturais. Cloreto e nitrato de berílio são muito solúveis em água; sulfato, moderadamente; carbonato e hidróxido são praticamente insolúveis.

O berílio é utilizado na indústria metalúrgica para a produção de ligas especiais, na fabricação de tubos de difração de raio-x, eletrodos para neon e outros. Tem um alto ponto de fusão sendo excepcionalmente forte, rígido e muito leve. A inalação deste metal ou de seus compostos é altamente tóxica ao ser humano e animais produzindo uma doença conhecida como “doença do berílio”.

Em sua forma crônica, a doença do berílio ocorre lesionando os pulmões e produzindo sérios problemas respiratórios e até mesmo a morte.

BORO - Bo

O Boro não é achado na natureza em sua forma elementar. Ocorre como borato de sódio (bórax) ou como borato de cálcio. É utilizado na indústria metalúrgica, fabricação de vidro, porcelana, carpetes e cosméticos.

O Boro é um micronutriente importante para organismos vivos mas sua faixa entre deficiência e excesso é estreita.

O boro presente na água está sempre na forma de ácido bórico, que é um ácido muito fraco. Com pH abaixo de 7, o ácido bórico não está dissociado e se apresenta nas formas de H_3BO_3 ou $B(OH)_3$. Porém, com pH mais elevado, por exemplo na faixa de 11.5, o boro pode ser encontrado na forma de borato dissociado $[B(OH)_4^-]$.

O boro em água potável não é igualmente considerado como prejudicial a seres humanos até cerca de 30mg/L. O Boro é considerado um semi metal.

CÁDMIO (*) – Cd

O cádmio é um metal relativamente raro. É tóxico a praticamente todos os sistemas e funções do corpo. O envenenamento por cádmio é associado com doenças dos rins, hipertensão e mutação genética.

Na forma elementar, o cádmio é insolúvel em água. Na natureza ocorre como sulfeto, freqüentemente como impureza nos minérios de zinco-chumbo.

O cádmio é utilizado em metalurgia na preparação de ligas de cobre, chumbo, prata, alumínio e níquel. É também usado em galvanoplastia, em cerâmicas, pigmentação e reatores nucleares.

Embora cloreto, sulfato e nitrato de cádmio sejam altamente solúveis em água, carbonatos e hidróxidos são insolúveis o que decorre que, em altos valores de pH, o cádmio é precipitado.

Os sais podem ser encontrados em despejos de galvanoplastias, indústrias de pigmentos e outras indústrias químicas.

O cádmio atua sinergicamente com outras substâncias aumentando a toxicidade. O cádmio pode formar complexo com cianeto em banhos galvânicos, porém, em soluções diluídas, o complexo é quase completamente dissociado e altamente tóxico.

CHUMBO (*) – Pb

Veneno cumulativo. Os sintomas principais são dores abdominais, perda de apetite, constipação e fadiga. Exposição de longo período pode prejudicar os rins, causar anemia e danos ao sistema nervoso e até mesmo a morte.

As principais fontes que se utilizam do chumbo são oriundas da fabricação de baterias de automóveis, da indústria de vidros e de produtos eletrônicos.

Algumas águas naturais podem conter chumbo em solução (0,4 – 0,8mg/L), porém, onde há ocorrência do minério (galena).

Contudo, o chumbo pode ser introduzido na água em decorrência de mineração ou como constituinte de vários despejos industriais.

Para os seres humanos, o chumbo é um veneno cumulativo. Tende a ser depositado nos ossos após ingestão continuada durante longo período de tempo. O chumbo não está entre os metais considerados essenciais à nutrição.

Os principais sais de chumbo e seus usos são os seguintes:

❑ O acetato de chumbo, francamente solúvel em água, é utilizado nas operações de pintura e tingimento;

❑ O cloreto de chumbo é relativamente solúvel em água e é utilizado na fabricação de certas tintas a base de chumbo, solda e fundente.

❑ O nitrato de chumbo, altamente solúvel em água, é usado na manufatura de fósforos e explosivos especiais, como mordente em tinturaria na indústria têxtil.

❑ O sulfato de chumbo, pouco solúvel em água, é usado como pigmento na indústria de tintas e na fabricação de baterias galvânicas.

COBRE (*) – Cu

É danoso a pessoas com certos distúrbios metabólicos, quando ingerido em altas doses.

Os efeitos do cobre na água são devidos ao próprio elemento cobre ou a seus sais. Na forma metálica é insolúvel em água, mas muitos sais de cobre são altamente solúveis (cloreto, nitrato e sulfato).

Sais de cobre ocorrem naturalmente em águas superficiais, porém em baixas concentrações (até cerca de 0,05mg/L), e em águas subterrâneas, excepcionalmente, sua concentração pode atingir até 12mg/L.

Sais de cobre como carbonato, hidróxido, óxido e sulfeto não são solúveis em água. Desta forma, íons cúpricos, introduzidos em águas naturais em pH 7 ou acima, provocarão a precipitação como hidróxido ou carbonato básico de cobre. Disto resulta que os íons de cobre não estão, provavelmente, presentes em águas naturais ou subterrâneas.

O cobre também não é considerado como um veneno cumulativo sistêmico como chumbo ou mercúrio, visto que a maior parte do cobre ingerido é excretada sendo muito pouco retido pelo organismo.

Sais de cobre têm larga utilização industrial, sendo comum a geração de efluentes agregando este metal:

❑ O cloreto de cobre é usado em galvanoplastia do alumínio, na fabricação de tintas indelévels, em tinturaria como mordente.

❑ O nitrato de cobre é utilizado na fabricação de fogos de artifício, tingimento de tecidos, galvanoplastia, fotografia e fabricação de inseticidas.

❑ O sulfato de cobre é o mais comum dos sais. É usado em tinturarias, galvanoplastias, fabricação de pigmentos, produção de fungicida e bactericida e na indústria farmacêutica.

CRÔMO (*) – Cr

Compostos de cromo podem estar presentes em despejos de muitos tipos de indústrias.

Os íons de cromo ocorrem sob várias formas, isto é, como íon cromoso (Cr^{++}), íon crômico (Cr^{+++}), íon cromita (CrO_3^{--}) ou (CrO_2^-), íon cromato (CrO_4^-) e como íon dicromato (Cr_2O_7^-).

Na condição crômica ou cromita, o cromo é trivalente, enquanto na forma de cromato ou dicromato o cromo é hexavalente. Todos os compostos cromosos tendem for-

temente a serem oxidados para a condição crômica.

O cromo hexavalente pode ser reduzido à forma trivalente por calor, por matéria orgânica ou por agentes redutores.

Dos sais crômicos trivalentes, cloreto, nitrato e sulfato são rapidamente solúveis em água, mas o hidróxido e o carbonato são completamente insolúveis. Dos sais de cromo hexavalente somente cromatos de sódio, potássio e amônia são solúveis. Os dicromatos correspondentes são também completamente solúveis.

Os sais de cromo hexavalente são usados extensivamente na decapagem e galvanoplastia em acabamento de metais, na anodização do alumínio, na fabricação de tintas, pigmentos, explosivos, cerâmicas, papéis e muitas outras atividades. No passado, o cromo hexavalente era utilizado em condicionamento de águas de torres de resfriamento para minimizar corrosão, acarretando sérios prejuízos à saúde das pessoas envolvidas.

Os sais de cromo trivalente, por outro lado, são utilizados muito menos extensivamente, sendo empregados como mordentes em tingimentos têxteis e nas indústrias de cerâmica, vidro, fotografia e nos curtumes.

O cromo pode causar tumores no pulmão quando inalado, além de causar danos à vida aquática.

MERCÚRIO (*) – Hg

Embora o mercúrio elementar ocorra como um metal livre em algumas partes do mundo, ele é quimicamente inerte e insolúvel em água. Sais de mercúrio ocorrem na natureza principalmente como sulfetos, porém inúmeros sais sintéticos orgânicos e inorgânicos são usados comercialmente e industrialmente.

Muitos destes sais são altamente solúveis em água. São considerados altamente tóxicos aos seres humanos sendo rapidamente absorvidos por meio do trato gastrointestinal. São também altamente tóxicos à vida aquática.

Os principais sais de mercúrio são o cloreto de mercúrio, cianeto de mercúrio e nitrato de mercúrio, todos altamente solúveis em água. O mercúrio também forma sais orgânicos como o metil mercúrio e o acetato de mercúrio.

Sob efeito agudo, o mercúrio causa dano ao sistema nervoso central e disfunções renais. Sob efeito crônico, o mercúrio causa perda de memória, tremores e decréscimo das habilidades psicomotoras.

As principais indústrias que utilizam mercúrio são as de produtos elétricos, cloro-soda (células de mercúrio), monômero de vinila e tintas. Petróleo de determinadas procedências podem conter mercúrio agregado de forma natural e constituem como um dos elementos contidos em resíduos de refinaria (efluentes e resíduos sólidos).

As formas mais perigosas de mercúrio são o metilmercúrio (Hg CH_3), o vapor de mercúrio e os íons Hg^{2+} e Hg_2^{2+} , nesta ordem.

O metilmercúrio é uma toxina mais potente que os sais de Hg^{2+} , uma vez que é solúvel nos tecidos gordurosos de animais, bioacumulando-se.

Nos seres humanos, praticamente todo o mercúrio encontra-se na forma de metilmercúrio, cuja procedência se deve aos peixes. Estes, por sua vez, absorvem o metilmercúrio que está dissolvido na água ligando-se a grupos sulfidrilas de proteínas

distribuídas por todo o peixe.

Acidente famoso com mercúrio ocorreu nos anos 50 na baía de Minamata, no Japão, onde uma planta química fabricante de cloreto de polivinila, que utilizava Hg^{2+} como catalisador do processo, descarregou resíduos que continham mercúrio. O metilmercúrio formado acumulou-se em níveis superiores a 100 ppm nos peixes da baía de Minamata, os quais eram utilizados na dieta alimentar da população local de pescadores.

Em conseqüência, milhares de pessoas foram afetadas por envenenamento devido ao mercúrio, ocasionando centenas de mortes após sofrerem disfunções no sistema nervoso central pela ação do metilmercúrio no cérebro.

Estes mesmos sintomas são também ocasionados pelo vapor de mercúrio dada a grande volatibilidade deste elemento, a maior dentre todos os metais.

O mercúrio iônico Hg^{2+} , menos tóxico, não é prontamente transportado através das células enquanto que o Hg_2^{2+} não é muito tóxico em razão de combinar-se com cloreto, no estômago, para produzir Hg_2Cl_2 insolúvel.

NÍQUEL (*) – Ni

É um metal extremamente duro e brilhante, resistente a ações da atmosfera e ácidos.

Níquel elementar raramente ocorre na natureza, porém seus compostos são encontrados em muitos minerais.

Desta forma, se o metal puro níquel não constitui um problema de poluição de água por não ser solúvel, muitos de seus sais (acetato, cloreto, nitrato, sulfato amoniacal e sulfato), contudo, são altamente solúveis em água, o que pode afetar a integridade de águas superficiais e subterrâneas.

O níquel combina rapidamente com cianeto para formar um complexo que é relativamente estável, podendo estar presente em águas moderadamente alcalinas em concentrações maiores que 100mg/L sem prejuízo aos peixes. Entretanto, em águas ácidas o complexo se rompe e libera o HCN.

PRATA (*) – Ag

Na natureza, a prata é encontrada sob forma elementar e combinada em minerais tais como a argentita (Ag_2S). Destes minerais, a prata pode lixiviar em direção à águas superficiais e subterrâneas porém em concentrações muito baixas, uma vez que os seus sais (cloreto, sulfeto, fosfato e arsenato) são insolúveis em água.

O metal prata é utilizado na indústria de filmes, jóias, em ligas e em galvanoplastias. O nitrato de prata é utilizado em indústrias de tintas, galvanoplastia, porcelana colorida e como anti-séptico. Prata coloidal é utilizada como revestimento de filtros caseiros a fim de inibir o crescimento de bactérias na água graças à ação oligodinâmica deste metal.

A administração crônica de sais de prata pode conduzir a um contínuo bronzeamento (azulamento) da pele denominado “argyria”, causado pela absorção e deposição dos sais de prata impregnando os tecidos da pele.

SELÊNIO (*) – Se

O selênio encontra-se difundido largamente na natureza. Ocorre principalmente associado com cobre, ferro, chumbo e outros metais. É encontrado em efluentes de indústrias siderúrgicas (coquerias).

Compostos de selênio, notadamente os solúveis em água, são tóxicos ao ser humano e animais. Em grandes doses causa inibição ao crescimento, descoloração da pele, prejuízo aos dentes, bem como problemas psicológicos e gastrointestinais.

ZINCO (*) – Zn

De ocorrência abundante em rochas, o zinco é utilizado intensivamente nas indústrias galvânicas, elétricas, de tintas, pigmentos e corantes, farmacêuticas, cosméticas, de inseticidas e muitas outras.

Muitos dos sais de zinco como acetato, cloreto e sulfato são altamente solúveis em água, razão pela qual muitos tipos de efluentes industriais agregam este elemento em sua composição. O zinco também pode ocorrer naturalmente em águas naturais, superficiais e subterrâneas, até mesmo em altas concentrações, porém normalmente costuma ocorrer a níveis de traços.

O zinco não apresenta efeitos deletérios aos seres humanos, exceto em altas concentrações. É até benéfico na nutrição humana, onde seu ingresso é estimado em 10 a 15mg/dia.

Nas culturas irrigadas, quantidades de zinco são necessárias à nutrição, porém a toxicidade se manifesta em baixos níveis de zinco.

Contudo, o zinco manifesta sua maior toxicidade nos peixes e na vida aquática, uma vez que mesmo em baixas concentrações é capaz de formar compostos com a mucosa que cobre as guelras dos peixes.

TÁLIO – Tl

O tálio é um metal raro, recuperado integralmente como um subproduto do processamento de certos minerais com base em metal, notadamente zinco.

O tálio é um metal pesado que oxida rapidamente no ar a óxido de tálio. Sais de tálio são usados na indústria de pigmentos e corantes, fogos de artifício e na fabricação de lentes ópticas.

É um veneno cumulativo, quatro vezes mais tóxico que óxidos de arsênio, e afeta o sistema nervoso linfático causando dores musculares, distúrbio endócrinos e perda de cabelos.

Dos sais de tálio (acetato, fluoreto, sulfato e carbonato) o mais tóxico é o acetato

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPS)

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são substâncias químicas que possuem a capacidade de permanecer nos ecossistemas por longos períodos, acumulando-se no tecido adiposo dos seres vivos, podendo causar sérios riscos à saúde humana e animal.

Ao listá-los, a Comunidade Européia teve como escopo proibir ou restringir o uso de POPs, em número de 12, (conhecidos como “Doze Sujos”), utilizados como químicos

de aplicação industrial, inseticidas ou advindos não intencionalmente de processos industriais (subprodutos). São eles: Aldrin; Clordano; Dieldrin; Endrin; Heptacloro; Mirex; Toxafeno; DDT; Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD); Dibenzofuranos policlorados (PCDF); Hexaclorobenzeno (HCB); Bifenilas policloradas (PCB).

A Convenção de Estocolmo, posteriormente, aprovou a inclusão de outras 9 novas substâncias na relação dos POPs, totalizando 21 elementos químicos, cujos usos serão restritos ou proibidos por todos os países signatários da CE, o que inclui o Brasil.

São eles os seguintes: Alfa-hexaclorociclohexano; Betahexaclorociclohexano; Clordecone; Hexabromobifenil; Éterhexabromodifenil e Éterheptabromodifenil; Lindano; Pentaclorobenzeno; Étertetrabromodifenil e Eterpentabromodifenil; Ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), seus sais e Perfluorooctano sulfonil fluoreto.

COMPOSTOS ATIVOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL (PHACS OU PPCPS)

Muitos dos resíduos e seus metabólicos oriundos da fabricação de uma diversidade de produtos farmacêuticos sintéticos podem, quando liberados direta ou indiretamente ao meio ambiente, causar conseqüências danosas.

Tais produtos farmacêuticos são do tipo analgésicos, antiinflamatórios, beta-bloqueadores, reguladores lipídeos, antiepiléticos, antibióticos, drogas contraceptivas e outras. Diversos destes “PhACs” não são eliminados completamente em sistemas biológicos convencionais sendo, em conseqüência, descarregados como contaminantes no corpo receptor junto com o efluente tratado das estações de tratamento.

Mesmos quando lançados em sistemas biológicos de esgotos sanitários alguns destes compostos mais xenobióticos são resistentes ao tratamento biológico convencional. Já foram detectadas cerca de 80 substâncias de origem farmacêutica e seus metabólicos em meio aquático, em concentrações na faixa de mg/L ou menores.

Alguns “PhACs” como Iopanidal, Diatrizoateb, Ácido Ioxitalâmico, Bezafibrato não são praticamente removidos em sistemas biológicos. Outros “PhACs” sofrem remoções parciais, como por exemplo, Ciprofloxacina (79%), Norfloxacina (87%) e Sulfamethoxazole (27%)

Os graus de biodegradabilidade destes compostos em sistemas biológicos são variáveis, dependendo do tipo de “PhACs”, da natureza da biomassa e das condições de operação do sistema biológico.

COMPOSTOS QUÍMICOS PERTURBADORES DO SISTEMA ENDÓCRINO (EDCS)

Os “EDCs” incluem uma grande quantidade de produtos orgânicos naturais e sintéticos, assim como produtos químicos inorgânicos.

Os efeitos ambientais dos “EDCs” em seres humanos e na biota envolvem aumento nos níveis de vitelogenina (um bioindicador da feminilidade em peixes) em peixes fêmeas (jovens) e machos, imediatamente a jusante dos pontos de descarga de efluentes em rios.

O impacto de hormônios esteróides comumente encontrados em esgotos sanitários, tais como esterona e 17 β -estradiol (hormônios naturais) e 17 α -ethinylestradiol (hormônio sintético, principal componente da pílula contraceptiva), são proeminentes na medida em que eles possuem o mais alto potencial de ruptura endócrina em rela-

ção a outros “EDCs”.

Estes hormônios esteróides, uma vez que são excretados por seres humanos, estão umbilicalmente presentes em meios aquáticos que recebem efluentes de tratamento de esgotos em níveis de mg/L. Têm sido detectadas concentrações de Estradiol de até 200 mg/L em efluentes de sistema de tratamento biológico de esgotos sanitários. A performance destes sistemas varia grandemente na remoção de esteróides estrógenos e, em conseqüência, a concentração deste fármaco em efluentes secundários permanece suficientemente alta, de modo a prejudicar a fauna aquática, especialmente peixes, afetados por concentrações de esteróide estrógeno tão baixas quanto 1 mg/L em termos de 17 β -estradiol.

O projeto Poseidon, atualmente em desenvolvimento pela Comunidade Econômica Européia, tem por objetivo avaliar as tecnologias de remoção das “PPCPs” contidos nos esgotos sanitários e até em mananciais, uma vez que podem ocasionar, a longo prazo, conseqüências adversas à saúde humana e ao meio ambiente.

Alguns compostos químicos tóxicos há bastante tempo presentes no meio ambiente, como o DDT, podem interferir com hormônios de seres humanos e animais devido ao fato de destruírem o funcionamento normal do sistema endócrino daqueles organismos.

Os efeitos estrogênicos nos pertubadores endócrinos podem, dadas suas características químicas, simular o estrógeno, que é um hormônio do sexo feminino. Quando os hormônios receptores do corpo confundem o poluente com estrógeno o resultado é a feminização do organismo exposto. Estes pertubadores endócrinos podem também alterar a atividade de outros hormônios sexuais como os andrógenos e a progesterona atuando como inibidores.

Um estudo do governo americano (2006) indicou alta incidência de peixes com alteração em suas características sexuais no rio Potomac, que banha Washington. Peixes machos desenvolveram características de fêmeas (como depositarem ovos).

AVALIAÇÃO DO CONTEÚDO ORGÂNICO DE UM DESPEJO

A determinação dos constituintes orgânicos de um despejo industrial pode ser realizada através de medições diretas e definitivas (através de cromatografia e espectoscopia de massa) de substâncias específicas a níveis de traços (10^{-12} a 10^{-3} mg/L) ou estimativamente quando se trata de compostos orgânicos com concentrações superiores a 1 mg/L.

Neste último contexto o conteúdo orgânico de um despejo pode ser aproximadamente avaliado a partir de três parâmetros básicos principais, quais sejam:

- DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio);
- DQO (Demanda Química de Oxigênio);
- TOC (Carbono Orgânico Total).

Nos dois primeiros, a avaliação da matéria orgânica é feita indiretamente por meio da medição do consumo de oxigênio. A análise de TOC, contudo, é um método direto de avaliação, através da medição de carbono orgânico total.

DBO (DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO)

Todo constituinte oxidável presente em um despejo introduzido em um curso d'água será forçadamente oxidado através de reações químicas ou bioquímicas (microorganismos) resultando no consumo do oxigênio dissolvido na massa líquida, o que ocasionará uma depleção de oxigênio ao longo do curso do rio.

Estes compostos oxidáveis em presença de nutrientes e microorganismos são oxidados a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ compostos inorgânicos oxidados. Tais reações bioquímicas são detectadas em laboratório como Demanda Bioquímica ou Biológica de Oxigênio (DBO).

A DBO^{20}_5 , ou simplesmente DBO, por definição, é a quantidade de oxigênio necessária à metabolização aeróbica da matéria orgânica oxidável presente após 5 dias de incubação a 20°C . Mede o teor de carbono orgânico biodegradável e, sob certas condições, também o nitrogênio oxidável presente nos despejos, assim como compostos químicos que estão sob a forma reduzida (sais ferrosos, sulfetos e sulfitos).

A oxidação da matéria carbonácea (DBO de 1º estágio) é representada pela seguinte equação:

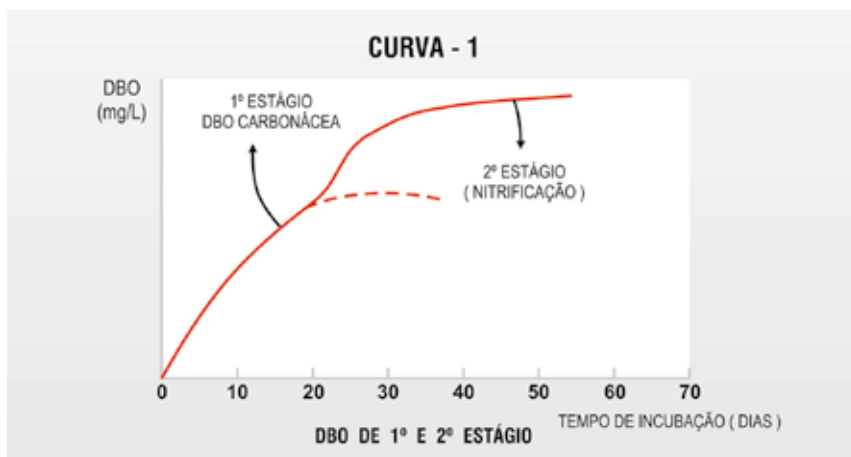


Já a oxidação do material nitrogenado (DBO de 2º estágio) é representada da seguinte forma:



Estas duas reações podem se verificar simultaneamente e a DBO será o resultado das duas reações. Normalmente, contudo, a nitrificação somente se realizará quando toda a demanda carbonácea tiver sido satisfeita. (Figura 7.6)

FIGURA 7.6
DBO de 1º e 2º estágio



O método de DBO foi desenvolvido no início do século XX pela Royal Commission on Sewage Disposal, instituição inglesa criada em 1898 para estudar medidas de controle de poluição dos rios da Inglaterra.

O período de 5 dias foi fixado por razões de praticidade, uma vez que nos testes de DBO a taxa de utilização de oxigênio é muito baixa, demandando 20 dias ou mais para a completa estabilização, dependendo da natureza do substrato e da característica da semente de micro-organismos. A DBO de 20 dias corresponde, em termos práticos, à DBO total do 1º estágio ou Demanda Última de Oxigênio (DBO_u).

Com esgotos sanitários, cerca de 20 dias de oxidação, satisfaz aproximadamente 90 a 95% da matéria orgânica carbonácea e no período de 5 dias, utilizado como padrão nos testes de DBO, a oxidação é parcial, em torno de 60 a 70% do total.

A DBO é uma determinação aparentemente simples e prática, uma vez que revela a quantidade de oxigênio que seria utilizada na degradação de um despejo orgânico, sem se necessitar conhecer a natureza e a concentração de todos os constituintes orgânicos deste despejo (proteínas, carboidratos, gorduras, outros conjuntos orgânicos, etc.), tarefa que exigiria grande complexidade. Entretanto sua determinação deve ser feita com bastante cuidado, devido à natureza das reações bioquímicas que se verificam, dependente das características de cada despejo industrial.

A DBO é o parâmetro mais utilizado no controle da poluição de água, detectando o efeito do lançamento de efluentes tratados e não-tratados na vida biológica de um corpo receptor.

A DBO é expressa como uma reação de 1ª ordem da seguinte forma:

$$\frac{dL}{dt} = -kL \quad (7.5)$$

cuja integração remete a:

$$L = L_0 e^{-kt} \text{ ou, em bases decimais: } L = L_0 10^{-kt} \quad (k_1 = k/2.303) \quad (7.6)$$

onde:

$$\square \frac{dL}{dt} = \text{Taxa de remoção do substrato;}$$

$\square L$ (mg/l) = Demanda bioquímica remanescente: concentração de matéria orgânica ou a quantidade de oxigênio remanescente em um tempo “t”. Constitui a DBO de 1º estágio remanescente no tempo “t”;

$\square L_0$ (mg/l) = Concentração inicial da matéria orgânica ou o oxigênio requerido para estabilizar a quantidade total de matéria orgânica biologicamente oxidável presente. Denominado também DBO última (DBO_u) ou DBO carbonácea total, é a quantidade total de oxigênio consumida na reação. Constitui a DBO total de 1º estágio;

$\square t$ (dia) = Tempo de incubação a 20°C;

$\square k$ (dia⁻¹) = Taxa média constante de oxidação bioquímica ou constante da velocidade de reação. Variável, conforme o tipo de despejo e do grau de disponibilidade do substrato a ser oxidado.

Entretanto, o cálculo da DBO é feito com base no consumo de oxigênio que é diretamente relacionado com a matéria orgânica removida. Sendo y (mg/l) a matéria orgânica oxidada em um tempo “ t ”, representando também o consumo de oxigênio no tempo “ t ”, ou a DBO removida, degradada ou “exercida” após qualquer tempo “ t ”, tem-se:

$y = L_o - L$ ou seja, a DBO consumida em um tempo “ t ” é igual a DBO última menos a DBO remanescente no tempo “ t ”, ou seja, a DBO removida e a remanescente são complementares.

Como $L = L_o e^{-kt}$ tem-se:

$$y = L_o - L_o e^{-kt} \text{ ou } y = L_o (1 - e^{-kt}) \text{ que é o modelo matemático da curva de DBO.}$$

Na base 10 tem-se: $y = L_o (1 - 10^{-k_1 t})$, ou seja, $k_1 = k/2.303$

Quando $t = 5$ dias, esta equação é escrita da seguinte forma:

$$DBO_5 = DBO_u (1 - 10^{-5k_1}) \text{ ou}$$

$$y = L_o (1 - 10^{-5k_1})$$

Já a DBO de 2º estágio é causada pelas bactérias nitrificadoras que degradam a matéria não-carbonácea como a amônia, oxidando-a a nitritos e nitratos. Contudo, a 20°C, a velocidade de reação das bactérias nitrificadoras é muito baixa, sendo necessário um período de 6 a 10 dias para que esta biomassa produza demanda de oxigênio significativa.

A interferência provocada pela ação das nitrobactérias pode ser eliminada mediante a utilização de pré-tratamento da amostra com a ação de agentes inibidores.

A remoção e oxidação do conteúdo orgânico presente no despejo (síntese da matéria orgânica) dá-se entre o período de 18 a 36 horas, enquanto a oxidação total da massa celular (respiração endógena) leva mais de 20 dias. (Figura 7.7)

FIGURA 7.7
DBO de 1º estágio

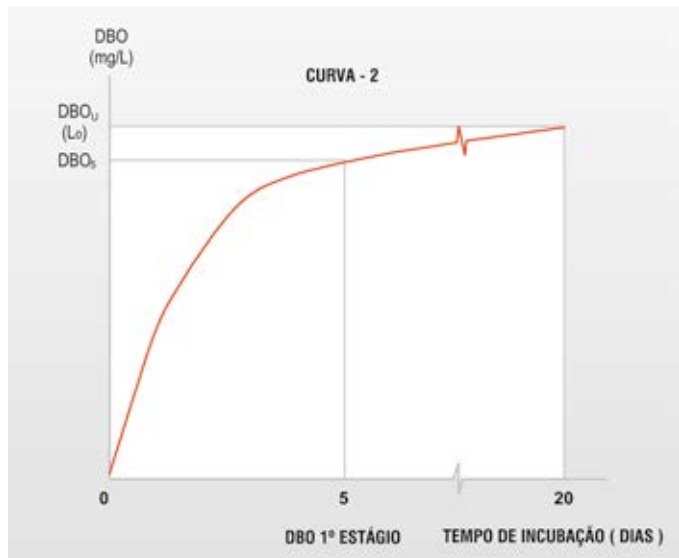
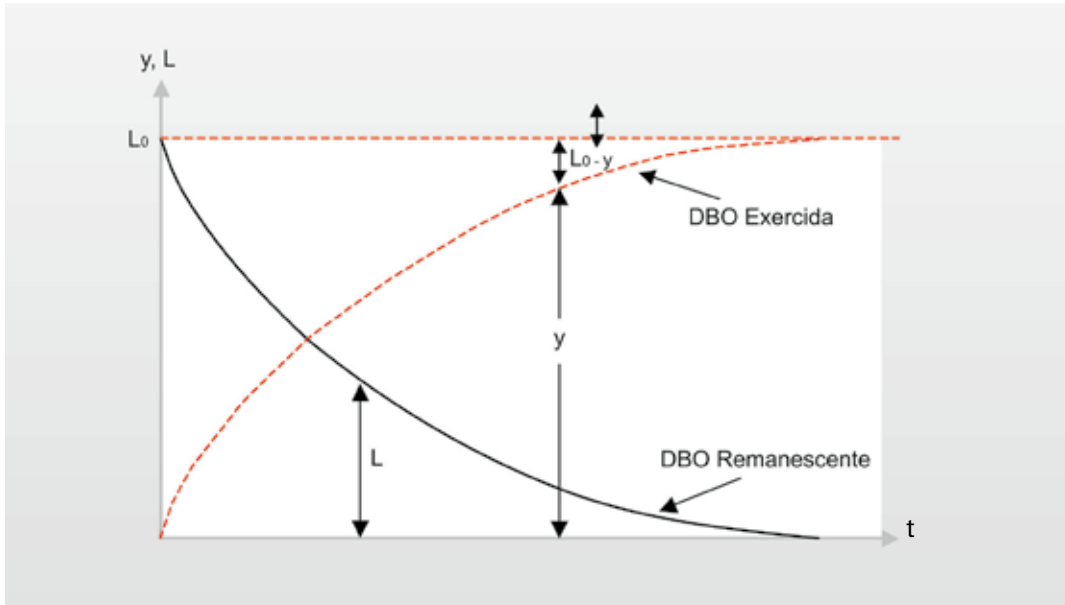


FIGURA 7.8
DBO exercida ou removida e DBO remanescente



Em linhas gerais, a técnica mais utilizada para a medida da DBO consiste em adicionar pequenas quantidades de um resíduo industrial de constituição predominantemente orgânica a um determinado volume de água saturada de oxigênio (exemplo: 9 mg/L ao nível do mar), deixando esta solução em frasco fechado em uma incubadora a 20°C, ao longo de 5 dias medindo-se a quantidade de oxigênio remanescente após este tempo de incubação.

Os microorganismos aeróbios que proliferam neste período consomem a matéria orgânica presente e respiram parte do oxigênio dissolvido naquele volume de água.

Na realidade, o oxigênio consumido no teste de DBO é a soma da parcela de oxigênio utilizado para a síntese da matéria orgânica presente e a parcela devida à respiração endógena das células dos microorganismos. (Figura 7.8)

Inicialmente, a matéria orgânica presente no despejo é utilizada para fins energéticos e crescimento da biomassa. Isto resulta na utilização de oxigênio e no crescimento de novas células. Quando os constituintes orgânicos presentes nos despejos são removidos, os microorganismos presentes continuam a utilizar o oxigênio para auto oxidação ou metabolismo endógeno do seu conteúdo celular.

Medindo-se o oxigênio dissolvido remanescente após 5 dias, obtém-se, por diferença, a quantidade de oxigênio consumido pelos microorganismos naquele período, pelo volume de despejo contido no frasco.

EXEMPLO DE CÁLCULO

a) Calcular a DBO_5 de uma amostra de um despejo cujas concentrações de oxigênio dissolvido no dia da coleta e 5 dias após a coleta foram, respectivamente, 6mg/L e 2mg/L.

$$DBO_5^{20^\circ C} = 6 - 2 = 4 \text{ mg/L}$$

b) Em uma análise de DBO_5 foram adicionados 10ml de um despejo com OD zero a 290ml de água de diluição. A mistura acusou 7,4mg/L de OD. Após um período de incubação de 5 dias a 20°C a concentração de OD na mistura foi de 2,2mg/L. Calcular a DBO do despejo.

$$DBO_5^{20^\circ C} = (7,4 - 2,2) \times \frac{0,3}{0,01} = 156 \text{ mg/L}$$

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular a DBO de 1 e 3 dias, bem como a DBO última (DBO_u) de 1º estágio (L_o), para um despejo cuja $DBO_5^{20^\circ C}$ seja igual a 300mg/L. A constante de reação $K_1 = 0,25$.

a) $DBO_u (L_o)$

$$\begin{aligned} L &= L_o e^{-kt} \\ y &= L_o (1 - e^{-kt}) \\ 300 &= L_o (1 - e^{-0,25 \times 5}) = L_o (1 - 0,287) = L_o \times 0,713 \\ L_o &= 420 \text{ mg/L (DBO última)} \end{aligned}$$

b) DBO de 1 dia (y_1)

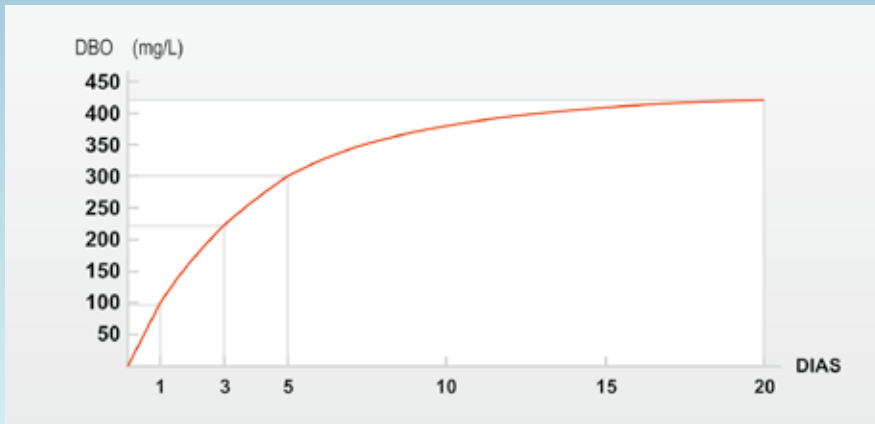
$$\begin{aligned} L_1 &= L_o e^{-kt} \\ L_1 &= L_o e^{-0,25 \times 1} = 420 \times 0,78 \\ L_1 &= 327 \text{ mg/L (DBO remanescente)} \\ y_1 &= L_o - L_1 \\ y_1 &= 420 - 327 = 93 \text{ mg/L (DBO consumida)} \end{aligned}$$

c) DBO de 3 dias (y_3)

$$\begin{aligned} L_3 &= L_o e^{-kt} \\ L_3 &= L_o e^{-0,25 \times 3} = 420 \times 0,472 \\ L_3 &= 198 \text{ mg/L (DBO remanescente)} \\ y_3 &= L_o - L_3 \\ y_3 &= 420 - 198 = 221 \text{ mg/L (DBO consumida)} \end{aligned}$$

A Figura 7.9 apresenta estes resultados no gráfico:

FIGURA 7.9
Progressão da DBO ao longo do tempo ou consumo acumulado de oxigênio



O teste de DBO, na prática, exige procedimentos mais complexos, uma vez que a amostra necessita ser adequadamente diluída com água de diluição especialmente preparada a fim de se permitir disponibilidade de oxigênio de microorganismos e nutrientes durante o período de incubação.

O resultado selecionado da DBO é aquele, ou a média daqueles resultados, para os quais o consumo de oxigênio é de no mínimo 2 mg/L nos 5 dias de incubação (em relação à concentração no momento da incubação) ou de um residual de pelo menos 1 mg/L de oxigênio após este mesmo período.

A medida da DBO relacionada à vazão de determinado despejo conduz ao conceito de carga orgânica ou carga de DBO.

No caso de lançamento a um corpo de água o conceito se amplia à carga poluidora, a qual depende também da quantidade de oxigênio dissolvido no rio que é função do grau de poluição deste rio, da vazão, da temperatura da água, da altitude e da salinidade.

A importância da DBO está intimamente associada ao conceito de poluição das águas. A partir de sua determinação, é possível conhecer o impacto causado pelo lançamento de esgotos ou despejo industrial em cursos d'água.

Por outro lado, a carga orgânica (DBO) de um despejo industrial, assim como a vazão, são parâmetros de suma importância na concepção e dimensionamento de um sistema biológico de tratamento de despejos industriais uma vez que, a partir destes dados, são dimensionadas as unidades de tratamento componentes deste sistema, medidas suas eficiências e comparados os resultados aos padrões de lançamento ou reúso.

A análise de DBO, embora não produza resultados tão exatos como DQO e TOC, deve ser cercada de cuidados extremos, uma vez que dá margens a interpretações quanto aos resultados das diversas diluições, devendo ser realizada por analistas experientes e segundo método definido pelo Standard Methods for Examination, 21th Edition. Em geral, a reprodutibilidade dos resultados situa-se em termos de 15%. O teste de DBO é sujeito a muitas variáveis e in-

terferências, particularmente quando mede despejos complexos, destacando-se o tempo de incubação, nitrificação, aclimatização da semente e a toxicidade.

A necessidade de uma melhor compreensão dos resultados dos testes de DBO decorre do fato de que as descargas industriais tendem a incluir novos compostos químicos, muitos deles de natureza tóxica, que fatalmente interferirão pela sua toxicidade na análise de DBO.

A interpretação do resultado da análise de DBO de um dado despejo industrial deve levar em conta a natureza da “semente” utilizada nos testes, uma vez que muitos despejos possuem constituintes orgânicos difíceis de se oxidar requerendo semente aclimatizada a este despejo específico. Também a presença de materiais tóxicos inibe o crescimento da biota, devido a efeitos biotóxicos ou bioestáticos.

A toxicidade de um despejo pode ser evidenciada quando se constata aumento da DBO em função do aumento da diluição da amostra no teste de DBO, isto é, diminuindo-se a concentração de produtos tóxicos com a diluição há mais atividades microbianas e, em consequência, obtém-se valores de DBO mais elevados. Neste caso, devem ser consideradas diluições acima das quais os valores de DBO sejam consistentes ou ainda remover-se as substâncias tóxicas antes dos testes.

Determinados despejos como orgânicos sintéticos podem apresentar resultados de DBO muito diferentes quando se utilizam nos testes “sementes” oriundas de esgotos sanitários decantados (usadas nos testes-padrão de DBO) e “sementes” aclimatizadas. Todas estas culturas devem agregar a presença de bactérias que oxidem a matéria carbonácea e não-carbonácea.

Se o despejo contiver certos compostos orgânicos, como por exemplo a celulose ou fenol, a “semente” utilizada no teste-padrão de DBO (esgoto sanitário) não conterà as espécies de microorganismos exigidas para oxidar a celulose e o fenol, o que acarretará baixo valor da DBO de 5 dias (DBO_5), ou seja, uma pequena parte da DBO última (DBO_u).

Outro exemplo: resultado de uma pesquisa revelou que a DBO de um monômero de acrilonitrila, medida com base na utilização de semente de esgoto sanitário foi apenas 17% da DBO medida com semente apropriadamente aclimatizada. Mesmo utilizando-se sementes aclimatizadas de compostos de estruturas moleculares semelhantes, como por exemplo acrilonitrila, a pesquisa revelou que a DBO foi somente 22% do valor obtido com a semente aclimatizada do monômero.

Se esta situação ocorre, é necessário determinar o valor da diluição, abaixo da qual o resultado obtido de DBO é consistente.

DQO (DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO) E TOC (CARBONO ORGÂNICO TOTAL)

A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar o conteúdo orgânico total de um despejo (não apenas a parcela biodegradável ou parcialmente biodegradável) que é oxidado por dicromato ou permanganato de potássio em uma solução ácida.

Mede o carbono orgânico total à exceção de certos compostos aromáticos como benzeno, que não são totalmente oxidáveis na reação. O teste de DQO é, na realidade, uma reação de oxi-redução e, desta forma, outras substâncias reduzidas como sulfetos, sulfitos e ferro ferroso serão também oxidadas e computadas como DQO.

A DQO pode ser calculada empiricamente em alguns casos a partir da Demanda Teórica de Oxigênio (ThOD), que é calculada como o oxigênio requerido para oxidar uma substância

orgânica aos produtos finais $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. A ThOD é igual à DQO para a maior parte dos compostos orgânicos, com exceção de alguns aromáticos. A ThOD somente poderá ser calculada se todos os constituintes do despejo forem conhecidos, o que é raro. Desta forma a ThOD tem aplicação prática muito limitada.

A DQO é, com poucas exceções, sempre superior à DBO e, em alguns casos, quando ocorre a presença de substâncias rapidamente assimiláveis, como por exemplo açúcares, a DQO é proporcional à DBO.

Quanto mais o despejo contiver substâncias refratárias, maior será a relação DQO/DBO. Despejos brutos e tratados têm relação DQO/DBO diferente, sendo mais alta no efluente tratado, visto ser menor neste a parcela biodegradável remanescente, em comparação ao despejo bruto em virtude do acúmulo de produtos orgânicos não-degradáveis durante a bioxidação. Em esgotos domésticos brutos a relação DBO/DQO varia de 0,3 a 0,8, enquanto a relação DBO/TOC varia de 1,0 a 1,6.

TOC (CARBONO ORGÂNICO TOTAL)

O teste de TOC mede todo carbono como CO_2 , resultando que todas as formas de carbono inorgânico devem ser removidas antes do teste, ou ter sua presença considerada nos cálculos, para correção. É normalmente aplicado em despejos com pequenas concentrações de matéria orgânica.

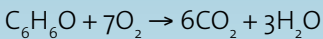
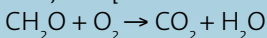
A análise de TOC tem como vantagem ser um método de fácil determinação.

O TOC, tal como a DQO, pode ser determinado empiricamente, conhecendo-se a concentração dos constituintes de um determinado despejo. No caso de um despejo contendo 100 mg/L de lactose e 10 mg/L de fenol as DQO e os TOC são as técnicas seguintes:

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular as DQOs e os TOCs, parciais e totais, bem como a DBO de um despejo contendo 100 mg/L de lactose e 10 mg/L de fenol:

Reações químicas:



a) Cálculo estimativo das DQOs:

$$\text{DQO} = \frac{1 \times 32 \text{ g}}{30 \text{ g}} \times 100 = 107 \text{ mg/L (Lactose)}$$

$$\text{DQO} = \frac{7 \times 32 \text{ g}}{94 \text{ g}} \times 10 = 23,8 \text{ mg/L (Lactose)}$$

As DQOs estimadas para lactose e fenol são, respectivamente, de 107 mg/L e 23,8 mg/L. A DQO total é pois de 130,8 mg/L.

b) Cálculo estimativo dos TOCs:

$$\text{TOC} = \frac{1 \times 12 \text{ g}}{30 \text{ g}} \times 100 = 40 \text{ mg/L}$$

$$\text{TOC} = \frac{6 \times 12 \text{ g}}{94 \text{ g}} \times 10 = 7,7 \text{ mg/L (fenol)}$$

Os TOCs estimados devidos a lactose e fenol são, respectivamente, de 40 mg/L e 7,7 mg/L. O TOC total é pois 47,7 mg/l.

c) Cálculo estimativo da DBO:

Com relação à DBO, o cálculo estequiométrico é feito a partir da DQO dos constituintes dos despejos que sejam de natureza orgânica e biodegradáveis. O cálculo deve levar em conta o grau de biodegradabilidade destes constituintes, o que na prática nem sempre é disponível.

A DBO última da lactose e do fenol pode ser estimada a partir da DQO total do despejo (130,8 mg/l).

Considerando-se que a lactose e o fenol são rapidamente biodegradáveis, vale a relação:

$$\text{DQO} = \text{DBO}_u / 0,92. \text{ Então, } \text{DBO}_u = 0,92 \times 130,8 \text{ mg/l} = 120 \text{ mg/l}.$$

Considerando-se k_1 como sendo 0,2/dia, ter-se-á:

$$\frac{\text{DBO}_5}{\text{DBO}_u} = (1 - 10^{(-5 \times 0,2)}) = 0,9$$

$$\text{Assim: } \text{DBO}_5 = 0,9 \times 120 \text{ mg/l} = 108 \text{ mg/l}$$

No monitoramento rotineiro de uma estação de tratamento de efluentes é útil estabelecer relações entre DBO, DQO e TOC.

Dependendo da substância orgânica em questão, a relação DQO/TOC pode variar de zero, quando o constituinte orgânico é resistente à oxidação com dicromato (Ex.: benzeno), até 5,33 para metano. No exemplo anterior a relação estequiométrica DQO/TOC foi de 2,7.

a) Benzeno: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{X}$

$$\frac{\text{DQO}}{\text{TOC}} = 0 \quad (\text{A reação não ocorre})$$

b) Metano: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{\text{DQO}}{\text{TOC}} = \frac{2 \times 32 \text{ g} / 16 \text{ g}}{1 \times 12 \text{ g} / 16 \text{ g}} = 5,33$$

ABSORVÂNCIA

A biodegradação de compostos orgânicos recalcitrantes pode ser acompanhada por espectroscopia de UVVisível quantificando a diminuição da intensidade da banda de absorção máxima (λ_{max}). Inicialmente, para se obter a curva de calibração faz-se a varredura em um espectrofotômetro no comprimento de onda ótimo na região do UV 220 – 330 nm para a quantificação do composto orgânico para em seguida identificar o pico máximo de absorção da luz deste composto.

As leituras de absorvância correspondente ao comprimento de onda ótimo, isto é o de máxima absorção de luz, permitem traçar a curva de calibração obtida através de um gráfico que relaciona a absorvância e a concentração do composto.

A redução da absorvância, no comprimento de onda ótimo, ao longo do tempo indica o nível de degradação do composto orgânico avaliado.

7.6 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PRINCIPAIS TIPOS DE DESPEJOS

Dada a diversidade das categorias representativas das atividades industriais e da extrema variabilidade dos efluentes gerados torna-se difícil estabelecer até mesmo faixas de variação dos principais parâmetros característicos dos despejos. Nestas condições, optou-se por tentar introduzir uma caracterização com base nos conceitos propostos na Tabela 7.10

TABELA 7.10
Graduação dos conceitos

Graduação	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SS (mg/L)	O & G (mg/L)
Baixa	<500	<100	<100	<100
Medi	500 – 2.000	100 – 1.000	100 - 500	100 – 500
Alta	2.000 – 5.000	1.000 – 2.000	>500	>500
Muito Alta	> 5.000	> 2.000	>1.000	>1.000

A Tabela 7.11 apresenta, a título de orientação, as características dos despejos das principais categorias de indústrias geradoras.

TABELA 7.11
Características dos principais tipos de despejos

CATEGORIAS	DBO	DQO	SST	O & G	CN	F	FENÓIS	METAIS PESADOS (*)	OUTROS POLUENTES SIGNIFICATIVOS
Frutas, legumes e outros vegetais	Média à Alta	Média à Alta	Média à Alta	Baixa	-	-	-	-	-
Fecularia	Média à Alta	Média à Alta	Alta	Baixa	Presente	-	-	-	-
Amido / glicose	Alta	Alta	Alta	Média	-	-	-	-	-
Processamento de tomate e milho	Alta	Alta	Alta	Média	-	-	-	-	-
Gelatina	Alta	Muito Alta	Alta	Média	-	-	-	-	-
Refino de açúcar e álcool	Alta a Muito Alta	Alta a Muito Alta	Alta	Baixa	-	-	-	-	-
Produtos do Leite Laticínios	Média à Alta	Média à Alta	Média à Baixa	Alta	-	-	-	-	-
Produção de ricota e produtos naturais	Alta	Alta	Alta	Alta	-	-	-	-	-
Café solúvel	Alta	Alta	Alta	Baixa	-	-	-	-	Cor
Bebidas fermentadas	Alta	Alta à Muito Alta	Baixa à Média	Baixa	-	-	-	-	-
Bebidas destiladas	Muito Alta	Muito Alta	Baixa	Baixa	-	-	-	-	-
Massas alimentícias	Alta	Alta	Alta	Média à Alta	-	-	-	-	-
Óleos Vegetais (refinaria, margarina e Saboraria)	Alta	Muito Alta	Média	Alta	-	-	-	-	Fósforo
Matadouros e Frigoríficos (bovinos)	Alta à Muito Alta	Alta à Muito Alta	Alta à Muito Alta	Alta	-	-	-	-	Sólidos (entranhas, gorduras e vísceras)
Abatedouro de aves	Média	Média	Média	Alta	-	-	-	-	Sólidos (entranhas, gorduras e vísceras)
Pescado	Alta	Muito Alta	Alta	Alta	-	-	-	-	-
Gorduras vegetais e animais	Alta	Alta	Baixa	Alta	-	-	-	-	-
Fumo	Média	Média	Baixa	Média	-	-	-	-	-
Produção de Cigarros	Alta	Alta	Alta	Baixa	-	-	-	-	-
Têxtil - Lanifícios	Alta	Alta	Alta	Alta	-	-	Presente	Cr	Cor, Temperatura, S
Têxtil - Algodão e sintéticos	Média - Alta	Média à Alta	Média à Alta	Baixa	-	-	Presente	Zn, B, Cd, Se, Cu	Cor, Temperatura, corantes, AZO, sulfetos
Lavanderias e tinturarias	Média	Média	Média	Alta	-	-	Presente	-	-
Indústria farmacêutica									
Manipulação de produtos	Média	Média	Média	Baixa	-	-	-	-	-
Indústria farmacêutica									
Síntese	Alta	Muito Alta	Média	Baixa	-	-	-	-	-
Cosméticos	Alta	Muito Alta	Média	Baixa à Média	-	-	Presente	Zn, B, Hg	PhACs, POPs
Curtumes	Alta	Alta	Alta	Alta	-	-	-	Cr ³ , B, As	-
Celulose	Alta	Alta	Alta	Baixa	-	-	-	B, Cu, Hg, Se, Zn	POPs
Papel, papelão	Média	Média	Alta	Baixa	-	-	-	-	-
Compensados de madeira	Alta	Muito Alta	Alta	Baixa	-	-	-	-	Fungicidas
Siderurgia	Média	Média	Alta	Alta	Presente	Presente	Presente	Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn	BTX, Benzo (a), Pireno, Amônia
Laminação do Alumínio	Baixa	Média	Baixa	Média	-	-	-	-	-
Estireno	Alta à Muito Alta	Alta à Muito Alta	Média	Alta	-	-	Presente	-	Benzeno

(*) Arsênio (As), Boro (B) e Bário (Ba) foram incluídos na coluna de metais pesados

TABELA 7.11
Características dos principais tipos de despejos (Continuação)

CATEGORIAS	DBO	DQO	SST	O & G	CN	F	FENÓIS	METAIS PESADOS (*)	OUTROS POLUENTES SIGNIFICATIVOS
Coquearias	Alta	Alta	Média	Baixa	Presente	Presente	Presente	Se	BTX, amônia, sulfetos, naftaleno, pinidina
Metalurgia	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	-	Presente	-	As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Zn	-
Acabamento de metais	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	Presente	Presente	-	B, Cd, Cr, Co, Pa, Cu, Pb, Ni, Ag, Zn	-
Fundição	Baixa	Baixa	Média à Alta	Baixa	-	-	Presente	Ba, Zn, Pb, Cr, Sn, Ti, Mo, Ni, Cu, Co, Cd,	-
Forjaria, estamparia	Baixa	Baixa	Alta	Alta	Presente	-	-	Pb, Cu	-
Metais não ferrosos	Baixa	Média	Baixa	Média	-	-	-	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Zn	-
Veículos	Baixa	Baixa	-	Média	-	-	-	Cr, Cu, Pb, Zn, B	-
Extração de Petróleo	Baixa	Média	Alta	Muito Alta	-	-	Presente	Ba, Hg, Zn	Salinidade H2S
Refino de petróleo	Alta	Muito Alta	Baixa	Alta	Presente	Presente	Presente	Ni, Cr, Cu, Mo, Se, Va e Zn	BTX, amônia, Naftaleno, Tolueno, Nitrobenzeno, Nitrato, Nitrito, Sulfetos, H2S, cloretos
Produtos petroquímicos básicos	Alta	Muito Alta	Alta	Alta	Presente	Presente	Presente	-	POPs
Plásticos e Resinas	Média à Alta	Média Alta	Baixo à Alta	Baixa	Presente	-	-	Cd, Hg	POPs
Detergentes	Alta	Alta	Média	Baixa	-	-	-	As, Ba	Fósforo
Produtos químicos inorgânicos	Baixa	Baixa	Média à Alta	Média à Alta	-	-	-	Ba, Pb, Hg	Cor
Explosivos a base de nitrato	Alta	Muito Alta	Média	Baixa	-	-	-	-	Nitratos, Lignina
Tintas, vernizes	Média	Média	Média	Média à Alta	-	-	-	Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Zn	-
Corantes	Alta	Alta	Baixa	Baixa	-	-	-	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Se	Cor
Defensivos agrícolas	Alta	Muito Alta	Baixa	Baixa	-	-	-	As, Hg, Se, B, Cd	POPs
Fios, cabos e condutores elétricos	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	-	-	-	Ba, Cu, Hg, Se, Cd, Pb, Zn, Cr	Bi e di fenil polibromato éteres (BPP e DPP)
Pilhas, baterias	Baixa	Baixa	-	Baixa	-	-	-	Li, As, Pb, Cd, Ni	-
Fertilizantes	Média	Média	Média	Baixa	-	Presente	-	-	Fósforo, Amônia
Vidros	Baixa	Média	Baixa	Baixa	-	Presente	-	As, B, Ba, Cd, Cr, Co, Se	Amônia
Gráfica	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	-	-	-	Cd, Pb, Ni, Zn	-
Cerâmica	Baixa	Baixa	Alta	Baixa	-	-	-	As, Ba, B, Cd, Cr, Pb, Se, Cu, Ni, Zn	-
Mineração	Baixa	Baixa	Alta	Baixa	Presente	Presente	-	As, Cd, Cu, Fe, Pb, Ni, Ag, Zn, Hg	-
Preservativos da madeira	Alta	Alta	Alta	Baixo	-	-	Presente	As, B, Cr, Cu, Hg	Pentaclorofenol, POPs
Esgotos sanitários	Média	Média	Média	Média	-	-	Presente	-	Patógenos, EDC, DE, Amônia, Detergentes
Chorume	Alta	Muito alta	Alta	Média	-	-	Presente	Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd	Nitrogenio amoniacal

Capítulo 8

GRAU DE TRATAMENTO

Fornece informações acerca do grau de tratamento requerido para o efluente tratado em função dos padrões de emissão e de qualidade. Apresenta também metodologia para a avaliação do perfil sanitário de um corpo de água receptor.

8.1 ATENDIMENTO AOS PADRÕES LEGAIS

O grau de tratamento necessário para o lançamento de efluentes tratados oriundos de atividades industriais bem como os do tratamento de esgotos sanitários no corpo receptor (usualmente águas superficiais ou sistemas públicos de esgotos sanitários) leva em conta padrões legais de emissão e de qualidade.

Padrões de emissão se relacionam às características do efluente lançado, enquanto os padrões de qualidade estão afetos à natureza do corpo receptor deste efluente (águas superficiais).

Os padrões de emissão são estabelecidos independentemente do enquadramento legal do corpo receptor. Prevêem padrões, independentemente da classificação do curso d'água.

Já os padrões de qualidade são estabelecidos em conformidade com a classificação prévia do curso d'água receptor.

Tanto padrões de emissão como de qualidade são tipificados e quantificados em legislações específicas a nível federal e estadual.

A nível federal vigem o CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005 e o CONAMA 430 de 13 de maio de 2011, que estabelecem padrões mínimos de emissão e de qualidade de água, em conformidade com o enquadramento dos cursos d'água, ou seja, com seus usos preponderantes definidos segundo os usos mais restritivos da água, atuais ou pretendidos.

Quando, porém, do lançamento diretamente em sistemas públicos de esgotos sanitários, desde que dotados de estações de tratamento adequadas, os padrões de emissão devem se ater além das normas legais, também às exigências da concessionária destes serviços, de tal forma que não haja prejuízos à integridade da rede coletora, do processo de tratamento e à qualidade do curso d'água receptor final.

No caso de reciclagem ou reuso direto o padrão de emissão do efluente a ser tratado é estabelecido em função das exigências dos próprios usuários quanto às necessidades requeridas pelos processos produtivos geradores ou de outras destinações mais ou menos nobres que se pretenda dar ao efluente tratado (produção, águas de lavagem, torres de resfriamento, caldeiras, usos sanitários, irrigação etc).

PADRÃO DE EMISSÃO

Os padrões de emissão são representados por um elenco de parâmetros físico-químicos, biológicos e bacteriológicos medidos no próprio efluente, de acordo com metodologias específicas de amostragem e análises. O artigo 34 da Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA (revisado na Resolução nº 397 de 3 de abril de 2008) que estabelece padrões de emissão foi alterado e complementado pela Resolução Nº 430 de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Na íntegra, o novo texto é o seguinte:

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho

Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

Parágrafo único. O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Art. 2º A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica:

I - acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou

II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor.

CAPÍTULO I

DAS DEFINIÇÕES

Art. 4º Para efeito desta Resolução adotam-se as seguintes definições, em complementação àquelas contidas no art. 2º da Resolução CONAMA no 357, de 2005:

I - Capacidade de suporte do corpo receptor: valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seus usos determinados pela classe de enquadramento;

II - Concentração de Efeito Não Observado-CENO: maior concentração do efluente que não causa efeito deletério estatisticamente significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos, em um determinado tempo de exposição, nas condições de ensaio;

III - Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, expressa em porcentagem:

a) para corpos receptores confinados por calhas (rio, córregos, etc): 1. CECR = [(vazão do efluente) / (vazão do efluente + vazão de referência do corpo receptor)] x 100.

b) para áreas marinhas, estuarinas e lagos a CECR é estabelecida com base em estudo da dispersão física do efluente no corpo hídrico receptor, sendo a CECR limitada pela zona de mistura definida pelo órgão ambiental;

IV - Concentração Letal Mediana-CL50 ou Concentração Efetiva Mediana-CE50: é a concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50% dos organismos, em determinado período de exposição, nas condições de ensaio;

V - Efluente: é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos;

VI - Emissário submarino: tubulação provida de sistemas difusores destinada ao lançamento de efluentes no mar, na faixa compreendida entre a linha de base e o limite do mar territorial brasileiro;

VII - Esgotos sanitários: denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos;

VIII - Fator de Toxicidade-FT: número adimensional que expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio;

IX - Lançamento direto: quando ocorre a condução direta do efluente ao corpo receptor;

X - Lançamento indireto: quando ocorre a condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições antes de atingir o corpo receptor;

XI - Nível trófico: posição de um organismo na cadeia trófica;

XII - Parâmetro de qualidade do efluente: substâncias ou outros indicadores representativos dos contaminantes toxicologicamente e ambientalmente relevantes do efluente;

XIII - *Testes de ecotoxicidade: métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica; e*

XIV - *Zona de mistura: região do corpo receptor, estimada com base em modelos teóricos aceitos pelo órgão ambiental competente, que se estende do ponto de lançamento do efluente e delimitada pela superfície em que é atingido o equilíbrio de mistura entre os parâmetros físicos e químicos, bem como o equilíbrio biológico do efluente e os do corpo receptor, sendo específica para cada parâmetro.*

CAPÍTULO II

DAS CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

Seção I - Das Disposições Gerais

Art. 5º *Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.*

§ 1º *As metas obrigatórias para corpos receptores serão estabelecidas por parâmetros específicos.*

§ 2º *Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.*

Art. 6º *Excepcionalmente e em caráter temporário, o órgão ambiental competente poderá, mediante análise técnica fundamentada, autorizar o lançamento de efluentes em desacordo com as condições e padrões estabelecidos nesta Resolução, desde que observados os seguintes requisitos:*

I - comprovação de relevante interesse público, devidamente motivado;

II - atendimento ao enquadramento do corpo receptor e às metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias;

III - realização de estudo ambiental tecnicamente adequado, às expensas do empreendedor responsável pelo lançamento;

IV - estabelecimento de tratamento e exigências para este lançamento;

V - fixação de prazo máximo para o lançamento, prorrogável a critério do órgão ambiental competente, enquanto durar a situação que justificou a excepcionalidade aos limites estabelecidos nesta norma; e

VI - estabelecimento de medidas que visem neutralizar os eventuais efeitos do lançamento excepcional.

Art. 7º O órgão ambiental competente deverá, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, listadas ou não no art. 16 desta Resolução, de modo a não comprometer as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, estabelecidas para enquadramento do corpo receptor.

§ 1º O órgão ambiental competente poderá exigir, nos processos de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte do corpo receptor.

§ 2º O estudo de capacidade de suporte deve considerar, no mínimo, a diferença entre os padrões estabelecidos pela classe e as concentrações existentes no trecho desde a montante, estimando a concentração após a zona de mistura.

§ 3º O empreendedor, no processo de licenciamento, informará ao órgão ambiental as substâncias que poderão estar contidas no efluente gerado, entre aquelas listadas ou não na Resolução CONAMA no 357, de 2005 para padrões de qualidade de água, sob pena de suspensão ou cancelamento da licença expedida.

§ 4º O disposto no § 3º não se aplica aos casos em que o empreendedor comprove que não dispunha de condições de saber da existência de uma ou mais substâncias nos efluentes gerados pelos empreendimentos ou atividades.

Art. 8º É vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes- POPs, observada a legislação em vigor.

Parágrafo único. Nos processos nos quais possam ocorrer a formação de dioxinas e furanos deverá ser utilizada a tecnologia adequada para a sua redução, até a completa eliminação.

Art. 9º No controle das condições de lançamento, é vedada, para fins de diluição antes do seu lançamento, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação.

Art. 1º. Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes efluentes ou lançamentos individualizados, os limites constantes desta Resolução aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão ambiental competente.

Art. 11. Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.

Art. 12. O lançamento de efluentes em corpos de água, com exceção daqueles enquadrados na classe especial, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência ou volume disponível, além de atender outras exigências aplicáveis.

Parágrafo único. Nos corpos de água em processo de recuperação, o lançamento de efluentes observará as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final.

Art. 13. Na zona de mistura serão admitidas concentrações de substâncias em desacordo com os padrões de qualidade estabelecidos para o corpo receptor, desde que não comprometam os usos previstos para o mesmo.

Parágrafo único. A extensão e as concentrações de substâncias na zona de mistura deverão ser objeto de estudo, quando determinado pelo órgão ambiental competente, às expensas do empreendedor responsável pelo lançamento.

Art. 14. Sem prejuízo do disposto no inciso I do parágrafo único do art. 3º desta Resolução, o órgão ambiental competente poderá, quando a vazão do corpo receptor estiver abaixo da vazão de referência, estabelecer restrições e medidas adicionais, de caráter excepcional e temporário, aos lançamentos de efluentes que possam, dentre outras consequências:

I - acarretar efeitos tóxicos agudos ou crônicos em organismos aquáticos; ou

II - inviabilizar o abastecimento das populações.

Art. 15. Para o lançamento de efluentes tratados em leito seco de corpos receptores intermitentes, o órgão ambiental competente poderá definir condições especiais, ouvido o órgão gestor de recursos hídricos.

Seção II

Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluentes (Ver Tabela 8.1)

§ 10 Os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo.

§ 20 Os efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução.

§ 30 Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III desta Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo:

I - ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; e

II - ser lançados diretamente após tratamento especial.

Art. 17. O órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público.

Art. 18. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

TABELA 8.1
Parâmetros inorgânicos Valores máximos

PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALORES MÁXIMOS
Arsênio Total	0,5 mg/L As
Bário Total	5,0 mg/L Ba
Boro Total	5,0 mg/L B
Cádmio Total	0,2 mg/L Cd
Chumbo Total	0,5 mg/L Pb
Cianeto Total	1,0 mg/L CN
Cianeto Livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre Dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo Hexavalente	0,1 mg/L Cr6+
Cromo Trivalente	1,0 mg/L Cr3+
Estanho Total	4,0 mg/L Sn
Ferro Dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto Total	10,0 mg/L F
Manganês Dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio Total	0,01 mg/L Hg
Níquel Total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio Amoniacal Total (*)	20,0 mg/L N
Prata Total	0,1 mg/L Ag
Selênio Total	0,3 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco Total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 Cis + 1,2 Trans)	1,0 mg/L
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C6H5OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

(*) Não aplicável a sistemas de tratamento de esgotos sanitários

§ 10 Os critérios de ecotoxicidade previstos no caput deste artigo devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

§ 20 Cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de referência do efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, além dos organismos e dos métodos de ensaio a serem utilizados, bem como a frequência de eventual monitoramento.

§ 30 Na ausência de critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor, as seguintes diretrizes devem ser obedecidas:

I - para efluentes lançados em corpos receptores de água doce Classes 1 e 2, e águas salinas e salobras Classe 1, a Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR deve ser menor ou igual à Concentração de Efeito Não Observado-CENO de pelo menos dois níveis tróficos, ou seja:

a) CECR deve ser menor ou igual a CENO quando for realizado teste de ecotoxicidade para medir o efeito tóxico crônico; ou

b) CECR deve ser menor ou igual ao valor da Concentração Letal Mediana (CL50) dividida por 10; ou menor ou igual a 30 dividido pelo Fator de Toxicidade (FT) quando for realizado teste de ecotoxicidade para medir o efeito tóxico agudo;

II - para efluentes lançados em corpos receptores de água doce Classe 3, e águas salinas e salobras Classe 2, a Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR deve ser menor ou igual à concentração que não causa efeito agudo aos organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos, ou seja:

a) CECR deve ser menor ou igual ao valor da Concentração Letal Mediana-CL50 dividida por 3 ou menor ou igual a 100 dividido pelo Fator de Toxicidade-FT, quando for realizado teste de ecotoxicidade aguda.

§ 40 A critério do órgão ambiental, com base na avaliação dos resultados de série histórica, poderá ser reduzido o número de níveis tróficos utilizados para os testes de ecotoxicidade, para fins de monitoramento.

§ 50 Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos na Resolução nº 357, de 2005, não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos não se aplicam os parágrafos anteriores.

Art. 19. O órgão ambiental competente deverá determinar quais empreendimentos e

atividades deverão realizar os ensaios de ecotoxicidade, considerando as características dos efluentes gerados e do corpo receptor.

Art. 20. O lançamento de efluentes efetuado por meio de emissários submarinos deve atender, após tratamento, aos padrões e condições de lançamento previstas nesta Resolução, aos padrões da classe do corpo receptor, após o limite da zona de mistura, e ao padrão de balneabilidade, de acordo com normas e legislação vigentes.

Parágrafo único. A disposição de efluentes por emissário submarino em desacordo com as condições e padrões de lançamento estabelecidos nesta Resolução poderá ser autorizada pelo órgão ambiental competente, conforme previsto nos incisos III e IV do art. 6o, sendo que o estudo ambiental definido no inciso III deverá conter no mínimo:

I - As condições e padrões específicos na entrada do emissário;

II - O estudo de dispersão na zona de mistura, com dois cenários:

a) primeiro cenário: atendimento aos valores preconizados na Tabela I desta Resolução;

b) segundo cenário: condições e padrões propostos pelo empreendedor; e

III - Programa de monitoramento ambiental.

Seção III

Das Condições e Padrões para Efluentes de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários

Art. 21. Para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários deverão ser obedecidas as seguintes condições e padrões específicos:

I - Condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 e 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO 5 dias, 20°C: máximo de 120 mg/L, sendo que este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO, ou mediante estudo

de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

e) substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) até 100 mg/L; e

f) ausência de materiais flutuantes.

§ 10 As condições e padrões de lançamento relacionados na Seção II, art. 16, incisos I e II desta Resolução, poderão ser aplicáveis aos sistemas de tratamento de esgotos sanitários, a critério do órgão ambiental competente, em função das características locais, não sendo exigível o padrão de nitrogênio amoniacal total.

§ 20 No caso de sistemas de tratamento de esgotos sanitários que recebam lixiviados de aterros sanitários, o órgão ambiental competente deverá indicar quais os parâmetros da Tabela I do art. 16, inciso II desta Resolução que deverão ser atendidos e monitorados, não sendo exigível o padrão de nitrogênio amoniacal total.

§ 30 Para a determinação da eficiência de remoção de carga poluidora em termos de DBO₅, 20°C para sistemas de tratamento com lagoas de estabilização, a amostra do efluente deverá ser filtrada.

Art. 22. O lançamento de esgotos sanitários por meio de emissários submarinos deve atender aos padrões da classe do corpo receptor, após o limite da zona de mistura e ao padrão de balneabilidade, de acordo com as normas e legislação vigentes.

Parágrafo único. Este lançamento deve ser precedido de tratamento que garanta o atendimento das seguintes condições e padrões específicos, sem prejuízo de outras exigências cabíveis:

I - pH entre 5 e 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

III - após desarenação;

IV - sólidos grosseiros e materiais flutuantes: virtualmente ausentes; e

V - sólidos em suspensão totais: eficiência mínima de remoção de 20%, após desarenação.

Art. 23. Os efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários poderão ser objeto de teste de ecotoxicidade no caso de interferência de efluentes com características potencialmente tóxicas ao corpo receptor, a critério do órgão ambiental competente.

§ 10 Os testes de ecotoxicidade em efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários têm como objetivo subsidiar ações de gestão da bacia contribuinte aos referidos sistemas, indicando a necessidade de controle nas fontes geradoras de efluentes com características potencialmente tóxicas ao corpo receptor.

§ 20 As ações de gestão serão compartilhadas entre as empresas de saneamento, as fontes geradoras e o órgão ambiental competente, a partir da avaliação criteriosa dos resultados obtidos no monitoramento.

CAPÍTULO III

DIRETRIZES PARA GESTÃO DE EFLUENTES

Art. 24. Os responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos deverão realizar o automonitoramento para controle e acompanhamento periódico dos efluentes lançados nos corpos receptores, com base em amostragem representativa dos mesmos.

§ 10 O órgão ambiental competente poderá estabelecer critérios e procedimentos para a execução e averiguação do automonitoramento de efluentes e avaliação da qualidade do corpo receptor.

§ 20 Para fontes de baixo potencial poluidor, assim definidas pelo órgão ambiental competente, poderá ser dispensado o automonitoramento, mediante fundamentação técnica.

Art. 25. As coletas de amostras e as análises de efluentes líquidos e em corpos hídricos devem ser realizadas de acordo com as normas específicas, sob responsabilidade de profissional legalmente habilitado.

Art. 26. Os ensaios deverão ser realizados por laboratórios acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial-INMETRO ou por outro organismo signatário do mesmo acordo de cooperação mútua do qual o INMETRO faça parte ou em laboratórios aceitos pelo órgão ambiental competente.

§ 10 Os laboratórios deverão ter sistema de controle de qualidade analítica implementado.

§ 20 Os laudos analíticos referentes a ensaios laboratoriais de efluentes e de corpos receptores devem ser assinados por profissional legalmente habilitado.

Art. 27. As fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização.

Parágrafo único. No caso de efluentes cuja vazão original for reduzida pela prática de

reúso, ocasionando aumento de concentração de substâncias presentes no efluente para valores em desacordo com as condições e padrões de lançamento estabelecidos na Tabela I do art. 16, desta Resolução, o órgão ambiental competente poderá estabelecer condições e padrões específicos de lançamento, conforme previsto nos incisos II, III e IV do art. 6º, desta Resolução.

Art. 28. O responsável por fonte potencial ou efetivamente poluidora dos recursos hídricos deve apresentar ao órgão ambiental competente, até o dia 31 de março de cada ano, Declaração de Carga Poluidora, referente ao ano anterior.

§ 1º A Declaração referida no caput deste artigo conterá, entre outros dados, a caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes, baseada em amostragem representativa dos mesmos.

§ 2º O órgão ambiental competente poderá definir critérios e informações adicionais para a complementação e apresentação da declaração mencionada no caput deste artigo, inclusive dispensando-a, se for o caso, para as fontes de baixo potencial poluidor.

§ 3º Os relatórios, laudos e estudos que fundamentam a Declaração de Carga Poluidora deverão ser mantidos em arquivo no empreendimento ou atividade, bem como uma cópia impressa da declaração anual assinada pelo administrador principal e pelo responsável legalmente habilitado, acompanhada da respectiva Anotação de Responsabilidade Técnica, os quais deverão ficar à disposição das autoridades de fiscalização ambiental.

CAPÍTULO IV

DAS DISPOSIÇÕES FINAIS

Art. 29. Aos empreendimentos e demais atividades poluidoras que, na data da publicação desta Resolução, contarem com licença ambiental expedida, poderá ser concedido, a critério do órgão ambiental competente, prazo de até três anos, contados a partir da publicação da presente Resolução, para se adequarem às condições e padrões novos ou mais rigorosos estabelecidos nesta norma.

§ 1º O empreendedor apresentará ao órgão ambiental competente o cronograma das medidas necessárias ao cumprimento do disposto no caput deste artigo.

§ 2º O prazo previsto no caput deste artigo poderá ser prorrogado por igual período, desde que tecnicamente motivado.

§ 3º As instalações de tratamento de efluentes existentes deverão ser mantidas em operação com a capacidade, condições de funcionamento e demais características para as quais foram aprovadas, até que se cumpram às disposições desta Resolução.

Art. 30. O não cumprimento do disposto nesta Resolução sujeitará os infratores, entre outras, às sanções previstas na Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e em seu regulamento.

Art. 31. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 32. Revogam-se o inciso XXXVIII do art. 20, os arts. 24 a 37 e os arts. 39, 43, 44 e 46, da Resolução CONAMA no 357, de 2005.

Os padrões de emissão podem ser considerados como sendo os limites mínimos de lançamento de efluentes, uma vez que mantêm íntima dependência com os padrões de qualidade medidas no corpo receptor.

Isto significa que se determinado padrão de qualidade não esteja sendo observado por um corpo d'água, os parâmetros em desconformidades estabelecidos como padrões de emissão podem, a juízo do órgão ambiental, se tornarem mais restritivos.

O órgão ambiental poderá também fixar outras limitações adicionais quanto ao nível de qualidade do efluente lançado, sempre que a utilização das águas do corpo receptor a jusante assim exigir.

Embora os padrões de emissão sejam quantificados em concentrações, o órgão ambiental poderá, por exemplo, adotar critérios com base na vazão mássica de algum parâmetro específico, de modo a associar determinado parâmetro de lançamento a uma unidade de produção industrial ou matéria-prima utilizada (Ex.: kgDBO/kg ton de produto ou Kg/ton de matéria-prima ou m³ de despejo por volume de produto ou matéria prima utilizada (Ex. m³ de despejo/hectolitros de bebidas produzidas) ou kg DBO/kg ton de papel ou celulose produzidos).

PADRÕES DE QUALIDADE

Os padrões de qualidade se associam a parâmetros físicos, químicos, microbiológicos, biológicos, hidrobiológicos e ecotoxicológicos, porém medidos no corpo receptor (águas superficiais e eventualmente aquíferos freáticos em decorrência de infiltrações indesejadas).

De acordo com a Resolução N° 357 do CONAMA as águas estão separadas em três categorias distintas: doces, salinas e salobras, as quais se dividem em treze classes, sendo cinco para águas doces (classes especial, 1, 2, 3 e 4), quatro para águas salinas (classes especial, 1, 2 e 3) e quatro para águas salobras (classes especial, 1, 2 e 3).

Os usos preponderantes a que se refere a Resolução N° 357 do CONAMA para as várias classes de rios são apresentados na tabela a seguir: (Tabela 8.2)

TABELA 8.2
Resolução nº 357 do CONAMA – Classificação das águas

ÁGUAS DOCES (*)	
Classe Especial	Águas destinadas:
	a) Ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
	b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e
	c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
Classe 1	Águas que podem ser destinadas:
	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
	b) à proteção das comunidades aquáticas;
	c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
	d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
	e) à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.
Classe 2	Águas que podem ser destinadas:
	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
	b) à proteção das comunidades aquáticas;
	c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
	d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
	e) à aqüicultura e à atividade de pesca.
Classe 3	Águas que podem ser destinadas:
	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
	b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
	c) à pesca amadora;'
	d) à recreação de contato secundário; e
	e) à dessedentação de animais.
Classe 4	Águas que podem ser destinadas:
	a) à navegação; e
	b) à harmonia paisagística.

(*) Seção I, Art. 4º

TABELA 8.2
Resolução nº 357 do CONAMA – Classificação das águas

ÁGUAS SALINAS (**)	
Classe Especial	Águas destinadas: a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
Classe 1	Águas que podem ser destinadas: a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; b) à proteção das comunidades aquáticas; e c) à aquicultura e à atividade de pesca.
Classe 2	Águas que podem ser destinadas: a) à pesca amadora; e b) à recreação de contato secundário.
Classe 3	Águas que podem ser destinadas: a) à navegação; e b) à harmonia paisagística.

(**) Seção II, Art. 5º

TABELA 8.2
Resolução nº 357 do CONAMA – Classificação das águas

ÁGUAS SALOBRAS (***)	
Classe Especial	Águas destinadas; a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
Classe 1	Águas que podem ser destinadas: a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à aquicultura e à atividade de pesca; d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; e e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.
Classe 2	Águas que podem ser destinadas: a) à pesca amadora; e b) à recreação de contato secundário.
Classe 3	Águas que podem ser destinadas: a) à navegação; e b) à harmonia paisagística

(**) Seção II, Art. 6º

A Resolução N° 357 do CONAMA, fundamentalmente, objetivou:

- Compatibilização com a Política e com o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.
- Compatibilização com a Portaria n°. 1469 do Ministério da Saúde.
- Atualização de conceitos e padrões relativos à gestão da qualidade da água.
- Ênfase no conceito de enquadramento como ferramenta de gestão.
- Distinção das ferramentas de enquadramento e controle da qualidade da água.

No caso de águas superficiais, dadas as suas especificidades, as legislações nunca estabeleceram claramente critérios quanto aos locais de medição dos padrões de qualidade, contribuindo para o surgimento de polêmicas.

A Resolução N° 357 reza que os valores dos parâmetros correspondentes a cada classe de qualidade são válidos para as condições de vazão de referência a ser definida pelo órgão gestor de recursos hídricos.

Normalmente, a medição é realizada imediatamente a jusante do lançamento em um local onde a mistura do efluente com a água do rio tenha sido verificada (o que nem sempre é fácil de se constatar, uma vez que ocorrem no rio efeitos de difusão transversal e longitudinal).

Quando do lançamento de poluentes no meio aquático há a alteração da concentração dos parâmetros indicadores devido a fenômenos físicos (diluição, difusão e advecção), químicos (reações com sedimento de fundo e presença de oxigênio) e biológicos [Demanda Imediata de Oxigênio (DIO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)].

Após o lançamento, existe um período em que predominam os efeitos advectivos sobre os efeitos difusivos.

Assim sendo, os locais de monitoramento nos cursos d'água deveriam ser fixados a jusante do "comprimento de mistura" onde a teoria da dispersão é válida.

Contudo, as metas de qualidade da água deverão ser atingidas em regime de vazão de referência definida pelo órgão ambiental ou pela vazão $Q_{0,95\%}$.

Malgrado a existência de padrões de qualidade específicos para cada uma das classes do corpo hídrico superficial é também facultado ao órgão ambiental estabelecer limitações adicionais para determinados parâmetros, sempre em função dos usos a jusante do corpo receptor, notadamente para fins de abastecimento público de água.

Na *zona de mistura* dos efluentes serão admitidos valores em desacordo com os previstos na respectiva classe de enquadramento, desde que:

- não comprometam a integridade do corpo d'água como um todo;
- não causem a letalidade de organismos que passem através da zona de mistura;
- não exista risco significativo à saúde humana, considerando as possíveis exposições da população; e
- não gerem cor, odor ou depósitos objetáveis.

Normalmente, a fixação de exigências adicionais de qualidade é feita após avaliação do perfil sanitário do rio, o qual define o rol das intervenções necessárias abrangendo os atores de toda a bacia contribuinte incluindo populações, indústrias e atividades agrícolas.

O instrumento técnico adequado a promover estas avaliações é um estudo de impacto ambiental (EIA/RIMA) no qual se insere, entre outras variáveis, uma avaliação das condições de autodepuração, capaz de aferir o estado de qualidade da água de um rio. A avaliação da qualidade da água é feita, usualmente, em termos da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), Coliformes (Coli total e fecal) e outros (como o Índice de Toxicidade à *Daphnia similis* – ITd).

Esta providência já é prevista no §1º do Artigo 10 da Resolução N° 357 do CONAMA, que reza que os limites de DBO estabelecidos para as águas doces de classes 2 e 3 poderão ser elevados caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstre que os teores mínimos de oxigênio dissolvido previstos não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições de vazão de referência, com exceção da zona de mistura.

A vazão de referência é a vazão do corpo hídrico utilizado como base para o processo de gestão, tendo em vista o uso múltiplo das águas e a necessária articulação do SISNAMA¹ e do SINGRI². Normalmente, a vazão de referência é a $Q_{7,10}$, que é a média dos mínimos de 7 (sete) dias consecutivos em 10 (dez) anos de recorrência de cada seção do corpo receptor.

Nitrogênio e fósforo foram também relacionados às vazões de referência. O §2º do mesmo Artigo 10 reza que *“os valores máximos admissíveis dos parâmetros relativos às formas químicas de nitrogênio e fósforo, nas condições de vazão de referência, poderão ser alterados em decorrência de condições naturais, ou quando estudos ambientais específicos, que considerem também a poluição difusa, comprovem que esses novos limites não acarretarão prejuízos para os usos previstos no enquadramento do corpo d’água”*.

Já o §3º estabelece que *“para águas doces de classe 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, nas condições estabelecidas pelo órgão ambiental competente, o valor de nitrogênio total (após oxidação) não deverá ultrapassar 1,27 mg/L para ambientes léticos e 2,18 mg/L para ambientes lóticos na vazão de referência”*.

O estudo de autodepuração de água é feito com base em simulação matemática utilizando o modelo unidimensional de Streeter – Phelps (1925) ou bidimensional obtido por Eiger (1995), nos quais é determinada a distribuição espacial das concentrações de DBO e OD em um rio.

De posse das informações de caráter técnico acerca da qualidade da água de um corpo receptor, o órgão ambiental poderá, em comum acordo com os comitês de bacia e agências reguladoras, estabelecer exigências adicionais para o lançamento de efluentes (como restringir concentrações de determinados padrões de lançamento) ou estabelecer medidas compensatórias. Poderá até mesmo, em certos casos mais críticos, optar pela exigência de descarga zero do efluente, mesmo tratado, ou até impedir a implantação de determinado tipo de indústria naquela bacia em decorrência de poluição potencial.

1 SISNAMA – Sistema Nacional de Meio Ambiente

2 SINGRI – Sistema Nacional de Gestão de Recursos Hídricos

ESTUDOS DE AUTO-DEPURAÇÃO

Um dos instrumentos aplicáveis na fixação de padrões de qualidade de água é o estudo de auto-depuração do curso de água receptor do efluente tratado.

O modelo de Streeter - Phelps simula a degradação da matéria orgânica em um corpo hídrico, embora tenha aplicação somente na presença de oxigênio dissolvido nos rios. Nos trechos anaeróbios dos rios se utiliza o modelo de Streeter Phelps adaptado por Guendelach e Castillo (1970). O modelo de Streeter - Phelps (1925) possui algumas limitações como o fato de considerar o consumo de oxigênio somente pela DBO carbonácea e a transferência do oxigênio atmosférico apenas do ar para a água não considerando a fotossíntese. Outras limitações são decorrentes dos seguintes fatores:

- considera mistura imediata não levando em conta a dispersão
- não considera a sedimentação da matéria orgânica não incluindo a demanda bentônica

Este modelo estabelece que a taxa de remoção do substrato (DBO remanescente L) em função do tempo é proporcional à concentração do substrato:

$$\text{Assim: } \frac{dL}{dt} = -KL$$

A remoção do substrato pode ser expressa em mg/L de SSV (sólidos em suspensão voláteis).

Dessa forma, tem-se:

$$dL/dt = -k_1 \text{ SSV } L \quad \text{onde } k_1 = K/SSV$$

Integrando essa equação, resulta:

$$L = L_o e^{-k_1 t}$$

Onde:

L = DBOu remanescente ou seja, ainda presente no corpo hídrico (mg/L);

k_1 = constante de degradação (dia^{-1});

y = matéria orgânica oxidada em um tempo "t", ou DBO "exercida" em qualquer tempo "t" (mg/L)

L_o = DBOu total, ou seja a soma da DBOu remanescente (L) com a DBOu consumida (y) (mg/L)

SSV = Sólido em suspensão voláteis (mg/L)

Donde:

$$L_o = L + y \text{ ou}$$

$$y = L_o - L$$

Assim:

$$y = L_o (1 - e^{-k_1 t}) \text{ ou, em base 10:}$$

$$y = L_o (1 - 10^{-kt})$$

Sendo:

$$k = \frac{k_1}{2,303}$$

O modelo de Streeter - Phelps permite também calcular o déficit de oxigênio em mg/L em um curso d'água no instante considerado decorrente do lançamento da matéria orgânica.

O cálculo da concentração de oxigênio combina fenômenos de reaeração e desoxigenação permitindo o cálculo do déficit de oxigênio dissolvido.

$$\text{Assim: } D_t = \frac{k_d L_o}{k_2 - k_d} (e^{-k_d t} - e^{-k_2 t}) + D_o e^{-k_2 t}$$

$$t_c = \frac{1}{k_2 - k_d} \ln \left[\frac{k_2}{k_d} \left(1 - \frac{D_o (k_2 - k_d)}{L_o k_d} \right) \right]$$

$$D_c = \frac{k_d}{k_2} L_o e^{-k_1 t_c}$$

Onde:

D_t = déficit de oxigênio no instante t considerado (mg / L).

D_c = déficit crítico no tempo crítico

k_1 = constante de degradação (dia⁻¹).

k_2 = constante de reaeração (dia⁻¹).

k_d = constante de decomposição de DBO no rio (dia⁻¹)

t = tempo (dia).

t_c = tempo crítico (dia).

D_o = déficit inicial de oxigênio dissolvido no ponto de mistura do efluente com o corpo receptor. É dado pela diferença da concentração de saturação do oxigênio dissolvido no local menos a concentração da mistura (mg / L).

L_o = DBO_u no ponto de mistura do efluente com o corpo receptor.

O coeficiente de degradação ou desoxigenação k_1 depende das características da matéria orgânica, da temperatura e da presença de toxicidade. Os valores variam em uma faixa desde 0,35 a 0,45 dia⁻¹ para efluente concentrado e até 0,09 a 0,21 dia⁻¹ para rios de águas limpas. Também o coeficiente de decomposição de DBO no rio (k_d) varia de acordo com as características do corpo d'água, com valores de 0,08 – 0,20 dia⁻¹ (rios rasos – água limpa) de 0,5 a 1,0 dia⁻¹ (rios rasos recebendo esgoto concentrado)

Os valores do coeficiente de reaeração k_2 estão relacionados às características hidráulicas

do corpo receptor, sua vazão e profundidade. Assim, rios de baixa velocidade, rasos ou profundos, têm $k_2 = 0,23$ a $0,37 \text{ dia}^{-1}$, respectivamente. Para rios de grande velocidade, $k_2 = 0,69$ a $1,15 \text{ dia}^{-1}$ ou $> 1,15 \text{ dia}^{-1}$ e $> 1,61 \text{ dia}^{-1}$ em rios de corredeiras, profundas e rasas, respectivamente.

Modelos mais recentes (Hidros) permitem agregar outras variáveis de qualidade de água além do OD e DBO. Incluem-se coliformes termotolerantes, fósforo total e nitrogênio amoniacal total.

O modelo de Streeter - Phelps pode ser adotado também em rios com contribuições múltiplas ao longo do seu percurso, quer oriundas de tributários ou de descargas diretas de despejos. Nestes casos, a modelagem se dá por trechos compreendidos entre duas contribuições (tributários e/ou descargas diretas de efluentes).

Modelos mais recentes como o QUAL 2K, versão aprimorada do QUAL 2E, um dos "software" de qualidade de águas superficiais mais utilizados no mundo, desenvolvido e distribuído pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), permite simular para diferentes cenários o comportamento de vários parâmetros indicativos da qualidade de água.

Com base no QUAL 2E a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) desenvolveu o QUAL- UFMG (Von Sperling, 2007), modelo unidimensional adequado para rios com vazões relativamente baixas e escoamentos em regime permanente.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Um efluente industrial tratado com uma vazão de 60 L/s e DBO_5 de 200 mg/L é lançado em um rio com descarga $Q_{7,10}$ de $1,3 \text{ m}^3/\text{s}$. O oxigênio dissolvido no ponto de lançamento no rio é de $5,6 \text{ mg/L}$ e a DBO de 2 mg/L . Considerar a velocidade média do rio em $3,2 \text{ km/h}$. Calcular o déficit crítico (D_c) e o tempo crítico (T_c). Considerar a temperatura de 20°C , $K_1 = 0,3 \text{ dia}^{-1}$, $K_2 = 0,7 \text{ dia}^{-1}$ e $K_d = 0,3 \text{ dia}^{-1}$

OD da mistura

$$\text{OD} = \frac{[0,06 \text{ m}^3/\text{s} \times 0 \text{ mg/L} + 1,3 \text{ m}^3/\text{s} \times 5,6 \text{ mg/L}]}{[0,06 + 1,3] \text{ m}^3/\text{s}} = 5,4 \text{ mg/L}$$

DBO_5 da mistura

$$\text{DBO}_5 = \frac{0,06 \text{ m}^3/\text{s} \times 200 \text{ mg/L} + 1,3 \text{ m}^3/\text{s} \times 2 \text{ mg/L}}{[0,06 + 1,3] \text{ m}^3/\text{s}} = 10,7 \text{ mg/L}$$

Determinação da DBO_u (L_o)

$$L_o = \frac{10,7 \text{ mg/L}}{1 - e^{-0,3 \times 5}} = 13,8 \text{ mg/L}$$

Cálculo do déficit de oxigênio na condição inicial após a mistura, considerando OD de saturação de $8,45 \text{ mg/L}$.

$$D_o = 8,45 \text{ mg/L} - 5,4 \text{ mg/L} = 3,05 \text{ mg/L}$$

Determinação do tempo crítico (t_c)

$$t_c = \frac{1}{0,7 - 0,3} \ln \left[\frac{0,7}{0,3} \left(1 - \frac{3,05 \text{mg/L} (0,7 - 0,3)}{0,3 \times 13,8 \text{mg/L}} \right) \right] = 1,25 \text{ dia}$$

Cálculo da distância até o trecho onde se dá o déficit crítico

$$X_c = 1,25 \text{ dia} \times 3,2 \text{km/h} \times 24(\text{h}) = 95,7 \text{km}$$

Cálculo do déficit crítico de oxigênio (D_c)

$$D_c = \frac{0,3}{0,7} \times (13,8 \text{mg/L} e^{-0,3 \times 1,25 \text{ dia}}) = 4,1 \text{mg/L}$$

Concentração crítica de oxigênio

$$C_c = 8,45 \text{ mg/L} - 4,1 \text{ mg/L} = 4,35 \text{mg/L}$$

8.3 PADRÕES PARA REÚSO

Quando os efluentes originados de uma fonte geradora, após sofrerem alguns processos de tratamento, são encaminhadas até o local de reúso configura-se o que se denomina reúso direto planejado de água, segundo denominação proposta por Lavrador Filho (1987).

Quando, porém, ocorre o reúso interno de água antes do seu descarte ao meio ambiente, passando ou não por um sistema de tratamento prévio, configura-se a reciclagem, que é um caso particular de reúso direto.

Não há um padrão único de qualidade de água para reúso industrial, uma vez que diferentes processos produtivos, utilidades e lavagens, regas de jardim etc. requerem padrões de qualidade específicos por tipo de utilização que devem ser definidos pelo próprio usuário final.

Em qualquer dos casos, o sistema de tratamento de efluentes deve ser concebido de forma a atender os requisitos de qualidade exigidos e a viabilidade do reúso deve ser analisada com base em critérios técnicos e econômicos.

Sob o aspecto legal não há ainda no Brasil padrões de qualidade para reúso de água. Há apenas a Resolução 54 de 28 de novembro de 2005 do CNRH que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água.

Quanto aos sistemas de aproveitamento da água de chuva, as diretrizes de projeto e dimensionamento são objeto da NBR, 15.527 – Água da Chuva – Aproveitamento de coberturas em áreas urbanas para fins não potáveis, publicada em 24.10.2007 pela ABNT.

De qualquer forma, nas atividades industriais apenas há viabilidade do reúso para fins não-potáveis.

A título de exemplo, a Tabela 8.3 a seguir apresenta padrões de qualidade recomendados para águas de resfriamento e geração de vapor.

TABELA 8.3
Padrões de qualidade recomendados para águas de resfriamento e geração de vapor.
Limites recomendados em mg / l

Parâmetro	Água de resfriamento	Caldeira de baixa pressão (<10 bar)	Geração de vapor caldeira de média pressão (10 a 50bar)	Caldeira de alta pressão (>50bar)
Cloretos	500**	+	+	+
Sólidos dissolvidos totais	500	700	500	200
Dureza	650	350	1,0	0,07
Alcalinidade	350	350	100	40
pH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0
DQO	75	5,0	5,0	1,0
Sólidos suspensos totais	100	10	5	0,5
Turbidez	50	-	-	-
DBO	25	-	-	-
Compostos orgânicos ++	1,0	1,0	1,0	0,5
Nitrogênio amoniacal	1,0	0,1	0,1	0,1
Fosfato	4,0	-	-	-
Sílica	50	30	10	0,7
Alumínio	0,1	5,0	0,1	0,01
Ferro	0,5	1,0	0,3	0,05
Manganês	0,5	0,3	0,1	0,01
Cálcio	50	+	0,4	0,01
Magnésio	0,5	+	0,25	0,01
Bicarbonato	24	170	120	48
Sulfato	200	+	+	+
Cobre	-	0,5	0,05	0,05
Zinco	-	+	0,01	0,01
Substancias extraídas em tetracloroeto de carbono	-	1	1	0,5
Sulfeto de hidrogênio	-	+	+	+
Oxigênio dissolvido	-	2,5	0,007	0,0007

** Em alguns tipos de sistemas esta concentração deve ser menor

+ Aceito como recebido, caso sejam atendidos outros valores limites

++ Substancias ativas ao azul de metileno

Fonte: Crook, 1996; Hespagnol e Mierza

8.4 OUTROS PARÂMETROS INDICADORES DA QUALIDADE DE ÁGUA

ÍNDICE DE QUALIDADE DAS ÁGUAS (IQA)

A partir de um estudo realizado em 1970 pela “National Sanitation Foundation”, dos Estados Unidos, a agência ambiental do Estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Cetesb, adaptou e desenvolveu o IQA - Índice de Qualidade das Águas, que incorpora 9 parâmetros considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a utilização das mesmas para abastecimento público.

A criação do IQA baseou-se numa pesquisa de opinião junto a especialistas em qualidade de águas, que indicaram os parâmetros a serem avaliados, o peso relativo dos mesmos e a condição com que se apresenta cada parâmetro, segundo uma escala de valores “rating”. Dos 35 parâmetros indicadores de qualidade de água inicialmente propostos, somente 9 foram selecionados. Para estes, a critério de cada profissional, foram estabelecidas curvas de variação da qualidade das águas de acordo com o estado ou a condição de cada parâmetro. Estas curvas de variação são sintetizadas em um conjunto de curvas médias para cada parâmetro, bem como seu peso relativo correspondente.

O IQA é calculado pelo produtório ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°C), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez.

A seguinte fórmula é utilizada:

$$IQA = \prod_{i=1}^n Iq_i^{w_i}$$

onde:

IQA : Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100;

q_i : qualidade do i -ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva “curva média de variação de qualidade”, em função de sua concentração ou medida e

w_i : peso correspondente ao i -ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, sendo que:

$$\sum_{i=1}^n W_i = 1$$

em que:

n : número de parâmetros que entram no cálculo do IQA.

No caso de não se dispor do valor de algum dos 9 parâmetros, o cálculo do IQA é inviabilizado.

A partir do cálculo efetuado pode-se determinar a qualidade das águas brutas, que é indicada pelo IQA, variando em uma escala de 0 a 100, a seguir representado: (Tabela 8.4)

TABELA 8.4
Classificação do IQA

Categoria	Ponderação
Ótima	$79 < IQA \leq 100$
Boa	$51 < IQA \leq 79$
Regular	$36 < IQA \leq 51$
Ruim	$19 < IQA \leq 36$
Péssima	$IQA \leq 19$

Fonte: Cetesb

IAP – ÍNDICE DE QUALIDADE DAS ÁGUAS BRUTAS PARA FINS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

O IAP é o produto da ponderação dos resultados atuais do IQA (Índice de Qualidade de Águas) e do ISTO (Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas) que é composto pelo grupo de substâncias que afetam a qualidade organoléptica da água, bem como de substâncias tóxicas. Assim, o índice será composto por três grupos principais de variáveis:

IQA

☐ Grupo de variáveis básicas (temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, DBO, coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez);

ISTO

☐ a) Variáveis que indicam a presença de substâncias tóxicas (Testes de Ames-Genotoxicidade, Potencial de Formação de Trihalometanos – PFTHM, Número de células de Cianobactérias, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e níquel); e

☐ b) Grupo de variáveis que afetam a qualidade organoléptica (ferro, manganês, alumínio, cobre, e zinco).

ISTO – ÍNDICE DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E ORGANOLÉPTICAS

As variáveis que indicam a presença de substâncias tóxicas e que afetam a qualidade Organoléptica. Este índice é utilizado para determinar o IAP, a partir do IQA original.

Para cada parâmetro incluído no ISTO são estabelecidas curvas de qualidade que atribuem ponderações variando de 0 a 1.

CÁLCULO DO IAP

O IAP é calculado a partir do produto entre o antigo IQA e o ISTO, segundo a seguinte expressão: $IAP = IQA \times ISTO$

As classificações do IAP estão ilustradas na Tabela 8.5 a seguir.

TABELA 8.5
Classificação do IAP

Categoria	Ponderação
Ótima	$79 < IAP \leq 100$
Boa	$51 < IAP \leq 79$
Regular	$36 < IAP \leq 52$
Ruim	$19 < IAP \leq 36$
Péssima	$IAP \leq 19$

Fonte: Cetesb

O IAP completo será designado como sendo aquele que inclui, no grupo de Substâncias Tóxicas (ST) do ISTO, o Teste de Ames e o Potencial de Formação de THM e será aplicado para todos os pontos da Rede de Monitoramento que são utilizados para abastecimento público. Nos demais pontos o IAP será calculado excluindo-se tais variáveis.

BIOENSAIOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS TESTES DE TOXICIDADE CRÔNICA E AGUDA

Os ensaios ecotoxicológicos consistem da exposição direta de organismos às amostras de efluentes, águas superficiais e salobras e a observação ou não de efeitos crônicos sobre os mesmos. Embora não representem uma repetição exata da situação natural, estes testes fornecem informações sobre a toxicidade relativa de uma amostra.

Nos bioensaios, são avaliados dois níveis de efeitos nos organismos: efeito agudo e efeito crônico. O primeiro avalia o efeito deletério causado por agentes químicos a organismos vivos, que se manifesta rápida e severamente, podendo levar à morte do organismo testado. Geralmente, este efeito ocorre após curto período de exposição dos organismos à amostra-teste (0 a 96 horas). Por outro lado, a toxicidade crônica avalia o efeito deletério causado por agentes químicos a organismos vivos, que normalmente manifesta-se após dias, meses ou anos, dependendo do ciclo de vida da espécie estudada. Nesse caso são avaliados efeitos no crescimento, na reprodução e até mesmo no comportamento do organismo testado.

Existem vários ensaios ecotoxicológicos padronizados, já bem estabelecidos, a nível nacional e internacional, por associações ou organizações de normalização como: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO).

No Brasil, o ensaio agudo de água doce mais utilizado é com o microcrustáceo *Daphnia similis* e o ensaio crônico de água doce mais freqüente é com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*. Para avaliar o ecossistema marinho o teste de toxicidade mais utilizado é com o ouriço-do-mar.

O teste de toxicidade aguda é feito rotineiramente com a utilização da bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, que permite avaliar a toxicidade aguda de uma água através da redução da qualidade de luz emitida por este microorganismo.

Os resultados dos testes de toxicidade aguda são expressos em CE_{20} , significando a concentração efetiva da amostra que cause 20% da redução na quantidade de luz emitida pelo microorganismo após 15 minutos de contacto a 15°C.

No teste de toxicidade crônica o organismo aquático utilizado é o *Ceriodaphnia dubia*. O efeito Agudo caracteriza-se por uma resposta rápida em um intervalo de 0 a 96 horas (Rand, e Petrocelli, 1985). O efeito observado normalmente é a letalidade antecedida pela imobilidade em alguns crustáceos. O efeito Crônico é observado quando concentrações dos agentes afetam uma ou mais funções biológicas dos organismos (reprodução, crescimento e comportamento), em decorrência de um estímulo prolongado.

No que diz respeito à legislação brasileira, a resolução CONAMA 357/2005 cita no Capítulo IV – Artigo 34, parágrafo 1, que “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”.

Cabe ressaltar, contudo, que todos esses bioensaios aqui apresentados apenas apontam a presença ou não de toxicidade na amostra ambiental. No caso de indústrias que apresentam elevada toxicidade em seu efluente bruto ou tratado, já existe a possibilidade de se descobrir o composto ou o grupo de compostos causadores dessa toxicidade. É o método do TIE (do inglês Toxicity Identification Evaluation).

O TIE é um procedimento que foi desenvolvido pelo USEPA (órgão ambiental dos EUA), em 1980, para caracterizar e identificar toxinas em amostras ambientais. O guia do EPA descreve três partes do TIE: Fase I, que envolve caracterização de grupo ou grupos de contaminantes que contribuem para a toxicidade; Fase II, onde toxinas específicas que podem ser as responsáveis pela toxicidade são identificadas e a Fase III, quando vários testes são usados para confirmar que a toxicidade observada na Fase II é a causa da toxicidade observada na Fase I.

A relação de uma tecnologia de tratamento de efluentes pode estar baseada em informações sobre os principais compostos responsáveis pela toxicidade e não somente por aqueles que apresentam as maiores concentrações. Tradicionalmente, a opção por um determinado tipo de tratamento de efluentes é realizada em função das características físicas e químicas do mesmo objetivando enquadrá-lo na legislação ambiental vigente. No entanto, muitos efluentes, após terem sido submetidos a tratamento convencional ainda exibem toxicidade remanescente.

Nesses casos, recomenda-se a realização de um estudo de redução da toxicidade, onde o TIE é um dos componentes principais, para investigar as causas da toxicidade e possibilitar a adoção de medidas que venham a melhorar a qualidade do efluente final (Pedroso e Rachid, 2003). Essas medidas podem abranger desde a

substituição de produtos utilizados durante o processo de produção até modificações no sistema de tratamento implantado (Cook *et al.*, 2003).

TESTE DE MUTAGENICIDADE (AMES)

O teste de Ames destina-se à avaliação dos corpos d'água com relação à presença de substâncias orgânicas tais como aminas aromáticas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), entre outras, em níveis que possam causar mutagenicidade utilizando cepas de *Salmonella typhimurium* para histidina, com a capacidade de detectar mutações de ponto (Cetesb, 2001).

8.5 VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA

A utilização de uma listagem com valores orientadores da qualidade de solos e águas subterrâneas tem sido prática comum em países com preocupação no controle de áreas contaminadas.

No Brasil, emerge a experiência da Cetesb que tem adotado, desde 2001, valores orientadores destas matrizes, inicialmente em estágio experimental durante 4 anos, renovados a partir de 2005, por igual período mas com a certeza de que novas revisões de procedimentos e parâmetros deverão, provavelmente, ser necessárias.

Os Valores Orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a condição de qualidade de solo e de água subterrânea e são utilizados como instrumentos para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação.

Os Valores Orientadores são definidos e tem sua utilização como a seguir descrito, de acordo com a Cetesb:

VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE - VRQ

É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

VALOR DE PREVENÇÃO - VP

É a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

VALOR DE INTERVENÇÃO - VI

É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{Max}, Residencial e Industrial.

Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões.

Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados.

A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

A Tabela 8.6 apresenta os limites dos diversos Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas. (Resolução Conama N° 420 de 28 de dezembro de 2009 - Anexo II)

Em 2014, a CETESB aprovou a revisão dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2005.

TABELA 8.6
Lista de Valores Orientadores para Solo e para Águas Subterrâneas (Anexo II)

SUBSTÂNCIAS	CAS n°	SOLO (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg.L ⁻¹)
		Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
				Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial	
Inorgânicos							
Alumínio	7429-90-5	E	–	–	–	–	3 500**
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*
Boro	7440-42-8	E	–	–	–	–	500
Cádmio	7440-48-4	E	1.3	3	8	20	5*
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	3000	900	10*
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2 000*
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50*
Ferro	7439-89-6	E	–	–	–	–	2 450**
Manganês	7439-96-5	E	–	–	–	–	400**
Mercúrio	7439-97-6	E	0.5	12	36	70	1*
Molibdênio	7439-98-7	E	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	E	–	–	–	–	10 000*
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	E	5	–	–	–	10*
Vanádio	7440-62-2	E	–	–	–	1000	–
Zinco	7440-66-6	E	300	4500	1 000	2 000	1 050**
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis							
Benzeno	71-43-2	na	0.03	0.06	0.08	0.15	5*
Estireno	100-42-5	na	0.2	15	35	80	20*
Etilbenzeno	100-41-4	na	6.2	35	40	95	300**
tolueno	108-88-3	na	0.14	30	30	75	700**
Xilenos	1330-20-7	na	0.13	25	30	70	500**
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos							
Antraceno	12/7/2020	na	0.039	–	–	–	–
Benzo (a) antraceno	56-55-3	na	0.025	9	20	65	1.75
Benzo (k)fluorato	207-06-9	na	0.38	–	–	–	–
Benzo (g h i) perileno	191-24-2	na	0.57	–	–	–	–

SUBSTÂNCIAS	CAS n°	SOLO (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg.L ⁻¹)
		Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			
				Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial	Investigação
Benzo (a) pireno	50-32-8	na	0.052	0.4	1.5	3.5	0,7*
Criseno	218-01-9	na	8.1	–	–	–	–
Dibenzo (a,h) antraceno	53-70-3	na	0.08	0.15	0.6	1.3	0.18
Fenantreno	85-01-8	na	3.3	15	40	95	140
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	193-39-5	na	0.031	2	25	130	0.17
Naftaleno	91-20-3	na	0.12	30	60	90	140
Benzenos clorados		na					
Clorobenzeno (mono)	108-90-7	na	0.41	40	45	120	700**
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	na	0.73	150	200	400	1 000
1,3-diclorobenzeno	541-73-1	na	0.39	–	–	–	–
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	na	0.39	50	70	150	300
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	na	0.01	5	15	35	(a)*
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	na	0.011	7	20	40	(a)*
1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3	na	0.5	–	–	–	(a)*
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	na	0.16	–	–	–	–
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2	na	0.01	–	–	–	–
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	na	0.01	–	–	–	–
Hexaclorobenzeno	118-74-1	na	0,003(3)	0.005	0.1	1	1*
Etanos clorados							
1,1-Dicloroetano	75-34-2	na	–	8.5	20	25	280
1,2-Dicloroetano	107-06-2	na	0.075	0.15	0.25	0.5	10*
1,1,1-Tricloroetano	107-06-2	na	–	11	11	25	280
Etenos clorados							
Cloro de vinila	75-01-4	na	0.003	0.005	0.003	0.008	5*
1,1-Dicloroetano	75-35-4	na	–	5	3	8	30*
1,2-Dicloroetano - cis	154-59-2	na	–	1.5	2.5	4	(b)
1,2-Dicloroetano - trans	156-60-5	na	–	4	8	11	(b)
Tricloroetano – TCE	79-01-6	na	0.008	7	7	22	70*
Tetracloroetano – PCE	127-18-4	na	0.054	4	5	13	40*
Metanos clorados							
Cloro de Metileno	75-09-2	na	0.018	4.5	9	15	20*
Clorofórmio	67-66-3	na	1.75	3.5	5	8.5	200
Tetracloro de carbono	56-23-5	na	0.17	0.5	0.7	1.3	2*
Fenóis clorados							
2-Clorofenol (o)	95-57-8	na	0.055	0.5	1.5	2	10.5
2,4-Diclorofenol	120-83-2	na	0.031	1.5	4	6	10.5

SUBSTÂNCIAS	CAS nº	SOLO (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg.L ⁻¹)
		Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			
						Agrícola APM _{ax}	Residencial
3,4-Diclorofenol	95-77-2	na	0.051	1	3	6	10.5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	na	0.11	–	–	–	10.5
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	na	1.5	3	10	20	200*
2,3,4,5-Tetraclorofenol	4901-51-3	na	0.092	7	25	50	10.5
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	na	0.011	1	3.5	7.5	10.5
Pentaclorofenol (PCP)	58-90-2	na	0.16	0.35	1.3	3	9*
Fenóis não clorados							
Cresóis	–	na	0.16	6	14	19	175
Fenol	108-95-2	na	0.2	5	10	15	140
Ésteres ftálicos							
Dietilexil ftalato (DEHP)	117-81-7	na	0.6	1.2	4	10	8
Dimetil ftalato	131-11-3	na	0.25	0.5	1.6	3	14
Di-n-butil ftalato	84-74-2	na	0.7	–	–	–	–
Pesticidas organoclorados							
Aldrin	309-00-2	na	0.015	0.003	0.01	0.03	(d)*
Dieldrin	60-57-1	na	0.043	0.2	0.6	1.3	(d)*
Endrin	72-20-8	na	0.001	0.4	1.5	2.5	0,6*
DDT	50-29-3	na	0.01	0.55	2	5	(c)*
DDD	72-54-8	na	0.013	0.8	3	7	(c)*
DDE	72-55-9	na	0.021	0.3	1	3	(c)*
HCH beta	319-85-7	na	0.011	0.03	0.1	5	0.07
HCH – gama (Lindano)	58-89-9	na	0.001	0.02	0.07	1.5	2*
PCBs							
TOTAL	–	na	0,0003 (3)	0.01	0.03	0.12	3.5

Adaptado de : CETESB, SP. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005.

Para comparação com os valores orientadores, utilizar as recomendações dos métodos 3050b (exceto para o elemento mercúrio) ou 3051 da USEPA-SW-8456 ou outro procedimento equivalente, para digestão ácida de amostras de solo na determinação das substâncias inorgânicas por técnicas espectrométricas.

E - a ser definido pelo Estado

na - não se aplica para substâncias orgânicas

(a) - somatória para triclorobenzenos = 20 µg.L⁻¹

(b) - somatória para 1,2 dicloroetenos = 50 µg.L⁻¹

(c) - somatória para DDT - DDD - DDE = 2 µg.L⁻¹

(d) - somatória para Aldrin e Dieldrin = 0,03 µg.L⁻¹

(*) Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam riscos à saúde definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3).

(* *) Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 5) e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo 1 para consumo humano definidos no Anexo 1 da Resolução CONAMA Nº 396/2008.

Capítulo 9 **TRATAMENTOS** **CONVENCIONAIS POR** **MEIOS FÍSICOS**

Dá início às informações acerca dos processos de tratamento de efluentes, abordando tratamentos preliminares com a adoção de métodos físicos de depuração, como gradeamentos, peneiramentos, equalização e separação de fases.

CAPÍTULO 9: TRATAMENTOS CONVENCIONAIS POR MEIOS FÍSICOS

As operações unitárias convencionais envolvendo métodos físicos de tratamento são fundamentalmente as seguintes:

9.1 SEPARAÇÃO DE SÓLIDOS GROSSEIROS

Trata-se efetivamente da primeira das operações unitárias em plantas de tratamento de efluentes. Destina-se à remoção de sólidos grosseiros carregados pelas águas residuais. É utilizada para a proteção de bombas, válvulas, tubulações, bem como para integridade das demais unidades de tratamento de jusante.

Os tipos principais de equipamentos de separação de sólidos grosseiros são os seguintes:

GRADES

Normalmente instaladas na seção transversal de canais ou canaletas, em posição inclinada (30° a 60°) ou vertical, as grades são classificadas em grosseiras, médias e finas, dependendo do tamanho dos sólidos que se pretende reter. O espaçamento entre as barras pode variar entre 1 a 10 cm (Tabela 9.1). Quanto à forma de limpeza, as grades podem ser manuais ou automáticas, sendo que nas grades finas a limpeza é executada automaticamente através de rastelo.

TABELA 9.1
Tipos de grades e respectivos espaçamentos

Tipos de grades e respectivos espaçamentos	
Tipos de Grades	Espaçamento (cm)
Grosseiras	4 a 10
Médias	2 a 4
Finas	1 a 2

As grades mecanizadas são dos seguintes tipos:

GRADE MECANIZADA TIPO CREMALHEIRA:

É constituída de barras retangulares inclinadas, dispostas segundo o espaçamento desejado, ocupam a largura total do canal. Os detritos são removidos por rastelo acionado mecanicamente. (Figura 9.1).

GRADE MECANIZADA ROTATIVA:

É constituída de barramento curvo, mecanismo de rastelamento e conjunto de acionamento com motor, apropriada para instalação em canal aberto. (Figura 9.2).

FIGURA 9.1
Grade fina mecanizada



Fonte: Centropjekt

PENEIRAS

As peneiras são indicadas para a remoção de sólidos grosseiros. Contudo, dada a sua capacidade de remoção também de sólidos finos e mesmo de sólidos em suspensão residuais de tratamentos biológicos as peneiras têm sido cada vez mais utilizadas também como tratamento primário substituindo até mesmo decantadores primários. Os principais tipos de peneiras são a estática e a de tambor rotativo.

PENEIRAS ESTÁTICAS:

São dispositivos de filtragem dotados de tela em inox, dispostas inclinadas por onde passa a suspensão com sólidos grosseiros provenientes de uma caixa de mistura ou de transbordamento construídos em aço carbono ou inox.

Os sólidos escorrem por gravidade ao longo da tela, enquanto o filtrado flui por entre as ranhuras da tela. (Figura 9.3)

As informações básicas para a especificação de peneiras são as seguintes:

- Identificação do material a ser filtrado (tipo de sólidos, peso, dimensões médias e máximas);
- vazão mínima e máxima;
- presença de óleo, gordura ou material aderente;
- porcentagem de sólidos;
- abertura de tela;
- material de tela;
- forma como o material adentra à peneira (bombeando ou por gravidade); e
- posição do tubo de saída.

As aberturas de telas em função dos tamanhos de partículas retidas são especificadas conforme a Tabela 9.2:

TABELA 9.2
Abertura de tela em função do tamanho das partículas retidas

Abertura de Tela (mm)	Tamanho de Partículas Retidas (mm)
0,50	0,30
0,75	0,40
1,00	0,60
1,25	0,75
1,50	0,90

PENEIRAS ROTATIVAS:

As informações básicas para o dimensionamento são as mesmas da peneira estática.

A peneira rotativa de fluxo externo (“rotostrainer”) típica é um equipamento composto basicamente de um cilindro rotativo construído em aço inox; estrutura ou caixa de transbordamento em aço carbono ou inox prevista para sustentação do cilindro rotativo e direcionamento dos fluxos afluente e efluente; acionamento através de moto-reductor; sistema de limpeza interna de cilindro rotativo e lâmina raspadora para remoção dos sólidos compactados pelo cilindro rotativo. (Figura 9.4)

As aberturas de telas variam conforme uma faixa iniciando por 0,1mm até 2mm conforme Tabela 9.3.

FIGURA 9.3
Peneira Estática



Fonte: Prominas

O critério para a determinação da capacidade hidráulica da peneira rotativa é representado pela seguinte fórmula:

$$Q = A_r T_f \quad (9.1)$$

Onde:

Q = vazão em m³/h

A_r = área interna da tela (m²)

T_f = taxa de fluxo por percentual de área aberta com perda de carga zero (m³/m².h de tela)

TABELA 9.3
Percentual de área aberta e taxa de fluxo por abertura de tela em peneiras rotativas

Abertura da Tela	Percentual de Área Aberta (%)	Taxa de Fluxo (m ³ /m ² .h de tela)
0,10	6	9,6
0,25	11	24,0
0,35	15	38,4
0,50	20	48,0
0,75	28	72,0
1,00	35	90,0
1,50	44	120,0
2,00	50	144,0

Fonte: Prominas

FIGURA 9.4
Peneira Rotativa



Fonte: Prominas

A peneira rotativa pode ser instalada diretamente no canal por onde aflui o despejo industrial. São fundamentais quando antecedem tratamentos por membranas (MBR) (Figura 9.5)

Tipicamente, a suspensão entra pela extremidade aberta da peneira ou placa perfurada construída em aço inoxidável solidária a uma estrutura inclinada segundo um ângulo de 3 a 5°. Os sólidos peneirados são transferidos, por gravidade, ou por esteira transportadora até um “container”.

O equipamento permite uma combinação de peneiramento, lavagem, transporte, compactação e desidratação em uma única unidade.

As vantagens deste dispositivo são a alta eficiência na separação com uma baixa perda de carga.

O espaçamento das barras é no mínimo 0,5 mm e a furação das placas é de no mínimo 3 mm. A Tabela 9.3 apresenta o percentual de área aberta e taxa de fluxo por abertura de tela.

FIGURA 9.5:
Peneira rotativa de malha fina instalada em canal



Fonte: Huber

9.2 EQUALIZAÇÃO

A equalização de despejos industriais descontínuos é uma etapa quase sempre necessária que antecede os processos de depuração propriamente ditos, tendo em vista garantir às fases subseqüentes de tratamento, regimes de vazão e concentrações com certo grau de uniformidade.

O objetivo secundário da equalização de fluxo é também amortecer o pH, concentração e vazão mássica dos constituintes dos despejos, através da mistura do próprio despejo no dispositivo de equalização. Isto resulta em uma carga mais uniforme dos constituintes dos despejos, (em suspensão ou dissolvidos), bem como do pH.

A equalização de vazão pode melhorar significativamente a performance de sistemas de tratamento a jusante, inclusive reduzindo o consumo dos agentes neutralizantes, produtos químicos na floculação e principalmente o tamanho das unidades de tratamento subseqüentes.

A variação de vazão, bem como das características físico-químicas e biológicas de determinado despejo, dependem de vários fatores, principalmente do tipo de indústria, da natureza do processo produtivo, da sazonalidade e das freqüências das operações de lavagem.

Em geral, indústrias que manipulam uma diversidade de produtos tendem a gerar efluen-

tes descontínuos com maior ou menor nível de variação, tanto quantitativa como qualitativa, ao contrário de indústrias que processam um único produto.

Indústrias farmacêuticas, por exemplo, dada a diversidade de produtos fabricados, geram efluentes inconstantes, frutos das inúmeras lavagens de tanques e equipamentos que necessitam ser preparados para novos manuseios de outros produtos da linha de fabricação. Estes, por outro lado, tem sua frequência de fabricação subordinada às variações do mercado.

Já indústrias de papel e celulose, embora requeiram uso intensivo de água no processo produtivo, geram efluentes contínuos com menor variação de fluxo e de concentração.

Unidades de equalização podem ser projetadas em linha ou como tanques de espera. No primeiro caso, todo o fluxo passa através do tanque de equalização resultando em significativas condições de amortecimento em termos de vazão mássica e de concentração. (Figuras 9.6 e 9.7)

FIGURA 9.6
Equalização do Fluxo Total de Vazão

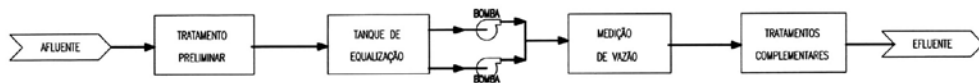
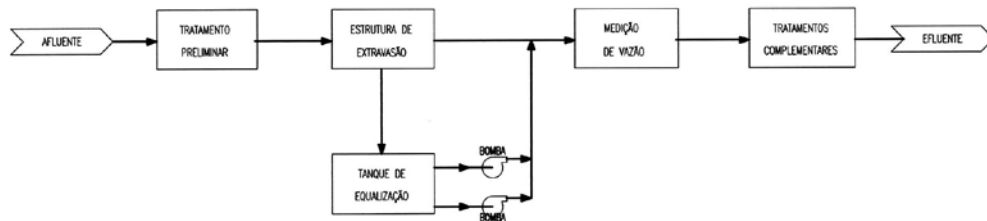


FIGURA 9.7
Equalização do Fluxo Extravazado ("Overflow")



No tanque de espera, somente afluiriam quantidades de fluxo acima da vazão de projeto, como é o caso do incremento de vazão em decorrência do afluxo de águas pluviais não segregadas geradas em períodos de grandes chuvas. Outra possibilidade, seria o afluxo de correntes de despejo com concentrações de determinados poluentes, superiores às previstas em projeto (Ex. carga orgânica).

Em ambas as situações, o volume armazenado seria bombeado em direção às unidades de jusante do sistema de tratamento já com vazão regularizada.

Dependendo das características dos despejos, o tanque de equalização poderá prever dispositivos de agitação ou aeração da massa líquida armazenada

DETERMINAÇÃO DO VOLUME NECESSÁRIO

A função do tanque de equalização é armazenar vazões superiores à vazão média e descarregá-las em períodos quando a vazão é menor que a média. O volume requerido pode ser determinado graficamente através do traçado de um hidrógrafo.

No hidrógrafo, é traçado primeiro o diagrama de balanço de massa. São plotados, no eixo das ordenadas os volumes acumulados das vazões dos despejos e, no eixo das abcissas, o tempo (24 horas ao longo de 1 dia). A vazão média diária, também plotada no mesmo diagrama, é

a inclinação da linha reta traçada da origem ao ponto final do diagrama. A tangente desta reta ($\text{tg } \alpha$) representa a vazão média:

$$Q_m = V_{\text{acum}}/t$$

Onde:

$$\begin{aligned} Q_m &= \text{Vazão média (m}^3/\text{h)} \\ V_{\text{acum}} &= \text{volume acumulado (m}^3\text{)} \\ t &= \text{tempo de detenção (h)} \end{aligned}$$

Para se determinar o volume de equalização, o diagrama do balanço de massas necessita ser “envelopado” com duas linhas paralelas à linha da vazão média, tangentes às extremidades da curva do balanço de massas. O volume requerido é representado pela distância vertical entre estas duas linhas.

Exemplo nº 1: *Com os dados de vazão da Tabela 9.4 e Figura 9.8, determinar o volume de equalização de um tanque de armazenamento localizado “in-line”.*

Inicialmente, desenvolve-se uma curva de volumes acumulados, calculados à cada hora a partir das vazões horárias.

Por exemplo: para o período de meia-noite à uma hora:

$$V_{0-1} = Q_{0-1} \times 1\text{h} \quad \text{ou} \quad V_{0-1} = 25\text{m}^3/\text{h} \times 1\text{h} = 25\text{m}^3$$

Para o período de 1 às 2 horas:

$$V_{1-2} = Q_{1-2} \times 1\text{h} \quad \text{ou} \quad V_{1-2} = 10\text{m}^3/\text{h} \times 1\text{h} = 10\text{m}^3$$

A vazão acumulada ao final de cada período de tempo é determinada da seguinte forma:

Ao final do primeiro período de tempo (0 – 1):

$$V_1 = 25\text{m}^3$$

Ao final do segundo período de tempo (1 – 2):

$$V_2 = 25\text{m}^3 + 10\text{m}^3 = 35\text{m}^3$$

... e assim sucessivamente, até findar as 24 horas do dia.

Após este cálculo, traça-se a curva dos volumes acumulados em função do tempo. A inclinação da reta que vai da origem ao ponto final da curva representa a vazão média.

Finalmente, determina-se o volume requerido traçando-se duas linhas paralelas à linha da vazão média e tangentes à curva do diagrama. O volume de equalização é representado pela distância vertical compreendida entre estas duas linhas.

No exemplo, a vazão média é de 54,1 m³/h e o volume necessário para a equalização é de 350 m³, ou seja, 6,5 vezes a vazão média diária. (Tabela 9.4 e Figura 9.8)

TABELA 9.4
Cálculo do hidrógrafo do exemplo nº 1

Intervalo (Horas)	Vazão Horária (m ³ /h)	Volume Acumulado (m ³)
0:00 – 1:00	25	25
1:00 – 2:00	10	35
2:00 – 3:00	30	65
3:00 – 4:00	15	80
4:00 – 5:00	40	120
5:00 – 6:00	40	160
6:00 – 7:00	60	220
7:00 – 8:00	35	255
8:00 – 9:00	70	325
9:00 – 10:00	105	430
10:00 – 11:00	120	550
11:00 – 12:00	135	685
12:00 – 13:00	115	800
13:00 – 14:00	120	920
14:00 – 15:00	80	1.000
15:00 – 16:00	50	1.050
16:00 – 17:00	70	1.120
17:00 – 18:00	20	1.140
18:00 – 19:00	40	1.180
19:00 – 20:00	40	1.220
20:00 – 21:00	20	1.240
21:00 – 22:00	10	1.250
22:00 – 23:00	20	1.270
23:00 – 00:00	30	1.300
QM	54,1	

FIGURA 9.8 - EXEMPLO N° 1



Exemplo n°2: Calcular o volume de equalização para um despejo industrial, cuja vazão afluente é de $20\text{m}^3/\text{h}$, continua ao longo de 16 horas do dia. Considerar vazão de saída constante ao longo de 24 horas.

Similarmente ao exemplo anterior a vazão média é de $13,3\text{ m}^3/\text{h}$ e o volume necessário para a equalização é de 110 m^3 (Tabela 9.5 e Figura 9.9)

FIGURA 9.9 - EXEMPLO N° 2

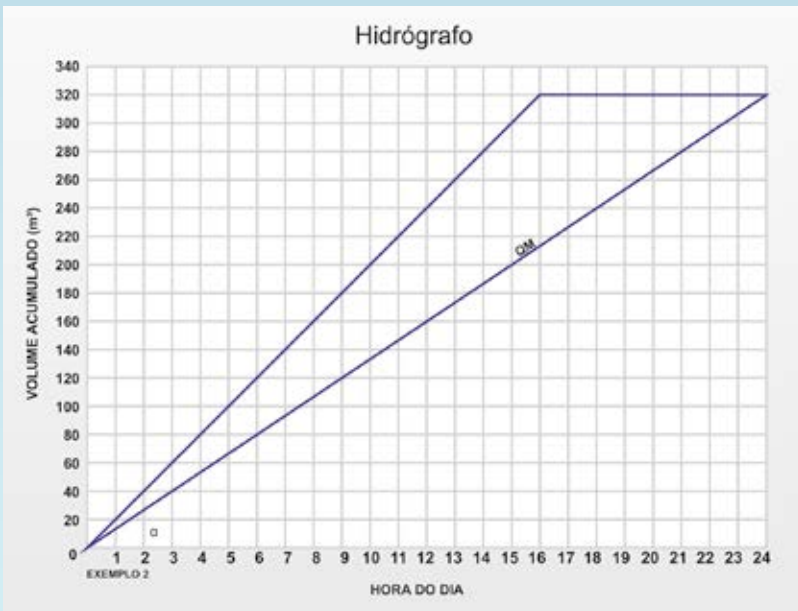


TABELA 9.5
Cálculo do hidrógrafo do exemplo nº 2

Intervalo (Horas)	Vazão Horária (m ³ /h)	Volume Acumulado (m ³)
0:00 – 1:00	20	20
1:00 – 2:00	20	40
2:00 – 3:00	20	60
3:00 – 4:00	20	80
4:00 – 5:00	20	100
5:00 – 6:00	20	120
6:00 – 7:00	20	140
7:00 – 8:00	20	160
8:00 – 9:00	20	180
9:00 – 10:00	20	200
10:00 – 11:00	20	220
11:00 – 12:00	20	240
12:00 – 13:00	20	260
13:00 – 14:00	20	280
14:00 – 15:00	20	300
15:00 – 16:00	20	320
16:00 – 17:00	0	320
17:00 – 18:00	0	320
18:00 – 19:00	0	320
19:00 – 20:00	0	320
20:00 – 21:00	0	320
21:00 – 22:00	0	320
22:00 – 23:00	0	320
23:00 – 00:00	0	320
QM	13,3	320

9.3 SEPARAÇÃO DE ÓLEO LIVRE POR GRAVIDADE

A separação de óleo livre, à exemplo dos sólidos grosseiros, constitui também em uma das primeiras providências a serem encetadas na preparação dos despejos para as demais operações unitárias de tratamento.

Várias são os dispositivos de separação água/óleo baseados na gravidade diferencial e no princípio da coalescência com ou sem adição de produtos químicos auxiliares.

Os principais dispositivos de separação água/óleo são os seguintes:

- Separador API (American Petroleum Institute)
- Separador PPI (Parallel Plate Interceptor)
- Separador CPI (Corrugated Plate Interceptor)
- Separador CFI (Cross Flow Interceptor)

SEPARADOR API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE)

O primeiro separador industrial de óleo livre foi introduzido nos anos 50 pelo American Petroleum Institute (API). (Figura 9.10) Construído de acordo com a norma API 421 baseava-se na “Lei de Stokes”. O separador API original era um tanque concebido de forma retangular que recebia águas oleosas em uma velocidade de cerca de 15 mm/s.

A área superficial determinava a eficiência de separação o que acarretava tanques com grandes áreas.

Os separadores API, constituídos por um tanque ou uma série de tanques, tem uma performance variável dependendo de fatores, tais como: tempo de retenção, natureza das paredes internas, propriedades do óleo, condições físicas e características hidráulicas do fluxo de entrada.

É um projeto simples sem partes móveis e ajustáveis. Tem por outro lado, como desvantagem ser ineficiente com pequenas gotas de óleo, apresentar turbulência, estar sujeito a curto-circuitos, além de exalar odores. A eficiência do separador API é limitada, uma vez que intercepta gotas de óleo com tamanho mínimo de apenas 150 micras ou maiores. Além disso, o óleo separado contém água o que pode exigir separação adicional.

O dimensionamento de um separador de óleo API deve levar em conta as seguintes variáveis:

- Temperatura do despejo;
- Peso específico do despejo;
- Peso específico do óleo;
- Viscosidade do despejo;
- Presença ou ausência de emulsões;
- Concentração de sólidos em suspensão.

A velocidade de ascensão é regulada pela lei de Stokes aplicada a glóbulos maiores que 0,015cm segundo um número de Reynolds menor que 0,5.

Assim:

$$V_a = \frac{g(P_w - P_o) d^2}{18\mu} \quad (9.2)$$

Onde:

- V_a = Velocidade de ascensão (m/s);
- g = Aceleração da gravidade (m/s²);
- P_w = Peso específico da água (g/cm³);
- P_o = Peso específico do óleo (g/cm³);
- d = Diâmetro dos glóbulos (cm);
- μ = Viscosidade da água (poises ou g/cm.s).

A velocidade horizontal máxima permitida é $V_H = 15V_a$, mas não pode ultrapassar a 0,914m/min (3ft/min). Sendo assim, a seção transversal mínima (A), é a seguinte:

$$A = \frac{Q}{V_H} \quad (9.3)$$

Onde:

- A = Seção transversal (m²)
- Q = Vazão (m³/min)
- V_H = velocidade máxima horizontal permitida. (m/min)

De acordo com recomendações do American Petroleum Institute, as dimensões limite são:

h = Profundidade (m): 0,91 a 2,44m

l = Largura (m): 1,83 a 6,1m

Profundidade/Largura: 0,3 a 0,5

O comprimento do separador é calculado pela seguinte fórmula, desenvolvida pelo American Petroleum Institute (API):

$$L = (F_1 + F_2) \frac{V_H}{V_a} \times h \quad (9.4)$$

Onde:

- L = comprimento do separador (m)
- F_1 = fator de turbulência
- F_2 = fator de curto-circuito (adotado como sendo 1,2)

O fator de turbulência (F_1) é função de velocidade do fluxo horizontal e da velocidade ascensional das partículas de óleo.

A tabela a seguir apresenta valores de F_1 em função da relação V_H/V_a :

TABELA 9.6
Valores de F1

VH/Va	F1
20	1,45
15	1,37
10	1,27
6	1,14
3	1,07

Fonte: API

EXEMPLO DE CÁLCULO

Cálculo um separador API para uma vazão de 2m³/min:

Dados:

- T = Temperatura da água: 35°C;
- Pw = Peso específico da água: 0,995g/cm³;
- Po = Peso específico do óleo: 0,890g/cm³
- μ = Viscosidade da água: 0,007 poises (g/cm.s);
- d = Diâmetro dos glóbulos: 0,015cm;
- g = Aceleração da gravidade: 9,8m/s²;
- F2 = Fator de curto circuito: 1,2.

Cálculo da velocidade de ascensão Va:

Utilizando-se a equação 9.2, tem-se:

$$V_a = \frac{9,8 \text{ m/s}^2 (0,995 - 0,890) (\text{g/cm}^3) \times (0,015\text{m})^2 \times 60\text{s}}{18 \times 0,007 (\text{g/cm.s})} = 0,11 \text{ m/min}$$

Cálculo da relação V_H/Va:

$$\frac{V_H}{V_a} = \frac{0,914\text{m} / \text{min}}{0,11\text{m} / \text{min}} = 8,31$$

c) Cálculo da seção transversal mínima considerando-se V_H = 0,914m/min (3ft/min):

Utilizando-se a equação 9.3, tem-se:

$$A = \frac{2\text{m}^3/\text{min}}{0,914\text{m}/\text{min}} = 2,19\text{m}^2$$

Sendo a área da seção transversal de 2,19m² a profundidade de água de 0,91m e a largura de 2,4m satisfazem a relação.

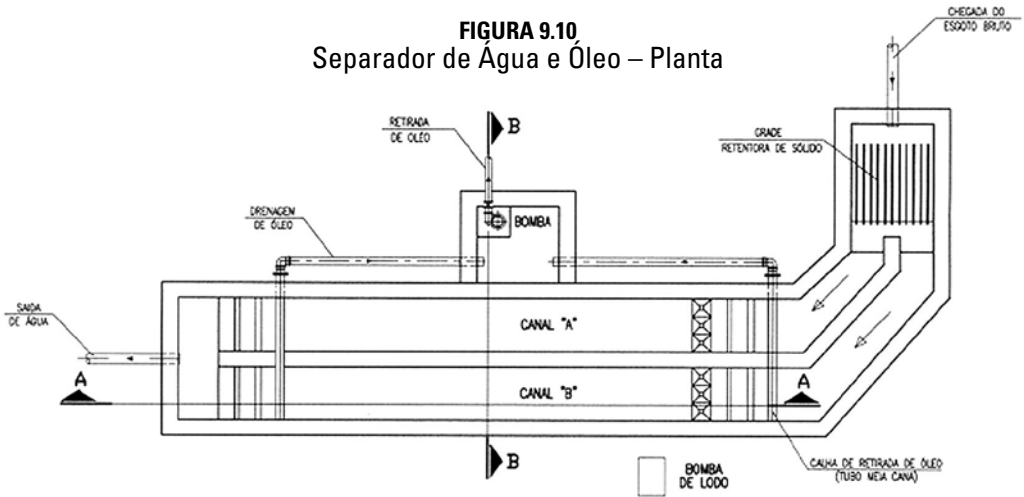
No exemplo, para V_H/Va = 8,31, tem-se F₁ = 1,27

d) Cálculo do comprimento do separador

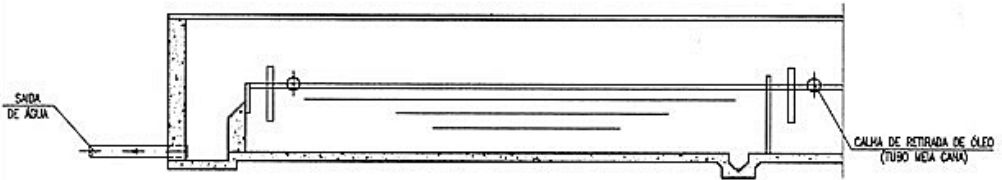
Utilizando-se a equação 9.3, tem-se:

$$L = (1,27 + 1,2) \times 8,31 \times 0,91\text{m} = 18,7\text{m}$$

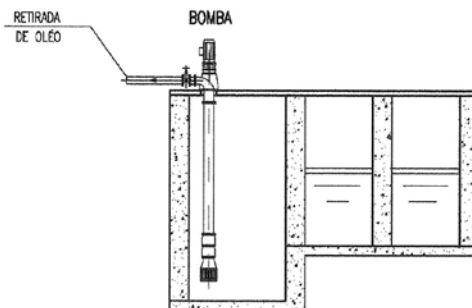
A fim de prover a limpeza do separador é conveniente, no projeto, prever duas unidades em paralelo.



Separador de Água e Óleo – Corte A-A



Separador de Água e Óleo – Corte B-B



Na Figura 9.11 pode-se visualizar um dispositivo manual de remoção de óleo livre em um tanque separador de óleo.

FIGURA 9.11
Tanque separador de óleo com removedor de óleo livre com calha coletora



Fonte: Haztec

REMOÇÃO MECANIZADA DE ÓLEO LIVRE

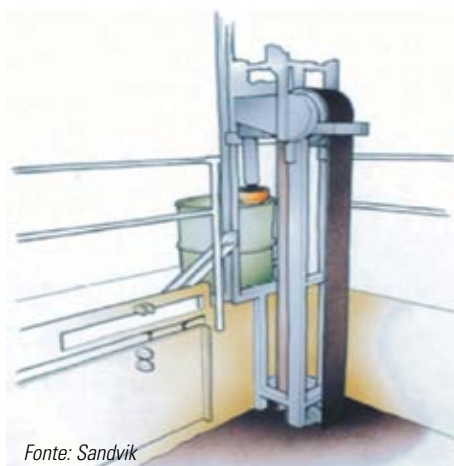
Um tipo de removedor mecanizado de óleo que pode ser utilizado para separar óleos livres de águas armazenadas em tanques separadores tipo DIN ou API é constituído por um dispositivo, cuja peça principal, é uma fita sem fim de aço inoxidável (AISI 301) de largura variando de 10 a 40 cm (dependendo da capacidade de separação desejada).

Opera segundo o princípio de que a aderência do óleo sobre um aço plano é consideravelmente maior do que a da água sobre o aço permitindo atingir um alto grau de separação.

Uma das extremidades da fita é mergulhada parcialmente abaixo da superfície da água oleosa. O acionamento se dá por um motor que mantém a fita em movimento contínuo de translação. A aderência do óleo se dá na parte ascendente da fita formando uma película. Na parte superior da fita, o óleo aderido nas duas faces da lâmina é raspado por um jogo de lâminas que enviam o óleo a um “container”.

O mesmo princípio se aplica quando o removedor de óleo é um tubo plástico que flutua sobre a superfície do tanque podendo ser ajustado às dimensões e formato deste tanque. (Fig. 9.12)

FIGURA 9.12
Dispositivo mecanizado de remoção de óleo livre



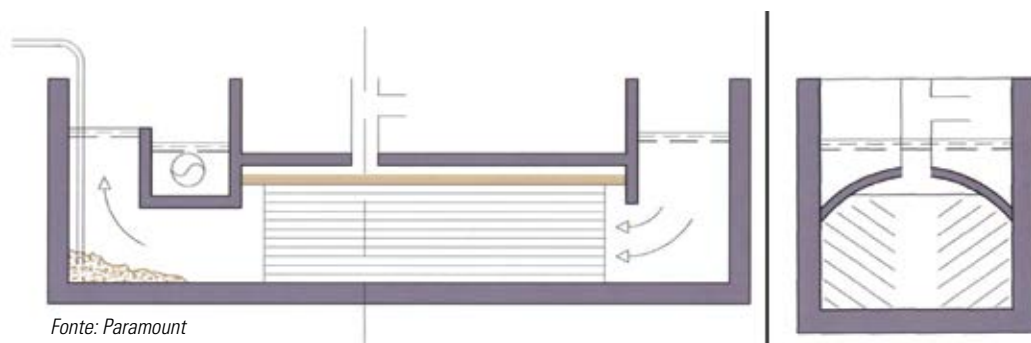
Fonte: Sandvik

SEPARADOR PPI (PARALLEL PLATE INTERCEPTOR)

A Shell desenvolveu também um separador água-óleo conhecido como “Parallel Plate Interceptor (PPI)”, que é basicamente um separador API com placas longitudinais instaladas paralelamente ao longo do eixo do separador, isto é, na direção do fluxo e inclinada segundo um ângulo de 45° com a horizontal. Neste caso, os glóbulos ascendentes do óleo são coalescidos na subsuperfície de cada placa deslizando para cima da placa, elevando-se à superfície pelos canais. Em contrapartida, os sedimentos deslizam através dos canais em direção ao fundo do separador. Os separadores de flocos incluem também o “Corrugated Plates Separator (CPS)”.

Estes separadores são projetados para separar gotículas de óleo maiores que 0,006cm. O efluente final, oriundo do PPI e do CPI, é capaz de produzir um teor de óleo livre menor que 10mg/L, desde que a concentração afluyente não ultrapasse 1%. (Fig. 9.13)

FIGURA 9.13
Separador PPI – Parallel Plate Interceptor



SEPARADOR CPI (CORRUGATED PLATE INTERCEPTOR)

As placas corrugadas (onduladas) são usadas para elevar a performance de tanques separadores por gravidade. Elas ampliam a diferença em densidades proporcionando um caminho de escoamento mais longo para o fluido, minimizando a distancia entre as gotas de óleo. Como consequência, o separador CPI comparativamente ao API resulta ser muito menor em volume. Sua performance é limitada à remoção de gotas de óleo de 50 micras (~15ppm) ou maiores.

Em um separador CPI, o despejo oleoso adentra ao tanque em um compartimento definido como zona de coalescência. Nesta seção, as gotas de óleo com diâmetro suficiente assumam à superfície sem necessitar dos módulos. Os sólidos mais pesados e o lodo decantam para o fundo do tanque.

A suspensão líquida flui então atravessando uma placa perfurada propiciando uma dispersão uniforme do fluxo por toda a área frontal aos módulos.

Depois, o despejo flui através dos espaços entre as placas corrugadas. A vazão é mantida sob condição de escoamento laminar permitindo uma separação sob condições ideais.

Nos módulos, o óleo se eleva em direção ao topo das placas corrugadas coalescendo com outras gotas de óleo. As gotas maiores se elevam até a interface óleo/água situada próxima à superfície do tanque.

O óleo coalescido flui em um vertedor ajustável interno em direção a um bocal de saída onde será recolhido.

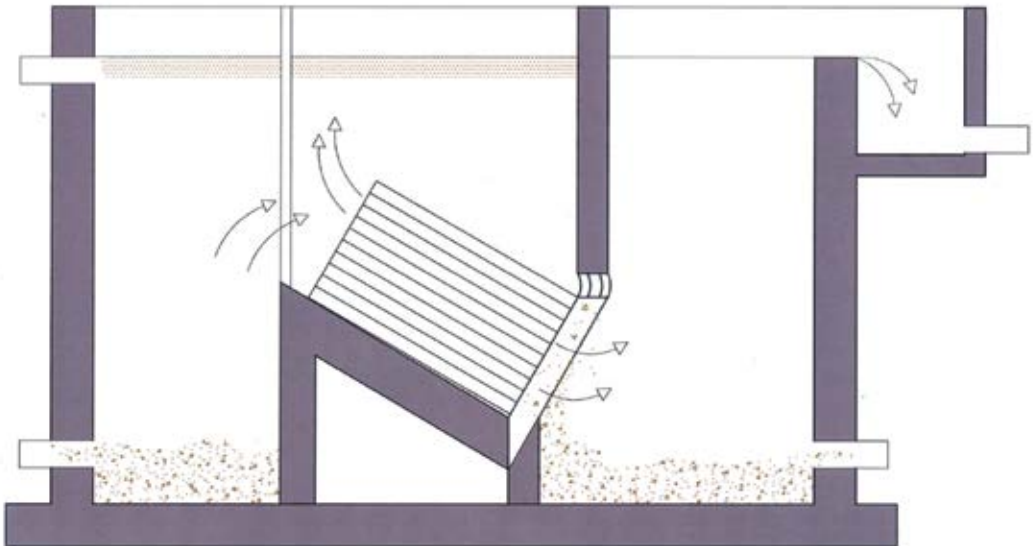
As placas corrugadas devem também ser adequadas para permitir transferência e compactação dos sólidos separados (lodo)

SEPARADOR TPI (TILTED PLATE INTERCEPTOR)

Este tipo de separador foi introduzido objetivando resolver um problema crônico dos separadores CPI: o entupimento por sólidos nas placas dos módulos acarretando dificuldades de limpeza e colapso das placas.

Nesta concepção, os tubo guias foram substituídos por tiras. Adicionalmente, esta intervenção propicia a elevação da eficiência devida à manutenção de um regime laminar, uma vez que os tubos provocavam turbulências no fluxo de água entre as placas. (Fig. 9.14)

FIGURA 9.14
Separador TPI (Tilted Plate Interceptor)



Fonte: Paramount

SEPARADOR CFI (CROSS FLOW INTERCEPTOR)

O separador CFI possui maior superfície de placas por unidade de área e de volume, comparativamente aos separadores CPI e TPI. Isto foi possível com o desenvolvimento de separador de fluxo cruzado.

Este separador consiste de placas corrugadas paralelas inclinadas estreitamente espaçadas. Contrariamente aos separadores em contra corrente que requerem entrada no topo ou no fundo, o separador CFI possui entrada lateral. A água oleosa flui em fluxo laminar entre as placas na direção horizontal.

A principal vantagem do separador CFI é que as partículas tanto leves como pesadas podem ser separadas simultaneamente do despejo.

A aplicação mais adequada dos separadores CFI se dá quando sólidos em suspensão (~150mg/L), além do óleo, necessitam ser separados.

9.4 SEDIMENTAÇÃO

Sedimentação é um processo natural de separação de fases, sólido-líquido, que tem por princípio a ação da gravidade. Situação inversa é a flutuação ou flotação que se dá por efeito da gravidade diferencial como força motriz. A sedimentação em tratamento de efluentes é utilizada na separação de areia, sólidos sedimentáveis, lodos biológicos e lodos químicos quando flocculados. Também proporciona adensamento de lodos.

A sedimentação de partículas envolve quatro processos:

Sedimentação discreta (Tipo 1)

Fenômeno usual em suspensões com baixo teor de sólidos não havendo interação significativa entre as partículas circunvizinhas; neste caso, as partículas permanecem inalteradas e com velocidades constantes ao longo do processo de decantação.

Sedimentação em flocos (Tipo 2)

Ocorre também em suspensões razoavelmente diluídas porém havendo aglomeração de partículas resultando em aumento de tamanho e da velocidade de sedimentação. É o processo característico de separação de lodos químicos flocculados.

Sedimentação por zona (Tipo 3)

Fenômeno que ocorre em decantadores secundários quando da sedimentação de lodos biológicos. Há uma interação entre as partículas circunvizinhas em suspensões razoavelmente concentradas e a massa de partículas sedimenta como um todo com uma interface sólida-líquida bem definida.

Sedimentação por compressão (Tipo 4)

Neste caso, em suspensões bastante concentradas, ocorre uma sedimentação posterior somente por compressão da estrutura de sólidos (lodo). Este fenômeno ocorre nas camadas inferiores de decantadores secundários e em adensadores de lodo.

Estes tipos de sedimentação podem ocorrer isoladamente ou simultaneamente ao longo do tempo durante o processo de decantação.

Os decantadores normalmente utilizados são de dois tipos:

- Decantadores convencionais de fluxo horizontal ou vertical com ou sem remoção mecanizada de lodo;
- Decantadores lamelares

Nos dois tipos de decantadores deve-se salientar que a eficiência de decantação é função

da velocidade de sedimentação e não da profundidade do tanque. O dimensionamento é feito pela velocidade crítica de sedimentação (m/h) que tem a dimensão da taxa de escoamento superficial ($m^3/m^2.h$).

DECANTADORES CONVENCIONAIS

Para lodos químicos, como os de hidróxidos, a velocidade de sedimentação é em torno de 0,6 m/h. Nos decantadores convencionais, a taxa de escoamento superficial para sistemas biológicos varia de 12 a 48 $m^3/m^2.dia$ para vazão de pico, definida em função das características de sedimentabilidade do floco. Ensaios de sedimentação são contudo necessários para a determinação das velocidades de sedimentação destas suspensões.

A área e o volume de um decantador convencional são calculados pelas seguintes fórmulas:

$$A = Q \text{ e } V = Q \cdot t_d \quad (9.5) \text{ e } (9.6)$$

Onde:

A = Área da superfície do decantador (m^2);

Q = Vazão média afluyente (m^3 / h);

T = Taxa de aplicação superficial ($m^3 / m^2 .h$);

t_d = Tempo de detenção hidráulico (horas).

Exemplo de cálculo

Calcular a área de um decantador circular para atender uma vazão média de $10m^3 / h$ de uma suspensão de flocos. Ensaios de tratabilidade indicaram uma velocidade de escoamento superficial de $1m/h$ ou $24m^3 / m^2 .dia$. A profundidade adotada (h) é de 3m.

Dados:

Vazão (Q) = $10m^3 / h$

Taxa de aplicação superficial (T) = $24m^3 / m^2 .dia$

Profundidade (h) = 3m

Solução:

a) Cálculo da área mínima(A):

Utilizando-se a equação 9.5, tem-se:

$$A = 10m^3 / h \times 24h / 24m^3 / m^2 .dia = 10m^2$$

Neste caso, a melhor dimensão seria 2mx 6m, (3 câmaras de 2mx2m)de modo a se manter uma relação mínima, largura x comprimento de 1:3. Para um decantador de formato circular o diâmetro seria de 3.6m (adotado 4m).

Utilizando-se a equação 9.6, tem-se:

b) Cálculo do tempo de detenção hidráulico para o decantador retangular (td):

$$t_d = \frac{12\text{m}^2 \times 3\text{m}}{10\text{m}^3/\text{h}} = 3,6 \text{ horas}$$

FIGURA 9.15
Decantadores lamelares



Fonte: Enfil

DECANTADORES LAMELARES

Baseiam-se na aplicação de módulos lamelares ou tubulares que admitem a adoção de velocidades críticas de sedimentação mais elevadas que a dos decantadores convencionais.

Os decantadores lamelares podem ser construídos com placas paralelas ou módulos tubulares. Ambos os tipos propiciam o incremento da área superficial elevando a eficiência do decantador. (Figura 9.15)

Nos decantadores de placas paralelas, as placas são instaladas, tipicamente, com espaçamentos e inclinação pré-definidos (45° a 60° com a horizontal), enquanto que os módulos tubulares são compostos por diversos tubos que podem variar de forma e tamanho.

A entrada da suspensão no decantador é feita lateralmente, de modo a propiciar uma distribuição uniforme por entre as lamelas ou nos módulos tubulares.

Os flocos que escorrem pelas placas ou tubos se sedimentam até o fundo do equipamento de onde são extraídos, enquanto que o efluente clarificado assoma à superfície sendo extraído.

Os módulos tubulares podem ser também instalados em decantadores retangulares existentes de modo a elevar sua eficiência.

O processo Actiflo¹ de sedimentação acelerada constitui-se em uma otimização do decantador lamelar. (Figura 9.16)

Baseia-se na separação de fases por decantação lamelar a partir de uma corrente ascendente de flocos previamente coagulados e fixados com a ajuda de polímeros sobre um suporte granular de microareia.

Isto propicia a obtenção de altas velocidades ascensionais assegurando valores de decantação elevados.

O processo de clarificação se inicia com a adição de floculante no despejo em um tanque de coagulação dotado de agitação. A água coagulada passa em seguida ao tanque de injeção onde se dá a adição de microareia que se mistura ao despejo coagulado por meio de agitação com controle de velocidade.

Em um terceiro tanque, em linha, (tanque de manutenção) se dá a formação de “pontes” de polímeros entre a microareia e as partículas coaguladas formando flóculos com grande superfície específica e com considerável aumento de peso favorecendo a sedimentação.

Após a floculação, a suspensão segue para o decantador lamelar onde se verifica a rápida decantação dos flocos enquanto que o líquido clarificado passa através das lamelas até as canaletas superiores de saída.

O lodo precipitado e a microareia extraídos da parte inferior do decantador são bombeados em direção a um hidrociclone onde a maior parte da microareia retorna ao processo.

O processo Actiflo também permite acoplar um tanque de contato que utiliza carvão ativado em pó para adsorção de compostos orgânicos não floculáveis (ver Cap. 13 – Adsorção). Neste caso, o carvão ativo já é adicionado desde o início do processo sendo também reciclado após se separar da micro areia no ciclone. Parte do carvão ativado (cerca de 3%) é extraído do processo devido à saturação (Actiflo Carb).

Outras associações envolvendo decantação lamelar disponibilizam a montante no mesmo equipamento áreas para remoção de areia e coagulação, áreas de floculação, áreas de separação de gorduras e material flutuante, bem como área de adensamento e espessamento do lodo. (Fig. 9.18)

¹ Patente Veolia

FIGURA 9.16
Decantação lamelar (Processo Actiflo®)

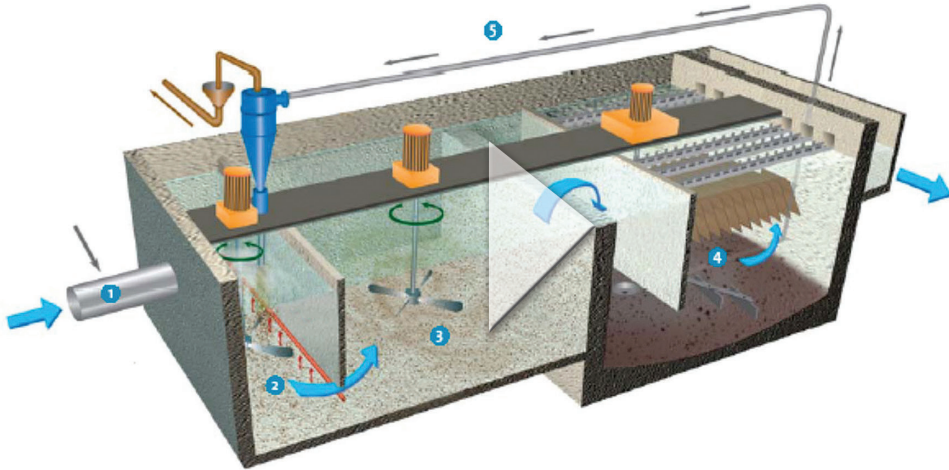
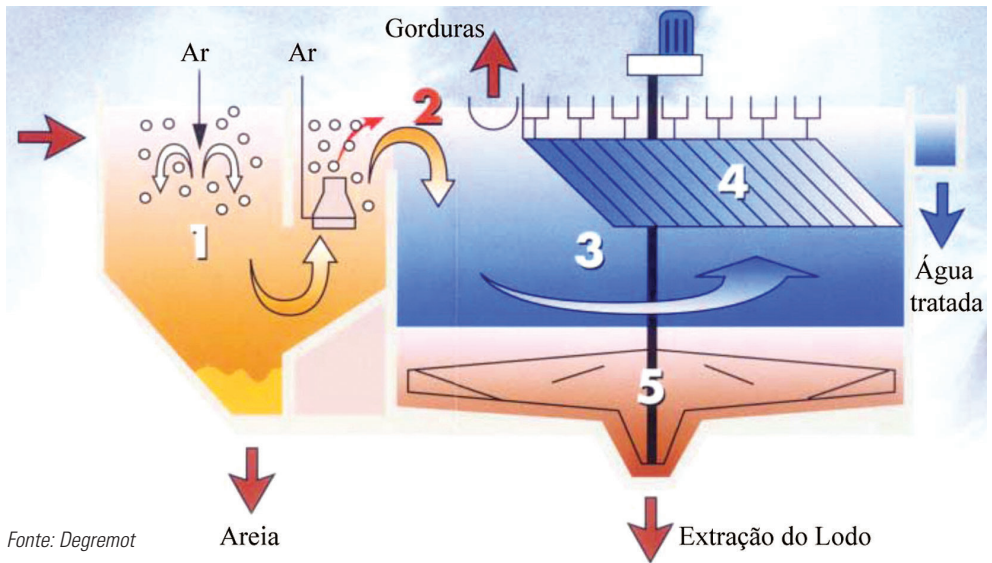


FIGURA 9.17
Decantador Lamelar Processo Sedipac® 4D



No processo de separação Sedipac 4D² (Fig. 9.17), as águas residuais são inicialmente agitadas para separar as partículas de forma a permitir que apenas a areia decante. Óleos e graxas e gorduras livres eventualmente presentes são separados por meio de flotação causada por ejetores de bolhas minúsculas.

Os materiais em suspensão, livres da areia e materiais flutuantes, são separados nos módulos tubulares enquanto que o lodo decantado é raspado e extraído para desidratação.

O processo, Densadeg 4D² (Fig. 9.18) é similar ao anterior, exceto que se adiciona um coagulante às águas residuárias antes da sedimentação da areia. No tanque de floculação, a água coagulada, o agente de floculação e o lodo recirculado são misturados sob fluxo de pistão. Há também a separação de material flutuante que assoma à superfície.

As águas floculadas livre de areia e gordura penetram então em uma área de pré-decantação e logo após na área de decantação lamelar.

A recirculação controlada de parte do lodo sedimentado permite manter uma alta concentração de lodo necessária para uma floculação homogênea.

FIGURA 9.18
Decantador Lamelar Processo Densadeg ® 4D



Fonte: Degremont

9.5 FILTRAÇÃO

A filtração é um dos processos físicos de separação sólido-líquido, usualmente utilizada quando se requer a remoção de sólidos em suspensão, cor, ferro trivalente e até DBO, necessários para o polimento de um efluente oriundo de um tratamento físico-químico ou biológico, ou ainda para permitir a utilização de processos de separação mais avançados (filtração por membranas) instalados a jusante.

O equipamento de filtração é projetado, dimensionado e fabricado em função do líquido a ser filtrado.

2 Patente Degremont

Os processos que requerem filtração com finalidades de polimento são os seguintes:

❑ captura de sólidos emanados de tratamentos físico-químicos utilizando-se sedimentação ou flotação, como dispositivos de separação de fases.

É o caso de efluentes oriundos, por exemplo, de processos de acabamento de metais, galvanoplastias ou circuitos impressos, os quais são submetidos a tratamento por floculação com a formação de hidróxidos ou sulfetos metálicos. A filtração permite a captura de sólidos que eventualmente sejam carregados do decantador ou do flotador juntamente com o efluente tratado.

❑ captura de sólidos emanados de tratamento biológico, especialmente do decantador secundário, parte integrante do sistema de lodos ativados.

O polimento deste efluente biológico através de filtração permite, não só a retenção dos sólidos em suspensão oriundos do decantador secundário (normalmente de 20 a 80 mg/L de SST), como também reduz a concentração de parte da global da DBO através da redução da DBO insolúvel.

O processo de filtração fundamentalmente compreende duas fases: filtração e limpeza (regeneração) do filtro. Enquanto que a filtração pode ser projetada segundo as modalidades descendente, ascendente e até duplo fluxo, a fase de regeneração do meio filtrante, procedida através de retro-lavagem, depende do tipo de operação do filtro (contínua ou descontínua).

No caso de filtração contínua, a alimentação e a retro-lavagem ocorrem simultaneamente, enquanto que na filtragem descontínua estas operações ocorrem seqüencialmente, isto é, a lavagem se inicia quando da deterioração da qualidade do efluente filtrado ou por excesso de perda de carga devido ao acúmulo de sólidos no meio filtrante.

O meio filtrante do tipo granular pode incorporar uma ou mais camadas, como areia e antracito, com diferentes pesos específicos. O tamanho e a configuração do meio filtrante são função da carga, tipo de filtro e da concentração dos sólidos a serem removidos.

Dados de projeto levam em conta a taxa hidráulica de aplicação superficial, tipo e configuração do meio filtrante, natureza e quantidade de retro-lavagens, dispositivos de distribuição e coleta, bem como a perda de carga.

Embora sejam recomendados estudos em escala piloto antes do dimensionamento pode-se considerar, como dado médio de taxa hidráulica de aplicação superficial, valores situados entre 1,8 a 6,8 L/m².s.

O principal mecanismo que age na retenção de material particulado em suspensão por ação de um meio filtrante é a filtragem mecânica, segundo a qual partículas maiores do que o espaço do poro do meio filtrante são filtradas mecanicamente, enquanto que partículas menores são presas dentro do filtro por contacto.

Outros mecanismos que ocorrem dentro de um meio granular filtrante são sedimentações (decantação das partículas no meio filtrante); impactação (partículas pesadas que não seguem as linhas de fluxo); interceptação (remoção de partículas quando entram em contato com a superfície do meio filtrante); adesão (partículas floculantes se fixam à su-

perfície do meio filtrante); adsorção física (anexação, devido as forças eletrostáticas ou de Van der Waals); adsorção química (interação química).

Quanto à direção de fluxo afluyente, a maior parte dos filtros admite a configuração “downflow”, isto é, a entrada do fluxo afluyente pela parte superior do filtro.

Os filtros convencionais podem ser classificados em dois tipos: filtros à gravidade (abertos) e filtros pressurizados (fechados). Quanto à operação, os filtros se classificam em automático ou manual.

O material filtrante e sua granulometria é de fundamental importância na qualidade da água a ser obtida. Os materiais filtrantes mais aplicados são:

- Seixos (como camada suporte);
- Areia lavada de diversas granulometrias;
- Carvão ativado em pó ou granulado;
- Antracito e zeólitos.

Os filtros convencionais, com material filtrante constituído de areia, são projetados para a remoção de sólidos com granulometria superior a 20 micras. Podem ser projetados em camadas simples ou duplas. Unidades de filtração “tipo bag” e similares, onde o elemento filtrante é o cartucho pré-fabricado, trabalham pressurizadas e podem remover sólidos com granulometria relativamente baixa (inferior a 5 μm).

Nos filtros abertos de camada simples ou única, a taxa de filtração varia entre 5 a 10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Nos filtros abertos de camada dupla, a taxa de filtração deve ficar entre 10 a 15 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

Os filtros abertos são projetados em sua maioria, com seção quadrada ou retangular. A área filtrante deve ser adaptada aos acessórios que integram o sistema de filtração, considerando-se a distribuição das crepinas do fundo falso, distribuição das calhas de água a ser filtrada e a da coleta de contra-lavagem.

De modo análogo, os filtros fechados ou pressurizados poderão ter camadas simples, dupla ou até tripla quando se deseja remover cor e carga orgânica.

Neste caso, ter-se-ão a camada suporte e retentora de sólidos suspensos (pedregulho e areia); camada de antracito para a remoção de cor e uma camada de zeólito para remoção de carga orgânica e/ou polímero.

A taxa convencional de uma unidade filtrante pressurizada varia de 8 a 15 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Quando se utiliza somente areia, a taxa situa-se entre 10 a 12 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. No caso de dupla camada, areia suporte e zeólito, a taxa pode chegar até 15 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

Na contra-lavagem, normalmente aplicada em contracorrente, a taxa de lavagem varia para filtros de gravidade ou pressurizados.

Nas unidades abertas de camada dupla deve-se ter como base a expansão da camada de areia, observando-se que o antracito, por ser mais leve, deverá ser disposto acima dela, levando-se também em conta o tamanho efetivo das partículas (granulometria) a fim de não se ter a mistura das camadas.

Assim sendo, conhecendo-se a área filtrante ter-se-á a vazão da água requerida para lavagem. O tempo de lavagem de uma unidade aberta é normalmente fixado entre 5 a

10 minutos. Na prática, 10 a 20 minutos é o tempo adotado para o cálculo do volume do reservatório.

O tempo de lavagem adotado também varia de 10 a 20 minutos, dependendo do tipo de efluente e do meio filtrante.

CONTRA LAVAGEM

A taxa de lavagem ou contra-lavagem pode normalmente ser aplicada em contracorrente variando de acordo com o tipo de filtro: gravidade ou pressurizado. Outra possibilidade é o uso de ar comprimido durante a lavagem.

Nos filtros abertos, o cálculo da contra-lavagem deve levar em conta, além da vazão, a pressão de aplicação, uma vez que a expansão do material não deverá ser superior a 50% (usualmente se aplica 40%) da altura do manto filtrante. Em unidades abertas de camada dupla deve-se ter como base a expansão da camada de areia.

A taxa de lavagem é proporcional à área calculada com base na velocidade ascensional (0,75-0,85m/min) e a percentagem da expansão pré-determinada. O tempo de lavagem de uma unidade aberta é normalmente fixado entre 5 a 10 minutos.

Nos filtros pressurizados, o dimensionamento dos volumes para lavagem segue o mesmo critério para os filtros abertos. Para filtros de areia e antracito, as taxas usualmente aplicadas estão na faixa de 18 a 24 m³/m².h. O tempo de lavagem adotado também varia de 10 a 20 minutos dependendo do tipo de efluente e conseqüentemente do meio filtrante.

Se a unidade de filtração tiver como meio filtrante um zeólito a taxa se eleva para 35 m³/m².h, tipicamente.

EXEMPLO DE CÁLCULO

a) Projetar um filtro aberto de camada simples para uma vazão de 20m³/h.

Neste caso a taxa de filtração varia entre 6 a 7,5 m³/m².h.

Adotando-se, por exemplo, uma taxa de filtração de 6,5m³/m².h resulta uma área de filtração de 3,24m (1,8 x 1,8m)

b) Idem, porém com camada dupla:

Neste caso, a taxa de filtração varia entre 8 a 12 m³/m².h.

Adotando-se, por exemplo, uma taxa de filtração de 9m³/m².h, resulta uma área de filtração de 2,25m² (1,5 x 1,5m).

Por outro lado, a vazão de água para contra-lavagem, adotando-se a velocidade de 0,8m/min, é de 1,8m³/min. Assim sendo, a vazão da bomba seria de 108m³/h.

Considerando-se 10 minutos para a lavagem, o volume mínimo do tanque de estocagem seria de 18m³ (1,8m³/min x 10min).

9.7 FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO

A flotação a ar dissolvido (DAF)³ é um processo de tratamento destinado à remoção de sólidos em suspensão e óleos & graxas contidos nos efluentes industriais, bem como ao adensamento de lodos. O sistema de flotação pode ser projetado sem reciclo ou com reciclo.

No sistema sem reciclo, utilizado para pequenas instalações, toda vazão é pressurizada. No sistema com reciclo, adotado normalmente em grandes instalações, apenas parte da vazão é pressurizada. (Figura 9.19)

FIGURA 9.19
Flotador a ar dissolvido



Fonte: KWI

A separação das fases é obtida pela introdução de um gás (usualmente ar), sob forma de microbolhas introduzidas até à saturação na massa líquida, à uma pressão de operação usualmente de 3 a 5kg/cm².

Quando a mistura líquida saturada de ar é despressurizada, minúsculas bolhas de ar são liberadas instantaneamente da solução. Neste momento, os flóculos em suspensão e/ou os glóbulos de óleo são flotados por estas minúsculas bolhas de ar até à superfície do tanque (flotador).

O lodo formado na superfície do tanque, com 2 a 4% de consistência, é então retirado por meios mecânicos e o líquido clarificado é removido próximo ao fundo do flotador, sendo que parte dele pode ser reciclada em direção à câmara de pressão (flotação com reciclo).

³ DAF – Dissolved Air Flotation

O processo de flotação pode ser utilizado para muitos propósitos, como:

- separação de óleos, graxas, fibras e outros sólidos de baixa densidade contidos nas águas residuárias;
- adensamento de lodo biológico excedente oriundo do processo de lodos ativados;
- adensamento de lodos químicos provenientes do processo de coagulação; e
- como substituto do decantador secundário em processos de lodos ativados.

O processo de flotação envolve os seguintes componentes:

- bomba de pressurização;
- tanque de compressão ou tanque de retenção para propiciar o contato ar – líquido;
- compressor de ar; e
- flotor.

Adicionalmente, são utilizados, a montante do processo de flotação, tanque de equalização, tanque de acerto de pH, tanque de coagulação e tanque de floculação destinados à reação do despejo com produtos químicos. Polímeros podem também ser adicionados em linha em uma velocidade que não provoque a quebra dos flocos.

VARIÁVEIS DE PROCESSO

Para o projeto de um sistema de flotação, o parâmetro mais significativo é a relação A/S, estabelecida entre a massa de ar liberada por despressurização (A) e a massa de sólidos em suspensão no afluyente (S).

Este parâmetro é obtido a partir de estudos em escala de laboratório ou planta-piloto para cada tipo de despejo industrial. (ver Capítulo 5). A qualidade do efluente final é dependente da relação A/S. Quanto maior a relação A/S, melhor é a qualidade do efluente em termos de sólidos em suspensão. Entretanto, existe um valor ótimo para esta relação, acima do qual não há redução significativa de sólidos em suspensão no efluente. A faixa de A/S mais adequada situa-se entre 0,005 e 0,06 mL (ar)/mg (sólidos).

O valor de A é definido pela diferença da massa de ar dissolvido (ou vazão mássica) medida na saída do tanque de compressão e a massa de ar dissolvido medida no flotor (mL).

A pressão de operação P em um sistema sem reciclo (pressurização direta) é definida pela seguinte equação:

$$P = \frac{1}{f} \left[\frac{(A/S) S_i + 1,3 S_a}{1,3 S_a} \right] \quad (9.7)$$

Onde:

P = Pressão de operação (absoluta) medida em atm;

f = Fator de proporcionalidade incidente sobre a pressão de operação ou a fração de saturação no tanque de retenção ou fração de ar dissolvido à pressão P. O valor de f situa-se entre 0,5 e 0,8 (à 20° C e, entre 2 a 4atm, o valor de f é aproximadamente 0,5);

A/S = Taxa ar/sólidos: mL (ar)/mg (sólidos);

Si = Concentração de sólidos em suspensão no afluente (mg/L);

Sa = Solubilidade do ar em água à pressão atmosférica (ml/L);

1,2 = Valor médio da densidade do ar à 1atm e à 20°C

A solubilidade do ar em água é função da temperatura do líquido: (Tabela 9.7)

TABELA 9.7
Valores de Sa em função da temperatura

Temperatura (°C)	Sa (ml/L)
0	29,2
10	22,8
20	18,7
30	15,7

Por outro lado, a área superficial do flotador é definida pela relação vazão/taxa de aplicação superficial:

$$\tilde{A} = \frac{Q}{T} \quad (9.8)$$

Onde:

\tilde{A} = Área da superfície do flotador (m²);

Q = Vazão afluente (m³/h);

T = Taxa de aplicação superficial (m³/m².h).

A taxa de aplicação superficial, que tem a dimensão de uma velocidade, é função da qualidade desejada para efluente (mg/L). Varia de 0,06 a 0,16 m³/m² min.

Para o dimensionamento de um sistema de flotação com reciclo, que pode propiciar um efluente de melhor qualidade, é necessário calcular a vazão de reciclo. A seguinte fórmula é então utilizada:

$$R = \frac{(A/S) S_i Q}{1,3 S_a (f P - 1)} \quad (9.9)$$

Onde:

- R = Vazão de reciclo pressurizado (m^3/min);
- Q = Vazão afluyente (m^3/min);
- Si = Concentração de sólidos em suspensão ou óleos e graxas no afluyente (mg/L);
- Sa = Solubilidade do ar à pressão atmosférica (ml/L);
- P = Pressão de operação do sistema de reciclo (atm);
- Pa = Pressão atmosférica (atm).

Uma outra hipótese, visando o aspecto econômico, seria fixar a vazão de reciclo e se determinar a pressão necessária.

A área requerida é então calculada da seguinte forma:

$$\tilde{A} = \frac{Q + R}{T}$$

Onde:

- \tilde{A} = Área da superfície do flotador (m^2);
- Q = Vazão afluyente (m^3/min);
- R = Vazão de reciclo (m^3/min);
- T = Taxa de aplicação superficial ($m^3/m^2 \cdot min$).

O fator 1,3 é o peso, em mg, de 1ml de ar. O termo (-1) leva em conta o fato de o sistema operar em condições atmosféricas. A área requerida para o flotador é obtida com base na velocidade de ascensão dos sólidos, normalmente na faixa compreendida entre 8 e 160L/ m^2 min que depende do grau de espessamento desejado para os sólidos e da concentração dos mesmos.

No sistema sem reciclo, a área é obtida apenas com a vazão afluyente dividida pela taxa de aplicação. No caso de um sistema com reciclo, a área é calculada a partir da soma da vazão afluyente com a vazão de reciclo, dividida pela taxa de aplicação.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Dados de laboratório indicaram para determinado despejo industrial uma relação A/S ótima de 0,03 kg de ar/Kg de sólidos. (Ver Capítulo 5). Nesta taxa, a concentração de sólidos em suspensão no efluente foi de 20 mg/L. Deseja-se dimensionar para este despejo um flotador em escala plena para uma vazão de 200 m^3 /dia e 250mg/L de sólidos em suspensão. Utilizar os critérios *sem reciclo* e *com reciclo*. Utilizar $f = 0,5$, temperatura de 20°, taxa de aplicação superficial de 8 l/ $m^2 \cdot min$ e $S_a = 18,7ml/L$ (Tabela 9.7)

a) cálculo da área sem reciclo:

Utilizando-se a equação 9.8, tem-se:

$$\tilde{A} = \frac{200\text{m}^3/\text{d} \times 10^3}{1440 \text{ min} \times 8 \text{ l/m}^2.\text{min}} = 17\text{m}^2$$

b) cálculo da área com reciclo, (especificando-se P e A/S):

Utilizando-se as equações 9.7 e 9.9, tem-se:

$$P = \frac{1}{0,5} \left[\frac{0,03\text{kg/kg} \times 250\text{mg/L} + 1,3 \times 18,7\text{ml/L}}{1,3 \times 18,7 \text{ ml/L}} \right] = 2,62 \text{ atm}$$

$$R = \frac{0,04\text{kg/kg} \times 250\text{mg/L} \times 200\text{m}^3/\text{dia}}{1,3 \times 18,7\text{ml/L} (0,5 \times 2,62\text{atm} - 1)} = \sim 200\text{m}^3/\text{dia}$$

Isto significa que a taxa de reciclo resultou 100%

Utilizando-se a equação 9.1, tem-se:

$$\tilde{A} = \frac{400\text{m}^3/\text{min} \times 10^3}{1440\text{min} \times 8 \text{ l/m}^2.\text{min}} = 34,7\text{m}^2$$

Capítulo 10 **AJUSTE DE PH**

Discorre sobre os processos de ajuste de pH, incluindo neutralização, fornecendo, inclusive, as principais características dos alcalinizantes e acidificantes utilizados.

10.1 CONCEITUAÇÃO

Em termos práticos, o pH é a medida da acidez ou alcalinidade de uma água. O ajuste do pH (ou “neutralização” como este processo é impropriamente chamado) é uma das formas de condicionamento de águas residuais industriais de acordo com as finalidades requeridas a jusante, segundo os seguintes casos:

❑ Antes da descarga em corpo d’água receptor, de forma a preservar a vida aquática que é muito sensível às variações de pH. A legislação brasileira exige lançamentos em corpo receptor segundo uma faixa de pH variando de 5 a 9;

❑ Antes da descarga em sistema público de esgotos sanitários de forma a preservar a integridade do sistema de coleta e do processo de tratamento. As concessionárias de serviços de saneamento requerem lançamento de efluentes com pH variando em geral na faixa de 6 a 10 ;

❑ Antes de sistemas de tratamento físico-químico ou biológico; no primeiro caso, o pH deve ser ajustado para as condições ótimas de insolubilização, como por exemplo na remoção por precipitação de metais pesados. No tratamento biológico, o pH do sistema deve ser mantido na faixa de 6,5 a 8,5 para se ter boas condições de metabolização da matéria orgânica pelos microorganismos;

❑ Antes de processos avançados físicos ou químicos de tratamento, tais como membranas, processos eletroquímicos ou oxidativos.

Os métodos de ajuste de pH em despejos industriais são classificados fundamentalmente em duas categorias:

a) Mistura em tanques de equalização ou tanques-pulmão das correntes de despejos ácidos e alcalinos oriundos da mesma ou de outra planta industrial;

b) Adição de ácidos (ou de bases) nas correntes de despejos alcalinos (ou ácidos), respectivamente.

Como conseqüência destas reações, além da fase líquida “neutralizada” há a formação de sais que podem ser solúveis, permanecendo dissolvidos em solução no meio, ou insolúveis formando lodos.

A mistura dos despejos ácidos e alcalinos em tanque de equalização pode ser realizada sob duas formas:

a) Utilizando tanque de equalização de nível constante:

Neste caso, utiliza-se um tanque sob agitação para que a mistura dos efluentes ácidos e alcalinos seja satisfatória, podendo requerer, ou não, ajuste fino de jusante. Este processo propicia apenas condições de “neutralização”, sendo inadequado na equalização de correntes que apresentam grande variação de fluxo. Neste caso, excedentes de vazão

devem ser desviados a outro tanque cujo objetivo deva ser a equalização de fluxos.

b) Utilizando tanques de equalização de nível variável:

Nesta condição, para que o efluente final ocorra segundo uma vazão constante e sendo o afluente variável, resultam variações de nível no tanque de equalização. Este método propicia também equalização de vazão. O eventual ajuste de pH é também procedido no efluente do tanque.

c) Utilizando dois tanques de equalização em paralelo:

Neste caso, configura-se o tratamento em “batch”, isto é, enquanto um dos tanques recebe o efluente industrial, o conteúdo de outro tanque, já cheio, é submetido ao acerto de pH e assim sucessivamente.

10.2 NEUTRALIZAÇÃO DE DESPEJOS ÁCIDOS

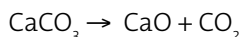
A neutralização direta de despejos ácidos se dá usualmente com os seguintes agentes neutralizantes:

- Cal – CaO
- Calcário (CaCO_3)
- Soda cáustica (NaOH)
- Carbonato de sódio (barrilha) (Na_2CO_3)
- Hidróxido de amônia (NH_4OH)

CAL

A cal, ou óxido de cálcio, é obtida a partir da calcinação do calcário/dolomíticos, quando submetido à calcinação.

A reação química correspondente, que se dá à temperatura entre 900°C e 1.200°C, é a seguinte:



Os produtos da reação são a cal virgem (cal viva) e o gás carbônico. A cal virgem (denominação oficial pela ABNT) é classificada de acordo com o óxido predominante dentre os óxidos totais, ou seja:

- cal virgem cálcica: predominância de CaO (90 a 100%); e
- cal virgem magnésiana: teor de CaO entre 65 e 90%;

Há uma variedade de compostos de cal utilizados na neutralização de despejos ácidos:

- Carbonato de cálcio, calcário (CaCO_3)
- Hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]
- Hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]

No mercado, predomina cal virgem cálcica, comercializada em recipientes ou a granel.

Promovendo-se a reação dos óxidos da cal virgem com água, obtém-se a cal hidratada (cálcica, magnésiana ou dolomítica). É vendida embalada em recipientes plásticos ou sacos de papel.

Sob a forma de leite de cal (10 a 20%) ou água de cal (2 a 5%) é o reagente mais utilizado na neutralização de despejos ácidos devido principalmente ao seu baixo custo e sua capacidade de neutralização, a qual depende também do tipo de cal usada. Despejos fortemente ácidos ($\text{pH} < 4,2$) reagem melhor com a fração magnésio da cal.

A cal também pode ser adicionada através de um produto formulado em suspensão, (Hidróxido de Cálcio em Suspensão) com baixo índice de impurezas, em granulometria extremamente fina, pronta para uso, regulada segundo a Norma ABNT NBR 10790, nas concentrações de 20% a 30% o que facilita armazenagem e a dosagem automatizada por instrumentos. (Figuras 10.1 e 10.2)

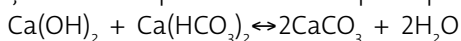
As diversas formas de cal, quando adicionados em um tanque de reação, acarretam tempos de reação diversificados o que influi no dimensionamento do sistema de neutralização.

A cal também reage lentamente exigindo que a reação ocorra sob um maior tempo de detenção e sob um nível de potência maior na agitação, de modo que a neutralização seja efetiva e não haja sedimentação dos sólidos formados no tanque de reação.

O tempo de reação é completado em cerca de 5 a 10 minutos. Contudo, são recomendados ensaios prévios de laboratório para se determinar os consumos e tempos de detenção mais adequados, tendo em vista o despejo específico cujo pH se quer elevar.

A cal ou hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , com peso molecular de 74g, é o mais popular precipitante em tratamento de efluentes industriais com baixa alcalinidade, principalmente na remoção de metais pesados, dado principalmente ao seu baixo custo e seu manuseio.

A reação básica representativa dos princípios de clarificação é a seguinte:



O mecanismo da reação pressupõe que cal suficiente deve ser adicionada para reagir com o ácido carbônico dos bicarbonatos a fim de produzir o carbonato de cálcio, que age como coagulante.

FIGURA 10.1
Suspensão de Hidróxido de Cálcio



Fonte: Neutralac – Lhoist

FIGURA 10.2
Tanque de estocagem de Hidróxido de Cálcio



Fonte: Geocálcio- Miika – Dryller

Tem como desvantagem, contudo, o fato de gerar muito lodo. No caso de neutralização de ácido sulfúrico, o lodo resultante é o sulfato de cálcio que apresenta baixa solubilidade o que ocasiona a sua precipitação.

O consumo dos diversos reagentes, entretanto, tem de ser determinado experimentalmente através do traçado de curvas de neutralização, bem como curvas relacionando tempos de detenção com potência. O mesmo teste deve incluir a determinação das quantidades de lodo gerado.

A neutralização de ácidos fortes com cal, em níveis de pH inferiores a 5, raramente provoca problemas de incrustação. Entre pH 5 e 9 pode haver lodo granulado ou incrustante dependendo da cal utilizada e das características dos despejos. Em pH entre 9 e 11 pode haver formação de incrustações.

CALCÁRIO (CaCO₃)

Calcário é usualmente utilizado como pré-tratamento de primeiro estágio em um sistema de neutralização multiestágio.

Comumente utilizado sob a forma de leito ou coluna, o calcário é um agente neutralizante bastante efetivo para despejos ácidos, desde que não contenham ácido sulfúrico em sua composição em concentrações superiores a 0,6%. Acima deste índice, pode haver colmatação do leito devido à formação de sulfato de cálcio insolúvel, além de CO₂, diminuindo em consequência, sua capacidade de reação e acarretando a substituição frequente das pedras calcárias. Também a formação de CO₂, devido à reação, pode causar problemas de geração de espumas.

Com calcário (CaCO₃) utilizado em leitos a adição conjunta de cal pode elevar o pH acima de 12,5.

Sob o ponto de vista da direção do fluxo de despejo, os leitos de calcário podem ser de dois tipos: entrada por cima ou por baixo do leito. A entrada pela parte superior é mais efetiva, uma vez que eleva a taxa de carga hidráulica devido ao fato de que os produtos da reação (CaSO₄) são arrastados antes da precipitação.

A neutralização com hidróxido de magnésio [(Mg(OH)₂] é utilizada principalmente na precipitação de metais anteriormente dissolvidos formando um lodo de hidróxidos metálicos, porém de volume reduzido.

Embora tenha um alto fator de basicidade, o hidróxido de magnésio reage mais lentamente que a cal. Em pH 9, o hidróxido de magnésio se torna insolúvel o que impede a elevação de pH a níveis mais altos.

SODA CÁUSTICA (HIDRÓXIDO DE SÓDIO) (NaOH)

A soda cáustica (hidróxido de sódio – NaOH) é um dos produtos químicos mais importantes em processos de neutralização no tratamento de efluentes.

A soda cáustica é disponível em estado sólido (fundida e solidificada dentro do recipiente); granulada (escamas, pérolas, flocos, grãos, lentilhas); em pó ou em estado líquido, com aproximadamente 50% de concentração em água, expressa em hidróxido de sódio (NaOH).

A soda cáustica se dissolve com uma grande elevação de temperatura. É um dos álcalis mais fortes de uso comum. É muito solúvel em água, álcool e glicerina.

As principais propriedades físicas da soda cáustica a 50% são as seguintes:

- Cor: incolor e cinza leve;
- Peso molecular: 40 gramas;
- Peso específico a 20°C / 40°C: 1,52 g / cm³.

Para se diluir soluções concentradas de soda cáustica com água deve-se levar em conta, além das concentrações inicial e final, a densidade.

Exemplo: Uma solução concentrada de 50% de NaOH é diluída segundo uma concentração de 20%. Para tanto, necessita-se, para cada 100 litros de solução concentrada, cerca de $100 \times 1,530 (50 - 20) / 20 = 229$ litros de água (1,530 é a densidade da soda cáustica a 50%).

Soda cáustica quando utilizada na neutralização de despejos ácidos tem como principais vantagens: alta capacidade de reação, uniformidade como reagente, facilidade de armazenagem, além de permitir melhor sensibilidade na adoção de equipamentos automáticos de dosagem e controle. Outra vantagem é que os produtos finais da reação (sais de sódio) são solúveis não formando lodos, conseqüentemente.

CARBONATO DE SÓDIO (BARRILHA) (Na₂CO₃)

O carbonato de sódio é produzido a partir do cloreto de sódio, calcário e amônia, segundo uma série de reações químicas. Possui peso molecular de 106 g, densidade de 2,533g/L e o pH da solução a 1% é de 11,3. É utilizado como uma das principais bases em processos de neutralização de efluentes. Embora menos efetivo que a soda cáustica ou bicarbonato de sódio, a barrilha é um agente de neutralização de atuação rápida, apesar de gerar gás carbônico com seus problemas de formação de espuma.

HIDRÓXIDO DE AMONIA (NH₄OH)

O hidróxido de amônia também pode ser utilizado como agente neutralizante. Contudo, enquanto que o Na₂CO₃ tem como desvantagem a liberação de gás carbônico causando problemas de espuma, o NH₄OH tem como desvantagem liberar NH₃ gerando um eventual contaminante e seu uso então estar condicionado ao atendimento de padrões ocupacionais e de lançamento.

10.3 NEUTRALIZAÇÃO DE DESPEJOS ALCALINOS

A neutralização direta de despejos alcalinos se processa economicamente com os seguintes neutralizantes usuais, embora qualquer ácido forte possa ser utilizado efetivamente.

- Ácido Sulfúrico – H₂SO₄
- Ácido Clorídrico – HCl
- Gás Carbônico – CO₂

ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄)

O ácido sulfúrico (peso molecular = 98g) é um dos mais importantes produtos utilizados para o consumo industrial, particularmente em tratamento de efluentes. É entre

os ácidos, o mais empregado pela razão de poder ser dosado em altas concentrações o que, ao contrário do ácido clorídrico, diminui seu volume de armazenagem e as dosagens necessárias ao abaixamento do pH.

Os tipos comerciais são padronizados pela densidade, como 60° Bé (77,67% em peso), 66° Bé (93,19% em peso e 98/99% de ácido sulfúrico). O produto quimicamente puro, conforme especificações da ACS é 95,5% e 96,5% de ácido sulfúrico com densidade de 1,84. O ácido sulfúrico com concentração acima de 100% é conhecido como “oleum” ou ácido sulfúrico fumegante.

O ácido sulfúrico é muito corrosivo abaixo de 60° Bé. É um líquido viscoso, denso, não volátil à temperatura ambiente, incolor e límpido se for puro. Quando concentrado é muito higroscópico e, misturado com água, libera grande quantidade de calor. Deve-se evitar juntar água ou soluções alcalinas ao ácido sulfúrico, o que poderá gerar violenta reação liberando grande quantidade de calor.

O ácido sulfúrico é o reagente mais comumente utilizado pois, além de permitir fácil armazenagem, requer pequenas dosagens, uma vez que é normalmente utilizado em sua forma concentrada (98%).

Quando o ácido sulfúrico é utilizado na neutralização de despejos alcalinos contendo concentrações elevadas de sódio e cálcio haverá a geração de sais solúveis de sódio ou insolúveis de cálcio. Por outro lado, íons sulfato (SO_4) podem ser reduzidos a sulfetos em condições anaeróbicas e, conseqüentemente, resultar na produção de gás sulfídrico (H_2S).

ÁCIDO CLORÍDRICO (HCL)

O ácido clorídrico é um líquido fumegante, ligeiramente amarelado, contendo cerca de 32 a 38% de cloreto de hidrogênio em massa (68 a 62% em água), sendo comercializado sob esta forma, a granel. O pH é 2 em solução de 0,2% de HCl em peso. Provoca reações violentas em contato com álcalis concentrados e metais alcalinos e alcalinos terrosos.

A sua densidade é de $1,15\text{g}/\text{cm}^3$ (solução a 30% de HCl em peso a 20°C). Seu odor é penetrante e irritante. É completamente solúvel em água e seu peso molecular é 36,5g. É transportado em caminhão-tanque.

É contudo menos utilizado que o ácido sulfúrico, pois normalmente é armazenado a 33% de concentração requerendo mais quantidade de reagente na neutralização de despejos fortemente alcalinos, bem como mais volume de tancagem.

GÁS CARBÔNICO (CO_2)

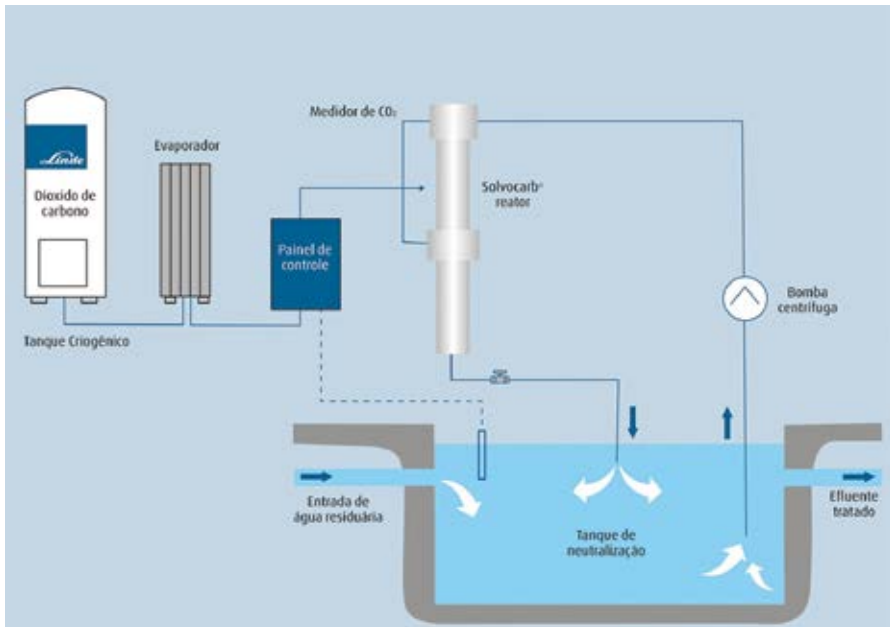
Pode ser utilizado como agente neutralizante, pois quando borbulhado com despejos alcalinos forma o ácido carbônico que reage com a álcali. É usual para ajuste de pH em faixa superior a 7 – 8. Gás carbônico também pode ser gerado pela atividade de microorganismos aeróbios em tratamentos biológicos. Ao reagir com a alcalinidade do meio, forma bicarbonatos solúveis causando um efeito “tampão” no liquor do tanque de aeração (pH 8 – 8,5) adicionando alcalinidade (ou acidez) ao despejo.

No caso da soda cáustica, os consumos podem variar de 0,55 à 1,1 kg de CO_2 /kg de soda em função do pH final a ser atingido.

No caso de cal hidratada, o consumo teórico seria de 1,2 kg de CO_2 /kg de cal hidratada, porém esta relação pode ser menor em decorrência da baixa solubilidades do cálcio o que acarreta um deslocamento favorável do equilíbrio químico.

A aplicação do gás carbônico pode ser feita por meio de um ejetor onde através de uma bomba centrífuga carrega-se a suspensão alcalina. A mistura pode-se dar na própria tubulação ligada ao ejetor de modo a propiciar um maior tempo de detenção.(figura 10.2)

FIGURA 10.2
Sistema de ajuste de pH com gás carbônico



Fonte: Linde

10.4 CONTROLE DO PROCESSO

O controle do processo de neutralização ou acerto de pH reveste-se de cuidados especiais, uma vez que a correlação entre pH e a quantidade de agentes (acidificante ou alcalinizante) adicionada não é linear, especialmente nas vizinhanças do ponto de neutralização (pH 7). Neste ponto, o pH torna-se bastante sensível mesmo a pequenas adições de agentes neutralizantes, principalmente quando se trata de ácido forte ou base forte.

As curvas de neutralização típicas de um despejo ácido correlacionando o pH com o consumo de cal, apresentadas nos gráficos a seguir, mostram duas situações diversas: enquanto que, no primeiro gráfico (Figura 10.3), é nitido o efeito tampão (isto é, pequenos aportes de alcalinizante provocam rápida elevação do pH), no segundo gráfico (Figura 10.4), esta condição é bem mais atenuada, isto é, não há “saltos” na elevação do pH.

O tempo de detenção para reação depende do tipo de reagente. Com leite de cal, o

tempo de detenção geralmente se situa entre 5 a 10 minutos. Com soda cáustica o tempo de detenção é menor, cerca de 2 a 5 minutos. A seleção do tipo de reagente depende de vários fatores, incluindo as características dos despejos, eficiência na remoção de determinado poluente específico, volumes de lodos formados, bem como custos de implantação, operação e disposição final do lodo.

O sistema de neutralização pode ser projetado ou sob fluxo contínuo de vazão ou em bateladas(batch):

FIGURA 10.3
Curva de Neutralização 1

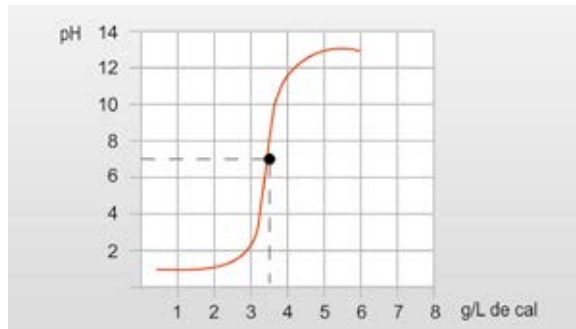
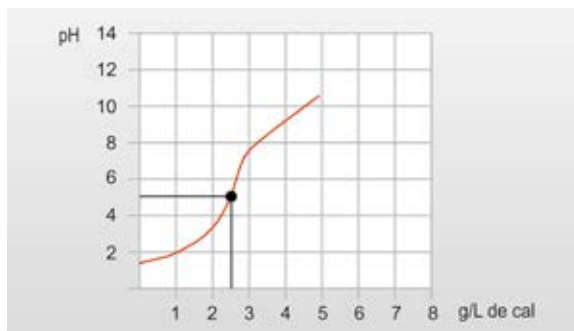


FIGURA 10.4
Curva de Neutralização 2



SISTEMA DE AJUSTE DE PH SOB FLUXO CONTÍNUO DE VAZÃO

Nesta configuração, o fluxo aflente adentra ao tanque de reação pelo fundo e sai pelo topo na outra extremidade do tanque, de forma a criar um deslocamento mais extenso ao longo da massa líquida entre a entrada e a saída.

Ao entrar no tanque, o fluxo dos despejos é completamente misturado com o conteúdo do tanque. Se o pH do aflente varia em relação ao pH do conteúdo do tanque (situação provável) então o fluxo aflente terá o seu pH ajustado através da reação resultante que ocorre quando da mistura.

Em conseqüência, ocorrerá uma reação igual em sentido contrário dentro do tanque que sensibilizará um sensor de pH localizado na saída do tanque que proporcionará um sinal contínuo para o controlador do pH que regulará, conforme necessidade, um

dos dispositivos de dosagem do reagente adequado (álcali ou ácido) de forma a manter o pH do tanque na faixa desejada.

Uma das maiores vantagens desta configuração é sua simplicidade, além de ser capaz de processar vazões relativamente altas. Contudo, devido ao fato de o tanque de reação estar permanentemente cheio, cuidados devem ser tomados, uma vez que não há garantias de que o efluente esteja sempre na faixa de pH almejada.

Sob fluxo contínuo de vazão o ajuste de pH é processado nos seguintes casos:

- Vazão afluyente relativamente constante, não caracterizada por grandes variações de fluxo;
- Baixa variabilidade do pH do fluxo afluyente;
- Pouca exigência quanto à variação do pH de saída, como o requerido pelo primeiro estágio de um sistema de múltiplos estágios, ou ainda quando lançado em corpo receptor.

SISTEMA DE AJUSTE DE PH EM BATELADA

Nesta configuração, o fluxo afluyente adentra ao tanque de reação até atingir o nível máximo de operação. Uma vez cheio, o conteúdo do tanque terá o seu pH ajustado mediante a adição de reagentes (álcali ou ácido), manual ou automaticamente por meio de regulação comandada por um sensor de pH mergulhado no tanque.

Estando a massa líquida com o pH ajustado, descarrega-se o conteúdo do reator, por gravidade, através de um dispositivo de saída dotado de válvula instalada próximo ao fundo do tanque.

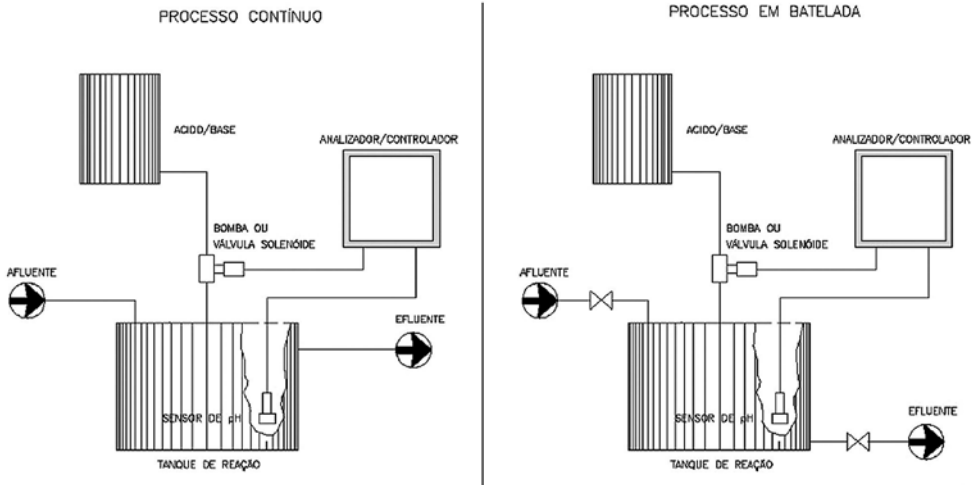
O sistema em “batch” é utilizado nos seguintes casos:

- quando houver descarga de bateladas de grandes volumes ou quando houver grandes flutuações de vazão;
- grandes variações no pH afluyente;
- elevadas concentrações de ácidos ou bases no afluyente;
- exigência de um efluente com variação de pH muito restrita.

No caso de neutralização contínua de despejos com grandes variações de pH pode ser vantajosa a adoção de um sistema de múltiplos estágios de neutralização, principalmente se o pH desejado se situar em uma faixa muito restrita. Em se tratando, por exemplo, de despejos ácidos com adição de cal como agente neutralizante, recomenda-se que no primeiro estágio o pH se eleve segundo um maior número de unidades, enquanto que nos demais estágios se faça o controle fino de pH até o valor desejado.

Em qualquer que seja a modalidade adotada, o procedimento básico recomendado para a obtenção de parâmetros de projeto é realizar testes prévios de neutralização em laboratório obtendo-se curvas características para cada despejo específico. (Figura 10.5)

FIGURA 10.5
Esquemas mostrando sistemas de ajuste de pH (contínuo e batelada)



10.5 SISTEMA AUTOMÁTICO DE AJUSTE DE PH

A implantação de um sistema de pH é de fundamental importância notadamente no caso de um ajuste de pH sob fluxo contínuo de vazão. Um sistema automatizado de pH permite a adição controlada de álcali ou ácido em proporções indicadas pelo eletrodo conforme as variações do pH afluente.

Um sistema de pH é composto basicamente dos seguintes elementos:

❑ Elemento primário

Eletrodo responsável pela detecção dos sinais eletroquímicos enviados ao transmissor ou controlador; O eletrodo de processo geralmente combinado pode ou não ter um sensor de temperatura internamente;

❑ Cabo

Elemento responsável pela transmissão dos sinais gerados pelo eletrodo até o transmissor e/ou controlador, desde que seja compatível com o sensor;

❑ Transmissor

Responsável pelo recebimento e processamento das informações enviadas pelo eletrodo de pH e pelo sensor de temperatura;

❑ Sonda

Suporte onde é inserido o eletrodo para ser conectado ao processo, definida de acordo com o tipo de instalação requerida.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Uma vazão de $25\text{m}^3/\text{h}$ de um efluente industrial predominantemente ácido deverá ser neutralizada até pH em torno de 7 a fim de ser submetido a tratamento biológico. Dimensionar um dispositivo de neutralização com leite de cal a 10% (considerar neutralização, em regime de fluxo contínuo, em um único estágio), determinando-se:

- Consumo de reagentes
- Volume do reator

Os testes prévios de neutralização em escala de laboratório associando pH a consumo de leite de cal redundaram no traçado da curva de neutralização 2 (ver Figura 10.3):

a) Desta curva de neutralização, determinou-se que a concentração média de cal necessária para se atingir pH 7 foi de 3.600mg/L .

b) Associando-se à vazão afluyente de $25\text{m}^3/\text{h}$, o consumo de cal foi de $25\text{m}^3/\text{h} \times 3.600\text{mg} \times 10^{-3} = 90\text{kg/h}$ de cal. Considerando a concentração de leite de cal requerida (10%), o volume de leite de cal será de $90\text{kg/h} / 100\text{kg/m}^3 = 0,9\text{m}^3/\text{h}$.

c) Considerando-se que estudos técnicos e econômicos indicaram 15 minutos para se completar a reação o volume total do reator será de $(25\text{m}^3/60 \text{ min}) \times 15 \text{ min} = 6,25\text{m}^3$. (As dimensões do reator são uma função do tipo do mecanismo de mistura, quer seja através de turbina ou ar dissolvido).

d) Considerando-se a utilização de um agitador tipo turbina, a potencia necessária calculada de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 11: Sistemas de Mistura Rápida e Flocculação, considerando-se um gradiente de 500 s^{-1} será de 2,1 CV (Adota-se o misturador comercial de potencia superior mais próxima).

No caso de agitação por ar dissolvido, podem ser adotados os critérios descritos no item "Aeração por ar difuso" do Capítulo 12.

Capítulo 11

PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Aborda os processos de tratamentos físico-químicos, enfatizando os mecanismos de coagulação, floculação e a capacidade destes métodos na remoção de carga orgânica e poluentes específicos (metais pesados, cianeto, arsênico, boro, fluoreto, fósforo etc). Apresenta também as características dos principais coagulantes e floculantes utilizados no processo.

11.1 CONCEITUAÇÃO

Os processos convencionais de tratamentos físico-químicos de clarificação objetivam aglutinar partículas em suspensão (1 a 100 μm) contidas em águas residuárias mediante adição de coagulantes ou floculantes, de modo a promover a redução de sólidos em suspensão e coloidais, carga orgânica e de alguns tipos de poluentes, transferindo-os da fase líquida para a fase sólida formada (“precipitação do pH”).

Para que o processo de clarificação de águas residuais por métodos físico-químicos se inicie são necessárias quatro fases seqüenciais: neutralização, coagulação, floculação e sedimentação / flotação.

A neutralização consiste na eliminação das cargas eletrostáticas superficiais responsáveis pela repulsão entre as partículas carregadas eletricamente devido à adsorção de íons, principalmente hidroxilas, presentes na água.

A coagulação é o processo de aglomeração de partículas em suspensão finamente divididas, ou em estado coloidal, pela adição de um coagulante adequado. O mecanismo da coagulação consiste na formação de partículas floculantes (flocos) em um líquido pela ação de um coagulante químico que, em solução, fornece carga iônica oposta à das partículas coloidais.

Os colóides mais suscetíveis à coagulação são os do tipo hidrófobo (ex.: argila), os quais não possuem afinidade com o meio líquido e apresentam instabilidade na presença de eletrólitos. Ao contrário, os colóides hidrófilos, como por exemplo, as proteínas, ao absorverem água sofrem retardo na coagulação.

A floculação, e posterior separação de fases, é induzida através da neutralização das forças eletrostáticas repulsivas que impedem a aglomeração de partículas e a precipitação.

A medida da magnitude da carga elétrica e o grau de estabilidade de um colóide podem ser determinados através do potencial Zeta (mV), que depende da velocidade da partícula, constante dielétrica do meio, viscosidade, diferença de potencial e a mobilidade eletroforética.

A maior parte dos colóides presentes em efluentes industriais formam carga negativa. Assim sendo, a coagulação é induzida pela adição de cátions de elevadas valências. A coagulação ótima se verificará, portanto, quando o potencial Zeta for igual a zero. A coagulação se baseia, pois, no fato de que o potencial Zeta é reduzido por íons ou colóides de carga oposta a um nível abaixo das forças atrativas de Van der Waals (coagulação pericinética ou eletrocinética). O outro mecanismo de coagulação (coagulação ortocinética) baseia-se na agregação dos miscélicos em forma de nuvens que aglomeram as partículas coloidais.

Os coagulantes ou floculantes, normalmente utilizados nos processos de coagulação/floculação, são compostos por cátions polivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} etc.) que neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas. Ao adsorverem o material particulado, os hidróxidos metálicos formados $\text{Me}(\text{OH})$ provocam uma floculação parcial. Estes flocos podem ainda ter seus tamanhos aumentados através da adição de polieletrólitos os quais geram “pontes” entre a partícula já floculada e a cadeia de polímeros.

Os ensaios de coagulação destinam-se à obtenção de informações fundamentais

para o dimensionamento de estações de tratamento de efluentes industriais. Através deles obtém-se dados como tipos e dosagem de reagentes; tempos de detenção; gradientes de velocidades; volumes e características de lodos, bem como performance de processo quanto à remoção de poluentes específicos.

Devido às complexas reações que ocorrem em um tratamento físico-químico é essencial estabelecer um pH ótimo de floculação, bem como determinar a dosagem de coagulante necessária para separação de poluentes originariamente em suspensão ou emulsionados.

Dois procedimentos podem ser adotados nos testes: o ensaio de “jar-test” (o mais utilizado), em que se variam pH e dosagens de coagulante de forma a se obter condições ótimas operacionais, ou o controle do potencial zeta, no qual o coagulante é adicionado até potencial zeta zero. (Capítulo 5)

Por via química, podem também ser removidos das águas residuárias, através de reação redox, os íons cianeto e cromo hexavalente. O primeiro por meio de oxidação de C e N e o cromo hexavalente, por redução a cromo trivalente (ver adiante).

O potencial de óxido-redução – Potencial Redox, medido através de um eletrodo imerso no meio líquido, indica a força eletromotriz quando oxidantes e redutores estão presentes em uma solução aquosa. Se sua tensão, medida em milivolts, é positiva significa que está ocorrendo atração de elétrons, isto é, reina condições oxidantes no meio aquoso indicando a capacidade da água em oxidar poluentes presentes. Se, ao contrário, a tensão é negativa impera condições redutoras.

O tratamento físico-químico pode ser utilizado como pré ou pós-tratamento de efluentes industriais, objetivando:

- Clarificação de despejos contendo sólidos em suspensão ou material coloidal.
- Desbaste parcial de carga orgânica (DBO) antes de um tratamento biológico.
- Eliminação de poluentes recalcitrantes como os ingredientes farmacêuticos ativos – (API) que possam interferir ou que passam incólumes por tratamento biológico ou por processos naturais de autodepuração em corpos d’água.
- Remoção de metais pesados, cianeto, arsênico, fluoretos, boro, fósforo etc.
- Polimento de efluente de tratamento biológico com relação a sólidos em suspensão e turbidez visando tratamentos avançados (filtração simples, micro ou ultrafiltração, osmose reversa e outros) com finalidade de reúso.

A suspensão formada no processo de coagulação/floculação poderá ter tendência a decantar ou a flotar, ou mesmo a incorrer em ambas as situações ao mesmo tempo, podendo ainda agregar uma fase intermediária de flocos com pouca mobilidade ainda em suspensão com densidade praticamente igual à da água.

Desta forma, em função da tendência observada (com a ajuda em ensaios prévios de laboratório) será possível definir unidades de separação de fases (decantação ou flotação) dependendo ainda de estudos técnicos e econômicos complementares. Unidades de decantação devem ser previstas para efluentes, cujo lodo apresente densidades superiores à da água, enquanto que as unidades de flotação são adequadas prin-

principalmente para lodos mais leves ou para aqueles que tendam a flutuar por efeito de gravidade diferencial.

Contudo, alguns tipos de sólidos com tendência à decantação (Ex. fibras de papel, por exemplo) podem ser flotados em flotores a ar dissolvido. Isto é possível quando a coagulação, realizada com ajuda de polímeros, produz flocos com densidade aparente menor que a da água.

Os flocos formados possuem uma grande área superficial por unidade de volume, capaz de adsorver partículas causadoras de turbidez, matéria orgânica e bactérias.

11.2 REMOÇÃO DE ÓLEO SOLÚVEL OU EMULSIFICADO

Óleo solúvel ou emulsificado em efluentes industriais podem ser removidos por coagulação. As emulsões consistem de gotículas de óleo de diâmetro na ordem de 10^{-5} cm.

As emulsões oleosas se formam através de uma dispersão mecânica entre óleo e água por efeito de agitação, bem como em decorrência da presença de sabões e agentes surfactantes (detergentes) que impedem a coalescência, isto é a união das gotículas de óleo, condição para a formação de fases distintas.

A separação de fases é feita pela desestabilização das emulsões mediante a adição de eletrólitos que deslocam os surfactantes da interface água-óleo sob condições específicas de pH (definidos em ensaios prévios de “jar test”), variáveis para cada tipo de água.

Os eletrólitos atuando também como coagulantes aglutinam as gotículas de óleo tornando-as maiores e passíveis de separação gravitacional.

Para a separação de fases utiliza-se normalmente o processo de flotação por ar dissolvido (DAF). Os produtos químicos utilizados na quebra de emulsão são principalmente sais de alumínio (sulfato de alumínio ou policloreto de alumínio) e polímeros.

A emulsão de óleo em água pode ser quebrada parcialmente por simples abaixamento de pH ($\text{pH} < 4$).

11.3 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A remoção de metais pesados solúveis nos efluentes por efeito de tratamento físico-químico ocorre na forma de hidróxidos ou de sulfetos.

Os íons metálicos solúveis dissolvidos na corrente líquida têm sua solubilidade diminuída através da alteração do equilíbrio químico que se dá por efeito da adição de um produto químico (coagulante) que reage com os metais em solução formando um precipitado (hidróxidos ou sulfetos).

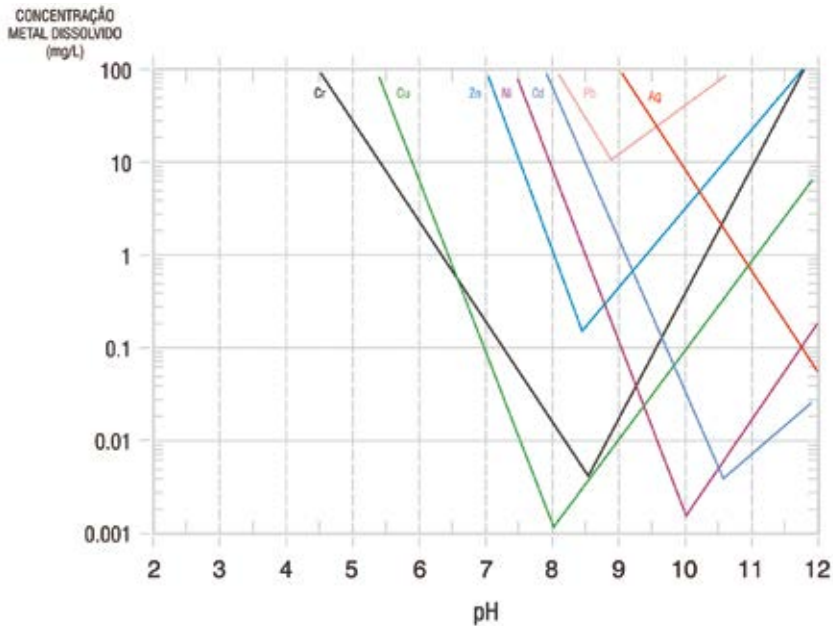
A precipitação de metais depende de dois fatores: concentração do metal e o pH da água. Os metais pesados encontram-se usualmente dissolvidos em água (1-100 mg/L) em valores de $\text{pH} < 7$ ou em faixas de pH muito alcalinas.

A remoção de metais pesados é feita portanto por meio de procedimentos de ajustes de pH, com ácido ou álcali, de forma a diminuir a solubilidade de metais dissolvidos e consequentemente precipitar os metais sob a forma de hidróxidos metálicos. Cada metal possui pH ótimo de insolubilidade, sendo possível fazer sucessivas precipitações seletivas.

Entre pH variando de 7 a 9, precipitam como hidróxidos o ferro e o cobre. O zinco tem um ponto de mínima solubilidade em $\text{pH} 9 - 9,5$. Níquel e cádmio precipitam muito bem em pH

entre 10 e 11. Em pH variando de 8 a 9, o hidróxido de cromo é praticamente insolúvel. Cobre, níquel, cádmio, cromo e zinco acima dos seus respectivos pHs ótimos de floculação tornam-se a se dissolver em valores de pH mais elevados (Figura 11.1).

FIGURA 11.1
Solubilidade de alguns metais em função do pH



O gráfico ilustra bem como a solubilidade de um determinado metal pesado é diretamente controlada pelo pH. Para cada metal a região “côncava” das curvas delimita as zonas em que ocorre a precipitação como hidróxidos metálicos. Em contrapartida, as zonas de maior solubilidade encontram-se fora daqueles limites.

Os pontos de inflexões das curvas definem os limites de concentração dos metais dissolvidos dos respectivos metais.

Todavia, há casos freqüentes de precipitação de metais sob a forma de hidróxidos em que não se atingem os níveis exigidos pela legislação, quanto aos padrões de emissão. Isto se deve porque muitas plantas de galvanoplastia contêm compostos que interagem com metais dissolvidos e interferem com sua precipitação como hidróxidos metálicos. Desta forma, metais pesados complexados com cianeto não serão removidos por este método.

Tais compostos, como cianeto, amônia, fosfatos e EDTA, são comumente utilizados em acabamento de metais e, desta forma, sua presença inibe a precipitação dos metais limitando sua remoção, excedendo muitas vezes o padrão de lançamento.

Estes compostos denominados quelatos combinam com o íon do metal dissolvido, formando um íon complexado que é solúvel em soluções neutras e levemente alcalinas.

As maneiras de superar os efeitos solubilizantes de agentes quelantes enquadram-se nas seguintes categorias:

□ *Precipitação/remoção do metal da solução por um método que, ao contrário da precipitação de hidróxidos, é relativamente imune aos efeitos quelantes destes compostos.*

Esta categoria pressupõe precipitação por sulfeto e troca iônica. Na utilização de formas de sulfeto, tais como Na_2S , NaHS e H_2S como reagentes, os metais precipitados sob a forma de sulfetos proporcionam níveis mais altos de remoção comparativamente aos hidróxidos metálicos, mesmo em efluentes altamente quelatados, através da redução dos níveis de solubilidade.

Em geral, sulfetos metálicos têm solubilidade com diversas ordens de magnitude menores que os hidróxidos correspondentes, acarretando uma remoção mais completa do metal.

Os metais que melhor precipitam sob a forma de sulfeto são o cádmio, o cobre, o mercúrio e o selênio.

O mercúrio pode ser removido também através de precipitação com sulfito ácido de sódio (NaHSO_3) ou sulfeto de sódio (Na_2S). Forma-se um precipitado de sulfeto de mercúrio (HgS). Outras formas de remoção são a troca iônica ou a adsorção em carvão ativado.

A troca iônica, por outro lado, utilizando resinas que possuam uma forte seletividade para íons de metais pesados (em oposição aos íons de cálcio e sódio normalmente presentes nos despejos), tem eficiência comprovada na redução dos níveis de metais pesados no efluente tratado. Processos de nanofiltração e osmose reversa também são capazes de remover metais pesados (ver capítulos 14 e 15).

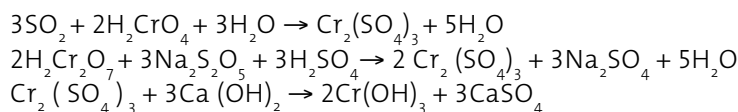
□ *Pré-tratamento dos efluentes para livrar o íon metálico dos agentes quelantes.*

O pré-tratamento de efluentes com metais complexados se inicia com a segregação dos mesmos. Em seguida eleva-se o pH a limites extremos por meio de um álcali (cal por exemplo), ou então se abaixa o pH segundo uma condição fortemente ácida. Nestas condições extremas de pH o metal complexado normalmente se dissolve, liberando o íon metálico. Cálcio ou um outro cátion não-tóxico solúvel pode ser utilizado para “segurar” o complexo a fim de que ele não se recombinasse com o metal quando o pH é reajustado.

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE:

Inicialmente é necessário reduzir o cromo hexavalente (encontrado em cromatos) ao estado de trivalência. Isto se dá por ação de um agente redutor em pH baixo.

Como agentes redutores podem ser utilizados o SO_2 (dióxido de enxofre) ou uma solução de NaHSO_3 (bissulfito ou metabissulfito de sódio) ou FeSO_4 (sulfato ferroso). As reações correspondentes são as seguintes:



A reação se processa rapidamente em pH baixo. Para tanto adiciona-se um ácido para que o pH se situe entre 2 e 3. No tratamento contínuo é conveniente utilizar eletrodos de oxi-redução.

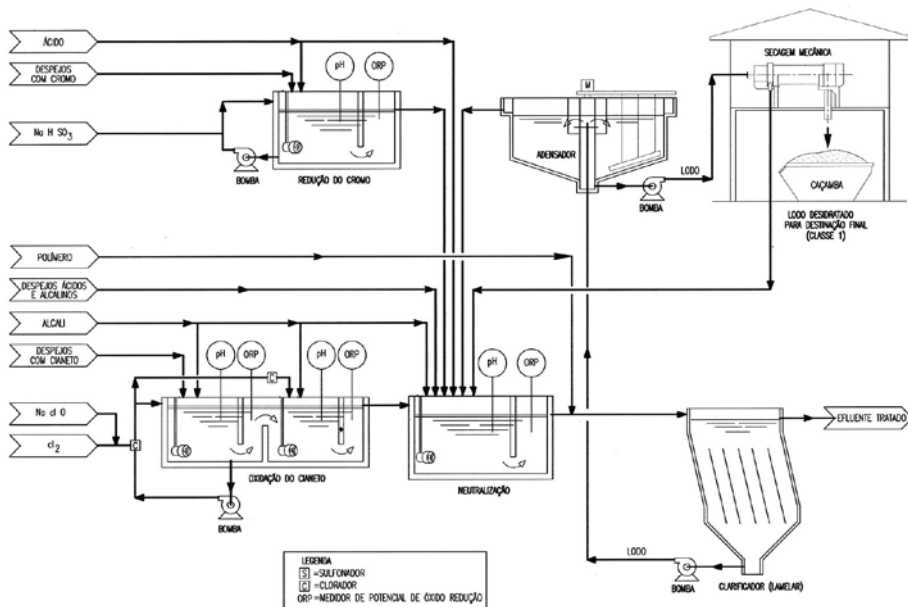
Estequiometricamente, calcula-se que sejam necessárias, na redução, 2g de $\text{SO}_2/\text{g Cr}^{+6}$, ou 3g de $\text{NaHSO}_3/\text{g Cr}^{+6}$ e 2g de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g Cr}^{+6}$.

O cromo trivalente resultante pode então ser precipitado como hidróxido de cromo $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$, após neutralização com álcali em pH 8 a 9.

Para a precipitação do hidróxido de cromo necessita-se 2,3g $\text{NaOH}/\text{g Cr}$ ou 2,6g de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g Cr}$. A quantidade de sólidos gerada na precipitação pode ser calculada estequiometricamente como sendo 1,9g de SS / g Cr precipitado no caso da utilização de NaOH , e 2,24g de SS / g Cr precipitado no caso da utilização de cal.

Para o processo ser efetivo as correntes de cromo hexavalente necessitam ser segregadas das demais correntes contendo metais pesados. (Figura 11.2)

FIGURA 11.2
Sistema convencional de tratamento de despejos de galvanoplastia



REMOÇÃO DE SELÊNIO (Se)

O selênio pode ser removido através de reação de oxi-redução. Por oxidação, há a geração de íons selenatos (SeO_4^{2-}). Em seguida, por redução, há formação de selênio elementar (Se^0) que é removido da solução.

A etapa oxidativa é feita pela adição de peróxido de hidrogênio, enquanto que a fase redutiva é promovida pelo metabissulfito de sódio.

11.4 REMOÇÃO DE OUTROS POLUENTES

ARSÊNIO (As)

Arsênio contido em efluentes industriais pode também ser removido através de precipitação química utilizando-se sulfeto de sódio ou H_2S em pH 6 a 7. Também pode ser removido por co-precipitação com hidróxido férrico. Outra forma de remoção de arsênico se dá através de adsorção de arsenitos e arsenatos em nanopartículas de óxido de ferro hidratado impregnado em um substrato de polímero.

BORO (B)

A remoção de boro em água e despejos industriais por precipitação química, principalmente em baixas concentrações não é muito eficiente. Em concentrações mais elevadas, utilizando-se uma solução de cal ou carbonato de cálcio à uma temperatura de 90° C em um período de 2 horas consegue-se uma boa remoção de boro por co-precipitação, mas insuficiente para se atender padrões de qualidade de água. Esta técnica, no entanto, pode ser aplicada em soluções concentradas de boro provenientes de tratamento de troca iônica ou osmose reversa (ver capítulo 14)

Os efluentes contendo Boro são submetidos à técnicas de co-precipitação química, de acordo com processo patenteado¹, por meio de controle de pH e de tempo de reação. Caracteriza-se por envolver adição de sulfato de cálcio e sulfato de alumínio em pH <4, hidróxido de cálcio em pH alcalino (pH >12) em períodos de 4h de duração em um processo realizado em duas fases. A primeira fase elimina-se a maior parte do Boro enquanto que na segunda fase o índice final de remoção geralmente atinge valores menores que 1mg/L.

O boro é incorporado no precipitado formado, na forma de ettringite (hexacálcio aluminato trissulfato hidratado) $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$.

CIANETO (CN)

A remoção de cianetos em correntes alcalinas segregadas dos demais despejos (correntes ácidas) é conseguida por meio de oxidação com agente oxidante, usualmente hipoclorito de sódio (NaClO) ou cloro gasoso (Cl_2), que pode ser introduzido no sistema em pH fortemente alcalino (pH > 10). Os produtos da reação são cianato e compostos de gás carbono e nitrogênio².

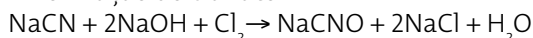
O cianato é cerca de 1.000 vezes menos tóxico que o cianeto. A reação deve ser processada sempre em pH acima de 10 a fim de se evitar a formação de HCN (ácido cianídrico), que é letal.

¹ Houghton do Brasil: Patente nº PI0404387-1

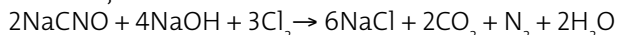
² Ver também Capítulo 16

Utilizando-se cloro as reações de oxidação do cianeto que se processam são as seguintes:

Formação do cianato

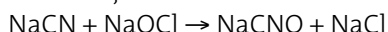


Oxidação do cianato

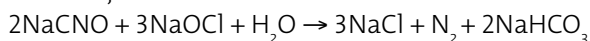


Utilizando-se hipoclorito de sódio:

Formação do cianato



Oxidação do cianato



Em sistemas contínuos, utilizam-se reatores de duplo estágio em série. No 1º estágio, o pH é ajustado entre 9 e 11, utilizando-se um álcali como a soda cáustica ou cal. No 2º estágio, o pH é controlado em 8,5, continuando-se a dosagem com cloro. O tempo de reação necessário é de 25 a 50 minutos em cada estágio.

Estequimetricamente, na oxidação do cianeto utilizando-se cloro (Cl_2) são necessárias 7g de Cl_2 /g de CN^- e 8g NaOH /g de CN^- . Com NaClO são necessárias 7,5g de NaClO /g de CN^- . (Ver também Capítulo 16)

Complexos cianometálicos formados pela reação de cianeto e tiocianatos com metais, bastante estáveis em água, podem ser removidos com solução de sulfato ferroso (FeSO_4).

O produto de reação é o complexo ferrocianeto ferroso que é rapidamente oxidado a ferrocianeto férrico insolúvel. A reação se dá em pH ligeiramente alcalino.

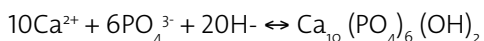
FÓSFORO (P)

O Fósforo pode ser removido quimicamente dos despejos através do emprego de cal e de sais metálicos (ferro ou alumínio), juntamente com polímeros, de forma a produzir sais insolúveis ou de baixa solubilidade quando combinado com fosfato.

Dois diferentes tipos de precipitação podem ocorrer:

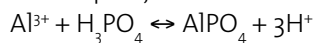
a) Precipitação de fosfato com cal.

Quando a cal é adicionada à água sob a forma de Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio) ele reage com a alcalinidade natural de bicarbonato para precipitar CaCO_3 . Com a elevação do pH do despejo para valores em torno de 10, íons de cálcio em excesso reagirão com o fosfato de forma a precipitar a hidroxilapatita.

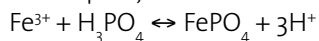


b) Precipitação do fosfato em metais.

☐ Precipitação de fosfato com alumínio.



☐ Precipitação do fosfato com ferro.



Teoricamente a solubilidade mínima do AlPO_4 ocorre em pH 6,3 e a do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ocorre em pH 5,3. Contudo, na prática, bons níveis de remoção de fósforo ocorrem na faixa de pH entre 5,5 a 7,0.

A remoção de fósforo, via química, pode ser feita tomando por base o despejo bruto ou como tratamento terciário, ou seja, no efluente de um tratamento biológico. Neste caso fósforo nas formas de fósforo orgânico e polifosfatos são transformados em ortofosfato por ação biológica.

Quando alumínio e ferro são adicionados ao despejo bruto eles reagem com ortofosfato solúvel para produzir um precipitado.

Fósforo orgânico e polifosfato são removidos por adsorção na superfície dos flocos. O fósforo insolubilizado é removido no lodo primário e secundário.

Não se pode utilizar cálculos estequiométricos para sequer estimar as quantidades de reagentes, uma vez que estas reações ocorrem juntamente com outras reações que “competem” entre si.

Desta forma o cálculo do consumo de reagentes deve ser feito à luz de ensaios de tratabilidade.

NITROGÊNIO AMONICAL (NH_3)

A remoção de nitrogênio amoniacal de um despejo pode ser feita por cloração ao “breakpoint” através da adição de cloro ao despejo visando oxidar o nitrogênio amoniacal à nitrogênio gasoso e outros compostos estáveis. A reação se processa melhor em pH entre 6 e 7 nas proporções entre 8:1 à 10:1.

Entretanto, este processo tende a formar compostos organo-clorados e aumentar a salinidade devido à necessidade de neutralizar com soda o ácido clorídrico formado pela reação. Para minimizar a formação de organo-clorados é necessário declorar o efluente.

Outra forma de remoção de nitrogênio amoniacal de um despejo é por “air stripping” de forma a causar a volatilização de amônia gasosa. Essa remoção é conseguida em pH 10,5 e 11,5 por adição de um alcalinizante, usualmente cal. Esse método tem como desvantagem a possibilidade de causar poluição do ar.

Este método é utilizado em coquerias. Neste caso, em altas concentrações no licor amoniacal a amônia fixa e livre (nitrogênio amoniacal) pode ser reduzida através de “stripping”(arraste) em uma coluna de destilação de bandejas. A maioria dos gases ácidos, junto com a amônia livre é removida pelo vapor injetado na base da coluna em contra corrente com o licor amoniacal que entra pela parte superior da coluna. Nas colunas, a amônia fixa é liberada pela soda cáustica injetada em uma bandeja intermediária e removida efi-

cientemente juntamente com a amônia livre restante.

Nestas condições, os teores de amônia são reduzidos de uma concentração de cerca de 500 mg/L para uma faixa variando de 50-75 mg L. Ocorre também a diminuição da concentração dos compostos voláteis (H_2S e HCN) e a maior quantidade possível de compostos fenólicos presentes.

FLUORETO (F):

Fluoreto é removido de efluentes por precipitação com cal formando-se o fluoreto de cálcio (CaF_2) em pH 11. O efluente clarificado, contudo, é da ordem de 5 a 10 mg/L. Remoções maiores se conseguem com tratamento complementar utilizando-se leitos de contacto com alumina ativada.

SULFATO

Sulfato pode ser precipitado com hidróxido de cálcio formando sulfato de cálcio(gesso). O processo tem uma eficiência de cerca de 60% na remoção de sulfato da fase líquida. O consumo de reagente é de 0,769 kg de $Ca(OH)_2$ e a formação de lodo é elevada (1.5 kg de lodo para cada kg de sulfato removido, aproximadamente).

11.5 PRINCIPAIS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO / FLOCULAÇÃO

COAGULANTES

Os coagulantes são substâncias que quando adicionadas à água ou a um despejo industrial provocam coagulação e a floculação em virtude da produção em solução de íons positivos necessários à redução do potencial Zeta.

Utilizados como coagulantes primários (sais de alumínio e de ferro) e em presença de álcalis necessários para manter e promover alcalinidade (cal virgem ou hidratada, barrilha etc.), os coagulantes ao reagirem com a alcalinidade produzem compostos ou complexos que atuam para a formação de flocos em tamanho adequado para permitirem a adsorção de sólidos dissolvidos, coloidais e em suspensão. (Tabela 11.1)

TABELA 11.1
Coagulantes primários e faixas de pH

Coagulantes	Faixa de pH
Compostos de alumínio	
Sulfato de alumínio	5-8
Policloreto de alumínio	6-7
Compostos de Ferro	
Sulfato ferroso	8,5-11
Sulfato férrico	5-11
Cloreto férrico	5-11

Fonte: Técnica de Abastecimento de Água (1987)

COMPOSTOS DE ALUMÍNIO

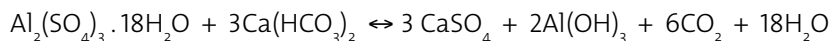
Sulfato de Alumínio (Alumen, Trissulfato de Alumínio).

O sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ ou $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) tem sido utilizado no trata-

mento de águas desde os egípcios (2.000 AC). Contudo, somente em 1881 o sulfato de alumínio passou a ser utilizado de forma rotineira em tratamento de água potável, pioneiramente em Bolton, na Inglaterra. É ainda o coagulante inorgânico mais utilizado no mundo.

Tem larga aplicação em tratamento de efluentes como coagulantes, proporcionando um efluente tratado praticamente livre de sólidos em suspensão ou em estado coloidal.

Quando o sulfato de alumínio é adicionado em um despejo industrial contendo alguma alcalinidade em termos de cálcio ou magnésio (alcalinidade em bicarbonato de cálcio) a reação que se processa é a seguinte:



O floco formado (hidróxido de alumínio), gelatinoso e insolúvel, arrasta lentamente material em suspensão e coloidal em seu processo de sedimentação (ou flotação). Se a alcalinidade é insuficiente pode-se adicionar cal, se necessário.

O sulfato de alumínio é vendido na forma sólida (pó e granulado) e líquido.

O produto granulado pode ser encontrado nas seguintes versões:

- Sulfato isento de ferro (17% Al_2O_3 – 0,02% Fe_2O_3)
 - Teor mínimo de Al_2O_3 : 16,5%
 - Teor mínimo de Fe_2O_3 : 0,04%
 - Embalagem: sacos de polipropileno com 50Kg.
- Sulfato standard, branco (15% Al_2O_3 – 0,4% Fe_2O_3)
 - Teor mínimo de Al_2O_3 : 15%
 - Teor mínimo de Fe_2O_3 : 0,4%
- Sulfato de alumínio ferroso (14% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 2,5% Fe_2O_3)
 - Teor mínimo de Al_2O_3 : 14%
 - Teor mínimo de Fe_2O_3 : 2,5%

O sulfato de alumínio líquido pode ser encontrado nas seguintes versões:

- Sulfato isento de ferro (8,5% Al_2O_3 – 0,02% Fe_2O_3)
 - Teor mínimo de Al_2O_3 : 8%
 - Teor mínimo de Fe_2O_3 : 0,02%
 - Concentração da solução: 50%
 - pH: 3,5 (solução a 1%)
 - Embalagem: carro-tanque
- Sulfato de alumínio ferroso (7,5% Al_2O_3 – 1,25% Fe_2O_3)
 - Teor mínimo de Al_2O_3 : 7,5%
 - Teor mínimo de Fe_2O_3 : 1,2%
 - Concentração da solução: 50%
 - pH: 3,5 (solução a 1%)

- Embalagem: carro-tanque

O sulfato de alumínio em pó pode ser encontrado nas seguintes versões:

☐ Sulfato isento de ferro (17% Al_2O_3 – 0,02% Fe_2O_3)

- Teor mínimo de Al_2O_3 : 16,5%

- Teor mínimo de Fe_2O_3 : 0,04%

☐ Sulfato standard, branco (15% Al_2O_3 – 0,4% Fe_2O_3)

- Teor mínimo de Al_2O_3 : 15%

- Teor mínimo de Fe_2O_3 : 0,4%

Cloreto de Alumínio ($AlCl_3$)

O cloreto de alumínio (23% de $AlCl_3$), composto catiônico, é também utilizado no tratamento de água potável, efluentes industriais e na indústria de papel. Possui as seguintes características:

- Teor mínimo de $AlCl_3$: 15%

- pH: $1,5 \pm 0,5$

- Cor: límpido amarelado

- Forma: líquida

- Embalagem: carro-tanque

Policloreto de Alumínio [$Al_n(OH)_m Cl_{3n-m}$] – $31,0 \pm 1,5\% Al_2O_3$

O policloreto de alumínio (PAC) é um floculante químico efetivo em uma larga faixa de pH comercializado segundo as formulações PAC 12 e 16 com as seguintes características físico-químicas:

- Densidade a 25° C: 1,250 a 1,270g/cm³ (12% Al_2O_3)

- Densidade a 25° C: 1,280 a 1,320 g/cm³ (16 a 18% Al_2O_3)

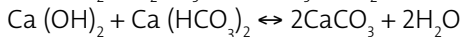
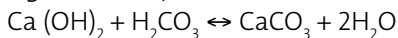
- pH a 10%: 2,00 a 3,20 (12% Al_2O_3)

- pH a 10%: 3,50 a 4,00 (16 a 18% Al_2O_3)

- Aparência: Amarelo e levemente acastanhado

CAL

Quando somente a cal é adicionada como um precipitante a um despejo industrial ácido as seguintes reações ocorrem:



O carbonato de cálcio formado atua como coagulante. Quando não se utilizam sais de alumínio e ferro como coagulantes a quantidade de cal necessária para a precipitação dos sais insolúveis é maior.

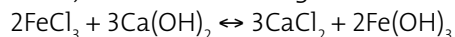
A cal pode também ser fornecida como suspensão estável na forma de hidróxido de cálcio em suspensão em concentrações entre 20 e 30%. (Ver Capítulo 10)

COMPOSTOS DE FERRO

Cloreto Férrico (FeCl₃)

O cloreto férrico é um coagulante cuja principal característica é possuir alto teor de Fe⁺³ (teor mínimo de 38% em Fe⁺³). É aplicado na floculação de despejos industriais objetivando a remoção de materiais coloidais e em suspensão. É, contudo, bastante corrosivo.

A reação com a cal é a seguinte:



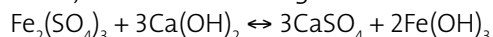
Possui forma líquida, com cor marrom escuro, densidade de 1,44g/cm³ e pH < 0,5. A solubilidade em água é total.

O cloreto férrico é fornecido em carro-tanque ou bombonas de plástico de 50l. É normalizado pela NBR 14.725.

Sulfato férrico [Fe₂(SO₄)₃]

O sulfato férrico é também um coagulante, cuja principal característica é seu alto teor de Fe⁺³ (teor mínimo de 17% em Fe₂O₃).

A reação com a cal é a seguinte:



É vendido sob forma líquida na cor marrom-escuro límpida, densidade de 1,55g/cm³ e pH < 0,5. A solubilidade em água é total. O sulfato férrico é fornecido em carro-tanque ou em bombonas. É normalizado pela NBR 14.725.

POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos são polímeros que contêm nas suas unidades estruturais um monômero eletrolítico que em meio aquoso se dissocia formando cargas. Na terminologia do tratamento de água e tratamento de efluentes os polieletrólitos podem ser classificados como coagulantes e floculantes para serem aplicados respectivamente nas operações unitárias de coagulação e floculação.

Os coagulantes podem ser classificados como naturais, como por exemplo o sulfato de alumínio, cloreto férrico e os sintéticos. Dentre estes últimos, o mais comuns é o polícloreto de dialildimetilamonio, conhecido pelo acrônimo de polidadmac.

Os polieletrólitos podem ser classificados quanto ao seu caráter iônico ou carga em: catiônicos, aniônicos e não iônico; quanto ao peso molecular, em baixo, médio e alto; e, quanto à forma de comercialização, em granulados, emulsão e líquidos.

Os coagulantes são polieletrólitos de alta carga catiônica de baixo e médio peso molecular, enquanto os floculantes são copolímeros de acrilamida e um outro monômero que lhe fornece o caráter iônico. Apresentam peso molecular médio e alto – da ordem de grandeza de 10⁴ a 10⁹ – para poderem proporcionar o efeito de ponte entre a sua molécula e a da partícula, resultando na formação de um floco.

Um conceito importante na terminologia dos polieletrólitos floculantes é o da densidade de carga que mensura o quão eletrolítica é a molécula. Termos como “forte cati-

ônico” ou “fraco aniônico” advém deste conceito e são quantificados pela relação percentual dos monômeros na molécula do polieletrólito.

Os fabricantes de polieletrólitos produzem todos os tipos de carga. Em condições de pH muito ácidas ou alcalinas a densidade de carga pode assumir um caráter aparente ligeiramente diferente do encontrado em pH ao redor de 7.

Os polieletrólitos com a mesma composição química podem ser comercializados na forma de granulados ou na forma líquida de emulsões tradicionais, com fase água/óleo; nas formulações mais modernas a fase óleo é substituída por outra fase aquosa tornando o polieletrólito uma dispersão líquida aquosa em forma física diferente, como emulsão ou pó.

Em uma emulsão tradicional a aparência dos polieletrólitos é a de um líquido viscoso, leitoso, formado pelas pequenas gotas de água dispersas em óleo mineral. A matéria ativa de polieletrólito na emulsão geralmente é de 30 a 50%, mas ultimamente foram desenvolvidos “micro emulsões” com matéria ativa até de 60%. A composição não aquosa das emulsões e micro emulsões é composta na maioria dos produtos de óleo parafínico, surfactantes e emulsificantes. A quantidade de água pode variar na faixa de 2 a 20 %.

Os polieletrólitos em pó podem ter aparência de grânulos, cuja granulometria pode variar. É possível encontrar no mercado também a forma perolizada. A quantidade de matéria ativa normalmente é de 80 a 100%, podendo conter sais minerais para diminuir a viscosidade da solução. A vantagem dos polieletrólitos granulados é o custo mais baixo de transporte considerando a matéria ativa; por outro lado a preparação da solução é mais difícil e demanda mais tempo, precisando maior atenção dos operadores e de equipamentos de preparo mais custosos.

O tipo e a dosagem de polieletrólito aplicado num certo processo dependem de fatores múltiplos, destacando-se:

- ❑ a característica e a quantidade de sólidos presentes no efluente ou no lodo;
- ❑ os produtos utilizados nas etapas anteriores do tratamento;
- ❑ o pH e da concentração dos sais dissolvidos no meio;
- ❑ condições da aerobiose, teor de voláteis e índice volumétrico de lodo no caso de lodos ativados.

Por esta razão, os ensaios prévios de coagulação e floculação (como “jar-test”, veja capítulo 5, “Ensaio de tratabilidade”) são indispensáveis para a seleção de polieletrólitos, usados individualmente ou em conjunto com floculantes inorgânicos. Pode-se, porém, estabelecer algumas orientações, para facilitar os ensaios de bancada:

- ❑ Em despejos de galvanoplastia, siderurgia, metalurgia e outros efluentes com sólidos em suspensão positivamente carregados ou no caso de aplicação de coagulantes inorgânicos à base de sais de metais polivalentes no tratamento físico-químico, usualmente se aplicam polieletrólitos aniônicos. A faixa de utilização de pH é ampla, 2 a 12, mas os polieletrólitos com alta densidade de carga funcionam melhor em meio alcalino;
- ❑ Os polieletrólitos catiônicos são floculantes efetivos quando aplicados a sólidos

em suspensão negativamente carregados, tais como àqueles oriundos de água bruta, emulsões oleosas, efluentes de indústria têxteis, papel e celulose, usinas de açúcar e de álcool, cervejarias, além de efluentes contendo produtos químicos orgânicos.

A concentração da solução de polieletrólitos flocculantes no ponto de aplicação – dependendo do processo – é de 0,05 a 0,3 %. Esta baixa diluição é estritamente necessária para garantir a completa dissolução do polieletrólito na água e também a rápida difusão da solução de flocculante no fluido.

A maioria dos produtos comerciais permite a preparação de uma "solução-mãe" de 0,5 a 1,0% mas, neste caso, é necessária uma pós diluição em linha entre o tanque de armazenamento e o ponto de injeção. A preparação da solução de polieletrólitos flocculantes pode ser feita manualmente ou em equipamentos automáticos de preparação e dosagem.

O tempo de preparação – tempo necessário para a completa dissolução do flocculante na água, também chamado de tempo de abertura de cadeia – é de aproximadamente 1 hora para os flocculantes granulados e 20 a 30 minutos para os flocculantes de emulsão. No caso das dispersões aquosas e coagulantes o tempo de preparação é mínimo, podendo mesmo ser utilizado uma diluição em linha de injeção com um eficiente misturador estático.

Os tempos de reação dos coagulantes são normalmente baixos, na ordem de segundos. A sua aplicação pode ser feita na zona turbulenta do escoamento injetando-se o coagulante diluído diretamente na tubulação sob pressão ou em um canal aberto em regime crítico de vazão. Na floculação, os tempos de reação são um pouco mais longos.

11.6 SISTEMAS DE DISPERSÃO

A dispersão do coagulante na massa líquida deve ser homogênea, uma vez que as reações de hidrólização – polimerização do coagulante são praticamente instantâneas.

A dispersão dos reagentes pode ser feita através de misturadores mecânicos, misturadores hidráulicos e difusores.

Os misturadores mecânicos necessitam de um tanque de mistura que pode ser sob a forma de uma câmara de detenção ou um misturador em linha.

Os misturadores hidráulicos utilizam energia hidráulica para propiciarem a dispersão dos coagulantes ou reagentes. Dentre os misturadores hidráulicos podem ser aproveitadas a calha Parshall ou um ressalto hidráulico (veia de um vertedor).

SISTEMAS DE MISTURA RÁPIDA E FLOCULAÇÃO MISTURADORES

Todas as aplicações envolvendo mistura requerem graus variáveis de turbulência em baixa-escala e de volume de fluxo. Quando o fluxo atinge grande volume, todo o conteúdo do tanque entra em movimento sendo totalmente influenciado pela ação do misturador. A maior parte das aplicações gera bastante turbulência e é a força do volume de fluxo que controla a eficiência da operação.

Os misturadores são projetados e fabricados para operarem em regime contínuo, sob condições severas de trabalho, podendo trabalhar ao tempo.. Podem ser fixos, montados em estrutura de concreto ou metálica e submersíveis. O eixo e hélice podem ser fabricados em aço inox ou aço carbono.

Os misturadores podem ser de dois tipos: rápidos e lentos. Normalmente emprega-se o hélice em altas rotações com o fluxo na direção axial e o rotor tipo turbina para baixas rotações.

No mercado brasileiro de equipamentos estão disponíveis os seguintes tipos de misturadores:

Misturadores instalados a seco

- Misturador de leite de cal em suspensão;
- Misturador helicoidal;
- Misturador horizontal :
 - alta velocidade;
 - intensivo;
 - inclinado;
- Misturador lento:
 - eixo inclinado;
 - para soluções;
 - para suspensões;
- Misturador rápido:
 - eixo inclinado;
 - eixo vertical; (Figura 11.3)
- Misturador vertical, tipo turbina;

Misturadores submersíveis

Os misturadores submersíveis permitem grande flexibilidade de posicionamento e de orientação, ao contrário dos misturadores instalados a seco. Podem vir sem ou acoplados a anel de propulsão.

A propulsão criada pelo agitador pode ser direcionada de modo a se alongar por determinada distância para se adaptar ao formato do tanque visando maximizar a formação do fluxo.

Comparados com os misturadores montados a seco os misturadores submersíveis oferecem maior flexibilidade e redução do consumo de energia em um grande número de aplicações, tais como suspensão de sólidos, erosão do fundo, mistura, circulação e desestratificação.

O desempenho de um misturador submersível é função da força propulsora que produz. Assim sendo, a potência do fluxo de massa é por sua vez dependente da totalidade da força de propulsão instalada.

Os misturadores submersíveis são dimensionados pelo empuxo máximo nominal (valores típicos de um misturador Flight variam em torno de 200 N à 6400 N), diâmetro da hélice (20 à 80 cm) e potência do rotor (1 à 40 cv). O empuxo é definido em função do formato e as dimensões do tanque. (Figura 11.4v)

FIGURA 11.3
Misturador rápido vertical



Fonte: Haztec

FIGURA 11.4
Misturador submersível



Fonte: Flygt

FIGURA 11.5
Floculador mecânico tipo axial



Fonte: Haztec

FIGURA 11.6
Floculador - fluxo axial



Fonte: Centroprojekt

FLOCULADORES

Os floculadores, são do tipo fluxo axial ou tipo paletas verticais, ambos utilizados para agitar de maneira lenta e uniforme a massa líquida já misturada com coagulantes químicos, de modo a permitir a formação e crescimento de flocos.

No mercado brasileiro de equipamentos são disponíveis os seguintes tipos de floculadores:

- Floculador horizontal:
 - Gaiola;
 - Turbina;
- Floculador mecânico vertical;
- Floculador tipo turbina axial;
- Floculador vertical:
 - Fluxo axial;
 - Gaiola.

Os floculadores usuais em tratamento de efluentes são os seguintes:

Floculador Mecânico de Fluxo Axial

Tipicamente, este equipamento é composto das seguintes partes:

- Rotor formado por um eixo principal onde está fixada uma hélice de pares de pás planas, regulares, perpendiculares entre si e com inclinação de 30° em relação ao cubo.
- Sistema de acionamento do rotor formado por moto redutor. (Figura 11.5)

Floculador Mecânico de Paletas Verticais

Tipicamente, este tipo de floculador é composto das seguintes partes:

- eixo principal onde estão fixados dois ou quatro pares de braços (cada par composto por um braço inferior e um superior paralelos) e um número variável, em função do tamanho, de pás de madeira fixadas verticalmente entre cada par de braços.
- sistema de acionamento do rotor: motor, redutor, inversor de frequência e base.
- acoplamento entre rotor e sistema de acionamento, através de flanges e pinos.
- mancal de fundo para apoio e guia do eixo principal.

São instalados normalmente em tanques que recebem o despejo a ser tratado já misturado com produtos químicos coagulantes movimentando-se com rotação constante provocando uma agitação lenta entre 1 e 7 rpm iniciando-se, em consequência, a formação de flocos que colidem e posteriormente se agregam entre si. (Figura 11.6)

A rotação pode ser selecionada dentro de uma certa faixa em função das características do despejo a ser floculado. O sistema de variação da rotação é feito por meio de inversor de frequência.

Algumas vezes torna-se necessária a instalação de um dispositivo anti-vórtice de forma a não acarretar a formação de vórtice sob o rotor.

Existem dois tipos de sistema de floculação: mecânico e o de “chicanas”.

VOLUME DO TANQUE E POTÊNCIA DE REAÇÃO E DE FLOCULAÇÃO

O volume do tanque é calculado a partir do tempo de retenção hidráulico:

$$V = QT \quad (11.1)$$

Onde:

V = Volume do tanque (m³)

Q = Vazão em m³/min

T = Tempo de retenção hidráulico (min)

A potência de agitação, tanto em tanques de mistura rápida como em tanque de floculação, é calculada pela expressão:

$$P = \frac{\mu VG^2}{76} \quad (11.2)$$

Onde:

P = Potencia em CV

μ = Viscosidade absoluta da água a 20°C (1,09 x 10⁻⁴ kgfs/m²)

G = Gradiente de velocidade (S⁻¹)

Nota = O fator de conversão de kgfs/m² em CV é de 76

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular o volume e a potencia de agitação de um tanque de mistura rápida, com agitador tipo turbina radial, bem como de um tanque de floculação, com floculador mecânico de turbina axial, para o tratamento físico-químico de um despejo industrial cuja vazão a ser tratada é de 25m³/h.

Os ensaios de tratabilidade indicaram tempos de detenção, respectivamente, de 1 minuto e 15 minutos.

Os gradientes de velocidade medidos foram, respectivamente, de 1000s⁻¹ e 50s⁻¹.

- Vazão (Q): 25m³/h
- Tempo de detenção para o tanque de mistura rápida (Tdr): 1 min
- Tempo de detenção para o tanque de floculação (Tdf): 15 min
- Gradiente de velocidade para tanque de mistura rápida (Gr): 1000s⁻¹
- Gradiente de velocidade para tanque de floculação (Gf): 50s⁻¹
- Viscosidade absoluta do liquido a 20°C (μ): adotado a mesma viscosidade da água a 20°C (1,029 x 10⁻⁴ kgfs/m²).

a) Tanque de mistura rápida:

Da Eq. 11.1, tem-se:

$$V = \frac{25 \text{ m}^3/\text{h}}{60} \times 1 \text{ min} = 0,42 \text{ m}^3$$

Da Eq. 11.2, tem-se:

$$P = \frac{1,029 \text{ kgfs}/\text{m}^2 \times 10^{-4} \times 0,42 \text{ m}^3 \times 1.000^2}{76} = 0,57 \text{ CV}$$

Utiliza-se o misturador de potencia imediatamente superior. As dimensões do tanque devem ser fornecidas pelo fabricante em função do tipo de agitador.

b) Tanque de floculação:

Da Eq. 11.1, tem-se:

$$V = \frac{25 \text{ m}^3/\text{h}}{60} \times 15 \text{ min} = 6,25 \text{ m}^3$$

Da Eq. 11.2 tem-se:

$$P = \frac{1,029 \text{ kgfs}/\text{m}^2 \times 10^{-4} \times 6,25 \text{ m}^3 \times 50^2}{76} = 0,02 \text{ CV}$$

No dimensionamento do floculador deve-se utilizar o equipamento de potencia imediatamente superior.

As dimensões do tanque devem ser fornecidas pelo fabricante em função do tipo de equipamento de floculação.

Capítulo 12

TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

Adentra ao tratamento biológico, particularmente no processo de lodos ativados como depuradores de matéria carbonácea, nitrogenada e até de muitos compostos orgânicos persistentes. Ensina a marcha de cálculo para determinar consumos de oxigênio e equipamentos de aeração. Aborda também tratamentos anaeróbios além de outras formas biológicas de depuração.

CAPÍTULO 12: TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

12.1 CONCEITO GERAIS

A degradação biológica de águas residuárias de constituições predominantemente orgânica e biodegradável se dá pela ação de microorganismos, os quais metabolizam a matéria orgânica (coloides em suspensão e dissolvida) carbonada e nitrogenada, estabilizando-a sob a forma de subprodutos (gases e tecidos celulares).

A matéria orgânica dissolvida e finamente dividida presente nos despejos é então flocculada, podendo ser separada por processos físicos (sedimentação, flotação ou filtração). Processos biológicos de depuração, também denominados tratamentos secundários, são muitas vezes utilizados após pré-tratamento físico, físico-químico e oxidativos avançados.

Os principais objetivos do tratamento biológico são os seguintes:

- ❑ Remoção do conteúdo orgânico dos despejos, especialmente a matéria orgânica carbonácea, usualmente medida em termos de DBO, DQO e TOC;
- ❑ Remoção de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo;
- ❑ Redução parcial ou total de determinados compostos orgânicos de natureza tóxica (poluentes prioritários) ou persistentes.

O mecanismo de remoção de matéria orgânica dos despejos em tratamentos biológicos é basicamente adsorção, “stripping” e biodegradação.

Muitos produtos orgânicos não biodegradáveis sofrem deposição parcial sobre os sólidos da biomassa. Este fenômeno é conhecido como adsorção e se constitui numa das fases de remoção de matéria orgânica dos despejos.

Por adsorção físico-química sobre o floculo biológico, é também removido material coloidal presente nos despejos.

Embora não significativo quanto à remoção de matéria orgânica, o processo de sorção reverte-se de importância quando se trata de metais pesados. Neste caso, os metais podem formar complexos com a parede celular dos microorganismos o que poderá acarretar problemas de toxicidade para o manuseio e disposição final do lodo resultante devido a bioacumulação.

Já o “stripping” causa a liberação de VOC por efeito de agitação ou aeração da massa líquida em um processo de oxidação biológica.

A biodegradação, por sua vez, é o mecanismo mais importante de remoção de matéria orgânica podendo ocorrer conjuntamente com os demais processos de remoção retro-descritos. Por este mecanismo, ocorre inicialmente a remoção de material em suspensão por agregação ao floculo biológico, e a biosorção de matéria orgânica solúvel pelos microorganismos, sendo que a remoção da DBO solúvel é diretamente proporcional à concentração e às características de biomassa presente.

O processo de tratamento biológico pode se desenvolver de várias formas, todas elas derivadas de processos que ocorrem naturalmente na natureza, os quais são acelerados nos processos artificiais de tratamento graças ao controle da ação de microorganismos

sobre o substrato. As formas segundo as quais se subdivide o processo biológico de depuração são as seguintes:

- Processos aeróbicos (disponibilidade de oxigênio livre);
- Processos anóxicos (carência de oxigênio livre);
- Processos anaeróbicos (ausência total de oxigênio);
- Combinação entre os processos.

MICROORGANISMOS

Os seres vivos podem ser classificados ecologicamente como autótrofos (sintetizam seu próprio alimento a partir de substâncias simples como gás carbônico, água e sais minerais além da energia luminosa) e heterótrofos (comunidade que se alimenta também de substâncias orgânicas).

A biodegradação de matéria orgânica é intermediada por microorganismos classificados como decompositores, (organismos heterótrofos), que metabolizam gorduras, proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos e outros compostos orgânicos, transformando-os, em meio aeróbico, em gás carbônico e água e, em meio anaeróbico, também em metano. Este processo de degradação, conhecido como catabolismo, produz a energia que os microorganismos utilizam para o seu crescimento e mobilidade. O processo que incorpora parte da matéria orgânica ao material celular dos microorganismos em seu processo de crescimento, é denominado anabolismo.

Em conformidade com a classificação dos seres vivos os microorganismos encontrados nas águas superficiais, águas residuárias e em processos biológicos de tratamento pertencem aos Domínios, Eubactéria (que inclui as bactérias), Archaea, anteriormente denominado Archaeobacteria (que inclui os procariontes, exceto os do Dominio anterior) e Eukaria (que inclui os eucariontes).

Tais Domínios são agrupados em um sistema constituído por 5 Reinos proposto em 1969 pelo biólogo norte-americano R. H. Wittaker e é o utilizado atualmente.

Desta forma, de acordo com seu tipo de célula, os seres vivos podem ser procariontes (células com membrana celular, citoplasma e nucleóide, não possuindo núcleo organizado) ou eucariontes (com membrana celular, citoplasma e núcleo organizado e individualizado). São seres procariontes: as bactérias, as algas azuis ou cianofícias pertencentes ao Reino Monera. São eucariontes: os fungos (reino Fungi), as plantas (Reino Plantae), os animais (Reino Animalia) e os protozoários, rotíferos e algas unicelulares (Reino Protista)

BACTÉRIAS

As bactérias são organismos procarióticos unicelulares. Ocorrem nas formas esféricas cilíndricas ou helicoidais. Reproduzem-se usualmente por fissão binária, embora outras espécies se reproduzam sexualmente. Suas dimensões variam, conforme a forma, de 0,5 a 15 μm . O pH ótimo de crescimento de bactérias varia entre 6,5 e 7,5. Bactérias não toleram pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0.

As bactérias encontradas com mais frequência no processo de lodos ativados são principalmente a *Zooglea ramígera* e a *Sphaerotilus natans*, que são as bactérias filamentosas.

Em processos anaeróbios as bactérias mais importantes são as Archeas metanogênicas produtoras de metano

Outras bactérias, boas removedoras de DBO, são Bacillus cereus, Escherichia intermedium, Paracolobactrum aerogenoides e Nocardia actinomospha.

Numerosos gêneros de bactérias são responsáveis pela degradação de contaminantes perigosos destacando-se, principalmente, Pseudosomonas, Nocardia, Mycobacterium, e Bacilos.

As bactérias incluem morfologicamente diversos grupos de microorganismos. Com dimensões variando de 0,5 a 3mm e de formato esférico, bastonete e espiral, todos os gêneros de bactérias possuem estruturalmente membrana e parede celular.

As estruturas principais das bactérias são a membrana e a parede celular. A membrana, semipermeável, regula a entrada de nutrientes e água. A parede celular é uma estrutura complexa e tridimensional que estabelece o formato da bactéria.

As bactérias heterótrofas são as mais importantes em tratamento biológico. Com base na mobilidade e estrutura da parede celular, as bactérias se classificam em três subgrupos: eubactéria, mycobactéria e esfiroquetas. Destes subgrupos, as eubactérias são as mais numerosas e diversificadas e são também as mais importantes na degradação de compostos orgânicos perigosos.

FUNGOS

Fungos são heterotróficos multicelulares não-fotossintéticos, sendo em sua maior parte, aeróbios.

Reproduzem-se sexualmente ou assexualmente por fissão ou formando esporos. Coletivamente, os fungos verdadeiros formam uma massa filamentosa denominada micélio. Já os fermentos não formam micélio e são unicelulares. A faixa de pH tolerada por fungos é extensa, variando de 2 a 9. Sua principal característica é a capacidade de degradar lignina, PAHs, PCBs, Pentaclorofenol, DDT e outros compostos refratários através das atividades exercidas por enzimas peroxidase extracelular.

A peroxidase é uma enzima não específica que degrada a lignina por meio da produção de radicais hidroxilas.

Os fungos são muito freqüentes em lodos ativados e, quando encontrados, estão na forma de Deuteromicetos (fungos imperfeitos).

Os fungos formam uma massa filamentosa denominada miscélio. São adequados à depuração de águas residuárias industriais uma vez que se desenvolvem em pH baixo (de 2 a 9).

PROTOZOÁRIOS

Protozoários são normalmente constituídos por células simples. Em sua maior parte são aeróbios e heterotróficos, existindo porém alguns anaeróbios. São maiores que as bactérias e se alimentam delas como fonte de energia. Sua presença indica purificação avançada de efluentes em processos biológicos.

Dentre os protozoários se destacam as amebas, giárdias, tripanossomas, flagelados e os ciliados (pedunculares e os livre-natantes).

Os ciliados, dentre os organismos unicelulares, são os que apresentam estrutura com

maior grau de complexidade. Locomovem-se por meio de cílios, responsáveis também pela captura de alimentos constituídos de bactérias e outras partículas em suspensão. Especialmente os gêneros *Vorticella*, *Epystylis*, *Colpoda* e outros desempenham papel importante na eliminação de bactérias.

ROTÍFEROS

Rotíferos são seres heterótrofos, aeróbios, alimentando-se de bactérias e pequenas partículas de matéria orgânica. Distinguem-se pela presença em sua estrutura de uma coroa de cílios a qual é responsável pela locomoção e pela captura de partículas alimentares. Sua presença na biomassa indica um estágio mais avançado do processo de depuração biológica.

ALGAS

Algas são organismos eucarióticos, fotossintéticos, autótrofos, unicelulares ou multicelulares. Diferem das bactérias (à exceção das algas azuis) pela presença de núcleo celular, reprodução sexuada e plastos contendo os pigmentos fotossintetizantes. As cianobactérias ou cianofíceas, conhecidas também como algas azuis são seres procarióticos, como bactérias comuns, e fotossintetizantes, como as algas.

A importância das algas em tratamento biológico decorre do fato de produzir oxigênio por fotossíntese para a respiração de bactérias heterotróficas aeróbias em um processo simbiótico.

Algas se associam simbioticamente com bactérias aeróbias e heterótrofas, proporcionando oxigênio ao meio aquático durante o dia, através do mecanismo da fotossíntese.

MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A decomposição da matéria orgânica é fundamentalmente um processo de nutrição e respiração, ou seja, uma oxidação biológica. Estas reações podem ser realizadas na presença de oxigênio livre ou na sua ausência.

Trata-se de uma reação de oxidação-redução-redox, na qual uma parte de elétrons do doador é transferida para um receptor liberando energia para que a outra parte dos elétrons seja convertida em novas células. Por exemplo, o hidrogênio retirado da molécula do composto (conjunto redutor ou doador de hidrogênio) transferindo-se para o outro composto (composto oxidante ou receptor de hidrogênio).

Quando o composto receptor de hidrogênio é o oxigênio molecular, a respiração é chamada aeróbica. Quando o receptor não é o oxigênio, mas um outro composto qualquer, a respiração é denominada anaeróbica.

Reações aeróbias ocorrem na presença de oxigênio molecular, que é o receptor de elétrons, produzindo gás carbônico (CO_2) e água.

Processos anaeróbios ocorrem na ausência de oxigênio molecular. Os receptores de elétrons são algumas formas de carbono (CO_2), de enxofre (SO_2^{2-}) e de nitrogênio (NO_3) além do íon férrico e tetracloreto de carbono (CCl_4), entre outros. Os produtos da reação são metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2).

Na presença de oxigênio molecular, a oxidação realizada é completa, isto é, a molécula orgânica é totalmente desmembrada formando os subprodutos, - dióxido de carbono e água -, além de energia.

A seguinte reação química de análise pode explicar o processo respiratório aeróbio:



Na respiração anaeróbia, contudo, a oxidação é apenas parcial, com a formação de subprodutos de estrutura molecular ainda elevada, tais como metano, álcoois, ácidos, cetonas, etc., contendo ainda alto potencial energético.

Os microorganismos anaeróbios podem ser de dois tipos: obrigatórios e facultativos, sendo que para os primeiros, a presença de oxigênio é deletéria enquanto que para os facultativos, a presença de oxigênio propicia a formação de dióxido de carbono.

A respiração anaeróbia se dá em duas fases: na primeira fase há uma ação enzimática de liquefação com a formação de ácidos orgânicos e álcoois, os quais são utilizados em alimentos por outras bactérias metanoprodutoras que promovem a gaseificação. Glicose, celulose, proteínas, aminoácidos e gorduras não são transformados diretamente em metano na primeira fase, mas sim em formiatos, hidretos e outros, os quais constituem substrato para serem utilizados por bactérias metanogênicas.

Outra reação decorrente da decomposição anaeróbica é a decomposição ácida, em que há a formação de ácido sulfídrico, mercaptanas, escatol, indol, etc.

O oxigênio molecular necessário para a atividade dos microorganismos em processos biológicos aeróbios de tratamento é transferido para o meio líquido através de aeração, que é o mecanismo de transferência de massa (movimento) entre a interface gás – líquido, função dos constituintes de cada uma das fases relativamente à concentração de equilíbrio. O processo de transferência de oxigênio se dá por difusão e convecção.

A solubilidade do oxigênio em água, por sua vez, é função da temperatura, da altitude e da concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT). Ao nível do mar e a 20°C de temperatura, a solubilidade do oxigênio é de 9,16mg/L (SDT < 400mg/L). A solubilidade de oxigênio em água diminui com o aumento da altitude, com o aumento da temperatura e dos sais dissolvidos.

Quando o oxigênio molecular (O₂) não está presente na massa líquida (ambiente anóxico), os microorganismos utilizam o oxigênio de outros receptores de elétrons, tais como nitrato (NO₃) e nitrito (NO₂), para satisfazer suas necessidades energéticas. Neste caso, subsistem microorganismos facultativos.

Organismos que somente sobrevivem em meio desprovido de oxigênio e que geram energia por fermentação são obrigatoriamente anaeróbios.

Finalmente, nutrientes (N e P) devem estar presentes de forma balanceada em relação à matéria orgânica carbonácea (DBO), a fim de propiciar crescimento dos microorganismos e a conseqüente degradação do despejo orgânico.

TOXICIDADE

Muitos compostos orgânicos sintéticos são resistentes à biodegradação, uma vez que, pelo fato de não ocorrerem na natureza, não são suscetíveis à metabolização por parte de microorganismos. A maior parte dos produtos químicos orgânicos foram sintetizados a partir de petróleo e gás natural utilizados como fontes primárias de carbono.

O carbono tem a propriedade de formar muitos compostos com cloro, alguns deles

encontrados na natureza em pequenas quantidades. Porém, muitos destes compostos organoclorados produzidos sinteticamente com vistas à utilização na indústria de pesticidas, plásticos e eletrônica, principalmente quando lançados ao meio ambiente, provocam toxicidade, uma vez que a ligação carbono – cloro é difícil de se romper biologicamente, desgrudando-se em consequência, muito lentamente, tendendo-se a se acumular na água ou em tecidos de organismos vivos.

As principais substâncias recalcitrantes a uma depuração biológica são os pesticidas (acaricida, algicida, bactericida, desinfetante, fungicida, herbicida, inseticida, raticida e outros), PCBs (bifenilas policloradas), dioxinas e furanos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAHs) e estrógenos ambientais que interferem no sistema do organismo e interagem na transmissão de mensagens químicas (hormônios).

Quando determinado composto orgânico sintético é lançado ao meio ambiente, o processo de estabilização é dificultado ou mesmo inexistente devido à ausência de enzimas capazes de catalisar a sua decomposição. A celulose e a lignina, por exemplo, são mais estáveis nas condições normais, pois é reduzida a frequência de indivíduos portadores de enzimas capazes de digeri-las.

No entanto, moléculas orgânicas inexistentes na natureza viva, tais como compostos organoclorados, fármacos, hormônios, agroquímicos e outros, não são decompostas por nenhum organismo vivo, uma vez que não possuem carga enzimática necessária à decomposição daqueles compostos.

FLOCULAÇÃO BIOLÓGICA

Na floculação biológica, várias bactérias participam, formando uma massa bacteriana de natureza coloidal do tipo hidrófobo ou liófobo. Nestes colóides atuam duas forças antagônicas: a primeira devida à própria carga superficial eletrocinética denominada potencial zeta, originada pela adsorção de íons do meio pela partícula, cujas cargas se repelem; a outra é uma força agindo em sentido contrário, sendo responsável pela atração molecular, conhecida como força de Van der Waals.

A aglutinação das partículas dá-se quando há predomínio das forças de Van der Waals, permanecendo o potencial zeta muito baixo. Neste caso, ocorre a floculação do sistema que acontece ao se misturar colóides de cargas opostas ou por meio de adição de um eletrólito à solução. Uma terceira força, entretanto, se opõe à aglutinação das partículas: a força de locomoção das bactérias, que ocorre em um meio rico em nutrientes.

Entretanto, a floculação bacteriana somente ocorre na fase de declínio do crescimento, denominada fase endógena, ou seja, na carência de alimentos e de nutrientes, passando as bactérias a viver principalmente de suas próprias reservas nutritivas.

Também protozoários, especialmente ciliados, em sua fase de declínio de crescimento, proporcionam floculação biológica formando corpos esféricos de tamanho grande no interior de suas células, os quais se libertam, após a morte destes organismos, unindo-se em massas de capacidade adsorvente, formando flocos.

CONSUMO DE OXIGÊNIO

O consumo de oxigênio pelos microorganismos pode se desenvolver em duas fases principais:

Na fase de respiração exógena, o consumo de oxigênio se dá pela degradação de substrato externo à célula bacteriana, enquanto que na respiração endógena, o consumo de oxigênio se dá pela degradação de substrato presente na própria célula bacteriana (fase canibalística).

12.2 PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

É o mais difundido dos processos biológicos aeróbios, sendo muito utilizado na depuração de vários tipos de efluentes industriais. Como qualquer outro processo biológico pode estar também associado a pré e pós-tratamentos físicos, físico-químicos e avançados.

O processo de tratamento por lodos ativados é muito flexível, podendo se desenvolver sob inúmeras variantes, selecionadas conforme as características de cada tipo de despejo industrial, bem como da qualidade exigida para o efluente tratado. A aglomeração de flocos formados continuamente pelo crescimento de várias espécies de microorganismos, a partir da matéria orgânica dos despejos, na presença de oxigênio dissolvido, é denominada “lodos ativados”. Fundamentalmente, o processo de lodos ativados consiste na metabolização biológica da matéria orgânica de águas residuárias em um reator mantido sob condições aeróbias contendo uma fauna variada de microorganismos. O suprimento de oxigênio é feito a partir do ar atmosférico por meio de aeradores ou ar difuso, oxigênio molecular de nitratos/nitritos ou ainda diretamente com oxigênio puro. A massa biológica formada (liquor) se separa fisicamente do líquido (usualmente por decantação, flotação ou filtração) retornando, através de recirculação, continuamente ao reator (20 a 300% em relação à vazão média) sob um nível de potência adequado, de forma a manter os sólidos em suspensão. O líquido clarificado constitui-se no efluente tratado (altas remoções de DBO). Os sólidos excedentes (lodo excedente) extraídos do reator sofrem tratamento específico ainda por meios biológicos (aeróbios ou anaeróbios), ou químicos ou por incineração, ou então são diretamente enviados à desidratação, e/ou disposição final caso o nível de estabilização (mineralização) do lodo excedente assim o permita.

NUTRIENTES

Efluentes industriais muitas vezes possuem deficiências de nutrientes necessários à degradação biológica em sistema de lodos ativados, para as fases de respiração e síntese. nitrogênio e fósforo são os nutrientes mais importantes, embora outros nutrientes como sódio, potássio, cálcio, magnésio, etc., além de vitaminas, sejam também necessários.

As dosagens ótimas de nitrogênio e fósforo podem ser determinadas a partir de ensaios prévios de tratabilidade, simulando-se em laboratório o processo de lodos ativados, com o despejo específico. Devem ser medidas as concentrações no despejo, efluente lançado e lodo descartado.

Entretanto, uma avaliação preliminar pode ser feita a partir de cálculos estequiométricos com base na composição média das células que formam a biomassa;

Considerando-se que os constituintes médios da biomassa (SSV) podem ser representados pela fórmula $C_5H_7NO_2$ ($PM^1 = 113$), cerca de 12,4% de nitrogênio, ($PM=14$) são necessários ao equilíbrio no balanceamento. No caso de fósforo, a quantidade mínima necessária pode ser preliminarmente estimada como sendo um quinto deste valor. No balanço de massa,

¹ Peso Molecular

deve ser considerado também a perda de nutrientes no efluente lançado. Naturalmente estes valores são teóricos e dependem de vários fatores ambientais, bem como a idade do lodo.

Nitrogênio e fósforo podem ser adicionados diretamente no tanque de aeração de sistemas de lodos ativados sob as formas de NH_3 , H_3PO_4 ou $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ nas formas anidra ou aquosa.

ALCALINIDADE

No processo de lodos ativados, a oxidação de um substrato consome alcalinidade (OH^-) sob forma de bicarbonato (HCO_3^-) que tampona o sistema ao redor de pH 8. Entretanto, muitos despejos industriais poderão demandar neutralização no reator biológico por meio de um suprimento de alcalinidade (0,5kg de alcalinidade como CaCO_3 por kg de DQO removida).

POTENCIAL DE ÓXIDO – REDUÇÃO (POTENCIAL REDOX)

Em tratamentos biológicos o potencial REDOX tem sido utilizado como indicador da atividade microbiana, uma vez que cada processo unitário de tratamento requer diferentes condições o que implica na alternância entre meios anaeróbios, anóxicos e aeróbios como essencial para uma boa performance de uma estação de tratamento de efluentes.

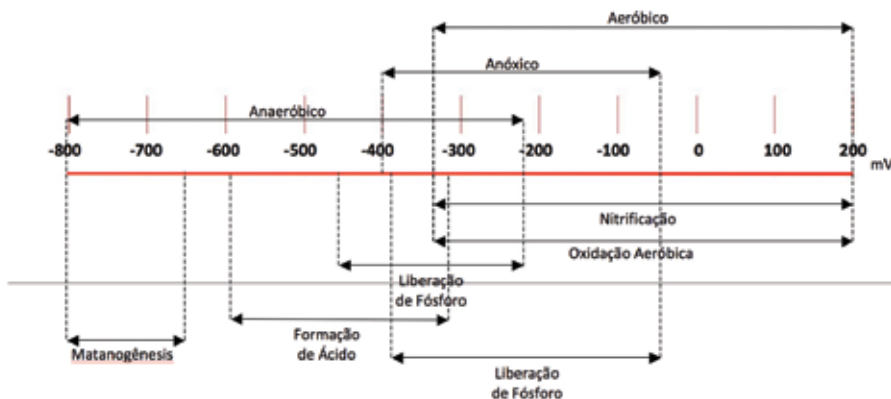
A figura 12.1 mostra as faixas de variação do potencial REDOX para diferentes condições do reator.

Como regra prática, se a medida de um potencial REDOX for inferior a 200mV é indicativa de condições redutoras ou anaeróbias naquele meio. Entre -200mV e +200 mV imperam condições anóxicas.

Condições aeróbias ou oxidantes estão presentes em potenciais acima de + 200 mV. O processo de lodos ativados, por exemplo se dá em condições aeróbias, enquanto que transformações metanogênicas ou de fermentação se verificam em condições anaeróbias.

Já nitrificação e denitrificação exigem condições aeróbicas e anóxicas, respectivamente para sua efetivação.

FIGURA 12.1
Potencial Redox e o Tratamento Biológico



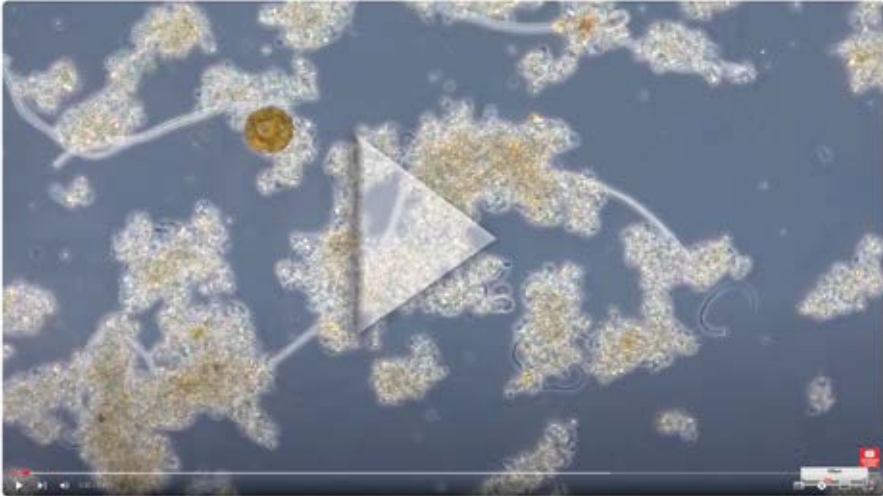


FIGURA 12.2 (VÍDEO FLOCO IDEAL)
Modelo de floco ideal: grande, redondo e compacto

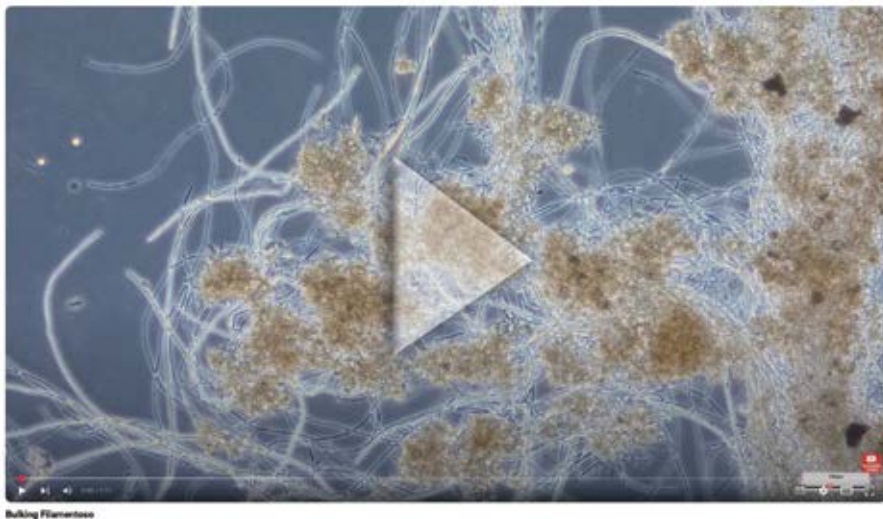


FIGURA 12.3 (VÍDEO BULKING FILAMENTOS)
Modelo de flocos predominantemente pequenos (Pin-Floc)

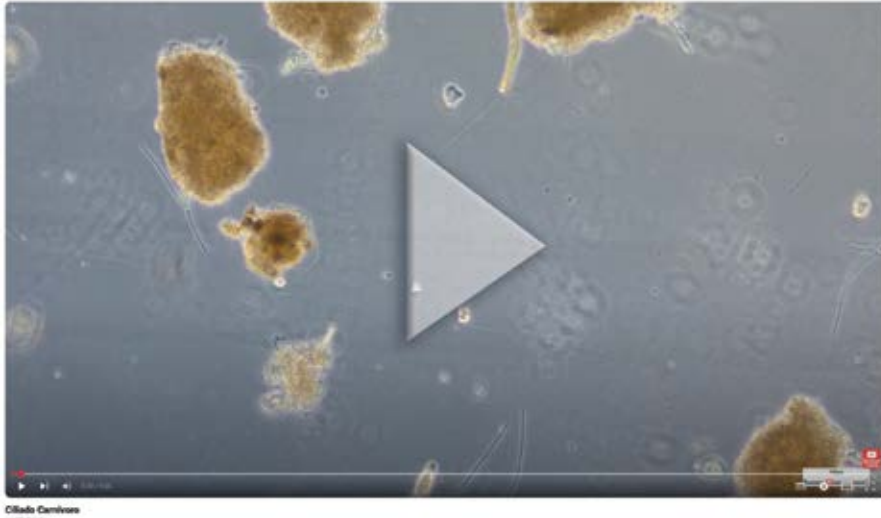


FIGURA 12.4 (VÍDEO CILIADO CARNÍVORO)
Modelo de flocos dispersos e com Bulking filamentoso.

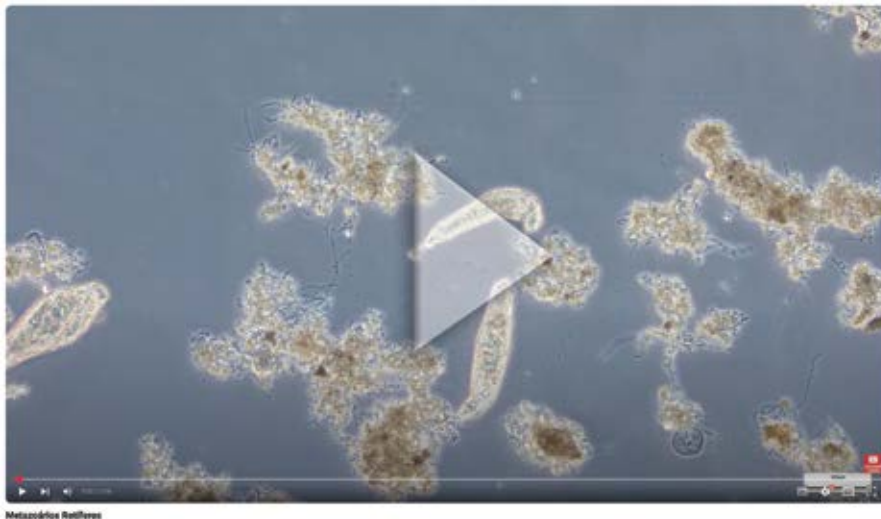


FIGURA 12.5 (VÍDEO ROTÍFEROS)
Protozoário ciliado livre-natante da espécie *Paramecium* sp.



FIGURA 12.6
Protozoário ciliado pedunculado da espécie *Opercularia* sp.

MICROBIOLOGIA DE LODOS ATIVADOS

Os diversos gêneros de microorganismos encontrados em lodos ativados pertencem aos seguintes grupos:

1) FILO PROTOZOA

a) Classe Ciliada

- Ciliados livres-natantes.
- Ciliados pedunculares (*Vorticella*, *Opercularia* e outras);
- Ciliados livres predadores de floco (*Aspidisca* e outros).

b) Classe Mastigófora

- Flagelados (*Euglena* e outros).

c) Classe Sarcodina

- Rizópodos (ameba, *arcella* e outros).

2) FILO ROTIFERA

- Rotíferos

3) FILO NEMATODA

- Nematóides.

4) Filo anelida

- Anelídeos (Aelosoma).

No lodo ativado, 95% de toda biomassa desenvolvida dentro do reator biológico é constituída de bactérias, sendo estas pertencentes a, basicamente, dois grupos de bactérias: as bactérias não filamentosas (formadoras de flocos biológicos) e as bactérias filamentosas.

A base do processo de tratamento por lodos ativados consiste na evolução das bactérias formadoras de flocos biológicos, as quais se concentrarão no lodo nos processos de separação de fases, produzindo um efluente final clarificado. Entretanto, para que esse processo ocorra adequadamente é necessário haver um equilíbrio entre a quantidade de bactérias formadoras de flocos e as bactérias filamentosas.

Flocos ideais para uma boa sedimentação e boa tratabilidade são classificados como sendo predominantemente de média e grande dimensão, firmes, redondos, com aspecto compacto e com uma quantidade equilibrada de bactérias filamentosas (Figura 12.2).

Cabe ressaltar, contudo, que em muitas ocasiões os flocos não atingem essas boas características, em função da natureza do despejo e/ou em função da má operação da planta de tratamento biológico. Há três tipos principais de patologia dos flocos biológicos:

Pin-Floc

Os flocos são predominantemente pequenos e sem filamentosas (Figura 12.3). Nesse caso, nos decantadores secundários os flocos decantam lentamente, não proporcionando o tempo necessário à adsorção de flocos muito pequenos em suspensão, gerando um efluente final turvo e de má qualidade, típicos de biomassa com idade de lodo muito alta.

Flocos dispersos

Os flocos apresentam de forma dispersa, são pequenos e, por isso, não apresentam uma boa decantação.

“Bulking” Filamentoso

Os filamentos se desenvolvem em excesso, (quantidade e comprimento) deixando os flocos com aspecto irregular, difuso e pouco aglomerados (Figura 12.4). Há várias causas que explicam o crescimento excessivo dos filamentos (falta de nutrientes e/ou baixo teor de OD, além de outras causas).

Os protozoários e metazoários, apesar de representarem apenas 5% de toda biomassa do lodo biológico, também desempenham um importante papel no tratamento dos efluentes do lodo ativado. Eles se alimentam basicamente de bactérias que se encontram em suspensão no “liquor”, removendo assim, grande parte da turbidez do efluente final.

É importante ressaltar, contudo, que esses organismos são muito sensíveis a mudanças nas características do afluente e também na operação de sistemas de lodos ativados, servindo como bioindicadores.

Os grupos de protozoários e metazoários mais comumente observados em lodos ativados são os seguintes:

- Amebas e suas Tecamebas
- Flagelados
- Ciliados livres-natantes (Figura 12.5)
- Ciliados pedunculados (Figura 12.6)
- Ciliados livre-natantes predadores de flocos
- Suctórios
- Rotíferos
- Nematóides
- Anelídeos
- Tardígrafos

Em suma, a eficiência do tratamento por lodos ativados é diretamente dependente das bactérias e protozoários, porém, a riqueza e a densidade dos mesmos variam em função do ambiente em que se desenvolvem, isto é, dos parâmetros físico-químicos, do nível de toxicidade do efluente e também das condições operacionais do sistema.

ADITIVOS BIOLÓGICOS

Aditivos biológicos (colônias de microorganismos) muitas vezes são utilizados em tratamento de efluentes objetivando biodegradar substâncias recalcitrantes.

Estas formulações são produzidas através da relação de bactérias, fungos e protozoários específicos para determinados tipos de contaminantes.

Seu veículo de aplicação pode ser o amido de milho, fornecido como suporte das cepas liofilizadas semi-inativas juntamente com soluções nutrientes. A ativação se dará em contacto com a água.

A aplicação se dá em caixas de gordura, lagoas aeradas ou em tanques de aeração visando o incremento da biomassa presente em processos biológicos como o de lodos ativados.

Os principais contaminantes ambientais passíveis de biodegradação por linhagem de cepas selecionadas pertencem aos grupos constituídos pelos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (naftaleno, antraceno, pireno etc), compostos alifáticos clorados (TCE, diclorometano, tetracloroetileno etc), compostos aromáticos clorados (PCBs, benzenos clorados etc), compostos nitroaromáticos (2,4,6 trinitrotolueno, ácido pícrico etc) além de metais pesados.

Uma aplicação típica deste método seria a utilização de fungos para tratamento biológico de efluentes de corantes azóicos na indústria têxtil denominados lignina peroxidase. Aplicada sobre um suporte de resina de troca iônica é capaz de degradar despejos derivados do processo de branqueamento na indústria de papel e celulose.

CINÉTICA DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

O projeto de um sistema de tratamento por lodos ativados para um determinado tipo de água residuária industrial predominantemente orgânica, necessita necessariamente de ensaios prévios de tratabilidade, tanto em escala de laboratório como em planta-piloto. O

objetivo destes ensaios, como relatado no Capítulo 5, é a obtenção experimental de parâmetros de projeto que sejam específicos à depuração do despejo industrial em questão.

FORMULAÇÃO E PARÂMETROS DE PROJETO

A remoção da matéria orgânica (substrato) em um processo biológico aeróbio, após ser consumida como alimento pelos microorganismos, é feita de duas formas: uma parte dos elétrons do doador (substrato) é utilizada para sintetizar novas células e a parte restante é oxidada resultando, como produtos finais, gás carbônico e água, além de nitrogênio e fósforo. A energia liberada nesta reação é utilizada para a manutenção e reprodução de novas células.

Para tanto, se utilizam dados medidos em pelo menos 4 reatores do mesmo volume (V) (de 5 a 10 l cada), operando em paralelo sob regime contínuo de operação, “steady state”.

Considera-se, para efeito de simplificação para o modelo cinético, que o despejo industrial tenha normalmente matéria orgânica biodegradável representada pelos sólidos em suspensão voláteis (SSV)² e não biodegradável, representada pelos sólidos em suspensão fixos (SSF).

Sólidos em suspensão voláteis (SSV)

Os sólidos em suspensão voláteis (SSV) contidos em um reator biológico, representam principalmente o conteúdo de biomassa formada no tanque de aeração, produzido continuamente por força da síntese do material biológico. Os SSV advindos juntamente com o despejo bruto são também oxidados aerobicamente no reator biológico formando CO₂ e água. Já os sólidos em suspensão fixos (SSF) representam a matéria mineral. Os sólidos em suspensão totais (SST) representam a soma das parcelas fixas (SSF) e voláteis (SSV).

Tempo de detenção

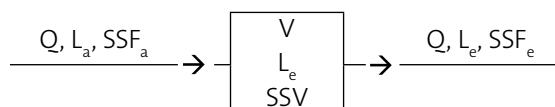
O tempo de detenção hidráulico (t), expresso em horas ou dias, é a relação entre o volume (V) do reator biológico (m³) e a vazão afluyente (m³/h ou m³/dia) desconsiderando-se a vazão de lodo recirculado.

CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Considerando-se um reator contínuo operando sob condições estáveis e sob mistura completa, a taxa de remoção do substrato segue uma equação cinética de primeira ordem, ou seja, a velocidade de remoção do substrato dL/dt é proporcional à concentração do substrato (L). Esta equação é representada no esquema a seguir: (Fig. 12.7)

$$\frac{dL}{dt} = -KL \quad (12.1)$$

FIGURA 12.7
Diagrama Simplificado de um Reator Contínuo



² Pode haver em determinados despejos industriais parcela de SSV não biodegradáveis e persistentes sob condições de biomassa não aclimatizada.

A remoção do substrato pode ser expressa em mg/L de SSV (sólidos em suspensão voláteis). Dessa forma, tem-se:

$$dL/dt = -k \text{ SSV } L \quad \text{onde } k = K/\text{SSV} \quad (12.2 \text{ e } 12.3)$$

Porém, sendo t o tempo de detenção em um reator contínuo tem-se $L = L_e$. Desta forma, o decréscimo de carga orgânica por unidade de volume é representado pela equação:

$$dL/dt = -k \text{ SSV } L_e \quad (12.4)$$

Considerando-se o volume (V) do reator tem-se:

$$dL/dt = -k \text{ SSV } L_e V \quad (12.5)$$

Da mesma forma, o decréscimo de carga orgânica pela reação biológica no reator pode ser considerado como: $(QL_a - QL_e)$. (sinal negativo já incluído nesta equação).

Então:

$$\begin{aligned} QL_a - QL_e &= k \text{ SSV } L_e V \quad \text{ou} \\ Q(L_a - L_e) &= k \text{ SSV } L_e V \quad \text{ou} \\ (L_a - L_e) &= t k \text{ SSV } L_e \quad \text{ou ainda} \\ (L_a - L_e)/\text{SSV } t &= k L_e \end{aligned} \quad (12.6)$$

Para agregar a parcela não biodegradada L_n esta equação é modificada para:

$$(L_a - L_e) / \text{SSV } t = k (L_e - L_n). \quad (12.7)$$

Onde:

Q = vazão (m^3/dia)

L_a = DBO afluente (mg/L)

L_e = DBO efluente (mg/L)

SSV = teor de sólidos em suspensão voláteis (SSV) no reator (mg/L)

k = taxa de remoção do substrato (dia^{-1})

V = volume do reator (m^3)

t = tempo de detenção hidráulico (dia)

L_n = parcela não biodegradada

Os parâmetros cinéticos necessários para o dimensionamento são os seguintes:

k = taxa de remoção do substrato (dia^{-1})

a = (Fase de síntese) - quantidade de SSV produzida relativamente à quantidade de substrato removido ou seja a produção de lodo biológico por kg de substrato removido ($\text{kg VSS} / \text{kg DBO removida}$).

b = (Fase de respiração endógena) – fração de SSV por unidade de tempo (dia^{-1}), oxidado durante o processo de respiração endógena, ou seja a quantidade de SSV oxidada por dia relativamente à quantidade total de SSV no reator (dia^{-1}) ($\text{kg SSV}/\text{kg SSV.dia}$). Corresponde ao lodo (SSV) destruído por respiração endógena.

a' = quantidade de oxigênio requerida para produção de energia ($\text{kg O}_2 / \text{dia}$) relativamente à quantidade total de DBO removida ($\text{kg DBO}/\text{dia}$), isto é ($\text{kg O}_2 / \text{kg DBO removida}$).

b' = quantidade de oxigênio utilizada por dia (kg/dia) relativamente à quantidade de SSV no reator (kg) (dia^{-1}) para o processo de respiração endógena. Corresponde à quantidade de oxigênio utilizado para a respiração endógena ($\text{kg O}_2 / \text{kg SSV.dia}$).

Marcha de cálculo para k

O valor de k é determinado graficamente, plotando-se no eixo das ordenadas a relação $(L_a - L_e) / \text{SSV} \times t$ e no eixo das abcissas a DBO efluente (L_e). O valor de " k " é o coeficiente angular da reta: (Figura 12.8)

$$(L_a - L_e) / \text{SSV} t = k (L_e - L_n). \quad (12.8)$$

A parcela não biodegradada (L_n) corresponde ao ponto de interseções da reta no eixo das abcissas até a origem.

Marcha de cálculo para a' e b'

Inicialmente é necessário calcular a taxa de depleção de oxigênio (R_r)³ em $\text{mg O}_2 / \text{L} \times \text{dia}$

A determinação de (a') e (b') pode ser também efetuada graficamente plotando-se no eixo das ordenadas a relação R_r / SSV (dia^{-1}) e no eixo das abcissas a relação $(L_a - L_e) / \text{SSV} \times t$ (dia^{-1})

a' corresponde à inclinação da reta enquanto que b' é a distância do ponto de intersecção da reta no eixo das ordenadas até a origem. (Figura 12.9)

³ Ver marcha de cálculo de R_r no Capítulo 5 - Ensaios de Tratabilidade

FIGURA 12.8
Determinação de (k)

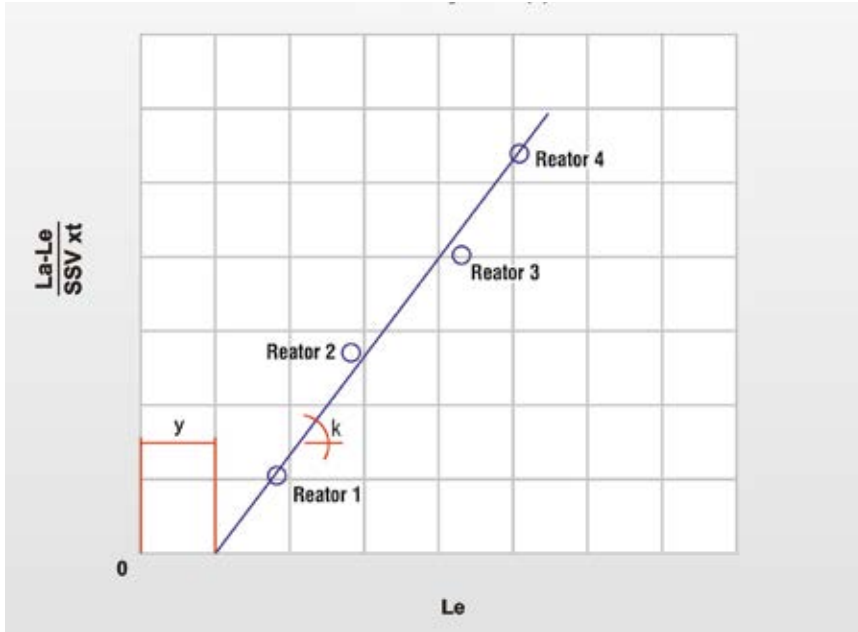
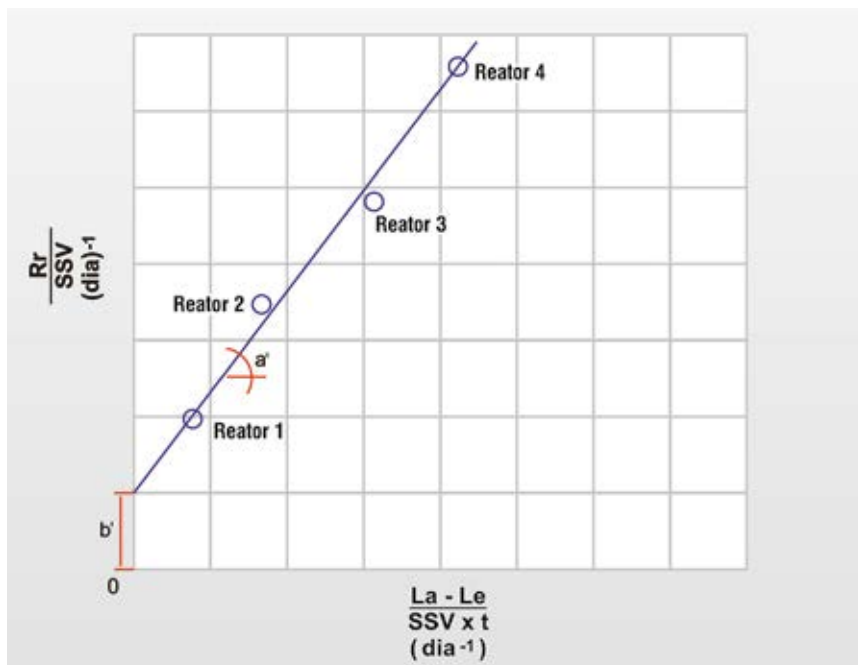


FIGURA 12.9
Determinação de (a') e (b')



Onde:

L_a = DBO afluente (mg/L)

L_e = DBO efluente (mg/L)

R_r = Taxa de depleção de oxigênio (mg O₂/L.dia)

SSV = sólidos em suspensão voláteis no reator (mg/L)

t = tempo de detenção hidráulico (dia)

Marcha de cálculo para a e b

A determinação de (a) e (b) pode ser também efetuada graficamente, plotando-se no eixo das ordenadas a expressão $[\Delta x/V - (SSF_a - SSF_e + SSV_a)/t]/SSV$ e no eixo das abcissas a relação $(L_a - L_e)/SSV \cdot t$

(a) é o coeficiente angular da reta enquanto que (b) é obtido medindo-se a distância do ponto de intersecção da reta no eixo das ordenadas até a origem. A distancia do ponto de intersecção desta reta no eixo das abcissas até a origem corresponde à relação (b/a). (Figura 12.10 e Tabela 12.2)

Onde:

L_a = DBO afluente (mg/L)

L_e = DBO efluente (mg/L)

$\Delta x_t/V$ = produção de lodo (mg/L.dia)

V = volume do reator (m³)

SSF_a = sólidos em suspensão fixos no afluente (mg/L)

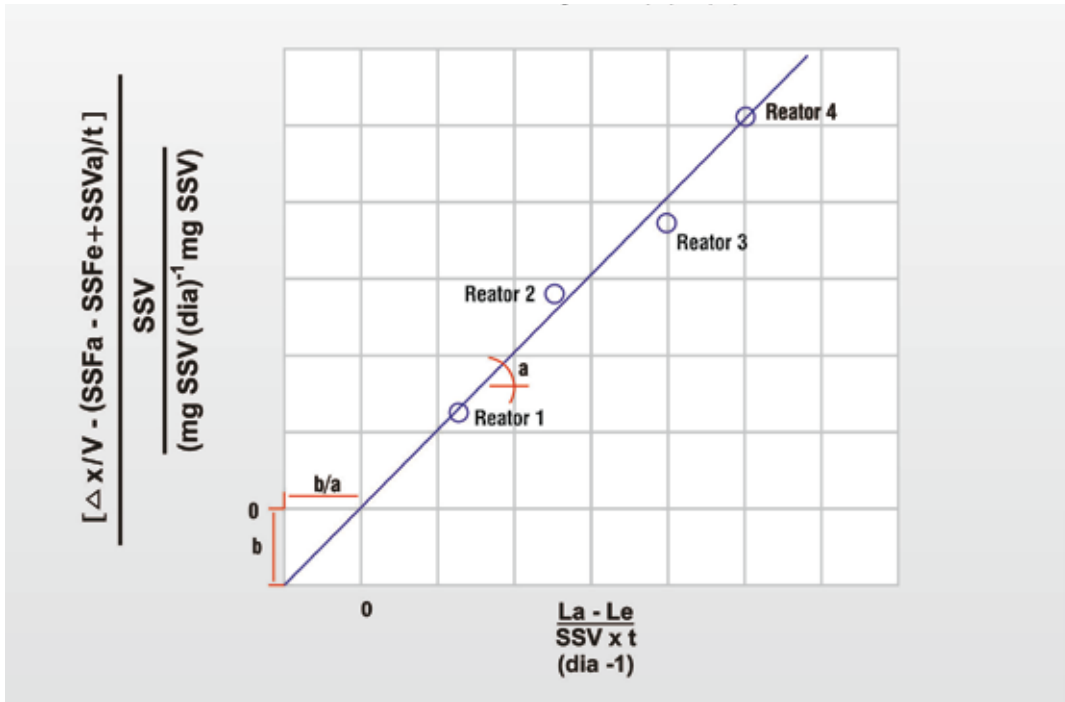
SSF_e = sólidos em suspensão fixos no efluente (mg/L)

SSV_a = sólidos em suspensão voláteis no afluente (mg/L)

SSV = sólidos em suspensão voláteis no reator (mg/L)

t = tempo de detenção hidráulico (dia)

FIGURA 12.10
Determinação de (a) e (b)



Lodo excedente

O lodo excedente representam os sólidos em suspensão voláteis retirados do sistema em determinado período (kg SSV/período) de forma a manter o fator de carga A/M e o tempo de detenção celular no reator aeróbio (mg/L) na faixa adequada especificada pela experiência na operação, variando de caso a caso para um determinado despejo. Usualmente, a retirada de lodo excedente é feita em uma derivação na rede de reciclo ou então diretamente do tanque de aeração.

Entretanto, parte do lodo excedente, sob a forma de SSV, em processos de lodos ativados que utilizam decantadores secundários pode ser carregada juntamente com o efluente sob forma de turbidez.

A quantidade de lodo ativado que é produzida diariamente Δx_v e que conseqüentemente, necessita ser descartada, é dada pela seguinte equação:

$$\Delta x_v = a (L_a - L_e) Q - b SSV V^4 \tag{12.9}$$

$$\Delta x_v = \text{quantidade de lodo produzido (KgSSV/dia)}$$

4 O significado destes parâmetros já foi visto em itens anteriores

Na ausência de dados experimentais é comum estimar a produção de lodo excedente entre 0,3 a 0,6 kg SST/kg DBO removida.

A vazão de lodo excedente depende do tipo de equipamento de separação de fases. No caso de um decantador, a concentração de sólidos no lodo de fundo varia de 0,7 à 1% (7000 à 10 000 mg/L). Esta é aproximadamente também a concentração do lodo recirculado em um sistema de lodos ativados com decantador secundário.

A partir da produção diária de lodo e a concentração de sólidos em suspensão calcula-se a vazão de descarte.

Idade do lodo ou tempo médio de retenção celular (θ)

Corresponde à quantidade de lodo excedente (biomassa) extraída diariamente do sistema de lodos ativados (incluída a parcela carregada com o efluente final) em relação ao total da biomassa (SSV) contida no reator biológico (kg SSV). Quanto maior a idade do lodo menor será a produção de lodo excedente do sistema. A Idade do Lodo pode também ser estabelecida como o tempo médio de permanência de SSV no reator, ou:

$$(\theta) = V \text{ SSV} / (\Delta x_v - Q \text{ SSV}_a) \text{ (dias) onde:} \quad (12.10)$$

θ = Idade do Lodo (dia)

V = volume do reator (m^3)

Δx_v = lodo excedente ou total de VSS descartado em kg SS/dia

SSV_a = sólidos em suspensão voláteis no afluente (mg/L).

SSV = sólidos em suspensão voláteis no reator (mg/L)

Q = vazão afluente (m^3/dia)

A idade do lodo varia de acordo com a modalidade do processo de lodos ativados adotada. Sistemas de alta taxa têm idade de lodo de 1 a 2 dias. No processo convencional, o tempo de detenção celular varia de 3 a 10 dias, enquanto que na aeração prolongada a idade de lodo varia de 20 a 30 dias. Nesta última situação o lodo excedente apresenta alto grau de estabilização, não necessitando ser digerido completamente. A nitrificação em climas quentes ocorre com idade de lodo acima de 2,5 dias e em climas mais frios se dá com idade de lodo acima de 5 a 7 dias. De qualquer forma, a determinação da idade do lodo ideal para um dado despejo industrial depende de estudos experimentais com o despejo específico.

CÁLCULO DO VOLUME DO REATOR

O volume do reator aeróbio pode ser calculado de acordo com dois critérios, ambos baseados nos resultados dos testes de tratabilidade, ou dados empíricos: (Tabela 12.1)

- Taxa de remoção do substrato (k)
- Fator de carga A/M que redunde na melhor condição de floculação e sedimentação do lodo

No 1º critério o tempo de detenção para o cálculo do volume do reator pode ser calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$t = L_a - L_e / k \text{ SSV } (L_e - L_n) \text{ ou} \quad (12.11)$$

$$V = (L_a - L_e) Q / k \text{ SSV } L_e \quad \text{se } L_n = 0 \quad (12.12)$$

Onde:

L_a = DBO afluente (mg/L)

L_e = DBO efluente (mg/L)

Q = vazão afluente (m³/dia)

V = volume do reator (m³)

SSV = sólidos em suspensão voláteis no reator (mg/L)

A/M = fator de carga: relação alimento/microorganismos
(kg DBO/kg SSV.dia)

k = taxa de remoção do substrato (dia⁻¹)

L_n = parcela não biodegradável (mg/L)

O 2º critério leva em conta as características ótimas de floculação e sedimentação do lodo, medidas em termos de IVL – Índice Volumétrico de Lodo ou índice de Mohlman, isto é o volume em mL ou cm³ ocupado por 1 gramo de sólidos secos de lodo após uma sedimentação por um período de 30 minutos. Pode ainda ser definido como a relação entre o teor de sólidos sedimentáveis em ml/L e a concentração de sólidos em suspensão voláteis no reator aeróbio em g/L. O IVL é dado em ml/g ou cm³/g. Nestas condições, quanto menor o IVL melhor é a sedimentabilidade do lodo

O inverso do Índice de Mohlman é o Índice de Densidade do Lodo expresso em g/mL ou g/cm³. Valores de IVL entre 40 e 150 indicam uma boa qualidade de lodo enquanto valores acima de 200 são indicativos de lodo de qualidade inferior.

Pode-se correlacionar as características de sedimentação do lodo com uma relação denominada fator de carga A/M, sendo (A) o alimento ou substrato e (M) o total de microorganismos. O parâmetro (A) é medido em termos de carga orgânica afluente (usualmente DQO ou DBO) por unidade de tempo (Ex. kg DBO/dia), enquanto que o parâmetro (M) mede o conteúdo dos sólidos em suspensão voláteis (SSV) no reator (kg SSV). A/M é expresso portanto em kg DBO (ou DQO)/kg SSV.dia (dia⁻¹).

Em outras palavras, o fator de carga é a medida da taxa em que o alimento ou substrato, representado pela carga orgânica em DBO, é degradado por uma massa unitária de microorganismos representados pelo total da biomassa, isto é, pelos sólidos em suspensão voláteis (SSV) no reator, em um determinado período (dia). O fator de carga pode também ser obtido, por aproximação, medindo-se no “liquor”, respectivamente, o TOC (A) e o SSV (M).

Tal correlação pode ser obtida através de ensaios de tratabilidade em escala de laboratório por meio de reatores de bancada. Os resultados podem ser representados em um gráfico, plotando-se no eixo das ordenadas o IVL e, no eixo das abcissas, a relação A/M. O

fator A/M ótimo corresponde ao menor valor apresentado pela curva de IVL.

Usualmente os valores ótimos de A/M situam-se entre 0.3 e 0.6 Kg DBO/Kg SSV.dia. Abaixo desta faixa predomina lodo muito leve constituído de resíduos da respiração endógena (material celular). Por outro lado, elevadas relações A/M podem conduzir à proliferação abundante de microorganismos filamentosos difíceis de decantar.

Assim sendo, os valores de A/M podem ser cineticamente expressos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} A &= QL_a \\ M &= V SSV \\ A/M &= QL_a / V SSV \end{aligned}$$

Sendo $V = Q/t$, o tempo de detenção hidráulico do reator é:

$$t = L_a / SSV (A/M) \quad (12.13)$$

Deve ser observado que estes cálculos remetem à obtenção do volume mínimo do reator aeróbio que poderá ser acrescido se na adoção do 1º critério resultar um tempo de detenção hidráulico maior e, por conseguinte, volume maior.

O formato do reator aeróbio depende das condições locais (“lay out”) e dos mecanismos de aeração e de separação de fases. No caso de ar difuso ou oxigênio puro são desejáveis tanques mais profundos a fim de facilitar a difusão de ar ou do oxigênio. Com aeradores superfície são desejáveis tanques mais rasos dimensionados de acordo com a área de influência (horizontal e vertical) do aerador mecânico. (Figuras. 12.11 e 12.12)

TABELA 12.1
Valores típicos de parâmetros cinéticos de
tratamento biológico para alguns tipos de despejos

Despejo	a	a'	b*	b'	k
Esgoto doméstico	0,73	0,52	0,075	0,106	0,017 – 0,03
Refinaria	0,49 – 0,72	0,40 – 0,77	0,10 – 0,16	0,142 – 0,227	0,074
Química e petroquímica	0,31 – 0,72	0,31 – 0,73	0,05 – 0,18	0,071 – 0,255	0,0029 – 0,018
Cervejaria	0,56	0,48	0,10	0,144	-
Farmacêutica	0,72 – 0,77	0,46	-	-	0,018

Fonte: R. S. Ramalho

*Valores de b' estimados: (b' = 1,42b)

FIGURA 12.10
Tanque de aeração aerado por ar difuso

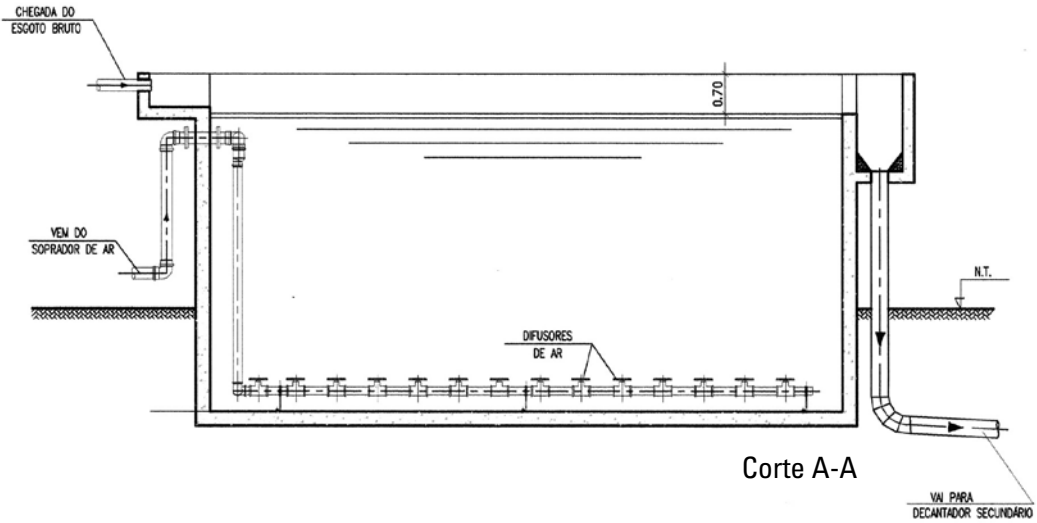
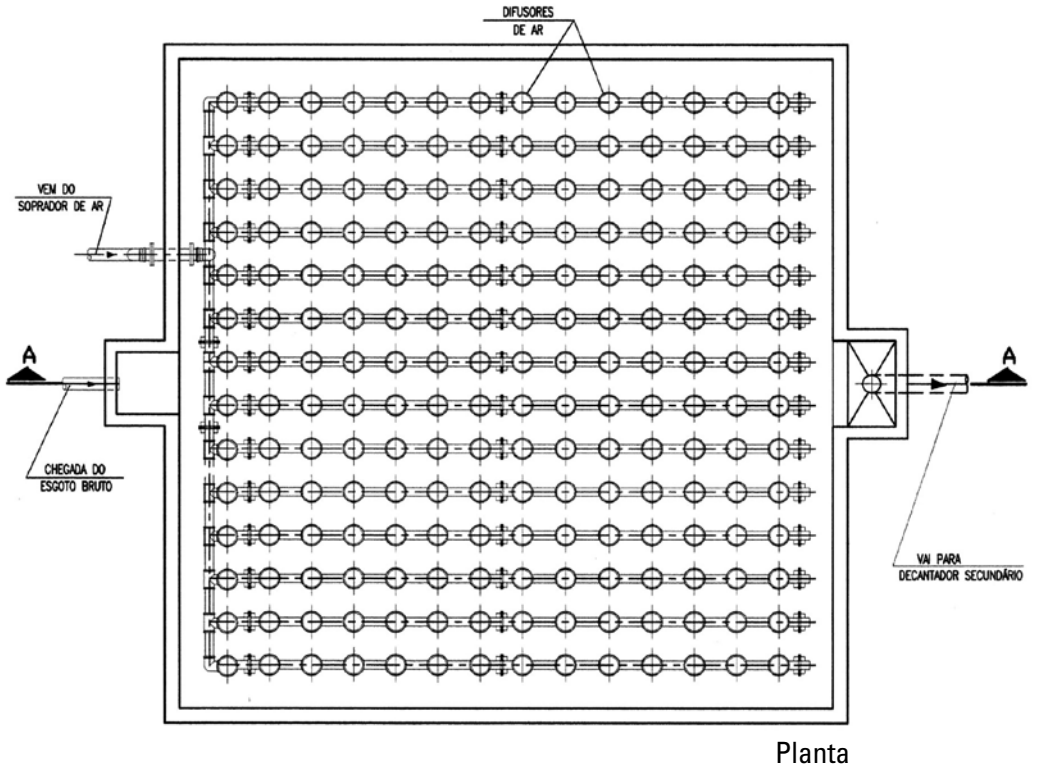
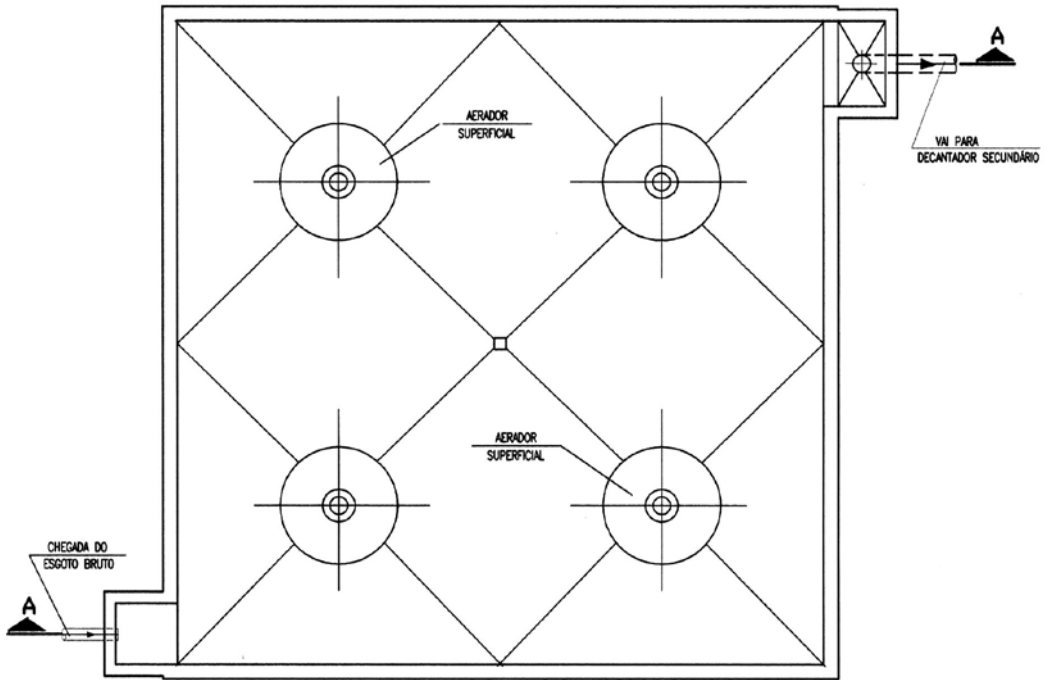
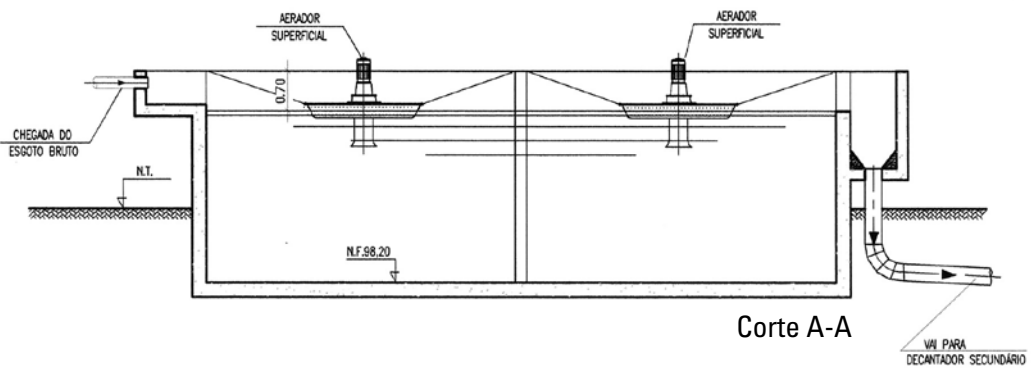


FIGURA 12.12
Tanque de aeração aerado com aeradores superficiais



Planta



Corte A-A

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular o volume do reator de um sistema de tratamento por lodos ativados na modalidade aeração prolongada de um despejo de indústria química, considerando-se os seguintes dados:

- a) Dados de projeto
 Vazão afluyente (Q) = 100 m³/dia
 DBO afluyente (L_a) = 800 mg/L
 DBO efluyente (L_e) = 25 mg/L
- b) Dados dos ensaios de tratabilidade
 Taxa de remoção do substrato (k) = 0,018 dia⁻¹
 Sólidos em suspensão voláteis (SSV) = 3000mg/L
 Relação ótima de A/M obtida nos ensaios: 0.5 kg DBO/k g SSV. dia
 Considerar L_n = 0 (parcela não biodegradável)

Solução:

1º critério:

Cálculo do tempo de retenção no reator com base no fator k : (Eq. 12.11)

$$t = (L_a - L_e) / k \text{ SSV } (L_e - L_n)$$

$$t = (800 - 25) / [0,018 \times 3000 \times 25] = 0,57 \text{ dia}$$

2º critério:

Cálculo do tempo de detenção no reator com base no fator A/M: (Eq. 12.11)

$$t = L_a / \text{SSV } (A/M)$$

$$t = 800 / 3000 \times 0,5 = 0,53 \text{ dia}$$

Neste caso, utiliza-se o tempo de detenção maior obtido pelo primeiro critério:

Cálculo do volume mínimo do reator:

$$V = 100 \times 0,57 = 57\text{m}^3$$

Este volume seria suficiente para a degradação da matéria orgânica aos níveis obtidos nos resultados dos ensaios de tratabilidade.

CÁLCULO DA QUANTIDADE DE OXIGÊNIO NECESSÁRIA

A transferência de oxigênio para processos biológicos de tratamento é feita por meio de aeração, promovida mecanicamente através de aeradores (turbinas) ou por dispositivos de ar difuso (difusores), ou por injeção direta de oxigênio puro.

Vários fatores podem afetar esta transferência de oxigênio, destacando-se a temperatura, a turbulência e a profundidade da massa líquida, bem como as características do “liquor”.

A quantidade de oxigênio necessária à atividade dos microorganismos em um sistema biológico é função da DBO afluente (energia). É expressa em kg O₂/kg DBO removido. A quantidade de oxigênio deverá satisfazer também a respiração endógena dos microorganismos (Kg O₂/Kg SSV no reator) e, em alguns casos, também a nitrificação. A primeira destas exigências é representada pela expressão $[a'(L_a - L_e)Q]$, enquanto que a segunda é representada por $(b' SSV V)$

Esta quantidade pode ser calculada através de dados experimentais obtidos em ensaios de tratabilidade em escala de laboratório. Estes testes fornecem valores de parâmetros de utilização de oxigênio constantes nas fórmulas específicas empregadas para o cálculo do consumo de oxigênio (veja metodologia no exemplo a seguir).

A equação proposta para o cálculo teórico da vazão mássica de oxigênio (kg O₂/dia) para a remoção da matéria carbonácea é a seguinte:

$$\bar{Q} = [a'(L_a - L_e)Q + b' SSV \times V]10^{-3} \quad (12.14)$$

Onde:

\bar{Q} = Vazão mássica (kg O₂/dia)

a' = quantidade de oxigênio requerida para produção de energia (kg O₂ /dia) relativamente à quantidade total de DBO removida (kg DBO/dia), isto é (kg O₂/kg DBO removida);

L_a = DBO afluente ao reator (mg/L);

L_e = DBO efluente do reator (mg/L);

Q = vazão afluente em escala plena (m³/dia);

b' = quantidade de oxigênio utilizada por dia (kg/dia) relativamente à quantidade de SSV no reator (kg) (dia⁻¹) para o processo de respiração endógena. Corresponde à quantidade de oxigênio utilizado para a respiração endógena (kg O₂/kg SSV.dia);

SSV = sólidos em Suspensão Voláteis no reator (mg/L);

V = volume do tanque de aeração (m³).

As condições aeróbias no tanque de aeração devem ser mantidas preferencialmente a um nível de oxigênio dissolvido da ordem de 1 a 2 mg/L, extensível também ao decantador secundário. Além disso, qualquer que seja a forma de introdução de oxigênio, deverá ser mantida no reator aeróbio condições ótimas de mistura. Para propiciar condições de completa mistura no reator é necessário manter todos os sólidos não dissolvidos (SST) em suspensão no reator. Esta condição de mistura a partir da introdução de oxigênio, (quer por meio de ar difuso ou por meio de aeradores) é conseguida mantendo-se um nível de potência de mínima de $10\bar{W}/m^3$ dentro do reator.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular o consumo de oxigênio requerido para ser introduzido em um tanque de aeração de um tratamento de despejo industrial concebido pelo processo convencional de lodos ativados sem nitrificação. A vazão afluyente é de 100m³ / dia, o tanque de aeração tem 178 m³ e as DBO afluyente e efluente são respectivamente de 800mg/L e 25mg/L. O SSV no tanque de aeração é de 3.000mg/L.

Os ensaios de tratabilidade com amostras deste despejo industrial, utilizando-se 4 reatores de bancada operando em paralelo, simulando o processo de lodos ativados sob várias condições de testes, indicaram os seguintes resultados (Ver Tabela 12.2 e Figura 12.13):

O consumo de oxigênio é dado pela equação empírica:

$$\bar{Q} = a' (L_a - L_e) Q + b' \text{SSV } V$$

Os parâmetros (a') e (b') são calculados através do traçado de um gráfico em que, no eixo das abscissas é colocada a relação obtida em cada reator entre a DBO consumida em função do teor de SSV no reator e do tempo de detenção hidráulico: $[(F_a - F_e) / \text{SSV} \times t]$ dia⁻¹. No eixo das ordenadas é colocada a relação entre as taxas de depleção de oxigênio e os teores de sólidos em suspensão voláteis de cada um dos reatores (TDO/SSV) (dia⁻¹). O (a') é o coeficiente angular da reta ajustada entre os quatro pontos, enquanto (b') é obtido medindo-se, no eixo das ordenadas, a distância entre o ponto de intersecção da reta e a origem dos eixos.

TABELA 12.2
Resultados dos ensaios de tratabilidade biológica em bancada

Reator	SSV (mg/L)	Rr (mgO ₂ /L.dia)	DBO (mg/L)		Tempo de Detenção (t) (dias)	Rr SSV (dia ⁻¹)	L _a - L _e SSV . t (dia ⁻¹)
			Afluente L _a	Efluente L _e			
R1	3.500	4.100	900	80	0,16	1,17	1,46
R2	2.600	1.600	860	50	0,38	0,62	0,82
R3	3.000	1.300	820	35	0,7	0,43	0,37
R4	2.600	800	870	30	1,9	0,31	0,17

SSV = Sólidos em Suspensão Voláteis no "liquor" (mg/L)

TDO = Taxa de depleção de oxigênio (mgO₂/L.dia)

(veja método de determinação no Capítulo V)

L_a = DBO afluyente ao reator (mg/L)

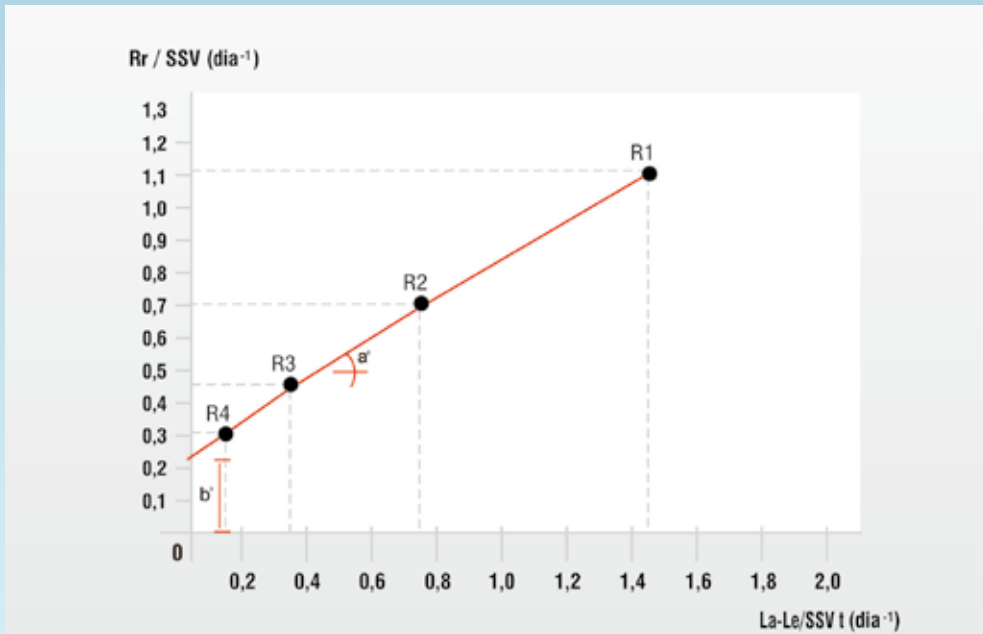
L_e = DBO efluente do reator (mg/L)

t = tempo de detenção hidráulico (dia)

No exemplo, os valores de (a') e (b') são, respectivamente, 0,67 e 0,21 (dia^{-1}). (Figura. 12.13) Substituindo os dados básicos da planta de tratamento na equação, ter-se-á a quantidade de oxigênio exigida no tanque de aeração do exemplo anterior (Eq. 12.14):

$$\bar{Q} = [0,67 (800 - 25)\text{mg/L} \times 100\text{m}^3/\text{dia} + 0,21 \times 3000\text{mg/L} \times 57 \text{ m}^3] \times 10^{-3} = 88\text{kgO}_2/\text{d}.$$

FIGURA 12.13
Determinação de a' e b'



LODOS ATIVADOS E SUAS MODALIDADES MAIS APLICADAS A DESPEJOS INDUSTRIAIS

Dentre as modalidades de lodos ativados as mais utilizadas para o tratamento de despejos industriais são as seguintes: (Ver também Tab. 12.3)

CONVENCIONAL

Esta modalidade de lodos ativados conhecida como “plug flow” ou fluxo de pistão, é representada por um tanque areado, decantador secundário e dispositivo de reciclo de lodo. No tanque de aeração ocorre conjuntamente a adsorção, floculação e oxidação da matéria orgânica (coloidal, dissolvida e em suspensão) contida nos despejos. O processo opera na fase de crescimento logarítmico e na fase de síntese.

As águas residuárias, juntamente com o lodo reciclado, adentram ao tanque de aeração por uma de suas extremidades sendo misturadas juntamente com o oxigênio, que é aportado constantemente ao longo do tanque, porém com a demanda decrescente.

Usualmente, esta modalidade utiliza relações A/M mais elevadas (0,2 a 0,4g DBO/g SSV dia) com baixos tempos de detenção hidráulica (4 a 8 h). O teor de SSV varia de 1.200 a 3.000 mg/L. Em conseqüência, o lodo produzido ainda conta com boa atividade requerendo estabilização em separado (idade do lodo baixa) (Figura 12.16).

MISTURA COMPLETA

Nesta modalidade, tanto as águas residuárias como o lodo reciclado, são introduzidos em várias partes do reator biológico ao longo de um canal central. O liquor é extraído ao longo dos canais de saída situados nas extremidades do reator. Neste reator, a carga orgânica no tanque de aeração e a demanda de oxigênio ao longo do tanque são constantes. Esta modalidade permite maior aceitação a cargas de choque.

O processo de mistura completa utiliza relações F/M, variando de 0,2 a 0,6 kg DBO / kg SSV.dia, e um teor de SSV variando entre 2.500 a 6.500 mg/L. O tempo de detenção hidráulica varia entre 3 a 5 horas em um sistema clássico. Em conseqüência, o lodo excedente exige estabilização em separado (Figura 12.17).

AERAÇÃO PROLONGADA (OXIDAÇÃO TOTAL)

É a mais popular entre as variantes do processo de lodos ativados, sendo muito utilizada em tratamento de despejo industrial que normalmente gera vazões menores que os esgotos sanitários, embora, muitas vezes, possuam alta carga orgânica.

O processo opera com baixo fator de carga (A/M), entre 0.05 à 0.15 kg DBO/kg SSV.dia, períodos de detenção hidráulico mais longos e com mais altas concentrações de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração do que o processo convencional (concentrações entre 3500mg/L a 5000 mg/L em sistema com decantação).

Tais condições induzem o processo a operar na fase de respiração endógena da curva de crescimento da biomassa, isto é, na fase “canibalista”, onde os microorganismos são forçados a metabolizar também o protoplasma de outros microorganismos acarretando o “canibalismo” e, conseqüentemente a redução da quantidade de lodo excedente.

O lodo removido do sistema é, em conseqüência, praticamente desprovido de energia e

portanto quase sem atividade, sendo considerado um lodo estabilizado.

Esta modalidade de lodos ativados consome mais oxigênio que o processo convencional.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Calcular o volume do reator do sistema de lodos ativados do exemplo anterior considerando-se a modalidade de aeração prolongada.

Como se deseja proceder também a digestão aeróbia conjunta com o lodo excedente o cálculo do volume será feito com base no fator A/M de 0,15 kg DBO/ kg SVV.dia, limite superior usualmente adotado na modalidade da aeração prolongada.

Neste caso, o volume do reator seria:

$$V = \frac{Q}{L_a SSV A/M} \quad (12.15)$$

$$V = (800 \times 100)/3000 \times 0,15 = 178\text{m}^3$$

O tempo de detenção hidráulico correspondente a este volume seria:

$$t = 178\text{m}^3/100 \text{ m}^3/\text{dia} = 1.78 \text{ dias}$$

FLUXO ORBITAL E VALO DE OXIDAÇÃO

Consiste em um canal oval do tipo “hipódromo”, equipado com aerador mecânico superficial (escova horizontal ou turbina vertical) que também propicia uma lenta impulsão do “liquor”. (0,3 m/s) ao longo do canal. É normalmente dimensionado com as mesmas taxas utilizadas na modalidade aeração prolongada. Permite adicionalmente promover a nitrificação e a denitrificação do efluente, bastando localizar adequadamente os dispositivos de entrada e saída do reator, relativamente ao equipamento de introdução de oxigênio (Figura 12.18).

OXIGÊNIO PURO

É uma modalidade relativamente recente de lodos ativados em que o oxigênio de alta pureza é introduzido em reator biológico coberto, o que resulta ser muito mais eficiente que a introdução de ar difuso.

“DEEP SHAFT”

Trata-se de uma das outras variações do processo de lodos ativados em que o reator aeróbio é na realidade um poço profundo escavado no solo, revestido de 60 a 150m de profundidade e cerca de 6 a 10m de diâmetro.

O poço é dividido em dois compartimentos interligados na parte inferior do “shaft” for-

mando um reator anelar. O “liquor” (despejo + lodo reciclado) e o ar são forçados para baixo do poço em um dos compartimentos elevando-se posteriormente através do outro compartimento até a “cabeça” do sistema. O ar é injetado na base do poço.

A flotação é utilizada para a separação da biomassa sendo os sólidos flotados recirculados de volta ao reator. Também se utilizam decantadores como separadores de fase, sendo o lodo igualmente retornado ao reator. Neste caso, antes do envio do “liquor” aos decantadores há necessidade de uma degaseificação da mistura.

A vantagem do processo é que se consegue um aumento da quantidade de oxigênio dissolvido entre 25 e 60 mg/L nas partes mais profundas do poço, redundando em efeitos benéficos na utilização do substrato pelos microorganismos. O processo mantém um baixo tempo de detenção hidráulica, não sendo possível digestão conjunta e a realização do processo de nitrificação/denitrificação no sistema (Figura 12.19).

REATOR SEQUENCIAL EM BATELADA (SBR)

É um reator do tipo de nível variável (enche e esvazia), dentro do qual ocorrem todas as etapas do processo de lodos ativados, incluindo aeração, sedimentação, e descarte de lodo. O “liquor” permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando desta forma, a necessidade de um decantador secundário em separado. Trata-se de uma das variantes do processo de lodos ativados em que todas as fases do tratamento se processam em um único reator, (uma variante deste processo é representada por dois reatores idênticos operados alternadamente).

Este dispositivo de tratamento pode, inclusive, incorporar processos de nitrificação/denitrificação.

As etapas realizadas seqüencialmente no mesmo reator são as seguintes:

- enchimento
- reação (aeração)
- decantação
- remoção do sobrenadante (efluente)
- repouso

No ENCHIMENTO, dá-se a entrada do despejo bruto no reator. Este processo requer cerca de 25% do tempo; na REAÇÃO se processa a mistura e a aeração da massa líquida contida no reator. Esta fase consome cerca de 35% do tempo; na fase de DECANTAÇÃO ocorre a separação dos sólidos em um ambiente perfeitamente tranqüilo, propiciando o surgimento de um sobrenadante com alto nível de clarificação que pode ser descartado. O tempo destinado a esta fase é de cerca de 20% do total; a REMOÇÃO DO SOBRENADANTE toma cerca de 15% do ciclo total e os mecanismos de remoção podem ser previstos através de vertedores flutuantes. Finalmente o propósito da fase de REPOUSO é propiciar a retirada do lodo excedente ou servir de suporte operacional para outro reator congênere em paralelo. A duração desta fase é de cerca de 5% do total (Figura 12.20).

FIGURA 12.16
Lodos Ativados: Convencional

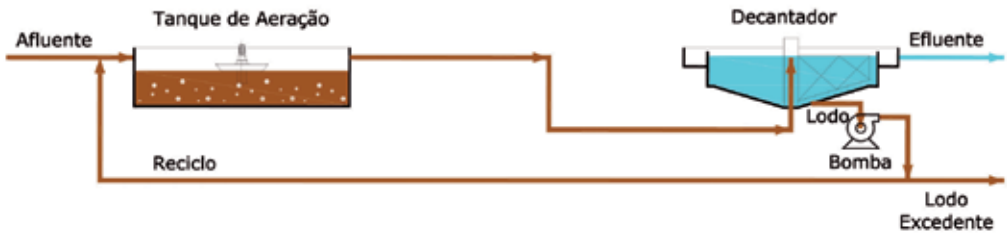


FIGURA 12.17
Lodos Ativados: Mistura Completa



FIGURA 12.18
Valo de Oxidação



FIGURA 12.19
Deep Shaft



FIGURA 12.20
Reator sequencial em batelada

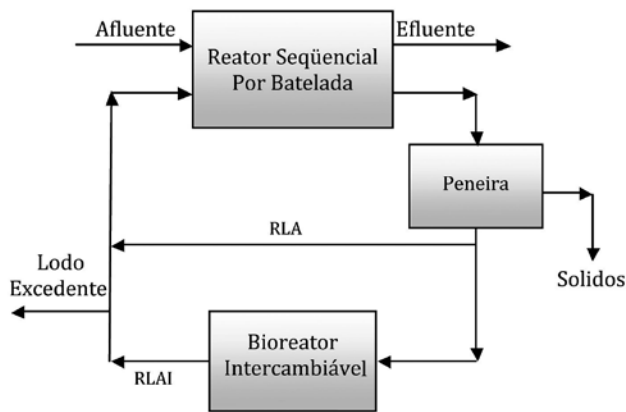


REDUÇÃO DA QUANTIDADE DE LODO EXCEDENTE

A quantidade de lodo excedente pode ser reduzida em sistema de lodos ativados de baixa taxa (0.3 à 0.5 kg DBO/m³ e idade de lodo maior que 10 dias), em reatores preferivelmente SBR (reator seqüencial em batelada) mediante a conversão controlada intercambiável entre a população de bactérias aeróbicas e anóxicas existentes no liquor praticada diretamente em parte da corrente do lodo recirculado⁵. Com esta tecnologia é possível minimizar a produção de lodo limitando-a entre 0.1 à 0.3 kg SS/kg DBO removida.

O controle do processo é feito automaticamente através de medições em tempo real de pH e ORP no reator “Canibal” de modo a propiciar a degradação de bactérias aeróbicas enfraquecidas em um ambiente anaeróbio e de bactérias anaeróbicas enfraquecidas no ambiente aeróbico. (Fig. 12.14)

FIGURA 12.14
Lodo ativado seqüencial incorporando processo “Canibal” ®



RLA: Recirculação de lodo ativado
RLAI: Recirculação do lodo ativado intercambiável

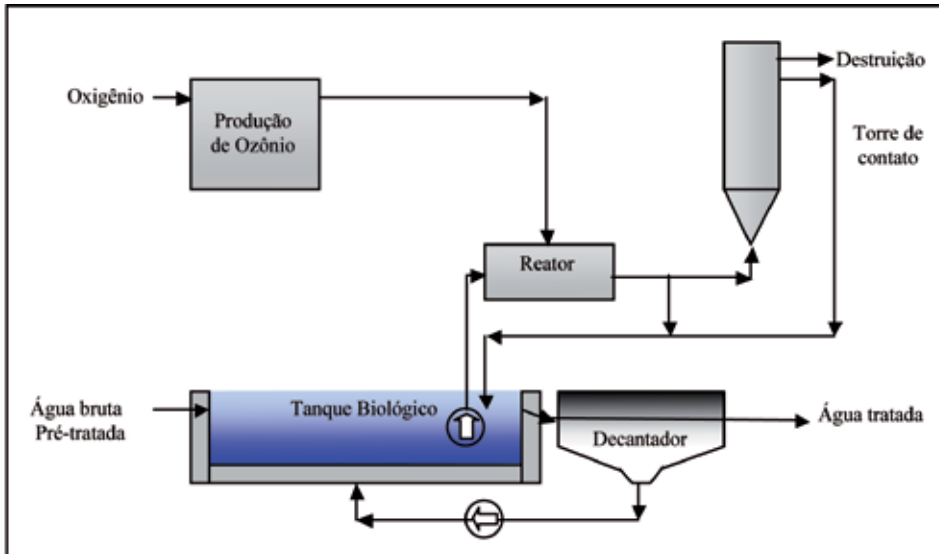
Fonte: Siemens

Uma outra forma de redução do lodo excedente utiliza a oxidação química com ozônio que ataca a parede das bactérias degradando-as ou alterando-as de forma a não mais se desenvolverem. Também por via enzimática, segundo um procedimento puramente biológico, as bactérias presentes sob forma inerte no meio natural são ativadas no reator termófilo liberando enzimas capazes de degradar as bactérias depuradoras.⁶(Fig. 12.15)

⁵ Patente Siemens

⁶ Patente Degremont sob licença da Shinko Pantek

FIGURA 12.15
Processo Biolysis®



Fonte: Degremont

Outra maneira de se reduzir a quantidade de lodo excedente em tratamentos biológicos por lodos ativados é o uso de substâncias que interferem na respiração celular das bactérias naturalmente presentes no sistema. Como exemplo cita-se um produto patenteado (Accell 3) que associa proteínas desacopladoras (“uncoupling proteins”) de baixo peso molecular extraídas da levedura *saccharomyces cerevisiae* à surfactantes capazes de interferir na fosforilação oxidativa das células bacterianas, diminuindo o gradiente de prótons, deixando que alguns deles voltem para dentro da parede celular ignorando o canal ATP- Sintase sem que haja portanto a transformação de ADP em ATP.

A falta de ATP suprime a proliferação microbiana, uma vez que o ATP é a única fonte de energia para todos os processos de biossíntese e consumo de energia na célula. Assim, a taxa de crescimento da biomassa microbiana é reduzida, de modo que menor quantidade de lodo sólido é acumulado.

Devido ao desacoplamento, a transferência de electrons (respiração e consumo de nutrientes) ocorre a uma velocidade mais elevada, uma vez que a taxa não é mais limitada pela utilização de ATP que é o fator limitante da velocidade. O desacoplamento resulta portanto na aceleração da respiração e, em consequência, em uma eliminação mais rápida de contaminantes orgânicos.

Este produto, possui também forte atividade superficial em comparação com outros agentes tensoativos na ausência de proteínas, uma vez que é capaz de quebrar cadeias de moléculas de determinadas substâncias orgânicas recalcitrantes (óleos e graxas) visto que melhora a dispersão e solubilização dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos tornando-os biodisponíveis elevando a eficiência do tratamento de efluentes.

TABELA 12.3
Processo de lodos ativados e suas variantes – Quadro resumo

Processo e suas Variantes	θ (dia)	A/M (kg DBO/kg SSV.dia)	SSV (mg/L)	V/Q (h)	Q ₁ /Q
Convencional	5-15	0,2-0,4	1.200-3.000	4-8	0,25-0,75
Mistura completa	5-15	0,2-0,6	2.500-6.500	3-5	0,25-1,0
Aeração prolongada	20-30	0,05-0,15	1.500-5.000	18-36	0,5-1,5
Oxigênio puro	3-10	0,25-10	3.000-8.000	1-3	0,25-0,5
Valo de oxidação	10-30	0,05-0,30	1.500-5.000	8-36	0,75-1,5
Reator seqüencial em batelada	-	0,05-0,30	1.500-5.000	12-50	-
“Deep Shaft”	-	0,5-5,0	4.000-6.000	0,5-5	-

θ - idade do lodo

A/M – fator de carga

SSV – sólidos em suspensão voláteis

V/Q – relação volume/vazão afluente (tempo de detenção hidráulico)

Q₁/Q – relação entre a vazão de reciclagem e a vazão total

ESTABILIZAÇÃO DO LODO EXCEDENTE

O lodo ativado excedente, com baixa idade de lodo e alto Fator de Carga, necessita ser estabilizado para posterior disposição final.

A estabilização do lodo excedente poderá ser feita mediante processos biológicos, através de digestão anaeróbia ou aeróbia, ou por meio de estabilização química com cal.

O objetivo dos processos biológicos de estabilização de lodo é a redução do teor de sólidos voláteis.

Em qualquer dos processos de estabilização, o lodo deverá ser previamente adensado para reduzir seu volume e conseqüentemente requerer menores volumes de tancagem para a digestão.

Os critérios de dimensionamento de um digestor levam em conta a temperatura (ambiente e do lodo), sólidos em suspensão e idade do lodo. Quanto mais aquecido é o lodo, menor o tempo de detenção.

A estabilização química, por sua vez, requer que o lodo tenha seu pH alterado para níveis superiores a 11, a fim de inibir a ação de microorganismos na degradação anaeróbia do lodo reduzido, em conseqüência, o desprendimento de odores.

Normalmente, em processos de lodos ativados na modalidade aeração prolongada destinados a tratamento de efluentes industriais a digestão do lodo excedente costuma ser feita em conjunto com a estabilização da matéria orgânica afluente no próprio tanque de aeração com baixos fatores de carga e idade de lodo prolongada.

FIGURA 12.21
Decantador secundário: removedor de lodo com tração periférica



Fonte Aquamec

SEDIMENTAÇÃO DO LODO

A separação dos sólidos do "liquor", formados no reator aeróbio no processo de lodos ativados (lodo secundário) é feita tradicionalmente em um sedimentador, mais conhecido com decantador secundário, denominação normalmente utilizada para se diferenciar do decantador primário, unidade integrante do tratamento de esgotos sanitários onde se sedimentam os sólidos do esgoto bruto (lodo primário).

A separação de fases, contudo, poderá também se dar utilizando-se flotor de ar dissolvido (DAF) ou membranas de micro ou ultrafiltração (MBR) (ver capítulos 11 e 14).

Utilizando-se decantador secundário a concentração do lodo acumulado no fundo varia entre 0,8 a 1,5%. Com flotor, a concentração do lodo na superfície atinge 4% e com membrana no sistema MBR a concentração pode atingir até 20%.

Os decantadores secundários podem ser circulares de fluxo vertical ou retangular de fluxo horizontal. O arraste e a retirada de lodo e espuma dos decantadores podem ser realizados por gravidade (descarga hidrostática) ou mecanicamente, através de mecanismos de arraste e de bombeamento. A espuma pode ser extraída mecanicamente da superfície do decantador através de "braço" raspador (Figura 12.21).

O lodo sedimentado necessita ser continuamente removido do tanque, a fim de se evitar a assunção de sólidos à superfície do decantador. Sólidos usualmente assomam à superfície devido ao arraste em decorrência da fermentação anaeróbia do lodo ou em virtude da denitrificação em função da ausência de oxigênio dissolvido no lodo. Outra causa comum é a presença de microorganismos filamentosos no “liquor”.

O dimensionamento da área de um decantador secundário pode ser feito através da taxa hidráulica de aplicação e a taxa de aplicação de sólidos.

A taxa hidráulica de aplicação tem a dimensão de uma velocidade e é a relação entre a vazão afluyente e a área superficial do decantador. É normalmente referida a $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ (m/dia) ou $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ (m/h).

A taxa de aplicação de sólidos é definida como a relação entre a vazão mássica de sólidos afluyente e a área superficial do decantador. A vazão mássica de sólidos é resultante do produto da vazão afluyente ao decantador (vazão nominal + vazão de recirculação de lodo) pelo teor de sólidos do liquor no tanque de aeração completamente misturado. É referida em $\text{kg SS}/\text{m}^2.\text{dia}$ ou $\text{kg SS}/\text{m}^2.\text{h}$.

A vazão de dimensionamento do decantador é a vazão efluente do tanque de aeração ou a vazão afluyente descontada a recirculação do lodo. No cálculo, deve pois se considerar o regime de vazões afluyente ao tanque de aeração, levando-se em conta vazões médias e máximas do despejo bruto, bem como as variações da vazão de recirculação do lodo. Se a alimentação do reator for feita através de bombas deve-se considerar as vazões bombeadas (despejo + lodo de retorno). Quando se utiliza, como critério de dimensionamento a taxa hidráulica de aplicação superficial, a vazão de dimensionamento não leva em conta a vazão de recirculação de lodo.

Embora as vazões de recirculação não devam ser consideradas no dimensionamento do tanque as tubulações devem prever a vazão total.

Deste modo tem-se:

a) Área obtida pelo critério da taxa hidráulica de aplicação

$$A = \frac{Q}{T H A} \quad (12.16)$$

b) Área obtida pelo critério da taxa de aplicação de sólidos

$$A = \frac{(Q + Q_r) SST 10^{-3}}{T A S} \quad (12.17)$$

Onde:

- A = área do decantador (m^2)
- Q = vazão afluyente (m^3/h)
- Q_r = vazão de lodo (m^3/h)
- THA = taxa hidráulica de aplicação ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$)
- TAS = taxa de aplicação de sólidos ($\text{kg}/\text{m}^2.\text{h}$)
- SST = sólidos em suspensão totais (mg/L)

A tabela a seguir apresenta as taxas de aplicação superficial e de sólidos características de decantadores secundários. (Tabela 12.4)

TABELA 12.4
Taxas de aplicação típicas para decantadores secundários

Tipos de tratamento	Taxa hidráulica de aplicação (m ³ /m ² .h)		Taxa de aplicação de sólidos (kg/m ² .h)		Referência
	Média	Máxima	Média	Máxima	
Lodos ativados convencional	0,67 – 1,33	1,70 – 2,00	4,0 – 6,0	10,0	(1)
	0,67 – 1,20	1,70 – 2,70	4,0 – 6,0	-	(2)
Aeração prolongada	0,33 – 0,67	1,0 – 1,33	1,0 – 5,0	7,0	(1)

Ref. (1) Metcalf and Eddy(1991) adaptado de MV Sperling(1992); (2) WEF/ASCE (1992)

A profundidade de um decantador secundário é estipulada de forma a também abrigar a manta de lodo. A profundidade útil mínima da parede lateral vertical deve ser de 3m. A profundidade útil máxima pode atingir até 6m. (valores usuais 3 a 6m). Deve-se evitar tempos de detenção demasiadamente longos.

No caso de decantadores retangulares a relação comprimento/largura deve ser no mínimo igual a 3.

A retirada de lodo dos decantadores é feita normalmente através de descarga hidrostática (por gravidade) ou por meio de bombas. Nos decantadores circulares ou retangulares sem mecanismos de arraste de lodo é necessário que as paredes inclinadas, em continuação às verticais, tenham um ângulo mínimo de 60° em relação à horizontal para permitir o escorregamento natural do lodo até o fundo do tanque, de onde será extraído para recirculação ou descarte.

Normalmente, o lodo extraído do fundo do decantador é encaminhado à uma caixa de passagem onde é instalada uma válvula telescópica. Este dispositivo permite a graduação de nível e conseqüentemente o ajuste da vazão do lodo.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Dimensionar a área de um decantador secundário de formato circular ou retangular de um sistema de lodos ativados com as seguintes características:

Vazão média afluyente $(Q = 100\text{m}^3/\text{dia})$
 Vazão de recirculação $(Q_r) = 100\text{m}^3/\text{dia}$
 Concentração de sólidos no reator (SST) = 3.500mg/L

Da Tabela 12.5 obtém-se as seguintes taxas de aplicação para aeração prolongada:

Taxa hidráulica de aplicação (THA) = 0,5 m³/m².h
 Taxa de aplicação de sólidos (TAS) = 5,0 kgSS/m².h

Cálculo:

Área definida em função da taxa de aplicação superficial

$$A = \frac{100\text{m}^3/\text{d}}{24\text{h} \times 0,5\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}} = 8,33\text{m}^2 \cong 9\text{m}^2 \quad (\text{Eq. 12.16})$$

Área definida em função da taxa de aplicação de sólidos

$$A = \frac{(100 + 100)\text{m}^3/\text{d} \times 3.500\text{mg}/\text{L} \times 10^{-3}}{24 \times 5,0\text{kg}/\text{m}^2.\text{h}} = 5,83 \cong 6\text{m}^2 \quad (\text{Eq. 12.17})$$

A área a ser adotada deverá ser a resultante do maior valor obtido. No exemplo, o valor é de 9m². O diâmetro seria de 3,5m no caso de decantador circular e, no caso de um decantador retangular, as dimensões seriam de 5,4m x 1,8m.

A separação sólido-líquido em processo de lodos ativados pode também ser feita por flotação ou filtração. Por filtração, a separação pode ser realizada por meio de bio reatores de membranas (MBR), redundando em um elevado teor de sólidos em suspensão no reator, e conseqüente redução em seu volume (ver Capítulo 14).

PROBLEMAS OPERACIONAIS

Os principais problemas enfrentados na operação de um sistema de lodos ativados são o “bulking” de lodo, desnitrificação e o surgimento de espumação.

Tais fenômenos dificultam sobremaneira as condições operacionais do processo de lodos ativados, prejudicando sensivelmente a qualidade do efluente final.

“BULKING” DE LODO

O “bulking” é um distúrbio nas condições de sedimentabilidade e compactação do lodo ativado. É causado, tendo em vista duas situações:

- ❑ Proliferação exagerada de microorganismos filamentosos:

❑ Redução da densidade dos flocos biológicos devido ao inchaço das células dos microorganismos por adição de água intersticial.

A ocorrência de ambos os fenômenos, notadamente aquele devido à presença dos filamentosos, dificulta a decantação do lodo, normalmente no decantador secundário. O surgimento do “bulking” de lodo está associado às seguintes causas:

❑ características dos despejos:

(composição, pH, temperatura, flutuação de vazão e de carga orgânica):

❑ condições operacionais da planta de tratamento:

(baixo teor de oxigênio dissolvido no tanque de aeração, baixo A/M e baixo conteúdo de nutrientes);

❑ deficiências de projeto:

(excesso de tempo de permanência do lodo no decantador secundário).

Existem vários métodos de controle do “bulking” mas a aplicação do método adequado é determinada por um estudo prévio das condições operacionais da planta de tratamento incluindo o pleno conhecimento das características da biomassa.

Dentre as formas de remediação emergencial destaca-se a aplicação de cloro ou peróxido de hidrogênio no lodo de retorno.

Em algumas plantas de tratamento os tanques de aeração tem sido compartimentados de forma a se ter um espaço para o controle do crescimento de filamentosos.

Trata-se de um “seletor” onde se misturam o despejo afluente e o lodo de retorno em um tempo de contato de 10 a 30 minutos. Neste período, a adsorção da matéria orgânica solúvel pelos flocos de lodo é rapidamente induzida de tal forma a diminuir a disponibilidade deste substrato para a assimilação pelos microorganismos filamentosos. (Figura 12.20)

A Tabela 12.5 apresenta uma relação de microorganismos indicadores de determinadas condições de depuração de processo de lodos ativados.

TABELA 12.5
Ação dos diferentes tipos de microorganismos
na performance do processo de lodos ativados

Característica do Lodo Ativado	Microorganismos Predominantes
Lodo jovem (idade do lodo baixa)	Bactérias e Rizópedes
Deficiência de aeração, má depuração e sobrecarga orgânica.	Flagelados.
Boas condições de depuração	Ciliados pedunculares e livres. Presença de Arcella, Rotíferos, Anelídeos e Nematóides.
Nitrificação	Ciliados livres predadores (Aspidisca).
Idade de lodo alta	Ciliados livres, rotíferos e/ou nematóides.
Efluente de má qualidade	Vorticela e baixa concentração de ciliados livres.
Excesso de oxigênio dissolvido	Anelídeos (Aelosoma).
Intumescimento de lodo ou “bulking” filamentoso	Filamentos.

DENITRIFICAÇÃO

O gás nitrogênio formado no interior dos flocos biológicos devido a redução de nitratos e nitratos em condições anóxicas, observadas no interior das células da biomassa, pode causar a elevação, por arraste, de parte do lodo já decantado. (Ver item 12.7)

Métodos de minimização deste fenômeno incluem: (i) o aumento da taxa de recirculação de lodo; (ii) aumento da velocidade do mecanismo de retirada do lodo do fundo do decantador e (iii) aumento da quantidade de descarte de lodo visando reduzir o tempo de detenção celular.

Nos sistemas de lodos ativados que agregam zonas anóxicas não ocorre denitrificação significativa no decantador secundário

ESPUMA DO TANQUE DE AERAÇÃO

As espumas no tanque de aeração estão associadas à presença de *Nocardia amarae*. A *Nocardia amarae*, bactéria filamentosa estritamente aeróbia, pode crescer sob duas diferentes formas: filamentos dispersos e nuvens de filamentos. A primeira destas formas tem alta propensão a formar espuma. São normalmente encontradas em processos de lodos ativados na modalidade mistura completa.

A *Nocardia amarae* é a principal causa do lodo espumante. Esta bactéria possui uma grande afinidade com ácidos graxos não rapidamente biodegradáveis. Normalmente ocorrem devido a alguns fatores destacando-se:

- baixas relações de A/M no tanque de aeração;
- insuficiente descarte de lodo excedente

A redução da idade do lodo é o método mais comumente utilizado para o controle da *Nocardia*.

LAGOA AERADA

Trata-se de um reator sob regime de mistura completa sem reciclo. Conseqüentemente, o tempo de residência e a idade de lodo são os mesmos. Os sólidos podem decantar em unidades de sedimentação a jusante, normalmente lagoas de decantação ou mesmo lagoas de estabilização.

O suprimento de oxigênio é feito normalmente através de aeradores superficiais, fixos ou flutuantes. A quantidade de oxigênio deve ser determinada experimentalmente, porém valores usuais situam-se entre 0,7 a 1.4 kg O₂/ kg DBO removida.

A eficiência de remoção de DBO deve ser determinada experimentalmente a partir de ensaios de tratabilidade com o despejo específico. Contudo é um processo menos eficiente que o processo de lodos ativados.

12.3 LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO E SUAS ASSOCIAÇÕES

Lagoas de estabilização isoladas ou configuradas em associações são também utilizadas para o tratamento de despejos industriais orgânicos biodegradáveis.

As lagoas de estabilização se classificam com relação à presença de oxigênio em lagoas aeróbias, facultativas e anaeróbias.

As duas últimas modalidades de lagoas são as usualmente utilizadas como tratamento pela indústria desde que haja no “site” áreas disponíveis e suficientemente isoladas de forma a não causar incomodidades à vizinhança e ao pessoal lotado na própria indústria.

As lagoas de estabilização podem ser implantadas em associações sendo comum a modalidade de lagoas na qual a primeira é estritamente anaeróbia e a última lagoa quase que inteiramente aeróbia (lagoa de maturação ou polimento).

Outros associações podem incluir lagoas total ou parcialmente aeradas, filtros biológicos e até sistemas de lodos ativados implantados a montante ou a jusante das lagoas.

Em geral despejos industriais com alta carga orgânica como os oriundos de mata-douros, abatedouros de aves, usinas de álcool, indústrias alimentícias, lanifícios e outros podem ser tratados ou pré-tratados em lagoas de estabilização.

LAGOAS FACULTATIVAS

Também chamadas de lagoas aeróbias-anaeróbias, nas lagoas facultativas a estabilização da matéria orgânica é feita por microorganismos aeróbios na zona superficial, microorganismos facultativos na zona intermediária e microorganismos anaeróbios no fundo onde se acumulam os sólidos decantados.

Na zona aeróbica, o oxigênio é suprido por difusão de ar e pela ação fotossintética das algas. Neste meio, as bactérias aeróbicas degradam a matéria orgânica sendo o produto de reação de oxidação (CO_2 e nutrientes) utilizados em perfeita simbiose pelas próprias algas.

Na zona intermediária, parcialmente aeróbia e parcialmente anaeróbia, predominam as bactérias facultativas enquanto que próximo ao fundo onde se acumulam camadas de lodo predominam bactérias anaeróbias.

O dimensionamento das lagoas facultativas leva em conta a carga orgânica afluyente e a temperatura média dos meses mais frios. Como se trata de fenômeno de superfície as lagoas facultativas são dimensionadas simplificadaamente pelas taxas de aplicação superficial que variam de 120 a 300kg DBO/há.dia em climas tropicais como no Brasil. As taxas mais altas são aplicáveis a locais de temperaturas mais elevadas. A profundidade média usual é de 1,5m.

LAGOAS ANAERÓBIAS

As lagoas anaeróbias são aplicadas no tratamento de despejos industriais de alta concentração de matéria orgânica e/ou sólidos em suspensão.

Bactérias anaeróbias produzem CO_2 , CH_4 , ácidos orgânicos e outros gases na metabolização da matéria orgânica.

As lagoas anaeróbias devem ser mantidas profundas, com profundidade mínima de 3m. As taxas de aplicação superficial podem variar de 300 a 2000 kg DBO/ha.dia, ou maiores.

Se for utilizado o critério do tempo de detecção hidráulica os valores se situam entre 20 a 50 dias dependendo também das condições climáticas (temperatura).

12.4 FILTRAÇÃO BIOLÓGICA

São leitos constituídos de um meio altamente permeável (brita ou material plástico servindo como suporte para os microorganismos. O despejo, quando espreado uniformemente sobre a superfície do leito com auxílio de um distribuidor rotativo, mantém contacto íntimo com a biota formada durante toda a percolação ao longo de todo o volume do filtro até o fundo. (Figura. 12.22)

Os leitos que utilizam colméias de plástico possuem profundidade variando de 4 a 12m. Podem ser de formato circular ou quadrado. Possuem um sistema de drenos para coleta do efluente percolado tratado, bem como dos sólidos biológicos destacados do meio-suporte.

Alguns filtros são aerados artificialmente por meio de injeção de ar soprado, a fim de manter condições aeróbicas no caso de nitrificação do efluente.

O distribuidor rotativo pode ser acionado hidraulicamente, por gravidade ou mecanicamente.

A degradação da matéria orgânica é realizada por uma população variada de microorganismos aeróbios, anaeróbios e facultativos, incluindo bactérias, fungos, algas, protozoários além de animais superiores como vermes. Os microorganismos formam uma camada de limo, presa ao meio filtrante, sobre a qual a matéria orgânica dos despejos é adsorvida.

Várias configurações são possíveis com a utilização de filtros biológicos, envolvendo recirculação a partir do efluente do decantador secundário ou do próprio filtro.

Os filtros biológicos podem ser também associados em série, com dois estágios, objetivando maior flexibilidade operacional e aumento de eficiência.

O dimensionamento do filtro biológico é função de vários fatores, destacando-se:

- DBO afluente
- DBO efluente
- Temperatura
- Taxa de recirculação
- Meio filtrante
- Número de estágios

Deve-se também considerar, no dimensionamento de filtros biológicos para o despejo específico em instalações experimentais, a eficiência na remoção da DBO para várias profundidades de filtro, determinando-se a constante de tratabilidade em função das profundidades e do meio filtrante, (usualmente meio suporte de plástico de modo a permitir fluxo cruzado).

O filtro biológico pode ser dimensionado a partir da carga orgânica computada em kg DBO/m³.dia e a taxa hidráulica em m³/m².dia.

Várias equações teóricas têm sido propostas objetivando o dimensionamento de filtros biológicos com utilização de meios plásticos como suporte.

A equação proposta por Germain e Schultz é a seguinte:

$$A = Q \left(- \frac{\ln L_e/L_a}{KD} \right)^{1/n} \quad (12.18)$$

Onde:

- A = área da seção transversal (m²)
- Q = vazão afluyente (l/min)
- L_e = DBO efluente (mg/L)
- L_a = DBO afluyente (mg/L)
- K = constante de tratabilidade correspondente a uma profundidade D do filtro, a 20°C [(l/min)^{0,5}.m²]
- D = profundidade do filtro (m)
- n = constante experimental, usualmente 0,5

EXEMPLO DE CÁLCULO

Determinar a área transversal de um filtro biológico de 6m de profundidade, meio filtrante com suporte de plástico para tratar um despejo com DBO₅ afluyente de 500mg/L. Ensaio de tratabilidade indicaram que um filtro piloto com profundidade de 6m foi capaz de reduzir em 90% a DBO afluyente.

A constante de tratabilidade determinada experimentalmente para esta profundidade foi de K = 1,779 a 20°C. A vazão afluyente é de 90m³/h

Solução:

- L_e = 50mg/L
- L_a = 500mg/L
- n = 0,5
- K = 1,779 (l/min)^{0,5}.m²
- D = 6m
- Q = 90m³/h ou 1.500l/min

Da equação 12.18:

$$A = 1.500 \left(- \frac{\ln 50/500}{1,779 \times 6} \right)^2 = 70\text{m}^2$$

FIGURA 12.22
Filtro biológico



Fonte: Haztec

12.5 TECNOLOGIA MBBR

MBBR, sigla em inglês que significa Moving Bed Biofilm Reactor ou Reator de Leito Móvel com Biofilme, designa uma tecnologia híbrida de tratamento biológico que envolve os processos de lodos ativados e os que utilizam biofilme.

As principais vantagens são as seguintes:

- a) Todo o volume do tanque de aeração é utilizado para o crescimento da biomassa; e
- b) Não há necessidade de reciclo de lodo como nos processos de lodos ativados.

Isto é possível, uma vez que o crescimento da biomassa se dá sobre pequenos suportes plásticos, cilíndricos (HDPE ou PP), com densidade próxima à da água, onde a biomassa se adere para se desenvolver. Por meio de aeração e/ou mistura mecânica provocada, estes elementos se movem livremente no interior do tanque em íntimo contacto com o despejo.

Os suportes são projetados para se ter uma grande área superficial, de modo a permitir a aderência de microorganismos. Vários reatores podem ser instalados em série de forma a desenvolver mi-

croorganismos diferenciados conforme necessidade de processo. Os reatores podem também operar em meio aeróbio anóxico ou anaeróbio. No primeiro caso o ar é suprido para promover a aeração e a agitação. Em meios anóxicos e anaeróbios a movimentação dos suportes é feita por agitação.

Para manter os suportes no reator, o dispositivo de saída do tanque é equipado com uma peneira. O reator pode ser preenchido com estes suportes desde 20% até cerca de 75% de seu volume. Existem vários tipos de suportes que se diferenciam por suas espessuras, diâmetros e área interna. A superfície disponível varia conforme o tipo de suporte, entre 200 a 1.200m²/m³

Esta tecnologia pode ser usada para proporcionar melhorias em instalações de tratamento existentes podendo também propiciar nitrificação e denitrificação. São mais adequadas à remoção de matéria orgânica solúvel dos despejos.

Associações destes processos aeróbicos envolvendo reatores de leito móvel e lodos ativados em série podem ser utilizadas para o tratamento de despejos que incluam grandes variações de carga orgânica (choque de cargas).

Uma destas associações consiste, por exemplo, em agregar, a montante do processo de lodos ativados, um reator de leito móvel que receba também o lodo reciclado oriundo do decantador secundário. O próprio reator de leito móvel promove também uma recirculação de parte de seu próprio efluente antes do envio ao tanque de aeração. O retorno do lodo permite manter uma alta concentração de biofilme no meio filtrante. (Fig. 12.23)

Eventualmente os próprios tanques de aeração poderão incluir os suportes plásticos do leito móvel. (Fig. 12.24)

FIGURA 12.23
Processo híbrido apropriado para elevar a eficiência dos lodos ativados

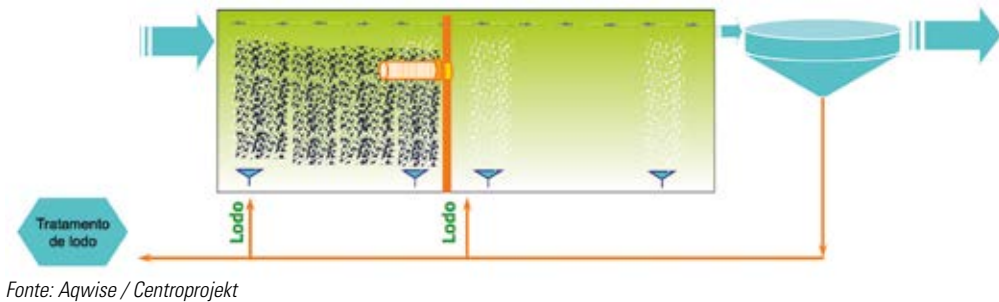


FIGURA 12.24
Suporte com biofilme aderido



FIGURA 12.25
Disco biológico rotativo



Fonte: Alpina

12.6 DISCOS BIOLÓGICOS ROTATIVOS

O DBR (Disco Biológico Rotativo) ou CBR (Contactador Biológico Rotativo) são dispositivos biológicos aeróbios compostos de discos circulares corrugados (biodiscos normalmente em PVC colocados próximos uns aos outros, solidários à uma estrutura de aço carbono fixada a um eixo horizontal de mesmo material. Esta estrutura é colocada parcialmente submersa em um tanque onde adentra o despejo que se quer tratar.

Estes biodiscos são projetados para operar em movimentos de rotação da ordem de 1 a 4 revoluções por minuto o que permite não somente a proliferação do biofilme, (constituído de bactérias, fungos, algas e protozoários) mas também a exposição cíclica dos microorganismos quer em contacto com o substrato (despejo) quer em contacto com o ar atmosférico.

A medida que os discos giram há uma absorção de oxigênio através do gotejamento e percolação junto à superfície do biodisco.

Quando uma camada de biofilme assume uma espessura excessiva ela se desprende do disco em direção à massa líquida elevando a concentração de biomassa no meio aumentando a eficiência de remoção de carga orgânica.

O reator pode ser dividido em estágios visando otimizar sua performance. Cada estágio funciona como um reator inclusive com a instalação de biodiscos existindo uma dinâmica de equilíbrio entre o crescimento biológico e o descolamento da biomassa através de cada estágio (3 a 5) acionando um aumento progressivo do grau de tratamento pelas diferentes culturas que se desenvolvem nestes compartimentos.

Inicialmente, no primeiro estágio, que recebe a maior concentração de matéria orgânica, desenvolve-se uma cultura de diferentes bactérias heterotróficas. Nos estágios posteriores, com o decréscimo da matéria orgânica começam a proliferar bactérias nitrificantes juntamente com microorganismos superiores como protozoários e rotíferos.

A separação de fases é realizada por decantação. O dimensionamento leva em conta parâmetros obtidos por ensaios de tratabilidade para cada despejo específico. Desta forma determina-se a área total dos discos por estágios, ou quantidade de eixos por estágios, densidade de disco (maior ou menor afastamento entre eles), número de conjunto de projeto e o escoamento por gravidade. Consideram-se no projeto, a carga hidráulica em $m^3/m^2.dia$, a carga orgânica em $kg\ DBO/m^2.dia$, assim como a carga de nitrogênio em $kg.N/m^2.dia$.

O processo DDR permite também nitrificação conjunta com a remoção da matéria carbonácea ou nitrificação em separado. (Fig. 12.25)

12.7 NITRIFICAÇÃO / DENITRIFICAÇÃO

CONCEITUAÇÃO

Exigências legais e ambientais quanto ao grau de tratamento propiciado por sistemas biológicos conduzem à necessidade de se promover também a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) contidos sob várias formas nas águas residuárias industriais e domésticas. Além disso, a denitrificação além de melhorar a qualidade do efluente, também diminui o consumo de oxigênio devido à utilização do nitrato como fonte adicional de oxigênio necessário para a oxidação.

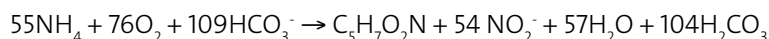
A remoção de nitrogênio pode ser feita por métodos físico-químicos (ver capítulos 11 e 15) e biológicos.

O processo biológico de nitrificação/denitrificação se dá em duas etapas seqüenciais:

A primeira etapa, nitrificação, é a oxidação biológica de amônia para nitrato mediada por bactérias nitrificantes na seguinte seqüência: inicialmente a amônia é oxidada a nitrito através de intervenção de bactérias do gênero *nitrossomonas*; em seguida a oxidação do nitrito para nitrato é intermediada por bactérias do gênero *nitrobacter*. Ambos os gêneros de bactérias são aeróbios e somente o oxigênio pode ser usado como oxidante.

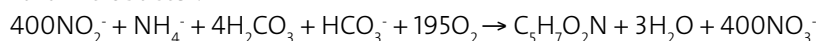
As reações respectivas são as seguintes:

Para *nitrossomonas*:



A liberação de energia livre desta reação situa-se entre 58 e 84 Kcal/mol de amônia.

Para *nitrobacter*:

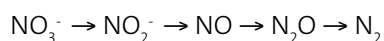


A liberação de energia livre desta reação situa-se entre 15.4 à 20.9 Kcal/mol de nitrito.

Parte da energia liberada no processo de nitrificação é utilizada na produção e manutenção de novas células.

Na nitrificação, devido à produção de ácido, há, em conseqüência, consumo de alcalinidade. Estequiometricamente: 7.14 mg de alcalinidade/mg de N-NH₄ oxidado. Além disso ocorre também um consumo significativo de oxigênio. Estequiometricamente: 4.6 mg O₂/mg de N-NH₄. A segunda etapa de nitrificação consiste na redução biológica de nitrato para nitrogênio molecular, funcionando o material orgânico (doador de elétrons) como redutor. A mediação é feita por bactérias facultativas, porém em um ambiente sem oxigênio dissolvido (ambiente anóxico).

As reações para a redução de nitrato são as seguintes:



Nitrato nitrito óxido nítrico óxido nitroso nitrogênio

Os três últimos compostos são gasosos, podendo ser liberados à atmosfera. A denitrificação é exercida por diversos gêneros de bactérias, destacando-se *Acromobacter*, *Lactobacilos*, *Micrococcos*, *Proteus*, *Pseudomonas* e outros.

Na denitrificação, em contraposição à nitrificação, há produção de alcalinidade na razão estequiométrica de 3.57 mg CaCO₃/mg de nitrato reduzido. Há também uma diminuição da demanda de oxigênio em razão da substituição do oxigênio livre pelo oxigênio dos nitratos, em condições anóxicas. Desta forma, no processo de respiração nitratos e nitritos, além do oxigênio agem como receptores de elétrons.

A denitrificação requer como doador de elétrons, normalmente a própria matéria orgânica presente nos despejos. Contudo, poderá haver também a necessidade de se contar com fonte externa de material orgânico como doador de elétrons. A fonte externa de carbono mais comum em processos de denitrificação é o metanol ou etanol.

O processo biológico da nitrificação/denitrificação do material nitrogenado em processos de lodos ativados se desenvolve quase que inevitavelmente em regiões de clima quente afetadas pela elevada temperatura, provocando o desprendimento do gás nitrogênio no decantador secundário, e prejudicando conseqüentemente a qualidade do efluente final devido ao arraste de sólidos. Além disso, há uma demanda adicional de oxigênio durante o processo de nitrificação.

SISTEMAS COMBINADOS DE NITRIFICAÇÃO / DENITRIFICAÇÃO

Vários processos, inclusive alguns patenteados, são disponíveis para se promover a nitrificação/denitrificação biológica de despejos industriais. (Fig. 12.26)

Os sistemas biológicos de nitrificação/denitrificação utilizam vários reatores biológicos em série intercalando-se um ou mais reatores aeróbios e um ou mais reatores anóxicos seguidos de um decantador onde se promove a recirculação do lodo.

A condição necessária para a denitrificação é que haja previamente a nitrificação na parte aerada do sistema em que proliferam bactérias nitrificantes (obrigatoriamente aeróbias).

Basicamente, existem três tipos de processo de nitrificação/denitrificação: o sistema pré-denitrificação o sistema pós-denitrificação e o sistema Bardenpho.

O sistema de pré-nitrificação pressupõe um reator anóxico (onde se desenvolve a denitrificação) em série com um reator aerado (onde se desenvolve o processo de nitrificação) seguido de um decantador.

O reator anóxico recebe o despejo bruto e os lodos recirculados provenientes do reator aeróbio e do decantador secundário. Ambos os lodos são ricos em nitrato, cujo oxigênio será usado pela biomassa presente no reator anóxico. Em consequência, o nitrogênio será liberado sob forma gasosa.

Nesta modalidade a denitrificação não será total, uma vez que o efluente ainda incorporará algum nitrato.

No sistema de pós-nitrificação, no primeiro reator aeróbio é onde se dará a oxidação de $N-NH_3$ e outras formas reduzidas de nitrogênio. O “liquor” nitrificado passa para o reator anóxico de jusante onde haverá a denitrificação. Também neste caso a denitrificação não é completa.

O sistema de nitrificação/denitrificação mais simples é o valo de oxidação no qual a zona aeróbica é estabelecida imediatamente a jusante do aerador, sendo a zona anóxica criada a montante enquanto o despejo é descarregado a montante da zona anóxica (a fim de que fonte de carbono seja usada para a denitrificação). O “liquor”, extraído ao final da zona aeróbica, é encaminhado para o decantador. O lodo de retorno adentra ao valo também a montante da zona anóxica.

Dentre os processos patenteados, o Bardenpho utiliza tanto o carbono do despejo bruto como o carbono do decaimento endógeno para promover denitrificação.

O sistema Bardenpho, desenvolvido por Barnard (1970), incorpora quatro estágios em série e um decantador secundário, compreendendo seqüencialmente reator anóxico, reator aeróbio, reator anóxico e reator aeróbio.

Tem como característica o fato de combinar as vantagens do sistema de pré-denitrificação (alta taxa de denitrificação) com o sistema de pós-denitrificação (possibilidade de remoção completa de nitrato).

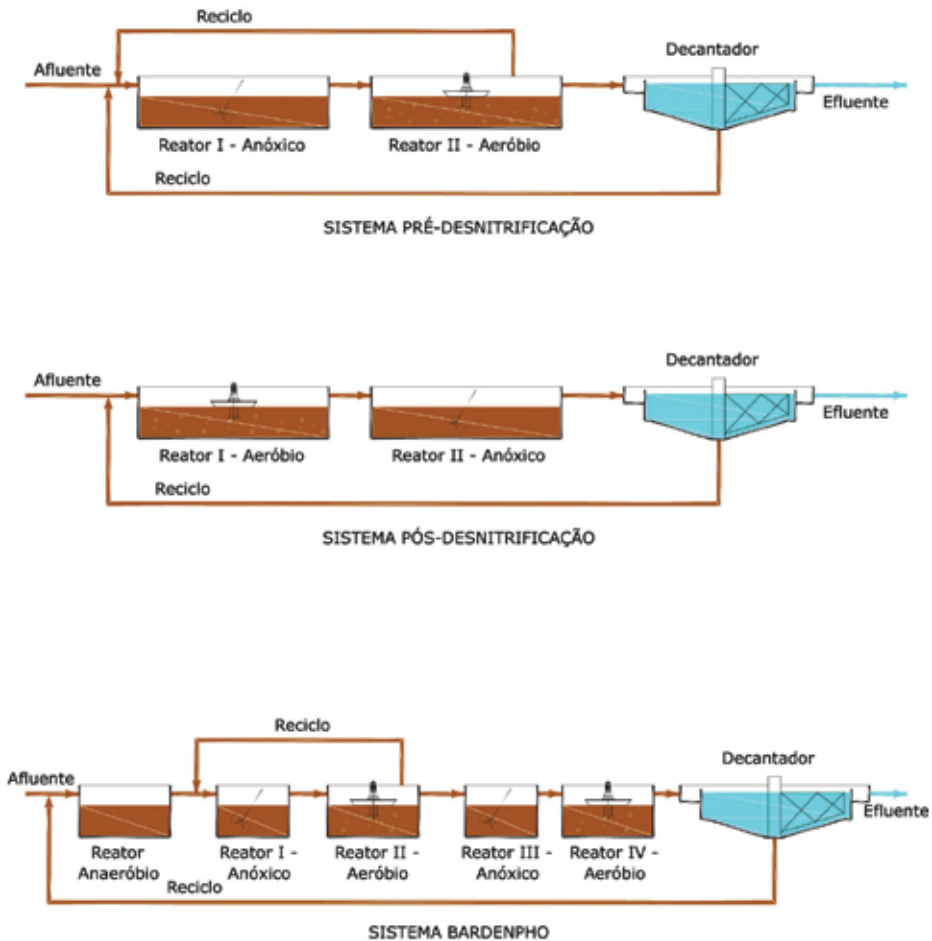
O despejo inicialmente adentra na zona de denitrificação anóxica que recebe o liquor nitrificado recirculado do reator aeróbio localizado imediatamente a jusante, e do decantador secundário.

O carbono presente no despejo é usado como doador de elétrons para denitrificar o nitrato reciclado, operação que se processa rapidamente, dado o porte da carga orgânica.

TABELA 12.6
Grau de inibição de substâncias em tratamento biológico (Lodos Ativados – LA), nitrificação (N) e digestão anaeróbia (DAn) – US.EPA, 1987. (Dados em mg/L)

Poluente	Faixa de Concentração de Inibição		
	LA	N	DAn
Arsênio	0,1	1,5	1,6
Cádmio	1-10	5,2	20
Cloretos	-	180	-
Cromo total	1-100	0,25-1,9	-
Cromo III	10-50	-	130
Cromo VI	1	1-10	110
Cobre	1	0,05-0,48	40
Chumbo	0,1-5	0,5	340
Níquel	1-2,5	0,25-0,5	10
Zinco	0,3-5	0,08-0,5	400
Mercúrio	0,1 A 01 (2,5 COM Hg ₂ ⁺)	-	-
Cianeto	0,1-5	0,34-0,5	4-100
Amônia	480	-	1.500-8.000
Sulfato	-	-	500-1.000
Sulfeto	25-30	-	50-100
Acrilonitrila	-	-	5
Antraceno	500	-	-
Benzeno	100-500	-	-
Clorobenzeno	-	-	0,96-3
2 – Clorofenol	5	-	-
1,2 – Diclorobenzeno	5	-	0,23-3,8
2,4 – Diclorofenol	64	64	-
Etilbenzeno	-	-	-
Hexaclorobenzeno	5	-	-
Naftaleno	500	-	-
Fenol	50-200	4-10	-
Fenantreno	500	-	-
Nitrobenzeno	30-500	-	-
Pentaclorofenol	0,95	-	0,2
Surfactantes	100-500	-	-
Tolueno	200	-	-
Tetracloroetileno	-	-	20
Tricloroetileno	-	-	1-20
2,4,6 - Triclorofenol	50-100	-	-
Clorofórmio	-	10	1
Tetracloro de Carbono	-	-	1,9-159,4

FIGURA 12.26
Tipos de Sistemas de Nitrificação/Desnitrificação



A amônia do despejo passa intocada através do primeiro reator anóxico para ser nitrificada no reator aeróbio.

O líquido nitrificado passa então para o segundo reator anóxico, onde ocorre uma desnitrificação adicional, usando como fonte de carbono o carbono endógeno.

A segunda zona aeróbia é usada para a remoção por “stripping” de bolhas de nitrogênio aderidas ao floco antes da decantação.

O processo Bardenpho modificado ainda pode incorporar um reator anaeróbio a montante, destinado a promover uma remoção combinada de nitrogênio e fósforo.

Por via biológica, o fosfato pode ser removido da fase líquida em direção à fase sólida (lodo). Isto é possível através do estabelecimento no sistema de lodos ativados alter-

nando-se meios anaeróbios e aeróbios proporcionando condições de ciclos de liberação e captura do fósforo, respectivamente, como no sistema Bardenpho.

As bactérias aeróbias transformam o fósforo em polifosfato os quais constituem em fonte de energia a ser utilizada quando não houver possibilidade de alimento em condições endógenas.

Já as bactérias anaeróbias provocam a liberação do fosfato armazenado nas células na forma de polifosfatos.

Todos os parâmetros de projeto, contudo, devem ser determinados experimentalmente para cada despejo específico.

A Tabela 12.6 mostra as faixas de concentrações inibidoras de diversas substancias em tratamentos biológicos (lodos ativados, nitrificação e digestão anaerobica).

12.8 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO FÓSFORO

O fósforo está presente nas águas residuais na forma iônica encontrando-se geralmente como íon fosfato, fósforo orgânico, polifosfato e ortofosfato. Quando os compostos orgânicos sofrem decomposição biológica dão origem a fosfatos ou ortofosfatos

O fósforo pode ser removido biologicamente em sistemas de lodos ativados, desde que se acrescente uma zona anaeróbia (desprovida de oxigênio e nitratos) no reator biológico.

A remoção biológica de fósforo se baseia na capacidade de algumas bactérias heterotróficas presentes na biomassa ativa dos lodos ativados, de acumularem fosfatos dentro da célula.

Nestas condições, com a passagem subsequente do lodo recirculado na zona aerada o fósforo se agrega à massa de lodo permitindo a remoção de Fosfato através do descarte do lodo excedente.

Em processo por batelada intercala-se uma fase anaeróbia entre duas fases aeradas em cada ciclo.

Como o fósforo no efluente final também se apresenta sob forma particulada na biomassa em suspensão é comum introduzir um processo de filtração para se elevar a remoção de fósforo.

12.8 REMOÇÃO DE POLUENTES PRIORITÁRIOS

Além da depuração da matéria orgânica carbonácea (DBO) ou nitrogenada o processo de lodos ativados pode ser efetivo na degradação biológica de vários poluentes prioritários, dependendo dos níveis iniciais de concentração. A Tabela 12.7 ao lado apresentada lista alguns dos poluentes prioritários passíveis de biodegradação.

TABELA 12.7

Remoção de poluentes orgânicos prioritários em sistemas de tratamento biológicos (Patterson, 1985).

Poluente	Tipos de tratamento	Concentração mg/l		Remoção %	Quantidade de estações de tratamento pesquisadas
		Afluente	Efluente		
	AS-1	84	5	94	5
Acroleína	AS-1b	62.000	50	99+	
	AS-1b	31.000	30	99+	
Acrlonitrilo	AS-1	10.300	65	99+	5
	AS-1b	152.000	50	99+	
	AS-1b	31.000	30	99+	
	AS-M	6.8	3.5	49	
	PACTTM	105	0.9	99	
	AS-1	581	6	99+	5
	AS-1b	153.000	40	99+	
	AS-1b	39.000	<50	99+	
Tetracloroeto de carbono	AS-M	1.0	ndc	100	
	PACTTM	94	1.4	95	
	AS-1	51	nd	100	5
	AS-1b	7.000	7	99+	
Clorobenzeno	PACTTM	1.720	30	98	
	AS-1	20	16	20	5
1,2,4 - Triclorobenzeno	PACTTM	523	169	66	
	AS-1	234	39	83	5
	AS-1	524	9	98	5
	AS-1b	63.000	1.000	98	
	AS-1b	258.000	3.700	99	
1,1,1 - Tricloroetano	PACTTM	13	0.6	89	
	AS-M	14	5.2	83	
	AS-1	7	5	29	5
	AS-1b	60.000	94	99+	
	RBC-1	42	22	48	
	AS-1	9	5	44	5
1,1,2 - Tricloroetano	AS-M	5.2	nd	100	
	AS-1	12	5	58	5
	AS-1	17	5	71	5
	AS-1b	52.000	2.000	96	
	AS-1b	201.000	13.000	94	
Cloroetano	PACTTM	280	12	94	
	AS-1	12	5	58	5
	AS-1	100	53	47	5
Clorofórmio	PACTTM	201	21	81	
	AS-M	37.5	16	57	
	AS-1	348	13	96	5
	AS-1b	14.000	105	99+	
	RBC-1	8	4	50	
	AS-1	6	nd	100	5
	AS-1	660	nd	100	5
Naftalina	AS-M	3.2	3.2	0	
	AS-1	802	6	99	5

(a) - (AS) - Lodo ativado; (M) - ETE pública; (I) - Instalações industriais; (AL) - Lagoa aerada; (TF) - Filtro biológico; (MMF) - Filtro em meio misto; (PACTM) - Lodo ativado com carvão ativado em pó; (TL) - Lagoa terciária de polímero; (RBC) - contacto biológico rotativo; (b) - Dados em escala piloto; (c) - Não detectável.

TABELA 12.7 (Continuação)

Poluente	Tipos de tratamento	Concentração mg/l		Remoção %	Quantidade de estações de tratamento pesquisadas
		Afluente	Efluente		
	AS-1	84	5	94	5
		Afluente	Efluente		
	AS-1b	2 300	<50	97+	
Nitrobenzeno	PACTTM	454	2	99+	
	AS-1	3 000	91	97	5
	AS-1b	37.500	24.800	34	
	AS-1b	1.000.000	2.200	98	
	AS-1	40	9	78	5
	PACTTM	1.020	10	97	
1,4 - Dinitrifenol	PACTTM	161	5	98	
	AS-1	637	59	91	5
	AS-1	216	115	47	5
	AS-1b	3.700	83	98	
	AS-M	25.5	12.0	53	
	AL-1	37	70+	1	5
	AS-1	24	28	(-16)	5
	AS-1b	350	50	86	
Butil benzil ftalato	AS-M	1.7	3.2	(-88)	
	AS-1	86	6	93	5
Di-n-butil ftalato	AS-M	4.3	4.3	0	
	AS-1	86	6	93	5
	AS-1	28	5	82	
	AS-1	134	9	93	5
	AS-1	46	5	89	5
	AS-1	13	18	(-38)	
	AS-1	65	5	92	5
	AS-1	56	5	91	5
	AS-1b	560	<10	98+	
2 - Clorofenol	PACTTM	11	1.6	95	
	AS-1	53	35	34	5
1,2 - Diclorobenzeno	PACTTM	259	120	44	
	AS-1	331	28	92	5
	AS-1b	10.000	50	99+	
	AS-1b	30.000	2.5	99+	
	AS-1b	83.000	50	99+	
	AS-M	3.2	5.4	(-69)	
1,2-trans-Dicloroetileno	AS-M	3.0	1.3	57	
	AS-1	42	5	88	5
	AS-1	347	24	93	5
	AS-1b	24.100	5.500	77	

TABELA 12.7
Remoção de poluentes orgânicos prioritários em sistemas de tratamento biológicos
(Patterson, 1985) (Continuação)

Poluente	Tipos de tratamento	Concentração mg/l		Remoção %	Quantidade de estações de tratamento pesquisadas
		Afluente	Efluente		
	AS-1	138	7	95	5
	AS-1b	48.000	170	99+	
	AS-1b	182.000	1.810	99	
1,3 - Dicloropropano	AS-1	148	6	96	5
	AS-1	270	5	98	5
	PACTTM	1.900	243	65	
	AS-1b	32.000	250	99+	
2,6 - Dinitrotolueno	PACTTM	1 640	575	64	
Etilbenzeno	PACTTM	41	1.7	94	
	AS-M	25.5	5.1	80	
	AS-1	238	5	98	5
	AS-1b	19.300	<10	99+	
	AS-1	17	6	65	5
Metileno clorido	AS-M	7.1	7.8	(-10)	
	AS-1	17	9	47	5
	AS-1b	56.000	50	99+	
	AS-1b	180.000	51	99+	
Metil clorido	PACTTM	1 770	nd	100	
Bromometano	AS-1	1 250	nd	100	5
	AS-1	20	5	75	5
Triclorofluorometano	PACTTM	155	3.0	95	
Dibenzo(a,h) antraceno	AS-1	15	75	(-400)	5
Pireno	AS-1	17	6	65	5
	AS-1	2.3	0	16	5
Tetracloroetileno	PACTTM	24	1.7	93	
	AS-M	41.5	0.7	84	
	RBC-1	23	16	30	
Tolueno	PACTTM	519	1.7	99+	
	AS-M	15.5	6.5	58	
	AS-1	4.500	7	99+	5
	AS-1b	16.800	<10	99+	
Tricloroetileno	AS-M	20	0.3	69	
	RBC-1	210	31	85	
Vinil clorido	AS-1	6	nd	100	5
PCB	TF-1	524	6.5	99	
	TF-M	30-470	10-50	33-89	

(a) - (AS) - Lodo ativado; (M) - ETE pública; (I) - Instalações industriais; (AL) - Lagoa aerada; (TF) - Filtro biológico; (MMF) - Filtro em meio misto; (PACTM) - Lodo ativado com carvão ativado em pó; (TL) - Lagoa terciária de polímero; (RBC) - contacto biológico rotativo; (b) - Dados em escala piloto; (c) - Não detectável.

12.9 SISTEMAS DE AERAÇÃO

A introdução de oxigênio na biota em suspensão em um processo biológico pode se dar por meios naturais ou artificiais.

No caso de lagoas de estabilização aeróbias ou facultativas, por exemplo, o oxigênio é introduzido graças à difusão atmosférica e as ações fotossintéticas produzidas por algas em associação com bactérias, ambas em suspensão.

Em tanques de aeração, a introdução de oxigênio pode ser feita diretamente através de oxigênio líquido de alta pureza ou através do ar atmosférico que encerra cerca de 23% de oxigênio em sua composição.

São então utilizados dispositivos mecânicos de aeração, por ar difuso, através de sopradores ou compressores, ou por meio de aeradores mecanizados, (superficiais ou submersos).

AERAÇÃO POR AR DIFUSO

O sistema de aeração por ar difuso, é uma das formas mais adequadas de introdução de oxigênio para as necessidades aeróbias da biomassa (oxidação, síntese, respiração endógena e nitrificação) em um processo biológico aeróbio de tratamento de efluentes como é o caso do processo de lodos ativados ou MBBR.

Uma série de motivos confirma esta assertiva, destacando-se:

- maior taxa de transferência de oxigênio.
- melhor distribuição de oxigênio dissolvido.
- melhores condições de mistura.
- menor consumo de energia elétrica com relação aos aeradores superficiais:
- minimização na formação de aerossóis; e
- permitem instalações subterrâneas seladas. (possibilidade)

Os difusores de ar (bolha fina) podem ser classificados da seguinte forma:

a) com relação aos materiais utilizados:

- difusores cerâmicos
- difusores de óxido de alumínio
- EPDM (Etileno propileno dieno-classe M)
- Polimetano
- Silicone

b) com relação à forma:

- difusores em forma de disco
- difusores tubulares (em forma de T e tipo mangueira)
- difusores de painel quadrado ou retangular

c) com relação à instalação:

- grades fixas no fundo dos tanques
- grades removíveis no fundo dos tanques

▣ grades de cadeia oscilante – sistema flutuante de aeração

Qualquer que seja o tipo de difusor selecionado, a vazão mínima de ar necessária pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Q_a = \frac{100q}{C E' d} \quad (12.19)$$

Onde:

Q_a = vazão de ar calculada nas condições “Standard” (m^3 ar/h)

q = vazão mássica de oxigênio (kg O_2 /h)

C = concentração de oxigênio no ar (0,232 kg O_2 /kg ar)

d = densidade do ar: 1,2 kg ar/ m^3 ar

E' = eficiência do sistema (%)

A eficiência de transferência de oxigênio para o “liquor” do tanque de aeração em um processo de lodos ativados pode ser calculada a partir da fórmula de Eckenfelder:

$$E' = (F_s) E \alpha \left[\frac{\beta (C_s - OD)}{C_{s_{STD}}} \right] \left| 1,024^{T-20} \right. \quad (12.20)$$

Onde:

E' = eficiência do sistema (%)

F_s = fator de segurança em base decimal (0,9)

E = eficiência em água limpa (CNTP) (%)

C_s = concentração de saturação de O_2 nas condições da instalação à meia profundidade do tanque (mg/L)

$C_{s_{STD}}$ = concentração de O_2 nas condições padrão à meia profundidade do tanque (mg/L)

OD = oxigênio dissolvido no “liquor” (mg/L)

T = temperatura do “liquor” ($^{\circ}C$)

α = relação entre os coeficientes de transferência de oxigênio do despejo e o da água limpa

β = relação entre a concentração de saturação de “liquor” e da água limpa

Para o cálculo de C_s e $C_{s_{STD}}$ utilizam-se as seguintes fórmulas:

$$C_s = \frac{(P_i + h/(13,6 \times 2))}{P_s} TS_T \quad (12.22)$$

$$C_{s_{STD}} = \frac{(P_i + h/13,6 \times 2)}{P_s} TS_O \quad (12.23)$$

Onde:

- P_i = pressão atmosférica conforme altitude do local de instalação (mHg)
- P_s = pressão atmosférica em condições Standard (mHg)
- h = altura útil do “liquor” no tanque (m)
- TS_O = concentração de oxigênio dissolvido à 20°C (mg/L)
- TS_T = concentração de oxigênio dissolvido à temperatura do liquor (mg/L)
 - Densidade do mercúrio: 13,6 kg/L
 - Percentual de oxigênio no ar: 23,2%

A mínima quantidade de ar para suprir o oxigênio necessário e a respectiva vazão mínima por difusor necessária para a mistura deverão ser calculadas para evitar baixos valores de vazão. O nível de recirculação de lodo no tanque de aeração pode determinar a vazão de ar mínima necessária para o processo e este valor poderá ser superior à demanda de oxigênio mínima necessária.

O cálculo da vazão de ar necessária é quase sempre um processo iterativo porque certas variáveis são inicialmente baseadas em hipóteses que podem ser verificadas apenas após todo o dimensionamento estar completo.

NÚMERO DE DIFUSORES

O número de difusores é calculado pela equação

$$N = Q_a / Q_{a'd} \quad (12.23)$$

Onde:

- N = quantidade de difusores
- Q_a = vazão de ar nas condições “Standard” (m³/h)
- $Q_{a'd}$ = vazão de ar por difusor (m³/h.difusor)

Os máximo e mínimo valores de ar por difusor deve ser checado conforme catálogo técnico do fabricante do produto. A densidade de difusor é calculada como uma porcentagem:

Por exemplo, com a utilização de difusores, tipicamente, de 230mm, circulares a densidade mínima é de 1,3 difusor/m² de tanque.

FIGURA 12.27
Densidade constante



Fonte: BF DIAS

FIGURA 12.28
Densidade escalonada



Fonte: BF DIAS

PLANEJAMENTO DO LAYOUT

Dividindo o número total de difusores necessários pelo número de tanques de aeração, ter-se-á o número de difusores por tanque. Duas formas comuns de layout são mostradas nas figuras ao lado: (Figs. 12.27 e 12.28)

No “Layout” devem ser consideradas as seguintes variáveis:

- Máxima vazão de ar total
- Máxima velocidade do ar nos tubos
- Máximo comprimento de uma linha de difusores
- Máximo e mínimo espaçamento dos difusores nos ramais
- Distância máxima e mínima entre os ramais

Em alguns processos, o layout dos difusores é escalonado. Por exemplo, o espaçamento entre os difusores diminui em relação ao ponto de entrada do efluente. A densidade do difusor é maior na entrada do tanque e menor junto a saída.

PROPRIEDADES DO AR

O ar é uma mistura de diversos tipos de gases permanentes destacando-se: nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono. Juntos, estes gases, correspondem a 99.9% do peso do ar. (Tabela 12.8)

A composição da atmosfera é quase constante no mundo inteiro, mas mudanças significativas ocorrem com a variação da altitude. A concentração dos gases mais pesados, especialmente do oxigênio, diminui com o aumento da altitude.

O ar normalmente contém quantidades variadas de vapor de água e sólidos. A porcentagem de vapor no ar pode ser de até 3% (em peso), e a quantidade de sólidos pode ser de até 500.000 partículas por m³ em áreas populacionais mais densas.

TABELA 12.8
Composição do ar de acordo com seus principais componentes

Gás	Símbolo	% (peso)
Nitrogênio	N ₂	75,5
Oxigênio	O ₂	23,2
Argônio	Ar	1,3
Dióxido de carbono	CO ₂	0,05

O ar apresenta características físicas que se transformam ou alteram quando submetidas a condições de entorno diferentes. Para o dimensionamento dos sistemas de aeração é importante saber a quantidade de oxigênio existente no ar.

Para a determinação do sistema de geração de ar (sopradores) e para o dimensionamento da tubulação de interligação é importante saber que a densidade do ar varia com a temperatura, e que a pressão diminui com o aumento de altitude.

A rápida compressão do ar por meio de um soprador (equipamento mecânico) provoca um aumento de temperatura significativa do ar. O aumento de temperatura é de aproximadamente 10° C para cada metro de coluna de água na pressão de descarga. Por exemplo,

num local com temperatura ambiente de 20° C e utilização de um soprador de ar operando com pressão de descarga de 5,5 mca, a temperatura do ar será de aproximadamente 75° C.

DETERMINAÇÃO DO TIPO DE SOPRADOR DE AR

É importante definir a condição padrão a ser usada. Existem várias condições - padrões usadas, conforme as características de cada local. No entanto, para um caso real, e para o dimensionamento do soprador, é necessário calcular a vazão de ar nas condições reais de aplicação.

A quantidade real de ar (vazão) necessária para o soprador é calculada conforme a equação a seguir:

$$Q'_a = Q_a (P_s/P_i) \times (T_i/T_s) \quad (12.24)$$

Onde:

Q'_a = vazão de ar nas condições reais de temperatura e pressão (m³/h)

Q_a = vazão de ar calculada nas condições Standard (m³/h)

P_i = pressão atmosférica conforme altitude do local de instalação (kPa)

P_s = pressão atmosférica em condições Standard, (KPa)
(normalmente utiliza-se 1.013 kPa)

T_i = temperatura máxima de admissão do ar, expressa
como temperatura absoluta, (°K) = (°C+ 273)

T_s = temperatura do ar nas condições "Standard" (°K)

A pressão de descarga do soprador pode ser calculada usando a fórmula a seguir:

$$P_2 = P_i + P_h + P_p + P_a + P_b \text{ (KPa)} \quad (12.25)$$

Onde:

P_2 = pressão de descarga necessária para o soprador (KPa)⁷

P = pressão atmosférica conforme altitude do local de instalação (KPa)

P_h = pressão manométrica (KPa)

P_p = perda de carga na tubulação, incluindo válvulas de controle,
medidores de vazão e válvulas de retenção (KPa)

P_a = perda de carga dos difusores (KPa)

P_b = perda de carga do filtro de ar e conexões de entrada (KPa)

A perda de carga da tubulação deve ser calculada a partir de cálculos hidráulicos. O valor médio é de 6 KPa (P_p) para a perda de carga na tubulação de interligação entre os sopradores e os tanques de aeração. Para os difusores, usualmente adota-se 5 KPa (P_a). Para o filtro e as conexões de entrada, usualmente adota-se 2 KPa (P_b).

Desta forma, a pressão total de descarga dos sopradores (P_2) num tanque de aeração com 4 m (40 KPa) de profundidade útil deverá ser a somatória dos valores indicados: (6 + 5 + 2 + 40) = 53 KPa ou 5,3mca (não se considerando P_i)

⁷ 1KPa = 0,1mca

Definida esta etapa de dimensionamento, a potência necessária dos sopradores poderá ser calculada. Normalmente, os sopradores de ar são escolhidos através de catálogos de fabricantes, e a potência, desta forma, especificada conforme o tipo de soprador escolhido. Como regra geral, a fórmula dada abaixo, pode ser usada para uma determinação aproximada da potência do soprador:

$$P = 0,0982 \times P_1 \times Q'_a \times ((P_2/P_1)^{0,283} - 1) / \eta \quad (\text{kW}) \quad (12.26)$$

Onde:

- P = potencia do compressor (KW)
- P_1 = pressão atmosférica conforme altitude do local da instalação (KPa)
- Q'_a = vazão de ar nas condições reais de temperatura e pressão (m^3/h)
- P_2 = pressão de descarga necessária para o soprador (KPa)
- η = eficiência do sistema (base decimal)

Onde:

- $\eta = 0,65$ A $0,75$ para sopradores do tipo “roots”, e $0,7$ A $0,8$ para sopradores centrifugos

A potência do compressor pode ser calculada também em conformidade com a seguinte equação: (Popel 1979)

$$P = \frac{Q \rho g (h + \Delta h)}{\eta/100 \times 1.000} \quad (12.27)$$

Onde:

- P = potencia (Kw)
- Q = vazão de ar nas condições “Standard” (m^3/s)
- ρ = densidade da água ($1.000\text{g}/\text{L}$)
- g = aceleração da gravidade ($9,8\text{m}/\text{s}^2$)
- h = altura geométrica (m)
- Δh = perda de carga (m)
- η = eficiência (%)

Filtro de ar

O propósito da utilização dos filtros de ar nos sopradores é evitar a possibilidade de entupimento dos difusores em razão do acúmulo de partículas provenientes da atmosfera.

Sistemas de aeração com difusores de bolha fina demandam mais intensamente a utilização de filtros de ar nos sopradores. Os poros e orifícios existentes nos difusores cerâmicos e de membrana são realmente muito pequenos, variando de alguns microns até centenas de microns. A existência e acúmulo de partículas provenientes da atmosfera provocariam e obstruiriam o sistema (difusores), ocasionando a perda de performance.

Deve-se atentar aos filtros de ar utilizados nos sopradores, pois muitas das vezes os filtros fornecidos com o equipamento atendem apenas aos critérios de proteção do soprador, e geralmente não suficientes para a correta proteção dos difusores.

TUBULAÇÃO DE AR DE INTERLIGAÇÃO

A velocidade do ar pode ser calculada usando a equação a seguir, com os corretos valores de pressão e temperatura modificados pela compressão do ar:

$$v = (4 \times Q'_a / \pi \times D^2) / 3.600 \times (T_p/T_s) \times (P_s/P_2) \quad (12.28)$$

Onde:

v = velocidade do ar (m/s)

Q'_a = vazão de ar nas condições normais de temperatura e pressão (m³/h)

D = diâmetro da tubulação (m)

T_p = temperatura média na tubulação de interligação (°K)

T_s = temperatura do ar nas condições Standard (°K)

P_2 = pressão de descarga do soprador (kPa)

P_s = pressão atmosférica nas condições Standard (kPa)

OBS.: A velocidade máxima recomendada é de 25 m/s

Seleção de materiais para a tubulação

Os fatores a seguir devem ser considerados para a seleção do material a ser empregado na tubulação de interligação:

O material escolhido não deve sofrer processos de corrosão que por sua vez possam provocar o entupimento dos difusores

A tubulação de interligação deve resistir às intempéries externas provocadas pelo clima e o próprio efluente.

O material escolhido deve suportar temperaturas de operação de até 80 – 120 °C

Deve-se também analisar os custos de aquisição, facilidade de obtenção e estocagem, etc

A tubulação de interligação e os próprios sopradores talvez sejam as principais fontes de ruído em uma estação de tratamento de efluentes. Desta forma, materiais mais leves podem causar maiores problemas que materiais pesados. Os níveis de ruído podem ser reduzidos dividindo a tubulação em convenientes seções, instalando pontos flexíveis e projetando suportes apropriados com intervalos de distância adequados.

Propriedade de diferentes materiais

Tubos de ferro devem sofrer processo de tratamento interna e externamente em suas superfícies. Este material é apenas apropriado para os tubos (headers) principais.

Tubos em aço inoxidável podem ser usados em todos os trechos e não demandam tratamento interno ou externo de suas superfícies. Este tipo de material é o mais

indicado, em razão de sua elevada resistência à corrosão e temperatura. Talvez por esta razão seja o mais utilizado no mundo inteiro. Devido a reduzida espessura de parede, deve-se dar atenção especial para a redução do nível de ruído e vibrações na tubulação.

Plásticos reforçados devem ser usados até certo ponto. Dilatações lineares provocadas pelo aumento de temperatura devem ser consideradas na determinação dos pontos de junção, derivações e locação dos suportes. Vale lembrar que muitos dos tubos plásticos oferecidos no mercado não suportam as temperaturas normais de operação.

Tubos de ferro fundido devem ter suas superfícies internas protegidas com revestimentos à base de epóxi ou material similar. Externamente, uma camada de tinta acrílica é normalmente suficiente.

Quando usados tubos de parede fina ou baixo peso, a espessura não pode ser selecionada baseada na pressão máxima interna de trabalho (normalmente até 1,0 bar). Outros fatores devem ser considerados, como o nível de ruído, minimização das vibrações da tubulação e os devidos suportes necessários. Espessuras de paredes selecionadas de acordo com as classes de pressão entre PN4 e PN10 normalmente têm provido condições adequadas às exigências de todos os fatores.

TAMANHO DE BOLHA

Os difusores de fundo de tanque são divididos em duas categorias conforme o tamanho da bolha de ar gerada:

- ❑ Difusores de bolha fina (bolhas com diâmetro entre 1 e 3 mm)
- ❑ Difusores de bolha grossa (bolhas com diâmetro entre 6 e 20 mm)

O coeficiente de transferência de oxigênio aumenta conforme diminui o tamanho da bolha. Pesquisas demonstram que este coeficiente atinge seus melhores resultados quando utilizadas bolhas entre 1 a 2,5 mm. O aumento do valor da taxa ocorre em razão do aumento total de transferência de massa obtido através da redução do diâmetro da bolha. Numa determinada vazão de ar constante, a redução do tamanho de bolha de 5 para 2 mm resultará em mais que o dobro de aumento na área superficial de transferência entre ar-água. Conforme pesquisas, bolhas com menos de 1 mm de diâmetro não trazem aumentos significativos em eficiência.

A eficiência de aeração não aumenta proporcionalmente com o diâmetro da bolha.

Como regra geral, considerando-se a eficiência de difusores de bolha fina como 1, a eficiência de bolhas grossas varia de 0,4 a 0,5. (Tabela 12.9)

É importante: salientar que o tamanho da bolha aumenta com o aumento da vazão de ar por difusor, sendo a vazão definida como m^3/m^2 de área de difusor/h. Conclui-se, que um sistema com um número maior de difusores (densidade) proporciona melhores eficiências.

TABELA 12.9
Relação àrea/Volume das bolhas de ar

Diâmetro da Bolha (m)	Raio da Bolha (m)	Relação Área/Volume (m ² /m ³)	Velocidade Média de Ascensão (m/s)
0,005	0,0025	1200	0,50
0,003	0,0015	2000	0,30
0,002	0,0010	3000	0,20
0,001	0,0005	6000	0,15

Relação área/volume = $3/r \text{ m}^3/\text{m}^2$

VAZÃO DE AR POR DIFUSOR

Com difusores do tipo disco, ou tubulares, a vazão de ar é expressa em m³/min por difusor.

Quando os difusores utilizados forem do tipo circular de 230 mm, por exemplo, o número médio de difusores por metro quadrado não deve ser inferior a 1,3 – se esse número for menor, haverá deposição de sólidos no fundo do tanque.

Para difusores circulares de 230 mm, a vazão de ar por difusor em operação não pode ser inferior a 0,02 m³/min para assegurar a não deposição de sólidos sobre ele, como também não deve ser superior à vazão máxima permitida (0,120 m³/min) de modo a assegurar a durabilidade do equipamento e a real transferência de oxigênio. Portanto, é realmente aconselhável operar com uma vazão de ar máxima por difusor sempre próximo a 50 % de sua capacidade. Este conceito aplica-se a todos os difusores existentes no mercado.

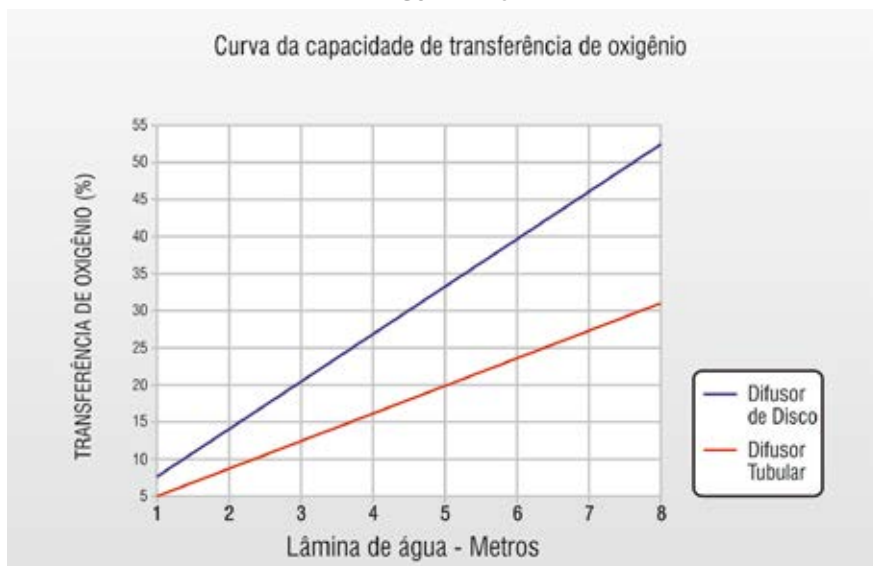
A eficiência na transferência de oxigênio é característica de cada difusor (fabricante) – Difusores com outros diâmetros apresentam eficiências distintas, e conseqüentemente podem necessitar de maior ou menor vazão de ar. A vazão de ar máxima nominal indica o máximo valor a ser utilizado em curtos períodos de tempo.

A vida útil das membranas de borracha (EPDM, nitrílica, Viton, etc) também é diretamente influenciada pela vazão de ar. A eficiência de oxigenação do difusor diminui com o aumento da vazão de ar pelos seguintes motivos:

- A circulação do “liquor” no tanque de aeração aumenta, causando maior coalescência das bolhas
- O tempo de contato (retenção) das bolhas diminui
- As bolhas produzidas pelos difusores são maiores (diâmetros)

A eficiência de oxigenação de difusores de bolha fina pode ser até 30% menor na vazão máxima de ar quando em comparação com a vazão mínima permitida.

FIGURA 12.29



PROFUNDIDADE DE SUBMERSÃO

A taxa de oxigenação pode ser aumentada através do aumento da profundidade de submersão dos difusores. A concentração de oxigênio saturado também interfere da mesma forma.

Quanto maior a profundidade de submersão dos difusores, maior será a massa de oxigênio transferida. (Fig. 12.29) Maior também será a eficiência de transferência de oxigênio em razão do maior tempo de contato entre o “liquor” e as bolhas de ar e em razão da maior saturação de oxigênio sob uma maior pressão. A absorção do oxigênio em diferentes profundidades pode ser calculada como previamente descrito.

A distância entre o fundo do tanque e os difusores é de normalmente 0,2 a 0,35 m.

As profundidades mais utilizadas são de 3,0 a 6,0 m. No entanto, existem instalações com até 70 m de profundidade. Este tipo de aplicação deve-se principalmente a redução de custos, ou disponibilidade de áreas. O aumento da profundidade provoca um aumento significativo da transferência de oxigênio.

TANQUE DE AERAÇÃO E LAY OUT DOS DIFUSORES

A geometria do tanque de aeração tem efeito significativo sobre as eficiências de oxigenação e mistura. A adoção de um tanque de aeração com geometria adequada diminui custos de implantação.

Inclinação de fundo

O fundo de tanque com caimento ou caixa de acúmulo para colocação de uma bomba são recomendados para facilitar o processo de manutenção quando necessário. Cuidados devem ser tomados para que todo o sistema esteja em uma única profundidade (a inclinação do fundo do tanque deve ser compensada nos suportes).

Exemplo de lay out de difusores

O tipo de difusor e “lay out” empregados no tanque de aeração têm impacto considerável na taxa de absorção de oxigênio e na eficiência de oxigenação. Um arranjo lateral de difusores de bolha fina permite a utilização de 10-15 % do oxigênio absorvido e uma eficiência de oxigenação de 1.5-2.0 kgO₂ /Kwh em água limpa.

A instalação lateral de difusores proporciona e mantém um fluxo espiral no “liquor”, gerando uma velocidade de fluxo de 0,70 m/s. A velocidade de ascensão da bolha é de cerca de 0,30 m/s num “liquor” estagnado. Assim, o fluxo espiral do “liquor” acelera a velocidade de ascensão da bolha no tanque, tendo cada bolha um tempo de contato médio de 4 segundos num tanque de 4 m de profundidade.

Se os difusores são instalados no fundo de todo o tanque e os mesmos estão uniformemente cobertos, o fluxo espiral é eliminado e a elevação das bolhas ocorre conforme sua velocidade específica de ascensão. A instalação com difusores circulares permite de 20-30 % de utilização de oxigênio e uma eficiência de oxigenação de 2.5-4.0 kgO₂ /Kwh em água limpa num tanque de 4,0 m de profundidade.

Em instalações com o fundo de tanque totalmente coberto com difusores, a densidade de difusores (número de difusores por m²) tem um efeito significativo na utilização de oxigênio. Com o aumento de densidade de difusores, maior serão os valores obtidos. Genericamente, a densidade de difusores circulares (diâmetro de 230 mm) pode variar de 1,3 a 9 difusores por m².

Mistura

A energia suficiente de mistura deve ser suprida para assegurar a eficiência do sistema. A utilização de difusores circulares permite a criação da mistura adequada para manter o lodo ativado em suspensão na grande maioria dos casos.

Em termos gerais, a vazão de ar necessária para manter o lodo em suspensão é de 3m³/m²h. A exata quantidade de vazão de ar depende das características de sedimentação do lodo, da quantidade de material sedimentável, da densidade de difusores e da profundidade do tanque.

PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

A concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração deve estar situada normalmente entre 1-2 mg/L. Caso a concentração caia abaixo de 1,0 mg/L, pode haver limitação no crescimento dos microorganismos aeróbios. Concentrações superiores a 2,0 mg/L significam desperdício de energia., uma vez que esta concentração não pode ser utilizada pelos microorganismos para reprodução ou crescimento.

O perfil de oxigênio do tanque de aeração deve ser o mais próximo “do perfil ideal de oxigênio” tanto quanto possível, garantindo desta forma economia substancial de energia necessária para o sistema de aeração.

O perfil de oxigênio dissolvido pode ser ajustado pelo correto posicionamento dos difusores ao longo do comprimento do tanque de aeração.

Concentração de lodo

A concentração de lodo no tanque de aeração interfere na taxa de transferência de oxigênio. Quanto maior a concentração de lodo, menor o coeficiente de transferência de oxigênio. O aumento da concentração de lodo resulta no aumento da viscosidade e na redução da taxa de transferência de oxigênio do estado gasoso para o estado líquido (dissolução de oxigênio na água). A área superficial da taxa de massa transferida é também reduzida pelo aumento da viscosidade. Portanto, a taxa de transferência de oxigênio é reduzida.

A quantidade de oxigênio necessária para a respiração depende da concentração de lodo ativado (kgSSV/m^3). Quanto maior a concentração, maior a demanda de oxigênio. Normalmente, os valores de SSV variam de 2 a 4 kg/m^3 em sistemas convencionais podendo alcançar até 15 g/L em sistemas MBR.

Apresenta-se a seguir um exemplo de cálculo simplificado para uma melhor compreensão.

EXEMPLO DE CÁLCULO

Cálculo da demanda de ar com base na necessidade de oxigênio:

Calcular a demanda de ar para introdução de $50 \text{ kgO}_2/\text{hora}$ ($1.200 \text{ kg O}_2/\text{dia}$), em um reator biológico de lodos ativados.

Partindo-se da necessidade de oxigênio, tem-se a seguinte necessidade de ar, resultado da eficiência do sistema que está sendo utilizado. No caso, se está utilizando um sistema de aeração por ar difuso, com difusores de bolhas finas instalados em um tanque com $4,6 \text{ m}$ de profundidade útil (Desprezam-se as perdas de carga).

Para sistemas de aeração por ar difuso, essa eficiência é conhecida através da realização de testes em água limpa nas condições padrões (CNTP).

Com base em uma eficiência de transferência de oxigênio em água limpa de 30%, a uma profundidade de $4,60 \text{ m}$, calcula-se a eficiência do sistema, como segue:

Considerando-se:

- Altitude do local: 800 m
- Temperatura local: 25°C
- Temperatura do efluente: 25°C
- Coeficiente α : $0,75$
- Coeficiente β : $0,90$
- Pressão local (P_i): $0,690 \text{ mmHg}$ à uma altitude de 870 m
- Profundidade útil do tanque: $4,6 \text{ m}$ de água ou $4.600/13,6 \text{ mmHg}$
- Eficiência em água limpa: 30% (Tabela 12.10)
- Pressão padrão (P_s): $0,760 \text{ mmHg}$ ao nível do mar (Tabela 12.11)
- Solubilidade de oxigênio à 20°C : $9,07 \text{ mg/L}$ (Tabela 12.12)
- Solubilidade de oxigênio à 25°C : $8,24 \text{ mg/L}$ (Tabela 12.12)

a) Inicialmente, calcula-se a concentração de oxigênio C_s à meia profundidade do tanque: (Eq. 12.21)

$$C_s = \frac{0,690 + 4,6/(13,6 \times 2)}{0,760} \times 8,24$$

$$C_s = 9,31 \text{ mg/L}$$

b) Após, calcula-se a concentração de saturação de oxigênio, C_{STDA} à meia profundidade do tanque nas condições padrões: (Eq. 12.22)

$$C_{\text{STDA}} = \frac{0,690 + 4,6/(13,6 \times 2)}{0,760} \times 9,07$$

$$C_{\text{STDA}} = 10,25 \text{ mg/L}$$

c) De posse de C_s e C_{STDA} , calcula-se a eficiência E' ; (Eq. 12.20)

$$E' = 0,9 \times 30 \times 0,75 \frac{[0,9 \times (9,31 - 2)] \times 1,024^{25-20}}{10,25}$$

$$E' = 14,63\%$$

Conhecendo-se a eficiência de transferência de oxigênio no efluente, determinam-se a necessidade de ar e a potencia do compressor para introdução de 50 kg O₂/h, como segue:

d) Cálculo da vazão de ar: (Eq. 12.19)

$$Q_a = \frac{100 \times 50}{0,232 \times 14,63 \times 1,2}$$

$$Q_a = 1.228 \text{ m}^3/\text{h de ar (0,34 m}^3/\text{s)}$$

e) Cálculo da potencia do compressor) (Eq. 12.27)

$$P = \frac{0,34 \times 1.000 \times 9,8 \times 4,6 \times 100}{60 \times 1.000}$$

$$P = 25,6 \text{ Kw (adotado um compressor de 40CV)}$$

TABELA 12.10
Eficiência do sistema de aeração em água limpa

Profundidade	Eficiência (%)
1,5	10
2	13,34
2,5	16,67
3	20
3,5	23,34
4	26,67
4,5	30
5	33,34
5,5	36,37
6	40
6,5	43,34
7	46,67
7,5	50
8	53,34

TABELA 12.11
Pressão atmosférica em função da altitude

Altitude (m)	Patm (mm de Hg)
0	760
200	758
400	724
600	707
800	690
1.000	675
1.200	658
1.400	642
1.600	627
1.800	612
2.000	600
2.200	559
2.400	570
2.600	556
2.800	540
3.000	527
4.000	500

TABELA 12.12
Solubilidade de oxigênio em água ao nível do mar

Temperatura	mg/L	Temperatura	mg/L
0	14,60	26	8,09
1	14,19	27	7,95
2	13,81	28	7,81
3	13,44	29	7,67
4	13,9	30	7,54
5	12,75	31	7,41
6	12,43	32	7,28
7	12,12	33	7,16
8	11,83	34	7,05
9	11,55	35	6,93
10	11,27	36	9,82
11	11,01	37	6,71
12	10,76	38	6,61
13	10,52	39	6,51
14	10,29	40	6,41
15	10,07	41	6,31
16	9,85	42	6,22
17	9,65	43	6,13
18	9,45	44	6,04
19	9,26	45	5,95
20	9,07	46	5,86
21	8,90	47	5,78
22	8,72	48	5,70
23	8,56	49	5,62
24	8,40	50	5,54
25	8,24		

AERADORES

Uma outra forma de introdução do oxigênio do ar na massa do “liquor” biológico contido no tanque de aeração é por meio de aeradores mecânicos.

Podem ser divididos em aeradores de eixo vertical ou de eixo horizontal. Ambos os tipos podem também ser divididos em aeradores superficiais e submersos.

Os aeradores superficiais podem ser fixos (montados em plataformas fixas) ou flutuantes, (montadas em flutuadores), bem como de alta (aeradores fixos ou flutuantes) e de baixa rotação (usualmente aeradores fixos).

Além de introduzir oxigênio na massa líquida, requer-se dos aeradores, muitas vezes, energia necessária para mistura, a fim de se manter todos os sólidos, não dissolvidos, em suspensão no meio da massa líquida.

Os aeradores mecânicos superficiais com eixo vertical possuem rotores acoplados diretamente a um motor (aeradores de alta rotação) ou a um conjunto moto-redutor (aeradores de baixa rotação). Os rotores são fabricados em aço, ligas não corrosivas e plástico reforçado.

Seu funcionamento baseia-se na agitação da massa líquida feita pela ação do rotor. Nesta agitação é possível a dissolução do ar no “liquor” através de troca na interface ar-líquido.

Os aeradores mecânicos submersos com eixo vertical permitem a introdução, por difusão, do ar atmosférico na massa líquida, bem como a do próprio oxigênio puro. O reator despeja as bolhas de ar misturando o conteúdo do tanque.

Os aeradores mecânicos de eixo horizontal, também divididos em aeradores superficiais ou submersos, são utilizados em tanques ovais, tipo hipódromo, tais como os valos de oxidação.

Os aeradores disponíveis no mercado brasileiro podem ser segmentados da seguinte forma:

Aerador Mecânico:

- Alta Rotação;
- Baixa Rotação;
- Baixa Rotação para Oxigênio Puro;
- Horizontal;
- Submerso alto aspirante;

Aerador Superficial

- Alta Rotação
- Baixa Rotação

Aeradores de Bolha Fina

CAPACIDADE DE OXIGENAÇÃO

Existe uma correlação aproximadamente linear entre a eficiência de transferência de oxigênio expressa em Kg O₂/CV ou Kw e o nível de agitação no tanque de aeração expresso em CV/m³ ou Kw/m³. Por sua vez o raio de influência de um determinado aerador está relacionado a potência do mesmo segundo uma curva parabólica, indicando que quanto maior a potência do aerador maior é o seu diâmetro de influência.

A capacidade nominal de oxigenação de um aerador superficial é definida como sendo a vazão mássica de oxigênio que o equipamento pode introduzir na água em 1 hora (kg O₂/h) por unidade de potência (Kw) de energia útil medida no eixo da turbina em 1 hora nas seguintes condições:

- tanque com água pura;
- temperatura de 10 °C
- pressão de 760 mm de Hg (nível do mar);
- oxigênio dissolvido igual a 0 (zero) mg/l.

Contudo, a capacidade efetiva de oxigenação para as condições reais depende de vários fatores, dentre os quais se destacam:

- natureza do líquido a ser aerado;
- altitude;
- temperatura;
- diâmetro e velocidade do rotor;
- taxa de transferência de oxigênio no líquido a ser aerado em relação à água pura;
- formato do tanque;
- salinidade
- concentração de tensoativos;
- “déficit” de oxigênio;
- velocidade de transferência do oxigênio do ar para o líquido;
- imersão das pás do aerador;
- requerimentos de aeração.

A eficiência de transferência para a maioria dos aeradores situa-se na faixa de 1 a 2 kg O₂/Kwh para água limpa. Aeradores de baixa rotação possuem melhor performance na transferência.

TIPO DE AERADORES

Aerador superficial de alta rotação

Funcionam de forma semelhante à uma bomba axial proporcionando a dispersão do oxigênio na massa líquida.

Um aerador típico desta classe, como o Actirotor da Degremont possui turbina com núcleo central tronco-cônico e pás inclinadas fixadas sobre o núcleo.

No caso da instalação de vários aeradores no mesmo tanque os equipamentos devem ser instalados de forma que os sentidos de rotação dos aeradores adjacentes sejam opostos objetivando obter concordância de movimentação dos volumes dos líquidos agitados por cada aerador.

Os aeradores podem ser montados sobre plataformas fixas (Figura 12.30) ou sobre estruturas flutuantes. (Figuras. 12.31 à 12.35)

Nos caso da montagem em plataforma fixa são utilizadas estruturas fixas executadas em concreto armado ou ainda em perfis metálicos.

Nos casos de tanques de aeração que operam com nível de líquido variável, ou nos casos de lagoas aeradas os aeradores podem ser montados sobre estruturas metálicas flutuantes, com três flutuadores presos a cabos de aço.

A regulagem do nível de submersão da turbina é feita através de lastreamento dos flutuadores.

Para tanques de maior profundidade pode ser instalado um tubo de tiragem visando propiciar condições ótimas de mistura de massa líquida.

Aerador mecânico de baixa rotação.

O aerador mecânico vertical de baixa rotação é um equipamento que pode ser aplicado de forma fixa em estruturas ou passarelas de concreto, ou sobre flutuantes. Basicamente o equipamento é composto de conjunto de acionamento, luva de acoplamento, eixo, tubo de torque e rotor. No caso do aerador flutuante o equipamento apresenta bóia de poliuretano expandido, revestido por fibra.

Aerador rápido flutuante

O aerador de alta rotação de fluxo ascendente é constituído basicamente de motor elétrico, eixo, luva, hélice, um difusor de fluxo, uma voluta e um flutuante.

Uma variante utiliza difusor que propicia ao líquido bombeado uma trajetória contra o nível líquido da lagoa, proporcionando uma eficiência de oxigenação superior.

Aerador submerso auto-aspirante

Este equipamento de aeração de alta velocidade, instalado no fundo do reator aeróbio, é uma bomba submersa, tipo Flygt adaptada, contando com um ou mais ejetores acoplados á tubulação de descarga. (Fig. 12.34)

É alimentado pelo “liquor” (fluxo primário) que entra pela tubulação de sucção da bomba e pelo ar atmosférico (fluxo secundário) captado por uma tubulação vertical, cuja extremidade superior se situe pelo menos a 70 cm da superfície de água e injetado diretamente no tubo de descarga da bomba propiciando a oxigenação da biomassa.

É um equipamento auto-aspirante até 7 m de profundidade propiciando também condições de mistura à massa líquida.

A eficiência de transferência de oxigênio depende da submergência, definida como a distância entre o nível de água e a linha de saída do ejetor. Quanto maior a submergência maior o rendimento. Com uma submergência de 5 m a eficiência situa-se em torno de 1 kg O₂/Kwh.

A Tabela 12.13 apresentada a seguir fornece as amplitudes das taxas de transferências de oxigênio em água limpa por tipo de aerador.

TABELA 12.13
Taxas de transferência de oxigênio em água limpa
em função do tipo de aerador mecanizado (kg O₂/Kwh)

Tipo de Aerador	Taxa de Transferência (kg O₂/Kwh)
Aerador estático (bolha média)	1,3 – 1,7
Aeradores Mecânicas de superfície	
Alta rotação com nota de insuflação	0,8 – 0,9
Alta rotação com hélice de 2 pás	1,2 – 2,4
Baixa rotação	2,4 – 3,3

Fonte: Amibac/Sindesan

Fórmulas empíricas podem ser utilizadas para o cálculo da potência do motor do aerador, o qual depende de cada fabricante. Para a especificação do aerador devem ser informadas ao fabricante a quantidade desejada, bem como a real necessidade de oxigênio para a depuração aeróbia de determinado resíduo, que é função da carga orgânica (DBO) do despejo bruto.

Para se manter, por outro lado, todos os sólidos em suspensão no tanque de aeração, requer-se de uma densidade mínima de potência variando de 3 a 10 W/m³ de tanque.

FIGURA 12.30
Aerador fixo de baixa rotação



FIGURA 12.31
Aerador flutuante de baixa rotação



Fonte: Haztec

FIGURA 12.32
Flutuante de alta rotação



Fonte: Aquamec

FIGURA 12.33
Aerador fixo de alta rotação (Aqua – Jet)



Fonte: Haztec

FIGURA 12.34
Aerador flutuante de alta rotação com cobertura



Fonte: Aguaturbo / Aquamec

OXIGÊNIO PURO

A aeração pode também ser feita mediante a introdução no reator aeróbio de oxigênio puro em substituição ao ar difuso, com menores quantidades de oxigênio que se introduziria com o ar. (Figura 12.36)

Os processos industriais de obtenção de oxigênio puro são de dois tipos:

- Processo criogênico ou destilação fracionada;
- Adsorção ou "Vacuum Pressure Swing Adsorption" (VPSA)

O processo criogênico de obtenção de oxigênio do ar passa inicialmente por uma filtragem e por vários estágios de compressão onde parte da umidade é condensada e retirada.

No processo por adsorção, o ar atmosférico é filtrado, comprimido e enviado em temperatura ambiente ao sistema de adsorção onde ficam retidos gás carbônico, nitrogênio, argônio e água. Quando o oxigênio passa pelo filtro de zeólitos ele é purificado a 90%.

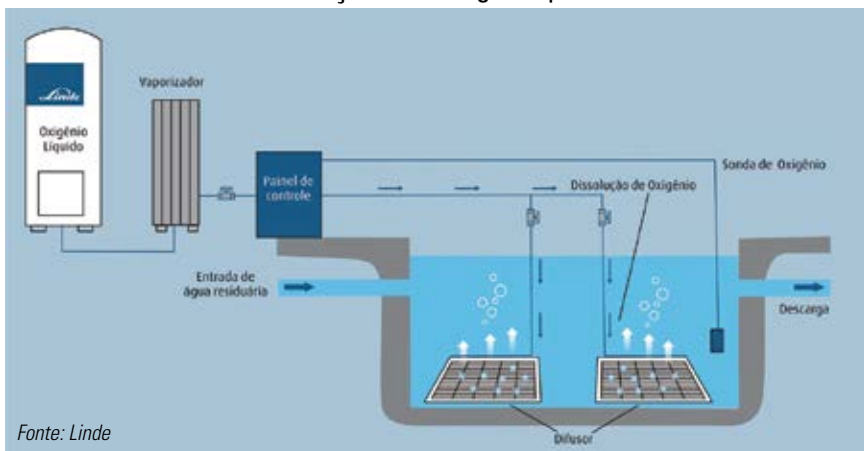
No processo de lodos ativados, em consequência, consegue-se elevar os sólidos em suspensão voláteis reduzindo-se o volume do reator devido à maior atividade dos microorganismos.

FIGURA 12.35
Aerador submerso auto-aspirante



Fonte: Flygt

FIGURA 12.36
Aeração com oxigênio puro



Fonte: Linde

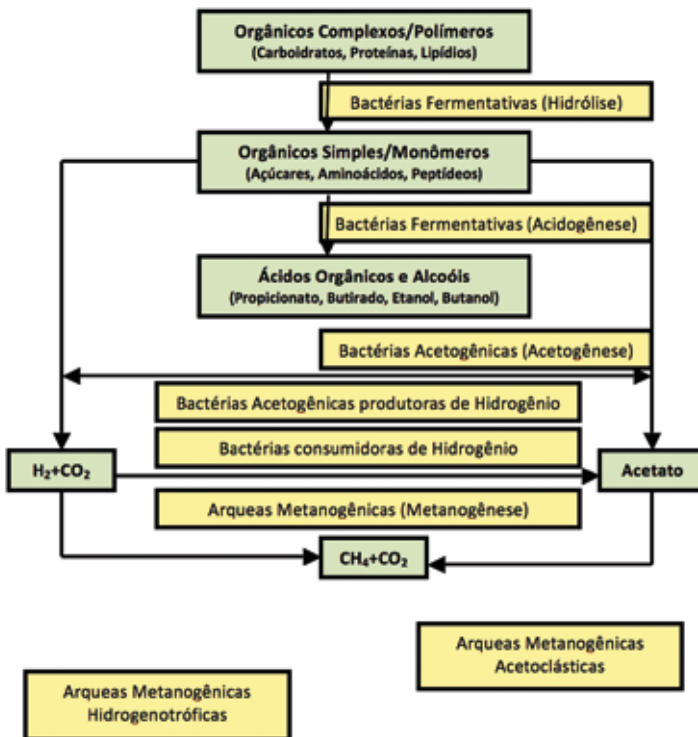
12.10 TRATAMENTO ANAERÓBIO

O tratamento anaeróbico é um processo consolidado para depuração de despejos industriais, sendo largamente empregado para efluentes que apresentam alta carga orgânica (DQO, DBO), como de indústria alimentícia (produtos da carne, cervejarias, destilados, refrigerantes, frutas e vegetais), têxteis (lanifícios), farmacêuticas (síntese), coque, petroquímica, curtume, indústria do fumo, indústria de papel e celulose (papel reciclado e condensados da fábrica de celulose) e outros.

Este tipo de tratamento é também aplicado para resíduos orgânicos com alta carga de sólidos, como na digestão anaeróbica do lodo excedente proveniente de processo de lodos ativados de altas taxas, fração orgânica do lixo urbano, resíduos de poda e capina, restos alimentícios de restaurantes, resíduos de agroindústria entre outros.

O processo anaeróbico foi tido, por anos, como sensível e instável quando submetido a compostos químicos considerados tóxicos e recalcitrantes. Entretanto, devido ao ambiente reductor ocorrem fenômenos como desalogenação reductiva e a precipitação de metais na forma de sulfetos metálicos, dentre outros, que minimizam os efeitos tóxicos e inibitórios diretamente sobre os microrganismos. Estas constatações estão associadas às evoluções tecnológicas e o aumento da aplicabilidade do processo para a degradação de compostos fenólicos, organoclo-

FIGURA 12.37
Seqüência metabólica e microrganismos associados à digestão anaeróbica



rados, derivados de petróleo e efluentes contendo elevada salinidade.

Outra vantagem estabelecida para este processo é a conversão da matéria orgânica a biogás, rico em metano (55-80%), que é largamente empregado em sistemas de aquecimento, co-geração de energia ou mesmo na melhoria da qualidade do gás natural.

As etapas de degradação da matéria orgânica, via digestão anaeróbia, que culminam com a produção de gás metano são a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese e a metanogênese (Figura 12.37):

HIDRÓLISE

A Hidrólise é o processo de conversão enzimática de polímeros insolúveis (carboidratos, celulose, proteínas e lipídios) a monômeros (açúcares, ácidos graxos e aminoácidos) através da ação das bactérias hidrofílicas fermentativas que promovem a solubilidade da matéria orgânica, traduzida pela quebra dos polímeros, transformando-as em monômeros por meio de enzimas extracelulares.

A velocidade do processo de hidrólise é afetada por vários fatores dentre os quais temperatura e pH, sendo usualmente a fase limitante no processo de degradação anaeróbia, pois trata-se de um processo extracelular.

ACIDOGÊNESE

Os monômeros formados na etapa anterior passam a ser o substrato utilizado no processo fermentativo, também chamado acidogênico.

Na etapa de acidogênese, formam-se os produtos intermediários ao processo, tais como os ácidos graxos orgânicos (ácido propiônico, butírico, láctico, valérico, caprótico, isobutírico, isopropiônico, entre outros), álcoois (etanol, butanol, entre outros), hidrogênio e dióxido de carbono. A diversidade desses ácidos e álcoois será função da composição do efluente e da diversidade microbiana presente no sistema.

ACETOGÊNESE

A partir dos produtos originados na fase acidogênica, emergem na fase de acetogênese os substratos necessários à metanogênese, ou seja, predominantemente o acetato e o hidrogênio.

Teoricamente, 67 a 69% do CH_4 formado provêm do acetato, mas alguns estudos mostram que essa porcentagem pode chegar a até 73%, graças à atividade das bactérias homoacetogênicas.

METANOGÊNESE

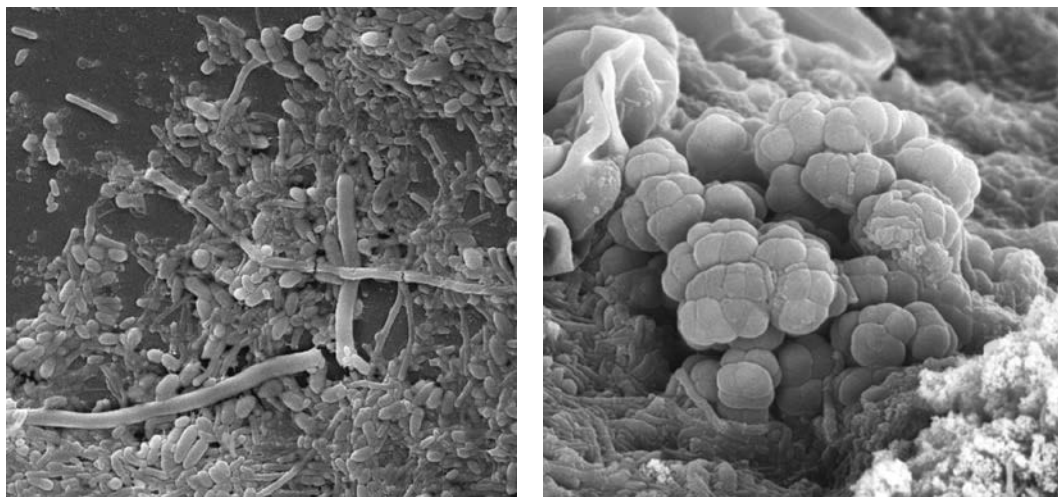
Trata-se da etapa final de degradação anaeróbia sendo o mecanismo controlador do processo, uma vez que as arqueas metanogênicas são as produtoras do metano. São anaeróbias estritas e requerem potencial Redox entre -250 e -300 mV, dificultando técnicas de cultivo.

As arqueas metanobactérias são divididas em dois grandes subgrupos, quais sejam as arqueas hidrogenotróficas e acetoclasticas; segundo Mosey & Fernandes (1984) as

primeiras controlam o potencial redox do meio mantendo baixa a concentração de hidrogênio, enquanto as acetoclasticas são responsáveis pela degradação do acetato. Entre os gêneros de arqueas metanogênicas mais estudados aparecem as *Metanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp. (Fig. 12.38).

FIGURA 12.38

Fotos de microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos anaeróbios



FATORES DE INFLUENCIA NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

pH

A produção do metano pode ocorrer na faixa de pH de 6 a 8 sendo a faixa ótima entre 6,7 a 7,4.

A faixa de pH ótima é diferente para as diversas populações que participam do processo anaeróbio. Para a conversão de proteínas a aminoácidos a faixa ótima situa-se entre 7,0 e 7,5, ao passo que para a conversão de aminoácidos a ácidos o valor ótimo situa-se em torno de 6,3. Já a conversão de carboidratos pode ocorrer numa faixa mais ampla, de pH (4,0 a 7,5), apesar de não ser recomendado operar sistemas a pH inferior a 6,5, devido a possibilidade de acidificação.

ALCALINIDADE

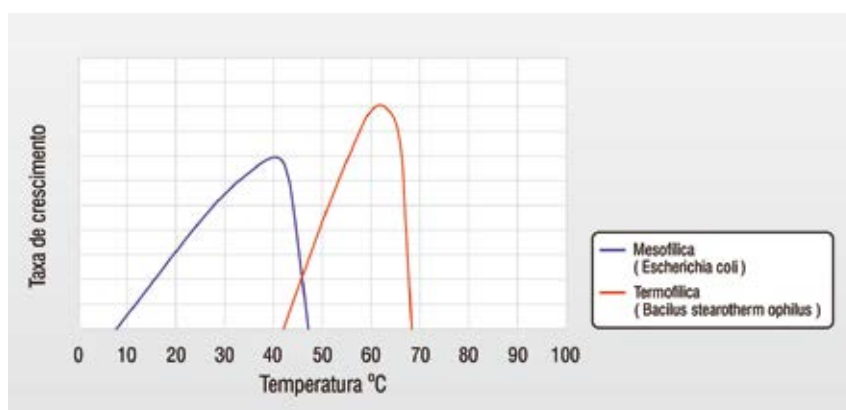
A alcalinidade do sistema, sendo suficientemente elevada, acarreta o tamponamento do pH no reator, evitando assim que o acúmulo dos ácidos orgânicos voláteis resulte na queda de pH. Uma faixa de alcalinidade entre 1.500 e 2.500 mg CaCO₃/L é considerada desejável. No entanto se o processo for operado sem acúmulo de ácidos orgânicos, é possível trabalhar bem com valores da ordem de 500 a 1.000mg CaCO₃/L, mesmo para efluentes industriais.

TEMPERATURA

Apesar da formação de metano poder ocorrer em condições extremas, na faixa de 0 a 97°C, a temperatura é um fator importante para se ter o processo viável tecnologicamente, principalmente para o uso de reatores com alta taxa de admissão de DQO (≥ 8 kg de DQO por metro cúbico de reator/dia).

Pode-se enquadrar a maioria das espécies de bactérias metanogênicas na faixa mesofílica, entre 20 a 40°C, e na termofílica, entre 50 a 60°C. A figura a seguir mostra a relação entre taxa de crescimento microbiano e faixa de temperatura ótima para populações mesofílicas e termofílicas. (Figura 12.39)

FIGURA 12.39
Relação entre taxa de crescimento microbiano e faixa de temperatura para populações mesofílicas e termofílicas



AGITAÇÃO

A agitação favorece o contato entre a biomassa ativa e o substrato, alimento, proporcionando maior uniformidade na formação de produtos intermediários e finais da biodigestão.

Nessas condições, é necessária uma boa condição de distribuição da alimentação na base do reator anaeróbio para manter uma taxa de aplicação hidráulica adequada para que se evitem zonas mortas, com conseqüente diminuição do desempenho no digestor. Contribui também com o aumento do grau de agitação, a ascensão das bolhas de biogás geradas no processo.

Especificamente, para os reatores UASB, adota-se taxa de aplicação superficial na base do reator entre 0,5 e 1,2 m³/m².h .

NUTRIENTES

Para que a fermentação e o crescimento microbiano ocorram em condições ótimas, é necessário que haja macro e micronutrientes em concentrações adequadas.

Para tratamento de esgoto sanitário considera-se essas relações dentro de parâmetros normais, não se aplicando sistemas para dosagem de macro ou micro nutrientes. Contudo, para efluentes industriais cada caso deverá ser estudado e testado.

INIBIDORES

Alguns compostos químicos são biologicamente tóxicos quando se encontram em solução e excedem uma dada concentração crítica, para a qual os microrganismos anaeróbios ainda são capazes de se aclimatar (Tabela 12.14).

TABELA 12.14
Concentração de compostos orgânicos
para reduzir a atividade de microrganismos anaeróbios em 50%.

Compostos	Concentração (mmol/L)
1-Cloropropeno	0,1
Nitrobenzeno	0,1
Acroleína	0,2
1-Cloropropano	1,9
Formaldeído	2,4
Acido Laurico	2,6
Etilbenzeno	3,2
Acrilonitrila	4,0
3-Cloro-1,2-Propanodiol	6,0
Crotonaldeído	6,5
Ácido 2-Cloropropionico	8,0
Acetato de Vinil	8,0
Acetaldeído	10
Acetato de Etina	11
Ácido Acrílico	12
Catecol	24
Fenol	26
Anilina	26
Resorcinol	29
Propanol	90

a – Concentração que resulta na redução de 50% da atividade microbiana.

A Tabela 12.15 a seguir mostra o efeito inibitório de algumas substâncias em sistemas anaeróbios. (Ver também para efeito comparativo a Tabela 12.6)

TABELA 12.15
Concentração de substâncias inorgânicas necessárias

Substâncias	Concentração de forte inibição (mg/L)
Sódio	8.000
Potássio	12.000
Cálcio	8.000
Magnésio	3.000
Amoníaco NH ₄ ⁺	3.000
Sulfeto	200
Cromo (VI)	3,0 (solúvel) 200-250 (total)
Cromo (III)	3,0 (solúvel) 200-250 (total)
Níquel	30 (total)

GERAÇÃO DE BIOGÁS

O biogás pode ser definido como um subproduto da degradação anaeróbia gerado em estruturas denominadas digestores, cuja composição é rica em metano, gás carbônico e outros gases em menores quantidades, tais como amônia e sulfeto de hidrogênio.

A respiração anaeróbia pode ser representada de forma simplificada segundo a equação a seguir:



Para efluentes de cervejaria, bebidas e condensados de destilarias, por exemplo, a DQO degradada situa-se na faixa de 75% a 85%, com produção de 0,40 a 0,45 de CH₄/kg de DQO degradada.

LODO BIOLÓGICO GERADO EM EXCESSO

O coeficiente de produção celular depende da composição do substrato (DQO), uma vez que a digestão anaeróbia envolve diversas etapas. Lettinga et al. (1996) apresentam as seguintes relações:

Biomassa com baixo coeficiente de produção celular:

$$Y = 0,05 \text{ g SSV/ g DQO} \text{ – para degradação de ácidos voláteis.}$$

Biomassa com elevado coeficiente de produção celular

$$Y = 0,15 \text{ g SSV/ g DQO} \text{ – para degradação de carboidratos.}$$

Efluentes de cervejarias, fábricas de refrigerantes, condensados de destilarias são alguns exemplos de substrato com baixo coeficiente de produção celular.

Esgoto sanitário é um exemplo de substrato com alto coeficiente de produção celular. O valor de 0,15 g SSV/ g DQO pode ser utilizado para estimar a quantidade de lodo em excesso em cuja composição está presente não só a biomassa produzida, mas também matérias aderidas a este lodo.

PROCESSOS MISTOS

Para incrementar o desempenho das estações anaeróbias, que isoladamente tem se mostrado insuficiente para assegurar o atendimento à legislação ambiental, atualmente está difundida a utilização de processos aeróbios para pós-tratamento do efluente de um reator anaeróbio.

A redução de carga orgânica no sistema anaeróbio resulta na redução proporcional do consumo de oxigênio para o sistema aeróbio de jusante, com conseqüente redução, também proporcional, da energia despendida na aeração.

Esta concepção minimiza também a geração de lodo biológico excedente, quando comparada ao processo puramente aeróbio, uma vez que grande parte da carga orgânica é degradada por processo anaeróbio.

REATORES ANAERÓBIOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

Os principais atrativos ao emprego do processo anaeróbio aplicados ao tratamento de efluentes líquidos industriais correspondem à economia de energia elétrica, a minimização da produção de resíduos sólidos na forma de lodo biológico excedente e a produção de biogás energético. Entretanto, estes atrativos exigem sistemas com tecnologia adequada, tanto em termos de controle sobre o processo, como também sobre a engenharia envolvida no reator.

Os sistemas, quando não adequadamente dimensionados, projetados e operados, ficam sujeitos a desequilíbrios no processo causando perda de eficiência geral do sistema e diversos problemas de ordem operacional tais como, (i) o arraste do lodo, (ii) perda de atividade do lodo, por meio da acumulação de materiais e substâncias cimentantes ou até mesmo tóxicas, (iii) consumo excessivo de insumos para correção do pH e (IV) exalação excessiva de substâncias odoríferas).

As medidas corretivas vão da reinoculação do reator, ou seja, substituição total ou parcial da biomassa no processo, à implantação de sistemas de controle de odores. As alterações na concepção do sistema podem resultar onerosas, merecendo avaliações cuidadosas dos fornecedores destes equipamentos.

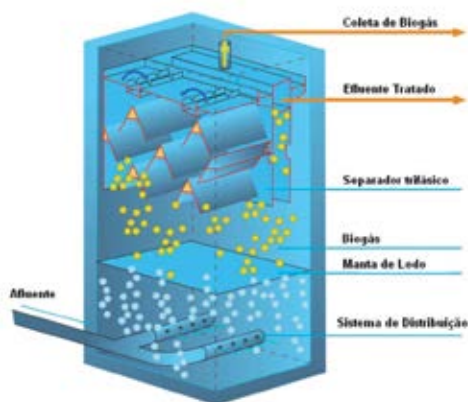
Apresenta-se a seguir as concepções tecnológicas mais consagradas atualmente, que correspondem aos reatores do tipo UASB e EGSB⁸.

REATORES UASB (UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET)

Trata-se de uma modalidade mais flexível de tratamento anaeróbio, operando sob fluxo ascendente e manta de lodo.

⁸ Paulo Roberto de Lamo e Elias Takeshi Matsumo

FIGURA 12.40
Desenho representativo do Reator UASB



Na parte inferior do reator há a câmara de reação onde se desenvolve uma alta concentração de microorganismos anaeróbios sob forma de uma manta de lodo, seguindo uma conformação homogênea.

O despejo atravessa a manta de lodo em fluxo ascendente, ocasião em que boa parte da matéria orgânica é utilizada como substrato produzindo gás carbônico, metano e novos microorganismos em uma suspensão de sólidos. Toda esta mistura constituída de fases sólida, líquida e gasosa sobe pelo reator em direção à zona de decantação e câmara de gás (separador trifásico), ambas segregadas da câmara de reação.

A separação do gás é feita na entrada da câmara de decantação, de modo a direcioná-la para a câmara de gás.

Na câmara de decantação ocorre a separação de fases. Os sólidos descem de volta para a câmara de reação enquanto que o sobrenadante flui com significativas taxas de remoção de carga orgânica.

O lodo em excesso é removido diretamente da manta de lodo, enquanto os gases são removidos pela superfície da unidade.

Estes reatores são utilizados para vários tipos de despejos industriais, notadamente os oriundos das indústrias alimentícias como açúcar e álcool, conservas e bebidas (cervejarias), que se caracterizam por apresentarem altas cargas orgânicas com elevados níveis de biodegradabilidade.

O dimensionamento do volume do reator deve ser precedido de ensaios de tratabilidade a partir de amostras representativas do despejo. Contudo, o volume do tanque é definido em função do tempo de detenção hidráulico ou pela taxa de carregamento orgânico. Estes, por sua vez, dependem das características de cada despejo. Valores de tempos de detenção situam-se entre 6h para esgotos sanitários brutos até vários dias para despejos industriais de alta carga orgânica como a vinhaça. Já as taxas de carregamento orgânico variam de 5 a 15 kg/m³_{reator}·dia.

O emprego do reator do tipo UASB encontra-se consagrado para o tratamento de despejo de cervejarias contando com dezenas de referências nacionais. (Figura 12.40)

Atualmente, seu uso se restringe a pequenos estabelecimentos, devido principalmente a entrada no mercado dos reatores de alta taxa EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed*).

Objetivando a elevação da eficiência na remoção de carga orgânica, o tratamento biológico anaeróbio pode ser complementado com sistemas aeróbios (lodos ativados).

EXEMPLO DE DIMENSIONAMENTO DE REATOR UASB PARA INDÚSTRIA DE BEBIDAS

Determinação do volume do reator, taxa de produção de biogás, energia potencial, produção de lodo, consumo de nutrientes e alcalinizante para o tratamento das águas residuárias de uma cervejaria de pequeno porte com capacidade para produção de 1.200.000 hL/ano.

Características dos despejos industriais:

As variações de vazão e carga são extremamente significativas, pelo fato do processo produtivo da cerveja ocorrer em batelada. Os seguintes indicadores são normalmente utilizados na gestão ambiental destes estabelecimentos:

Consumo específico de água: expressa a quantidade total de água captada dividida pela produção total de bebidas. Os usos envolvem desde a água a ser incorporada ao produto até as águas de serviço, com seus requisitos de qualidade específicos.

Produção específica de efluentes: expressa a quantidade total de efluentes gerados dividida pela produção total de bebidas. Este indicador normalmente é fornecido somente por empresas que já possuem estação de tratamento. Existe a possibilidade de se estimar com base no indicador de consumo específico de água, descontando-se a água incorporada ao processo.

Características físico-químicas dos despejos de cervejaria após o tratamento preliminar (peneiramento e desarenação).

Parâmetros para dimensionamento de UASB:

Concentração de biomassa ativa (X):	25 kg SST/m ³
SSV/SST:	0,85
Velocidade ascensional ($v_{\text{ascensional}}$):	0,6 m/h
Taxa de carregamento orgânico (L_v):	8 kg DQO/m ³ reator·d
Atividade metanogênica específica (AME):	0,5 kg DQO/kg SST.dia
Coefficiente de rendimento celular (Y):	0,03 kg SST/kg DQO removida
Requisitos de nutrientes:	SSV:N:P = 1:0,12:0,024
Produção de biogás:	0,4 m ³ de biogás/kg DQO removida
Composição do biogás:	70% metano / 30% gás carbônico
Poder Calorífico Inferior do CH ₄ puro (PCI _{CH₄}):	8.500 kcal/Nm ³ CH ₄

Solução:

a) Determinação da carga orgânica afluenta CO:

$$CO = \frac{3000 \text{ mg} / \text{L} \times 2000 \text{ m}^3 / \text{dia}}{1000} = 6000 \text{ kg DQO} / \text{dia}$$

b) Cálculo do volume do reator segundo o critério hidráulico:

Área do reator:

$$A_{UASB} = \frac{Q}{V_{\text{ascensional}}} = \frac{83,33 \text{ m}^3 / \text{h}}{0,6 \text{ m/h}} = 138,9 \text{ m}^2$$

Volume do reator:

$$V_{UASB} = A_{UASB} \cdot H = 138,9 \text{ m}^2 \times 5,25 \text{ m} = 730 \text{ m}^3$$

c) Cálculo do volume do reator segundo o critério da taxa de carregamento orgânico:

Cálculo do volume do reator:

$$V_{UASB} = \frac{C_{DQO}}{L_v} = \frac{6000 \text{ kg DQO/dia}}{8 \text{ kg DQO/ m}^3\text{d/dia}} = 750 \text{ m}^3$$

d) Composição do volume do reator:

Deve-se escolher o maior volume calculado, segundo os critérios de taxa de aplicação hidráulica e taxa de carregamento orgânico. Neste exemplo, o maior volume foi dado pela taxa de carregamento orgânico, o que resulta no seguinte tempo de detenção hidráulica:

Tempo de detenção hidráulico:

$$T_{DH} = \frac{V_R}{Q} = \frac{750 \text{ m}^3}{2000 \text{ m}^3/\text{dia}} = 0,375 \text{ dia} = 9,0 \text{ hs}$$

Volume da zona de digestão:

Massa de lodo com base em sua atividade metanogênica (AME):

$$M_x = \frac{C_{DQO}}{AME} = \frac{6000 \text{ kg DQO} \times 0,8}{0,5 \text{ kg DQO / kg SST}} = 9600 \text{ kg SST}$$

Cálculo do volume de lodo necessário ao processo:

$$V_x = \frac{M_x}{[X]} = \frac{9600 \text{ kg SST}}{25 \text{ kg SST / m}^3} = 384 \text{ m}^3$$

Volume da zona de decantação:

Considerando o tempo de detenção na zona de decantação igual a 2 horas, tem-se:

$$V_{DEC} = 2.000 \text{ m}^3/\text{dia}/24 \text{ h} \times 2 \text{ h} = 167 \text{ m}^3$$

O volume total do reator é superior à soma do volume de decantação e volume do lodo, conferindo a flexibilidade necessária à operação do reator.

e) Cálculo do lodo excedente para determinar a dosagem de nutrientes

A eficiência na remoção da carga orgânica segundo os parâmetros utilizados situa-se em 80%.

Lodo biológico excedente:

$$P_{XV} = C_{DQO\text{ removida}} Y = 4.800 \times 0,03 = 144 \text{ kg SST / dia}$$

$$P_{XV} = P_x \cdot 0,85 = 122,4 \text{ kg SST / dia}$$

Demanda de nutrientes:

$$N_{\text{requerido}} = 12\% P_{XV} = 122,4 \times 0,12 = 14,7 \text{ kg N/dia}$$

$$P_{\text{requerido}} = 2,4\% P_{XV} = 122,4 \times 0,024 = 2,9 \text{ kg P/dia}$$

Nutrientes presente no efluente:

$$N_{\text{efluente}} = 0,020 Q = 40 \text{ kg N/dia}$$

$$P_{\text{efluente}} = 0,005 Q = 10 \text{ kg P/dia}$$

Dosagem suplementar de nutrientes:

$$N_{\text{suplementar}} = 0 \text{ kg N/dia}$$

$$P_{\text{suplementar}} = 0 \text{ kg P/dia}$$

Os efluentes de cervejaria normalmente não são deficitários em termos de nutrientes. Entretanto, de forma a garantir a operação adequada da estação de tratamento, recomenda-se prever dosagem de nutrientes com as capacidades mínimas.

f) Alcalinidade

A alcalinidade mínima requerida para manter o pH em torno de 6,5 a 7,0 corresponde a uma dosagem em torno de 4 a 6% da carga de DQO aplicada ao reator.

Consumo diário de NaOH:

$$C_{NaOH} = 6.000 \text{ kg DQO / dia} \times 0,06 \text{ kg/m}^3 = 360 \text{ kg NaOH/dia}$$

Deve-se monitorar constantemente a alcalinidade no interior do reator UASB, bem como de seus afluentes e efluentes. O consumo de alcalinizantes pode ser reduzido em função da produção da alcalinidade na etapa de metanização.

Devido às operações de limpeza, o processo industrial gera, ocasionalmente, efluentes com elevado pH que necessitam correção.

g) Produção de biogás e energia

Produção de biogás:

$$V_{\text{BIOGÁS}} = 0,45 C_{\text{DQO}} \text{ removida} = 0,45 \text{ Nm}^3 \text{ de biogás/kg DQO} \times 4800 = 2160 \text{ Nm}^3 \text{ de biogás/dia}$$

Composição estimada do biogás (saturado com água):

$$\text{CH}_4 = 70\%$$

$$\text{CO}_2 = 29\%$$

Outros gases = 1%

Poder calorífico inferior (PCI) do biogás:

$$\text{PCI}_{\text{BIOGÁS}} = 0,7 \text{ PCI}_{\text{CH}_4} = 0,7 \times 8500 \text{ kcal/Nm}^3 = 5950 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ de biogás}$$

Equivalente com óleo combustível de baixo ponto de fusão ($E_{\text{óleo}}$):

$$\text{PCI}_{\text{óleo}} = 10.500 \text{ kcal/kg}$$

$$E_{\text{óleos}} = \frac{\text{PCI}_{\text{BIOGÁS}} \times V_{\text{CH}_4}}{\text{PCI}_{\text{ÓLEO}}} = \frac{5950 \text{ kcal/Nm}^3 \times 2160 \text{ Nm}^3/\text{d}}{10500 \text{ kcal/kg}} = 1224 \text{ kg óleo/dia}$$

FIGURA 12.41
Reator UASB para tratamento de efluentes de cervejaria



Fonte: Dedini

REATOR ANAERÓBICO EGSB (EXPANDED GRANULAR SLUDGE BED)

Os reatores anaeróbios EGSB são uma evolução dos reatores do tipo UASB, uma vez que utiliza o conceito de leito expandido que permite a aplicação de velocidades ascensionais elevadas do líquido e de gás. Dentre os processos patenteados segundo esta tecnologia destaca-se o Reator Anaeróbio de Circulação Interna (IC)⁹ que se caracteriza pela separação do biogás em dois estágios dentro do reator pela elevada relação altura/diâmetro e pela recirculação interna do líquido impulsionado pela produção do biogás. (Figuras 12.42 e 12.43)

Fundamentalmente, o processo consiste em configurar dois reatores UASB sobrepostos. A parte inferior do reator abriga um leito de lodo anaeróbio granuloso expandido altamente concentrado. A fluidização (expansão) do leito é provocada pela elevada turbulência neste setor pela ação do biogás. No primeiro estágio, a maior parte do gás produzido é coletada pelo 1º separador de fases propiciando ao mesmo tempo o arraste do líquido e do lodo anaeróbio através de uma tubulação de subida até o 2º separador de fases gás-líquido localizado no topo do reator.

Enquanto o biogás e o efluente tratado deixam separadamente o sistema pela parte superior do reator a mistura efluente lodo é conduzida através da tubulação de descida até o fundo do reator caracterizando o processo representado pelo fluxo de recirculação interna.

⁹ Patente PAQUES

O fato do despejo bruto entrar misturado como lodo de retorno e com a fase líquida recirculada confere um grau de diluição minimizando riscos de toxicidade e choques de carga orgânica e pH.

Em decorrência destes fatos, os reatores IC, comparativamente aos reatores UASB, admitem taxas de aplicação (kg DBO/m³.dia), cerca de três vezes maiores resultando, conseqüentemente, tempos de detenção muito menores, conseguindo eficiências equivalentes de remoção de DQO e DBO.

As vantagens do uso do reator EGSB em relação ao UASB correspondem à realização do tratamento de efluentes em reator de menor volume e utilizando uma quantidade muito inferior de lodo, razões pelas quais o emprego do reator IC encontra-se consagrado para cervejarias de grande porte. A tabela 12.16 apresenta um comparativo entre o reator IC e o UASB.

EXEMPLO DE DIMENSIONAMENTO DE REATOR EGSB PARA INDÚSTRIA DE BEBIDAS

Para o mesmo estabelecimento apresentado no exemplo anterior, determinar o volume do reator na modalidade EGSB.

Parâmetros para dimensionamento de EGSB:

Concentração de biomassa ativa (X): 50 kg SST/m³

SSV/SST: 0,85

Velocidade ascensional ($v_{\text{ascensional}}$): < 0,8 m/h

Taxa de carregamento orgânico (L_v): 25 kg DQO/m³ reator.dia

Atividade metanogênica específica (AME): 0,75 kg DQO/kg SST.dia

Requisitos de nutrientes: SSV:N:P = 1:0,12:0,024

Produção de biogás: 0,4 m³ de biogás/kg DQO removida

Composição do biogás: 70% metano / 30% gás carbônico

Poder Calorífico Inferior do CH₄ puro (PCI_{CH_4}): 8.500 kcal/Nm³

Solução:

1) Determinação da carga orgânica afluyente CO:

$$CO = \frac{3.000 \text{ mg/L} \times 2.000 \text{ m}^3/\text{dia}}{1.000} = 6.000 \text{ kg DQO/dia}$$

2) Cálculo do volume do reator segundo o critério da taxa de carregamento orgânico:

O projeto do reator EGSB certamente envolve pesquisas diversas para a determinação de sua concepção e forma de operação. Posteriormente são obtidos através de suas aplicações em escala real, ou piloto, valores para o parâmetro da taxa de carregamento orgânico em função da eficiência atingida. Para efluente de cervejaria tem-se como valor

médio conservador a taxa de carregamento orgânico de 25 kg DQO/m³_{reator}.dia, garantido eficiência de 80%.⁽¹⁰⁾

$$V_{\text{EGSB}} = \frac{\text{CDQO}}{\text{Lv}} = \frac{6000 \text{ kg DQO/dia}}{25 \text{ kg DQO/m}^3\text{dia}} = 240\text{m}^3$$

Dimensões comerciais, altura (L) e diâmetro (d):

$$d = 4,00 \text{ m}$$

$$L = 19,00 \text{ m}$$

Este volume resulta no seguinte tempo de detenção hidráulica:

$$T_{\text{DH}} = \frac{V_{\text{EGSB}}}{Q} = \frac{240\text{m}^3}{2000\text{m}^3\text{d}} = 0,12 \text{ dia} = 2,88 \text{ hs}$$

Cálculo da massa de lodo com base em sua atividade metanogênica (AME):

$$M_x = \frac{C_{\text{DQO}}}{\text{AME}} = \frac{6000 \text{ DQO/d} \times 0,8}{0,75 \text{ kg DQO/kg SST.dia}} = 6400 \text{ kg SST}$$

Cálculo do volume de lodo necessário ao processo:

$$V_x = \frac{M_x}{[X]} = \frac{6400\text{m}^3}{50 \text{ kg SST/m}^3} = 128 \text{ m}^3 \text{ de lodo}$$

3) Alcalinidade

A recirculação do efluente, que é da ordem de 2-3 vezes a vazão afluyente, promove a maximização da reciclagem da alcalinidade gerada no processo, a qual chega a dispensar a sua dosagem em condições normais de operação. Entretanto, convém prever sistema para dosagem de alcalinizante necessária para operações de partida (conforme calculado no exemplo anterior) e por se tratar de um dos mecanismos para o controle do pH.

¹⁰ Fonte: Dedini

TABELA 12.16

Comparação entre parâmetros de processo e projeto dos reatores UASB e IC (EGSB)

PARÂMETROS	UASB	IC (EGSB)
Volume de reator (m ³)	750	240
Tempo detenção hidráulica (h)	9,0	2,9
Volume de lodo para manter o processo (m ³)	384	128
Lodo anaeróbio	ativo, concentrado	granulado
Separador S/L/G	alta retenção biomassa	2 estágios
Altura do reator (m)	4,5 – 6,0	16,0 – 25,0
Atividade do lodo (kg DQO/kg SSV . dia)	0,5	1,0 (dimensionado com 0,75)
Taxa Aplicação (kg DQO/m ³ reator . dia)	8	20 – 40 (dimensionado com 25)
Velocidade do líquido (m/h)	1,0	5 – 10
Velocidade do biogás (m/h)	0,5 – 0,9	7 – 10
Eficiência remoção DQO sol. (%)	80	80
Eficiência remoção DBO sol. (%)	90	90

Fonte: Dedini

FIGURA 12.42

Desenho representativo do Reator IC. - Cortesia da Paques B.V



Foto: Dedini

FIGURA 12.43
Reatores IC para tratamento de Efluentes



Fonte: Dedini

O PROCESSO BVF1¹¹

Trata-se de um processo anaeróbio de baixa taxa de carregamento ($0,3 - 3 \text{ kg DQO/m}^3$) conduzido em reatores fechados sob forma de lagoas anaeróbias ou na forma de tanques metálicos ou de concreto, todos eles cobertos com geomembranas flutuantes. Esta tecnologia é uma modificação do processo UASB com o de contacto anaeróbio e é adequada para tratar despejos com elevada carga orgânica. Agrega também espaços para equalização e armazenamento de lodo. (Figura 12.44)

Devido ao seu longo tempo de retenção hidráulica, e também do extenso tempo de retenção de sólidos, este tipo de reator permite o recebimento e tratamento de efluentes com altas concentrações de sólidos em suspensão e óleos e graxas (tais como de laticínios, por exemplo), sem necessidade de tratamento primário.

Em qualquer dos casos, o despejo adentra na parte lateral do reator por meio de uma rede de tubos distribuídos sob uma manta de lodo. Adicionalmente, uma parte do lodo e do sobrenadante é recirculada por meio de injeção na tubulação principal de entrada.

A maior parte da remoção da carga orgânica e geração de biogás ocorre na zona de reação primária, cuja extensão é função da geometria do reator e das características dos despejos.

Após deixar a zona primária a suspensão se dirige a uma segunda zona de reação, denominada secundária. Como há menos carga orgânica remanescente nesta zona, menor quantidade de biogás será produzida permitindo, desse modo, que os sólidos decantem. Quando necessário, o reator prevê misturadores submersos acionados durante a partida para melhorar o contato entre lodos e substrato.

Em seguida, a suspensão assoma à zona de clarificação em cuja parte superior se situa um dispositivo de separação gás-líquido-sólidos localizado na saída do reator.

¹¹ Patente ADI

O descarte do lodo é feito quando o volume de lodo ocupa 50 – 70% do volume do tanque. Ocorre em uma frequência variando de diária a anual, uma vez que gera quantidades reduzidas de lodo excedente, podendo também receber lodos aeróbios para digestão anaeróbia conjunta.

O biogás se eleva através do líquido emergindo da interface gás-líquido permanecendo sob a cobertura da geomembrana e fluindo em direção ao perímetro do tanque de onde é coletado. Com a aplicação de uma pequena pressão negativa por meio de sopradores é facilitada a extração do biogás e impedido o escape de substâncias odoríferas. A produção estimada de biogás é de 0,35 Nm³ de metano/ kg DQO removida.

A eficiência deste processo, em termos de remoção de DQO é variável, de acordo com o despejo ou substrato a ser tratado obtendo-se eficiências desde os 60 até 90%.

FIGURA 12.44
Lagoa anaeróbia coberta com geomembrana



Fonte:ADI

O PROCESSO ANMBRI

O processo AnMBR compreende um reator anaeróbio de alta taxa de carregamento (3 a 15 kg DQO/dia. m³, em regime de mistura completa (CSTR), associado a uma etapa de retenção de sólidos por membranas de ultra-filtração. (Figura 12.45).

Esta barreira virtualmente absoluta de sólidos garante estabilidade e um funcionamento eficiente do sistema, mesmo com elevada carga orgânica e intensas condições de mistura.

Uma vez que não se utiliza a sedimentação por gravidade, cargas orgânicas mais eleva-

das e condições com mais intensidade de mistura podem ser adotados em comparação com outras tecnologias anaeróbias, aumentando assim a remoção da carga orgânica, aumento da produção do biogás, redução da área do sistema e permitindo o tratamento de águas residuais com concentrações elevadas de sólidos suspensos e gorduras ou óleos e graxas.

Da mesma forma que nos demais reatores anaeróbicos, a geração de biogás é estimada em $0,35 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ DQO removida. Devido a alta taxa de retenção de sólidos e altas concentrações de sólidos no reator (15 a 80 g/L), a eficiência de remoção de carga orgânica é bastante elevada, atingindo 95 – 98%. Desta forma, obtém-se geração de biogás superior a de reatores com menor eficiência de conversão.

O descarte de lodo em excesso é realizado periodicamente, com o objetivo de se manter uma concentração de sólidos em suspensão dentro do reator em uma faixa pré-estabelecida.

FIGURA 12.45
Reator Anaeróbico a Membrana – Processo ADI-AnMBR®



Fonte:ADI

PROCESSO ANAERÓBIO PARA REMOÇÃO DE METAIS E SULFATO

O tratamento biológico de efluente originário do beneficiamento de metais envolve a conversão bacteriana de sulfato a sulfeto e sulfeto a enxofre elementar.

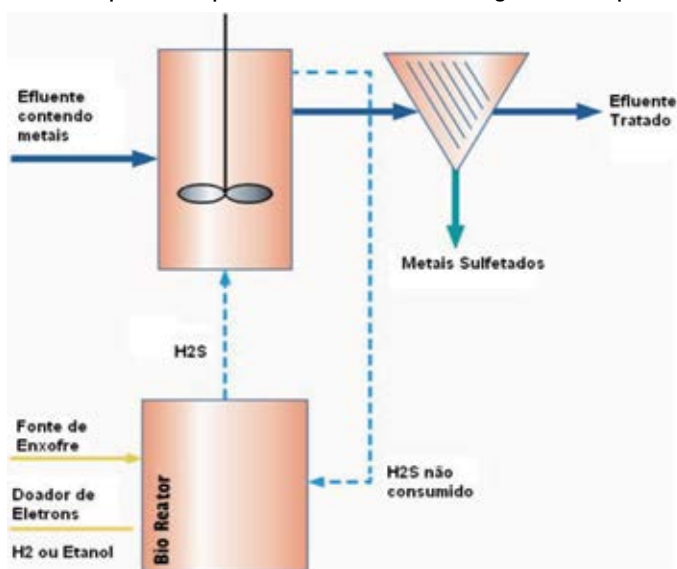
Neste contexto, na década de 90, a empresa holandesa Paques desenvolveu processos comercializáveis para tratar biologicamente efluentes de mineração. Entre as tecnologias desenvolvidas destacam-se: Thioteq, para remoção e recuperação de metais de correntes líquidas e Sulfateq para remoção e recuperação de enxofre.

Thioteq

Trata-se de uma tecnologia que visa a remoção ou recuperação de metais via precipitação de sulfetos metálicos. (Figura 12.46)

Uma solução contendo sulfato, que pode ser efluente ou água subterrânea ou superficial contaminada com sulfato, alimenta o reator anaeróbico composto por bactérias redutoras de sulfato (SBR) que através da presença de doadores de elétrons (H_2 , etanol, butanol, esgoto sanitário, entre outros) converte o sulfato a gás sulfídrico. O gás sulfídrico gerado no bio-reator alimenta o tanque de mistura onde haverá o contato entre o efluente contendo metais. Os metais são precipitados quimicamente na forma de sulfetos metálicos em decantadores lamelares.

FIGURA 12.46
Esquema representativo da Tecnologia Thioteq



A precipitação dos metais pode ser seletiva. Caso seja de interesse obter a precipitação de Cu, por exemplo, deve-se operar o sistema a pH próximo a 2. Neste caso, haverá uma precipitação seletiva de sulfeto de cobre com alta pureza. Se o interesse for recuperação de zinco, alimenta-se o sistema com pH inferior a 6 garantindo uma precipitação seletiva de sulfeto de zinco gerando um sub-produto de alta pureza.

Comparativamente, os sulfetos metálicos são precipitados em baixos valores de pH permanecendo em solução metais com concentração da ordem de 10^{-3} mg/L, ao passo que a precipitação convencional, alcalina, gera hidróxidos a pHs mais elevados, superiores a 8, promovendo maior consumo de agente alcalinizante. Além disso, os hidróxidos em solução apresentam-se com concentração superior a 10^{-2} mg/L, com o inconveniente da formação de grande quantidade de gesso que deve ser disposto junto aos hidróxidos metálicos.

Na Planta industrial da Wheal Jane Mine em Cornwall na Inglaterra foi implantada uma unidade de THIOTEQ. A Tabela 12.17 compara os resultados obtidos com a planta anteriormente operada com cal.

TABELA 12.17: Quadro comparativo entre os processos de precipitação com cal e sulfetos

ELEMENTOS	EFLUENTE GERADO DA PRECIPITAÇÃO ALCALINA (mg/L)	EFLUENTE GERADO NA PRECIPITAÇÃO COM SULFETOS (mg/L)	PADRÃO DE LANÇAMENTO CONAMA 357/2005 (mg/L)
Ferro	0,2	<0,1	15
Zinco	1,7	<0,05	5
Cobre	0,03	<0,01	1
Alumínio	0,7	0,1	-
Manganês	2,1	0,5	1
Cádmio	0,004	<0,0005	0,2
Sulfato	850	200	250*

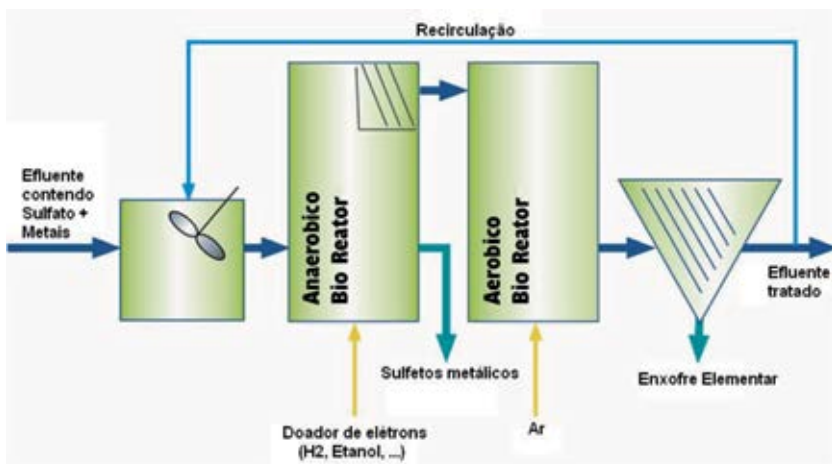
(Wheal Jane Mine em Cornwall – Inglaterra)

A Tabela 12.17 demonstra a elevada eficiência do THIOTEQ quando comparado com a precipitação alcalina. Os resultados obtidos atendem aos padrões de lançamento e mesmo os padrões de classe de corpos receptores principalmente no que se refere a sulfato (SO_4^{2-}) que é de 250 mg/L pelo CONAMA 357/2005. Cabe ressaltar, que dificilmente a precipitação alcalina gerará efluente com concentração de SO_4^{2-} menor que 800 mg/L, o que confere grande vantagem competitiva ao sistema THIOTEQ, quando o interesse é a recirculação de água de processo ou mesmo a disposição em corpos receptores com baixa vazão ou mesmo com limite de admissão de SO_4^{2-} .

Sulfateq

Trata-se de uma tecnologia que envolve recuperação de enxofre elementar e remoção de sulfato de correntes líquidas, com aplicação em indústria de mineração, eletrólise, entre outras. (Fig. 12.47)

FIGURA 12.47
Esquema representativo da Tecnologia Sulfateq



O efluente contendo enxofre passa por um tanque agitado onde é misturado ao efluente tratado recirculado de forma a promover a correção do pH. Esta operação visa reduzir o consumo de agente externo de alcalinidade na alimentação do reator anaeróbio. Passada essa etapa, o efluente alimentará o reator anaeróbio contendo bactérias redutoras de sulfato (BRS) que reduzirá o sulfato a sulfeto. Este efluente, por sua vez, alimentará o reator aeróbio contendo bactérias *Thiobacillus* que converterão, sob condições de baixa concentração de oxigênio, sulfeto a enxofre elementar. O enxofre elementar é precipitado em decantadores lamelares com elevada pureza (95%) e sedimentabilidade. Esse enxofre pode ser empregado na planta de geração de ácido sulfúrico ou mesmo ser vendido como insumo para indústria de fertilizantes, entre outras aplicações.

Em 1992 foi implantada a primeira unidade Sulfateq na Budel Zink na Holanda para refino de zinco. O processo além de promover a redução de sulfato em uma corrente de 480 m³/h, recupera sulfeto de zinco que retorna ao processo, objetivando a recuperação do zinco e geração de ácido sulfúrico nas plantas de ustulação.

A Tabela 12.18 mostra os resultados obtidos do tratamento após a precipitação seletiva de sulfeto de zinco. Para essa unidade adotou-se acetato como doador de elétrons. O sistema além de promover a remoção de sulfato reduziu a concentração de nitrogênio utilizando-o como agente oxidante em complementação ao oxigênio empregado no reator aeróbio, reduzindo-o a nitrogênio gasoso.

TABELA 12.18:
Resultados de Operação da unidade de Sulfateq
implantada na Budel Zink – Holanda

ELEMENTOS	AFLUENTE (mg/L)	EFLUENTE (mg/L)
Estanho	15,4	0,1
Cobre	34	0,1
Níquel	52	0,1
Manganês	5,6	0,6
Cromo	2,5	0,05
Chumbo	1,3	0,05
Ferro	13,6	1
Sulfato	420	50
Nitrato	3300	6
Acetato	6100	100

PROCESSO ANAERÓBIO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

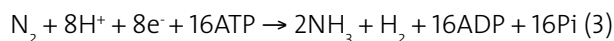
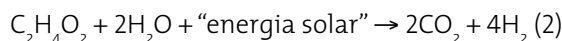
O hidrogênio é estudado como alternativa ao uso de combustíveis fósseis para geração de energia e é largamente empregado na indústria química.

Na década de 70, foram realizadas as primeiras pesquisas que demonstraram a viabilidade tecnológica da obtenção de hidrogênio via processos biológicos: fotossíntese

e fermentação escura. Entre as duas rotas a fermentação escura permite a obtenção a partir de águas residuárias contendo matéria orgânica (esgoto sanitário e efluentes industriais).

O processo fotossintético é desenvolvido por microorganismos fotoautotróficos ou fotoheterotróficos. Na produção fotoautotrófica o hidrogênio é gerado na fotólise da água. Esse processo possui baixa eficiência, pois somente 1,5% da irradiação solar é aplicada no processo e é realizado por microalgas e cianobactérias (Reação 1).

A produção fotoheterotrófica do hidrogênio é realizada por bactérias ou cianobactérias. Nessa etapa, o hidrogênio é obtido da conversão de ácidos orgânicos (Reação 2, exemplo para o ácido acético) ou N_2 (Reação 3) pela ação da energia solar (até 10% da irradiação).



A fermentação escura, nada mais é que a etapa intermediária do processo anaeróbio de obtenção do metano a partir de matérias orgânicas. Na degradação da matéria orgânica hidrogênio (Reação 4, para a glicose), dióxido de carbono, ácidos e álcoois são produzidos como sub produtos da fermentação.



Esse processo pode ocorrer em condições anaeróbias ou anóxicas, e é desenvolvido por bactérias, sendo o gênero *Clostridium* sp. o mais estudado e aplicado a esses sistemas.

Para favorecer a obtenção do hidrogênio a partir de compostos orgânicos é necessária alterar a cadeia trófica de modo a evitar o consumo de hidrogênio pelas bactérias metanogênicas e de favorecer as vias fermentativas e produtoras de hidrogênio, desestimulando a ocorrência de outros processos consumidores de hidrogênio.

A produção de hidrogênio por fermentação anaeróbia a partir de resíduos pode ser feita em reatores de leito fixo ou de manta de lodos, reatores contínuos ou em batelada, porém tal tecnologia encontra-se ainda no âmbito das pesquisas ¹².

12.11 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE ALGUNS CONTAMINANTES PERIGOSOS

HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Degradam mais efetivamente sob condições aeróbias através de um grande número de bactérias que os utilizam como fonte de carbono e energia.

¹² Bruna Soares Fernandes e Marcelo Zaiat

BENZENO E PAHs

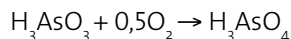
Degradam por hidroxilação e clivagem do anel benzênico. As taxas de biodegradação dos compostos de PAH são elevadas quando existem moléculas com 2 ou 3 anéis. Maior número de anéis e a introdução de grupos metil na molécula resultam em decréscimo desta taxa.

SOLVENTES HALOGENADOS

Podem ser biodegradados, sob certas condições, através de metabolização aeróbia com o contaminante como fonte de energia e dehalogenação reductiva.

ARSÊNICO¹³

Arsênico pode ser removido biologicamente por biofiltração segundo processo patenteado onde microorganismos em presença de ferro oxidam o ácido arsenioso (As^{3+}) em ácido arsênico (As^{5+}) mediante a seguinte reação;



O tratamento é feito em um reator onde as águas com arsênico atravessam um meio filtrante de 1 a 4 m de altura composto por uma biomassa fixa que retém os sólidos em suspensão por filtração.

Como se trata de um processo aeróbio, ar é injetado continuamente no fundo do reator. O processo requer lavagens periódicas.

Além de arsênico, outras substâncias podem ser removidas com eficiências superiores a 90% como ferro, manganês e nitrogênio amoniacal.

12.12 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR AÇÃO CATALÍTICA

A ruptura catalítica, propiciada por biocatalizadores de largo espectro, de estruturas moleculares de contaminantes orgânicos constitui-se em um dos métodos avançados de tratamento de efluentes uma vez que eleva os níveis de conversão biológica de determinados tipos de substratos, além de propiciar aumento das taxas de transferência de gases e dos níveis de oxigênio dissolvidos em meio aquoso.

Uma das aplicações desta tecnologia está no tratamento de componentes de gorduras, óleos e graxas, (os lipídios), e outros despejos orgânicos não – solubilizados. Inicialmente há a solubilização dos lipídios impedindo seu acúmulo nas paredes de tanques e tubulações. Esta solubilidade é parte de um processo seqüenciado em que as ligações éster – lipídio são instantaneamente clivadas por enzimas reduzindo a estrutura molecular a glicerol e ácidos graxos.

O glicerol é solúvel em água, e é rapidamente degradado por microorganismos. Ácidos graxos, liberados dos lipídios, podem ser metabolizados através de processos biológicos de tratamento como alto conteúdo energético e fonte de carbono para nitrificação / denitrificação.

O biocatalizador também atua elevando os níveis de oxigênio dissolvido propiciando condições aeróbicas predominantes nos sistemas de coleta. Esta elevação de oxigênio dissolvido no meio líquido é devida à formação de microbolhas de ar acarretando incremento na difusão de oxigênio.

¹³ Processo UFBAF

Capítulo 13

TRATAMENTO POR ADSORÇÃO

*Aborda os mecanismos de separação
por adsorção de constituintes
indesejáveis de despejos industriais.*

CAPÍTULO 13: TRATAMENTO POR ADSORÇÃO

13.1 CARVÃO ATIVO

Adsorção é o processo de separação de substâncias orgânicas e inorgânicas que estão em solução sobre uma interface entre um líquido e um sólido.

O termo “sorção” é muitas vezes utilizado, uma vez que é difícil se distinguir entre adsorção química (quimiosorção) e física (fisiosorção).

A adsorção química se dá quando a ligação química entre o adsorvente, como o carvão ativado, e o adsorvato (matéria orgânica ou inorgânica dissolvida) é forte e portanto irreversível. Se a ligação é fraca a adsorção é física, e a reação pode ser revertida.

O mecanismo de separação se deve a uma rápida formação de uma concentração interfacial de equilíbrio, seguida de uma lenta difusão das moléculas do adsorvato dentro dos poros capilares das partículas de carvão ativado. A grande área superficial interna desenvolvida durante a ativação, formada por milhões de micro, meso e macroporos é a responsável pela poderosa capacidade de adsorção do carvão ativado.

Vários fatores interferem na adsorção do carvão: taxa de transferência de massa, tempo de contato, concentração do material a ser adsorvido, área da superfície do poro, tipo e características do carvão selecionado, pH, temperatura, pressão, teor de sólidos em suspensão no afluente, presença de filme biológico na superfície do grão de carvão ativado e outros.

A adsorção de uma substância sobre carvão ativado pode ocorrer como resultado de duas propriedades do sistema água-carvão ativado, de ocorrência conjunta ou separada:

a) baixa solubilidade de um particular adsorvato no despejo; e

b) alta afinidade de um particular adsorvato presente no despejo sobre o carvão ativado. Este fenômeno de superfície pode ser predominante devido à atração elétrica do soluto para com o carvão (por conta das forças de atração de Van der Waals), ou ser então de natureza química.

O processo de adsorção de substâncias dissolvidas no carvão ativado se dá em três etapas consecutivas:

❑ transferência do adsorvato através do filme biológico (bactérias) que se forma em torno do adsorvente (carvão ativado) de maneira a formar um “filtro biológico”;

❑ difusão através dos poros do carvão ativado; e

❑ formação de ligações químicas entre as moléculas do material orgânico dissolvido e do carvão ativado, o que se dá quase instantaneamente.

Há diversos fatores que podem influenciar a adsorção pelo carvão ativado incluído:

- ❑ a natureza do próprio carvão;
 - ❑ a natureza da substância a ser adsorvida (peso molecular e polaridade, entre outras);
 - ❑ a natureza da solução, como o pH; e
- d) o modo de operação do sistema de contacto.

A taxa de adsorção varia com a configuração da molécula de determinado poluente específico, sendo mais lenta com moléculas ramificadas em relação àquelas com cadeias lineares.

Muitas águas residuais industriais contêm certos tipos de contaminantes de natureza orgânica, recalcitrantes (compostos tóxicos e orgânicos refratários) que são difíceis de degradar em sistemas biológicos convencionais de tratamento.

Entretanto, tais substâncias podem ser separadas física e quimicamente (adsorção) mediante acumulação sobre uma superfície de material sólido, como é o caso do carvão ativado.

Vários compostos orgânicos refratários como trihalometanos, bem como compostos inorgânicos (nitrogênio, sulfeto e metais pesados) presentes nas águas residuais podem ser removidos por filtração em carvão ativado.

A preparação do carvão ativado é feita a partir de materiais com alta percentagem de carbono, podendo ser de origem vegetal, os mais utilizados, (amêndoas, casca de coco, lignita e casca de noqueira), de origem mineral (antracita, betuminoso, linhito) e de origem animal (ossos). Cada um destes tipos é apropriado para aplicações específicas, dependendo da natureza do poluente a ser adsorvido e de sua concentração.

Em qualquer dos casos, nesta preparação o material é aquecido ao rubro (600°C) em reatores, visando eliminar os hidrocarbonetos, porém mantendo-se pouco suprimento de ar a fim de se evitar a combustão do carvão.

Existem dois tipos de ativação do carvão, a ativação química e a física.

A ativação química, feita com um agente desidratante como o ácido fosfórico em elevadas temperaturas (500 – 800°C), produz poros maiores apropriados para a adsorção de grandes moléculas. Já a ativação física, feita em presença de vapor de água a alta temperatura (800 – 1100°C) formam microporos adequados à adsorção de substâncias orgânicas ou minerais em fases líquidas ou gasosa.

A estrutura porosa produzida no carvão cria uma grande área superficial interna (600 a 5000 m²/g).

Após a ativação, o carvão pode ser preparado em diferentes tamanhos e com diferentes capacidades de adsorção.

As duas formas básicas de carvão ativado utilizados em tratamento de efluente são o carvão em pó (CAP), com diâmetro menor que 200 mesh, e o carvão granular (GAG), com diâmetro maior que 0,1 mm.

O tratamento com carvão ativado granular (GAG) é realizado em uma coluna de leito fixo onde há o contacto do líquido com o carvão. Normalmente, o líquido entra pelo topo da

coluna e é retirado pelo fundo. No caso de leito expandido o líquido entra pela parte inferior da coluna.

Já no tratamento com carvão ativado em pó é usual adicioná-lo ao efluente em um leito de contacto durante certo período de tempo, sendo em seguida decantado (ou flotado) com ou sem ajuda de um polímero. Outra alternativa seria filtrar o efluente em um filtro de areia ou cartucho.

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

É possível também combinar o uso do carvão ativado em pó com o processo de lodos ativados, sendo o carvão ativado lançado diretamente no tanque de aeração. Nesta condição, oxidação biológica e adsorção (física e química) ocorrem simultaneamente, conferindo ao efluente tratado maior nível de depuração com relação a DQO, DBO, TOC. Além disso, o maior “tempo de retenção” resultante permite a metabolização de compostos orgânicos recalcitrantes. (Figura 13.1)

A vantagem desta associação se deve a vários fatores como: (i) manutenção da estabilidade do sistema durante choque de cargas; a (ii) redução das concentrações de “poluentes prioritários” presentes, dentre eles, os metais pesados Cu, Cr e Ni; a (iii) remoção de amônia e cor; a (iv) melhoria na estabilidade do lodo; e a (v) redução do “stripping” dos VOCs,

A própria taxa de sedimentação do lodo é substancialmente elevada com a adição do carvão em pó (de 3mm/min à mais de 150 mm/min, dependendo da dosagem).

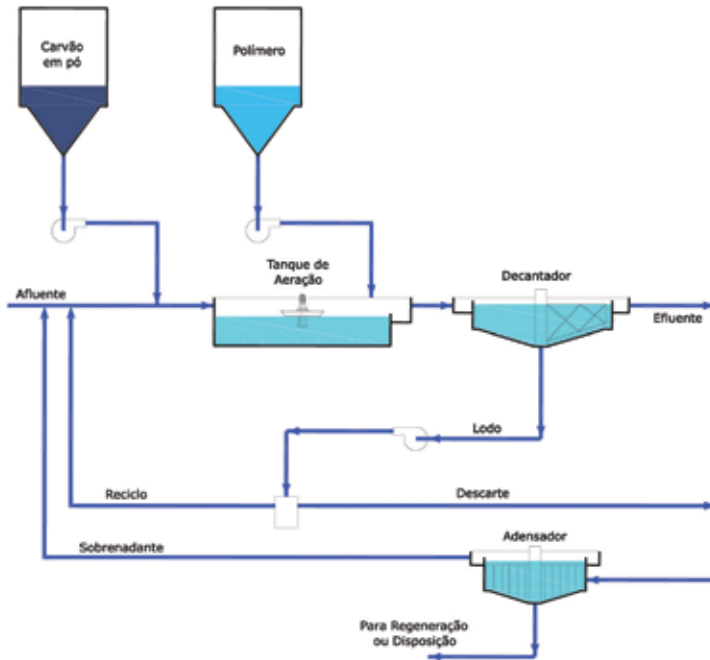
A eficiência do sistema, em termos de remoção da carga orgânica, aumenta com a dosagem de carvão e com a idade do lodo até certo limite. Dosagens típicas variam de 100 a 500mg/L enquanto que a idade de lodo pode variar de 20 a 40 dias.

Por esta razão, são indispensáveis ensaios prévios de tratabilidade a fim de se conhecer as reais dosagens e taxas de aplicação para um despejo específico.

Para grandes vazões a regeneração do carvão ativado, quando a capacidade de adsorção está exaurida, é condição indispensável para a viabilização econômica do processo de adsorção.

Pode-se adotar a tecnologia WAR (Wet Air Regeneration) que é um processo de oxidação em fase aquosa, que ocorre em pressões e temperaturas elevadas destruindo o excesso de sólidos biológicos, oxidando compostos orgânicos adsorvidos no carvão reativando-o para reúso.

FIGURA 13.1
Processos de lodos ativados fisicamente assistido com carvão ativo



OXIHÍDRÓXIDO DE FERRO

O carvão ativo composto de óxido e hidróxido de ferro (ferriidrita, hematita e geotita) reagidos quimicamente com o carvão mineral atua como um meio filtrante na remoção, por adsorção reversível, de cátions metálicos e ânions solúveis em água. Preparado sob forma granular, este produto possui ainda capacidade de remoção de cor, turbidez e microorganismos.

Os oxihidróxidos de ferro, graças às suas elevadas áreas e carga superficial, possuem grande capacidade adsortiva, sendo apropriados na remoção de íons metálicos, ânions e alguns compostos orgânicos.

Entretanto, malgrado tal capacidade adsortiva, os óxidos de ferro são de difícil aplicabilidade técnica pois só são disponíveis sob a forma de um pó fino ou na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro.

Contudo, sua aplicabilidade prática só foi possível a partir da viabilização de um produto formado pela reação química entre óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro com carvão mineral, resultado de pesquisas realizadas pela Universidade Federal de Santa Catarina, mercê convênio firmado com a Carbonífera Criciúma S/A.

Dentre os cátions metálicos destacam-se, pelos altos níveis de remoção, o ferro,

manganês, alumínio, cobre, zinco, arsênio, cádmio, bário e chumbo, e, ainda, em níveis médios de remoção, o cromo e o magnésio.

Com relação a ânions solúveis destacam-se, pelos altos níveis de remoção, o sulfeto e o cloro.

Fluoreto e fosfato apresentam médios índices de remoção, enquanto nitrato, cloreto e cromato apresentam baixos níveis de remoção.

A remoção de cátions e ânions a partir do meio aquoso se dá por sorção, ou seja, por mecanismos de retenção superficial como adsorção, reação química, precipitação superficial e polimerização. Tanto corantes orgânicos catiônicos como aniônicos apresentam baixos níveis de remoção.

As condições operacionais para adsorção em leito fixo levam em conta tempo de residência (2 a 5 minutos) e pH. O pH ótimo para adsorção de cátions metálicos é igual ou superior a 6,5, enquanto que para o ânion a faixa de pH é ácida, variando de 4,5 à 6,5.

O dimensionamento é feito com base na taxa de filtração. Tanto para adsorvatos aniônicos como catiônicos a faixa varia de 10 a 15 m³/m² h.

Para o dimensionamento, contudo, são necessários ensaios prévios de tratabilidade.

A remoção de cátions se dá sob duas formas:

formação por adsorção de complexos mono e binucleares na superfície do carvão por interação com grupos hidroxilas desprotonados; e

desorção de prótons dos grupos funcionais da superfície do carvão para o meio aquoso, tornando a carga superficial total negativa e contribuindo para aumentar as forças de atração entre os cátions solúveis e a superfície do carvão.

A remoção de ânions por adsorção também ocorre de duas formas:

deslocamento de grupos superficiais hidroxila pelo ânion; e

adsorção de prótons do meio aquoso para a superfície do sólido, ocorrendo a protonação dos grupos funcionais. Neste caso, a carga superficial total torna-se positiva aumentando a força de atração entre os ânions solúveis e a superfície do carvão.

CARVÃO GRANULADO BIOLÓGICAMENTE ATIVADO

O carvão granulado biologicamente ativado é utilizado no tratamento de muitos compostos orgânicos sintéticos solúveis, mesmo em baixas concentrações. Trata-se de um processo simbiótico, uma vez que ocorrem simultaneamente adsorção e degradação biológica no meio. Esta atividade biológica é responsável pela remoção de uma parcela significativa de COD, fato que confere a esta associação uma eficiência maior que a dos sistemas isolados.

O processo é realizado em uma coluna de carvão ativado granulado (CAG) com me-

soporos disposta em um reator vertical cuja parte inferior é colocada uma camada de areia de cerca de 15 a 25cm.

A ativação pode ser feita injetando-se na coluna, oxigênio, peróxido de hidrogênio e principalmente ozônio. A vantagem do ozônio é que além de ser um oxidante poderoso também auxilia na limpeza do leito oxidante.

O tratamento obedece as seguintes fases:

Na fase 1, há a aclimatização biológica e, por este motivo, a maior parte dos poluentes é removida por efeito de adsorção do GAG (40 a 60% de DQO é eliminada de despejos);

Na fase 2, a cultura bacteriana já está aclimatizada e, neste caso, a adsorção e a biodegradação ocorrem simultaneamente.

Na fase 3, os últimos postos de adsorção do carvão já estão ocupados. Nesta fase, a oxidação biológica é o processo predominante sendo metabolizados os sub produtos da ozonização, compostos percussores, N-NH₃, compostos orgânicos sintéticos (benzeno, tolueno, pesticidas), substancias causadoras de odores, além de patógenos.

Cada composto possui capacidades distintas de adsorção e biodegradação. Selênio, arsênio, mercúrio e outros metais pesados podem ser removidos da fase líquida com altas eficiências utilizando leitos de carvão ativado granulado inoculado com cepas de ocorrência natural, porém selecionadas.

MEDIDA DA CAPACIDADE DA ADSORÇÃO

A capacidade adsorvativa de um carvão pode ser medida determinando-se, para diferentes temperaturas, as isotermas de adsorção com o poluente (soluto) sob teste. A partir de uma isoterma é possível estimar a dosagem mínima teórica de carvão para se obter um nível de remoção previamente estabelecido de uma molécula em particular.

Quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície é igual à taxa de dessorção alcança-se o equilíbrio.

A isoterma de adsorção pode ser definida como a relação entre a quantidade de adsorvato removida da fase líquida por unidade de massa do adsorvente em função da concentração do adsorvato em solução, a uma determinada temperatura

$$q = (C_o - C_e) V/m \text{ onde:}$$

q = Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do material adsorvente (mg/g)

C_o = Concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L)

V = Volume da amostra (L)

m = Massa do material adsorvente (g)

Vários são os tipos de isotermas de adsorção para o ajuste dos conjuntos dos dados experimentais de equilíbrio, destacando-se as isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir. A primeira é mais utilizada como representativa das características de adsorção do carvão ativado (adsorvente) em tratamento de despejos.

A equação de Freundlich é configurada da seguinte forma:

$$q = KC_e^{1/n}$$

Sua forma linearizada é a seguinte:

$$\text{Log } q = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_e \quad \text{onde:}$$

q = representa a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente na condição de equilíbrio (massa/massa)

K = constante de Freundlich: constante experimental relacionada à capacidade de adsorção multicamada de adsorvente. Seu valor depende da temperatura e da área específica do adsorvente; (L/mg)

n = constante experimental adimensional que representa a intensidade de adsorção e está relacionado ao número de sítios ativos. Seu valor é também dependente da temperatura.

As curvas são traçadas apondo-se (q) no eixo das ordenadas e a concentração de equilíbrio (C_e) no eixo das abcissas. O valor de (q) representa a quantidade teórica de substancia adsorvida por unidade de massa do adsorvente na condição de equilíbrio (massa/massa).

A partir da isoterma de adsorção é possível determinar a quantidade teórica da substancia ou poluente adsorvido, a dosagem mínima teórica de carvão para a remoção deste poluente, assim como o tempo de ruptura de uma coluna de carvão ativado granulado para uma dada concentração do poluente no afluente e a máxima concentração admitida para este poluente no efluente da coluna quando exaurida.

Na prática, a quantidade de adsorvente é estimada, por segurança, como sendo cerca de 50% da capacidade teórica de adsorção.

Desta forma, o tempo de ruptura pode ser calculado como sendo a metade da relação entre o produto da capacidade adsortiva (q), (determinada teoricamente), pela massa de carvão contida na coluna de adsorção em relação à diferença entre as vazões mássicas do poluente específico (ou DQO, TOC e outros parâmetros), afluente e efluente. Também como

segurança propõe-se que a máxima concentração do poluente no efluente da coluna deva ser dividida por dois.

$$T_r = 1/2 [q M/Q (C_a - C_r/2) 1000] \text{ onde:} \quad (13.1)$$

T_r = tempo de ruptura (dias)

q = capacidade adsorptiva teórica determinada em testes de tratabilidade (m/m)

M = massa de carvão ativado no interior da coluna (kg)

Q = vazão afluente à coluna (m³/dia)

C_a = concentração do poluente no afluente (mg/L)

C_r = concentração máxima do poluente no efluente (mg/L)

EXEMPLO DE CÁLCULO

A partir do exemplo apresentado no Capítulo 5 determinar a capacidade teórica de adsorção deste poluente, cuja concentração inicial é de 2.70 mg/L. Determinar também o tempo de ruptura de uma coluna de adsorção preenchida com 800 kg de carvão e alimentada por uma vazão de 2200 m³/dia do despejo. A concentração máxima deste poluente no efluente da coluna foi estabelecida em 0.6 mg/L.

Pelos resultados dos ensaios de tratabilidade apresentados no Capítulo 5, $\log K = -2,551$, enquanto que $1/n = 3,624$. Neste caso, substituindo os valores na equação $q = KC_e^{1/n}$ tem-se:

$$q = 0,0028 C_e^{3,624}$$

Para o exemplo apresentado, a capacidade de adsorção do carvão (q) é:

$$q = 0,0028 (2,7^{3,624}) = 0,10 \text{ mg/mg}$$

Com relação ao tempo de ruptura (T_r), tem-se: (Eq. 13.1)

$$T_r = 1/2 \left[\frac{q M/Q (C_a - C_r/2)}{1000} \right]$$

$$T_r = 1/2 \left[0,10 \times 800/2.200 \frac{(2,7 - 0,6/2)}{1000} \right]$$

$$T_r = 1/2 \left[0,10 \times 800/2.200 \frac{(2,7 - 0,6/2)}{1000} \right]$$

$$T_r = 1/2 [80/2.200 \times 0,0024]$$

$$T_r = 7,5 \text{ dias}$$

Número de iodo

O Número de Iodo, definido como a quantidade de miligramas de iodo adsorvido por grama de carvão é um dos testes mais simples da determinação da capacidade de adsorção. O Número de Iodo pode ser correlacionado com a capacidade de adsorver substâncias de baixo peso molecular. É medido determinando-se inicialmente a quantidade de tiosulfato de sódio 0.05N gasta na titulação de uma solução de iodeto de potássio 0.1N em presença de amido até a descoloração. Em seguida, a titulação também com tiosulfato, é feita sobre o filtrado de uma suspensão de 100 g de carvão ativado após ser impregnada com uma solução de iodeto de potássio 0.5N. O Número de Iodo corresponde a diferença entre estas medidas. A capacidade de adsorção do carvão ativado pode ser determinada também pelo índice de azul de metileno.

A tabela 13.1 informa as características de diferentes tipos de material adsorvente, bem como sua capacidade de remoção de alguns poluentes. (Tabela 13.1)

TABELA 13.1
Características de Diversos Tipos de Material Adsorvente

CARACTERÍSTICAS	TIPOS DE MATERIAL ADSORVENTE				
	Coco	Madeira	Turfa	Lignina	Carvão
Formato	Irregular	Irregular	Extrudado	Irregular	Irregular
Densidade aparente (Kg/dm ³)	0,5	0,2 – 0,3	0,4	0,4	0,5
Dureza	99	<80	95	80-90	95
Número de iodo (mg/L de I ₂ /g carvão)	900-1200	900-1100	1000-1100	600-800	800-900
Remoção de COD (*)	0	+	++	+	++
Remoção de Atrazina	0/+	+	++	+	++
Remoção de Tricloroetileno	++	0/+	++	+	++

Fonte: Norit

(*) Carbono Orgânico Dissolvido

Outros meios filtrantes adsorventes a base de zeólitos naturais e sintéticos ativados são adequados na remoção de ferro, manganês, arsênio, alumínio e H₂S em águas.

Também meios filtrantes compostos de aluminossilicatos são capazes de adsorver nitrogênio, metais pesados e alguns compostos orgânicos.

Contudo, somente a realização de ensaios de tratabilidade em laboratório em função das características dos despejos é que poderão ser determinadas as melhores condições de utilização destes meios filtrantes.

13.2 ARGILAS ORGANOFÍLICAS¹

Algumas argilas possuem alta capacidade de adsorção, como a argila organofílica granular e hidrofóbica, substância derivada da bentonita que possui características lipofílicas, isto é, possui capacidade de adsorção molecular orgânica apolar, como as constituintes de material graxo dissolvido ou emulsionado na água.

A aplicação de argilas para a sorção ou eliminação de metais pesados presentes em efluentes tem sido investigada em muitas pesquisas em virtude das inúmeras vantagens econômicas. O custo de argilas é relativamente baixo em comparação com outros adsorvente alternativos, incluindo carvão ativado, zeólitas naturais e sintéticas, resinas de troca iônica, e de outros materiais adsorventes. Argilas e minerais tais como montmorillonita, vermiculita, illita, caulinita e bentonita estão entre os materiais naturais que tem sido investigados como adsorventes de metais pesados. Outra vantagem em usar argila como adsorventes se deve a suas propriedades intrínsecas, tais como: elevada área de superfície específica, excelente estabilidade física e química e várias outras propriedades estruturais e de superfície.

Recentemente foram realizadas pesquisas sobre a aplicação de argilas bentonitas nacionais, provenientes do município de Boa Vista – PB, na remoção de metais pesados como cádmio, mercúrio, cobre, zinco, chumbo e níquel em solução aquosa, corantes sintéticos e compostos derivados de petróleo como óleo diesel, gasolina, óleo lubrificante e querosene. Os resultados destes estudos sobre os processos de adsorção de poluentes foram bastante promissores.

Modificações químicas e térmicas destas argilas podem aumentar a capacidade de adsorção, melhorando as propriedades de troca iônica e a formação de novos grupos funcionais que favorecem a adsorção de poluentes, além de torná-las mais resistentes para sua aplicação em leito fixo ou leito fluidizado industrialmente.

Outra modificação bastante empregada atualmente é a organofilização, ou seja, a substituição dos cátions trocáveis naturais com moléculas orgânicas. Este processo pode tornar a superfície da argila mais hidrofóbica ou hidrofílica, dependendo da natureza da molécula orgânica. O uso de argilas modificadas como adsorventes de metais pesados e compostos orgânicos tem sido cada vez mais frequente, dentre outros estudos.

Uma vez que as argilas são contaminadas com metais pesados, faz-se necessário também o estudo de remoção desses metais de argilas e solos utilizados como adsorventes. Este estudo também tem aplicações em casos de remediação de solos contaminados. Nestes estudos verificou-se que a seletividade do adsorvente aos diferentes metais é fortemente dependente do tipo de argila e das condições de processo.

A adsorção em montmorillonita pode ocorrer tanto nos sítios nas pontas, quanto nos sítios internos. Em função de suas características adsorptivas favoráveis, a montmorillonita tem sido usada como adsorvente para a remoção de diversos metais pesados tóxicos (As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, etc). Na estrutura da montmorillonita, ocorre o inchaço entre as camadas quando esta é exposta à água.

13.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO POROSO ¹

Uma coluna de leito fixo poroso de adsorção tem um tempo de operação determinado pela sua capacidade de adsorver contaminantes, conforme os níveis permitidos de concentração na saída do efluente, sendo representado pela curva de ruptura.

A forma das curvas indica o movimento da concentração das espécies químicas no efluente na saída da coluna, representada graficamente por C/C_0 versus o tempo, sendo C/C_0 a razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial.

Em um escoamento ascendente vertical, um adsorbato contido numa solução passa através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato.

A camada inferior de adsorvente, em contato com o líquido contaminado que ingressa, adsorve o contaminante rápida e efetivamente, enquanto a Zona de Transferência de Massa (ZTM) vai se deslocando com o decorrer do processo para as regiões superiores do leito diminuindo com o tempo.

Em um determinado tempo, praticamente a metade do leito encontra-se saturado com o soluto, sendo a concentração do efluente praticamente igual à zero.

Quando a zona de transferência de massa (ZTM) alcança a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída aumenta rapidamente, diz-se que o sistema inicia a ruptura (*breaktroungh*).

Depois de atingir ao tempo de ruptura, a concentração se eleva com grande rapidez até a concentração adimensional C/C_0 onde o leito não tem mais efetividade.

A concentração no ponto de ruptura representa o máximo que pode admitir de soluto no efluente e em geral o valor de C/C_0 está entre 0,01 até 0,05. Finalmente, o valor de C é aproximadamente igual a C_0 no ponto de saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993).

Geankoplis (1993) descreve uma metodologia simplificada para o cálculo do comprimento da zona de transferência de massa (ZTM): Inicialmente é necessário calcular os tempos equivalentes às quantidades, útil (q_u) e total (q_t), removidas pela coluna.

Considerando o ponto de ruptura como a coordenada (C_{pr} , t_b), na qual t_b corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação e realizando um balanço de massa na coluna, o tempo equivalente a q_u do leito (t_u) pode ser calculado pela Equação (13.2)

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (13.2)$$

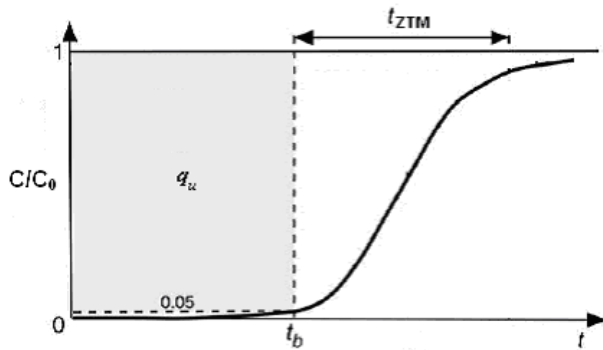
Onde:

$C|_{z=L}$ = concentração do adsorbato em solução na saída da coluna (mg/L)

C_0 = concentração de alimentação na coluna (mg/L)

A integral sob a curva $\left[1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right]$ é proporcional à área acima da curva apresentada na Figura 1 até o ponto de saturação (t_b).

Figura 13.2. Curva de ruptura



O tempo equivalente à quantidade total de remoção, q_u , se todo o leito estiver em equilíbrio com a alimentação (t_e) pode ser obtido pela Equação (13.3):

$$t_e = \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (13.3)$$

Onde t é o tempo de exaustão do leito, em minutos.

A integral sob a curva $\left[1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right]$ é proporcional à área da curva apresentada na Figura 1 até o ponto de saturação ($C/C_0 = 1$, t).

A razão entre t_u , t_e , τ é uma fração do comprimento total do leito (H_t), chamada altura útil (H_u) do leito dada pela Equação (13.4):

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (13.4)$$

Sendo,

$$H_t = H_u + ZTM \quad (13.5)$$

Onde ZTM, correspondente à zona de transferência de massa, é a diferença entre a altura total (H_t) e útil (H_u) do leito e pode ser calculada pela substituição da Equação (13.4) na Equação (13.5):

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (13.6)$$

Com o balanço de massa na coluna e a partir das curvas de ruptura obtidas até a saturação do leito, a quantidade de poluente (adsorbato) retido no leito (q_t) (mg/g) é calculada pela Equação (13.7):

$$q_t = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (13.7)$$

Onde:

Q = vazão de operação do sistema (L/min)

m = massa de adsorvente seco (g)

Deste modo a quantidade de adsorbato retido no leito até o ponto de ruptura (q_u) (mg/g) é calculada de acordo com a Equação (13.8):

$$q_u = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^b \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (13.8)$$

A porcentagem de remoção no leito ($\%R_u$) será obtida considerando a fração de adsorbato em solução que ficará retido no sólido de todo efluente que será utilizado no processo até a saturação do leito.

EXEMPLO DE CÁLCULO: EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO

Realizou-se um experimento de adsorção em leito fixo de um efluente contaminado com metal pesado (Ni) em argila à temperatura ambiente.

A coluna de leito fixo (1,4 cm de diâmetro e 14 cm de comprimento) contém 18,5 g de partículas de argila ($d_p = 0,855$ mm) com densidade aparente de 2,5 g/cm³. A solução foi alimentada a uma vazão de 5 mL/min. Os dados experimentais apresentados na Tabela 1 fornecem as concentrações da curva de ruptura (Figura 13.2). A partir da Tabela 13.2 e da Figura 13.2, determine:

TABELA 13.2:
Concentração da curva de ruptura.

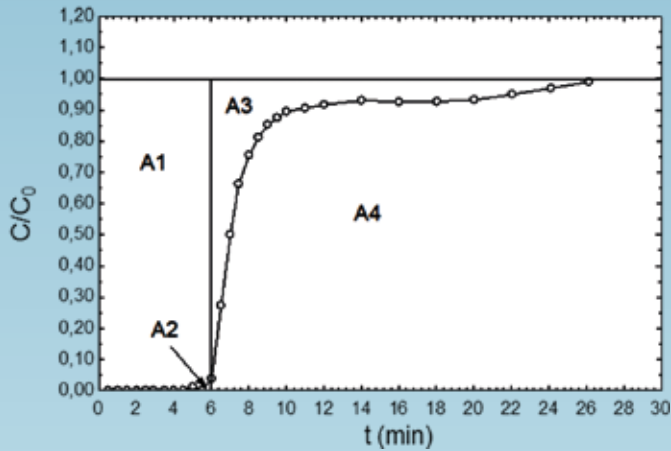
t	C/Co	t	C/Co	t	C/Co	t	C/Co
0.53	0.001	4.52	0.002	8.53	0.812	18.04	0.927
1.03	0.001	5.03	0.013	9.02	0.853	20.03	0.933
1.53	0.001	5.53	0.001	9.52	0.875	22.05	0.95
2.02	0.001	6.02	0.039	10.02	0.895	24.12	0.97
2.52	0.001	6.53	0.274	11.02	0.906	26.15	0.99
2.92	0.001	7.02	0.501	12.03	0.917		
3.53	0.001	7.46	0.662	14.02	0.931		
4.02	0.001	8.02	0.755	16.02	0.926		

a. Determine o tempo equivalente à capacidade utilizável (t_u), o tempo de ruptura (t' , para $C = 1$ a 5 % de C_0), o tempo estequiométrico (t_e), a Zona de Transferência de Massa (ZTM), a altura de leito útil (H_u), a eficiência de recuperação do soluto (\square_{RS}) e a eficiência de utilização do leito (\square_{ul}).

Dados: A1 = 5,48 min., A2 = 0,48 min., A3 = 2,40 min., A4 = 17,53 min.

b. No caso de um escalonamento desse sistema, se o tempo útil necessário para a nova coluna é de 6 h., qual é o comprimento total requerido para a nova coluna.

Figura 13.3: Curva de ruptura de adsorção de Ni(II) em argila.



Resolução:

a.

$$t_u = \int_0^{t'} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = A1 = 5,48 \text{ min.}$$

$t' = 6,02 \text{ min}$ (pelo gráfico) ou $5,96 \text{ min}$. pela soma das áreas 1 e 2.

$$t_e = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = A1 + A3 = 7,88 \text{ min.}$$

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_u}{t_e}\right) \cdot L = \left(1 - \frac{5,48}{7,88}\right) \cdot 14 = 4,26 \text{ cm}$$

$$H_u = H_t - CLNU = 14 - 4,26 = 9,74 \text{ cm}$$

$$\eta_{RS} = \left(\frac{A1}{A1 + A2}\right) = \left(\frac{5,48}{5,48 + 0,48}\right) = 0,919 = 91,9\%$$

$$\eta_{UZ} = \left(\frac{A1}{A1 + A3}\right) = \left(\frac{5,48}{5,48 + 2,40}\right) = 0,695 = 69,5\%$$

Obteve-se um elevado valor de eficiência de recuperação do soluto, mas um valor satisfatório ($\approx 70\%$) de eficiência de utilização do leito, fato que é comprovado pelo elevado valor de Zona de Transferência de Massa (4,26 cm) o que significa que cerca de 30% do leito que não é efetivamente utilizado. Isso pode ser resultado de uma elevada resistência difusional.

b.

No *scale-up* desse sistema para uma coluna com tempo útil de 360 min., o novo comprimento útil é obtido simplesmente a partir da razão de tempos útil multiplicado pelo comprimento do leito útil (H_u) em escala de laboratório.

$$H_u^* = \frac{t_u^*}{t_u} \cdot H_u = \frac{360}{5,48} \cdot 9,74 = 639,85 \text{ cm}$$

$$H_t^* = H_u^* + ZTM = 639,85 + 4,26 = 644,11 \text{ cm}$$

¹ Prof. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Capítulo 14 **TRATAMENTO POR** **MEMBRANAS**

Adentra no campo dos processos de separação envolvendo membranas de micro, ultra e nanofiltração, além da osmose reversa.

CAPÍTULO 14: TRATAMENTO POR MEMBRANAS

14.1 CONCEITUAÇÃO

A tecnologia de filtração por membranas vem sendo cada vez mais aplicada, com grande sucesso, em tratamentos avançados de águas e efluentes líquidos, permitindo inclusive a reciclagem para finalidades nobres.

Fundamentalmente, as tecnologias de filtração e separação sólido-líquido, gas-líquido ou líquido-líquido por membranas porosas utilizadas comercialmente permitem remover substâncias que variam desde sólidos em suspensão até elementos iônicos. Baseiam-se na aplicação de uma força motriz utilizando-se a pressão hidráulica para promover a separação de fases.

Na Tabela 14.1, são apresentados os seus três principais processos de separação

TABELA 14.1
Processos de Separação

Tipo	Processos	Finalidades
Sol. Liq.	Filtração terciária / polimento / MBR	Reuso
Gas Liq.	Desgaseificação de água	Remoção de O ₂ , CO ₂ e COV de água (1)
Liq. Liq.	Remoção de solventes em água produzida	Tratamento de água produzida(2) Remoção de orgânicos

As membranas são utilizadas para separar fases a partir de um fluido, onde são separadas as partículas sólidas de pequenas dimensões, óleos emulsionados, microrganismos (bactérias e vírus), moléculas orgânicas, gases, bem como íons. São subdivididas em Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR)

MICROFILTRAÇÃO (MF)

É um processo de separação utilizando membranas porosas com diâmetro de poro variando de 0,02 a 10 µm. A pressão de operação varia de 7 a 170 kPa⁽³⁾. Sua faixa de retenção se estende de sólidos suspensos a bactérias.

ULTRAFILTRAÇÃO (UF)

Situa-se entre a micro e a nanofiltração. O diâmetro dos poros da membrana varia de 0,02 a 0,001 µm. A pressão de operação varia de 70 a 700 kPa⁽³⁾. Sua faixa de retenção se estende de moléculas com peso molecular entre 300 e 300 000 (proteínas e coloides).

NANOFILTRAÇÃO (NF)

Situa-se entre a ultrafiltração e a osmose reversa. O diâmetro dos poros é da ordem 0.00009 a 0.008 µm. A pressão de operação varia de 350 a 3500 kPa⁽³⁾. Neste processo os íons monovalentes passam livremente pela membrana e os íons multivalentes e matérias orgânicas de baixo peso molecular são retidos. Usualmente as aplicações da nanofiltração incluem abrandamento de água, dessalinização de tinturas, recuperação de soluções ácidas e causticas e remoção de cor.

(1) COV – Carbono Orgânico Volátil

(2) Água Produzida (AP) é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. É a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos.

OSMOSE REVERSA (OR)

As membranas de osmose apresentam poros com diâmetro 0.0001 a 0.001 μm . A pressão de operação varia de 1400 – 7000 kPa⁽³⁾ até valores próximos a 9000 kPa⁽³⁾. Com relação a pressão, pode-se definir a osmose reversa de duas formas: baixa pressão: 5000 – 10000 kPa⁽³⁾ e alta pressão: 2000 – 5000 kPa⁽³⁾. Sua aplicação usual é para separação de sais minerais dissolvidos de uma corrente de água, incluindo sais monovalentes, produzindo desta forma água pura.

As membranas são classificadas também em função do material polimérico utilizado. Como por exemplo sua afinidade ou não com água (membranas hidrofílicas e hidrofóbicas).

Na tabela 14.2 são apresentados valores típicos de operação para cada processo de separação.

TABELA 14.2
Processos x Operação

	Microfiltração (MF)	Ultrafiltração (NF)	Osmose Reversa (OR)
Pressão de Operação (kPa)	10 – 200	100 – 500	1000 – 10000
Fluxo L/m².h^(*)	> 50	1,4 – 12	0,05 – 1,4

(*) LMH (L/m².h) = 0,588 GFD (gl US/ft².dia)

Fonte: Basic Principles of membrane technology – Marcel Murder

As membranas são classificadas também em função do material polimérico utilizado, em:

Outros tipos de membranas como diálise e eletrodialise reversa (Capítulo 15), utilizam como força motriz a diferença de concentração e as tensões e correntes elétricas, respectivamente. As dimensões dos poros das membranas podem também ser expressas em Angstroms (Å)⁽⁴⁾. A Tabela 14.3 apresenta as diferentes faixas de separação de partículas:

TABELA 14.3
Faixas de separação de partículas

Tipos de Partículas	Faixas de Tamanho	
	μm	Å
Partículas grosseiras	$10^2 - 10^3$	$10^6 - 10^7$
Partículas finas	$10 - 10^2$	$10^5 - 10^6$
Micro partículas	$1 - 10$	$10^4 - 10^5$
Faixa micromolecular	$10^{-3} - 1$	$10 - 10^4$
Faixa iônica	$10^{-4} - 10^{-3}$	$1 - 10$

A Tabela 14.4 apresenta algumas das substâncias e contaminantes passíveis de remoção através dos diferentes tipos de membranas:

⁽³⁾ 1kpa = 0,01 bar

⁽⁴⁾ Å = 10⁻⁴ μm

TABELA 14.4
Retenção em processos de membranas

Micro Filtração (MF)	Ultra Filtração (UF)	Nano Filtração (NF)	Osmose Reversa (OR)
Bactérias	Proteínas	Amidos	Íons monovalentes
Vírus	Amidos	Açúcares	Açúcares
Sólidos suspensos	Antibióticos	Pesticidas	Sais aquosos
Emulsões oleosas	Vírus	Herbicidas	Corantes sintéticos
Cryptosporidium	Sílica coloidal	Pirógenos	
	Orgânicos	Íons divalentes	
	Bactérias	Orgânicos	
	Óleo solúvel	Metais pesados	
	Biomassa de lodo ativado	Detergentes	

A Tabela 14.5 apresenta dados referentes à remoção de moléculas orgânicas segundo seu peso molecular:

TABELA 14.5
Remoção de moléculas orgânicas segundo seu peso molecular

Membranas	Peso Molecular (g/mol)
Ultrafiltração	100.000 – 20.000
Nanofiltração	20.000 - 200
Osmose Reversa	<200

Fonte: Koch Membranes / water works

As membranas sintéticas podem ser porosas ou semipermeáveis, orgânicas ou inorgânicas. Podem também apresentar configurações variadas (enroladas em espiral, fibras ocas, tubulares e placas planas).

Os principais tipos de módulos são os seguintes:

a) Módulos espirais

Utilizados quando se requer pressões altas e intermediárias, ou seja, nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR).

As membranas e os espaçadores são enrolados em volta de um tubo coletor central de permeado, perfurado em toda a sua extensão. A alimentação é feita através de canais delimitados por membranas dos dois lados.

O módulo, neste caso, consiste de um conjunto de tubos de pressão em cujo interior são inseridos elementos ou cartuchos de membranas espirais.

b) Módulos com fibras ocas

Membranas de fibra oca ($\varnothing < 0,5$ mm) são membranas assimétricas, autosuportantes e suscetíveis à contralavagem. São utilizados para microfiltração ou ultrafiltração em uma

grande variedade de diâmetros de fibras e de materiais. Sua geometria permite inserir em módulos compactos uma grande área de filtração.

c) Módulos Tubulares

Nesta configuração, um módulo contempla tubos individuais ou conjuntos de blocos com tubos inseridos no interior de cilindros de suporte. As membranas ($\varnothing < 0,5\text{mm}$) são depositadas no interior destes tubos revestindo-os. São configuradas de modo a suportar uma grande quantidade de sólidos em suspensão e emulsões oleosas.

d) Módulos com placas planas

É o mais simples dos módulos, onde camadas alternativas de membranas planas ($0,5 < \varnothing < 5,0 \text{ mm}$) e placas de suporte são empilhadas na horizontal ou vertical.

O projeto de sistemas de separação por membranas é feito em conformidade com as características da água de alimentação, da vazão, da qualidade da água desejada e da taxa de separação da água.

As taxas de fluxo em $l/m^2 \cdot h$ variam conforme os tipos de membranas sendo em geral necessário realizar testes prévios de tratabilidade em planta-piloto.

O dimensionamento de um sistema de separação por membranas leva em conta os seguintes fatores:

- Características do fluido de alimentação;
- Padrões de qualidade desejados;
- Vazão: alimentação, permeado produzido, limpeza e reservação;
- Taxa de recuperação de água ou seja o percentual de vazão convertido em produto;
- Tipo de associação e arranjos de membranas;
- Material das membranas;
- Taxa de aplicação superficial ou taxa de fluxo.

TABELA 14.6
Principais parâmetros a serem observados em projetos de membranas

Parâmetros Básicos	Processo			
	MF	UF	NF	OR
SST	X	X	X	X
Turbidez /Cor	X	X	X	X ^(v)
Microbiologia	X	X ^(x)	X	X
Orgânicos			X	X ^(vi)
Minerais Dissolvidos			X ⁽ⁱⁱ⁾	X ^(vii)
Metais		X ⁽ⁱ⁾	X ⁽ⁱⁱⁱ⁾	X ^(viii)
Agentes Oxidantes			X ^(iv)	X ^(ix)
Sílica		X	X	X
Temperatura	X	X	X	X

(i) Fe/Mn, (ii) Ex: $SO_4 - Ca/Mg$, (iii) Fe, (iv) Cl_2/O_3 , (v) Ex: Turbidez $< 1,0 \text{ NTU}$, (vi) Ex: $TOC < 5,0 \text{ ppm}$, (vii) Ex: $SO_4 - Ca/Ba$, (viii) Fe/Ba/Sr, (ix) $Cl_2 / \text{Cloraminas} / O_3$, (x) Bactéria/Coliformes $> 6 \text{ log}$ de redução.

Fonte: GKN Sinter Metals Filters GmbH

Alguns valores referenciais para as taxas de fluxo são apresentados na tabela a seguir:

TABELA 14.7
Taxas de aplicação superficial

Membranas	Taxas de Aplicação Superficial (l/m ² .h)
Microfiltração	50 a 70
Ultrafiltração	25 a 50
Nanofiltração	20 a 30
Osiose Reversa	15 a 25

Fontes: Hespanhol, Mierza, Wagner (2001) e Pentair

A taxa de recuperação de água nos sistemas de separação por membrana é função do tipo do arranjo relacionado.

Como a taxa de separação por membrana é baixa, torna-se necessário estudar arranjos que propiciem maior recuperação. Um arranjo típico é obtido dispondo membranas em série ou com a recirculação do concentrado.

O fluxo de um líquido através de uma membrana depende da porosidade da membrana, do tamanho médio dos poros, da pressão de filtração, da viscosidade da água, do fator de tortuosidade do poro e da espessura efetiva da membrana.

As membranas mais utilizadas são fabricadas com polímeros orgânicos, embora haja também membranas inorgânicas de utilização restrita devido ao seu alto custo.

14.2 MATERIAL DAS MEMBRANAS

Comercialmente existem dois tipos diferentes de materiais de membranas: poliméricas e cerâmicas. Também são encontradas membranas fabricadas com material metálico, porém com aplicações específicas.

Há uma grande diversificação de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos que são utilizados na constituição das membranas. Quase sempre compreendem uma camada superficial fina que proporciona a permeabilidade seletiva requerida na superfície e uma parte interna mais espessa, porosa, que proporciona estabilidade mecânica à membrana.

Outro meio de classificar membranas é por meio da morfologia ou estrutura. Por exemplo: para o caso de membranas sintéticas sólidas, existem dois tipos de estruturas de membrana que são as membranas simétricas e assimétricas (anisotrópicas).

TABELA 14.8
Materiais básicos na fabricação de membranas cerâmicas

Fabricante	Marca	Faixa de filtração	Suporte	Material	Processo
Pall	Membralox® Schumasiv®	0,005 – 0,2 µm	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ TiO ₂	MF UF
Corning	CerCor®	0,005 – 0,2 µm	Mullite (3Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	ZrO ₂ TiO ₂	MF UF
Tami	Ceram Inside®	0,02 – 1,4 µm	ATZ ⁽⁶⁾	ZrO ₂ TiO ₂	MF UF
Atech	Atech	0,01 – 1,2 µm	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ TiO ₂	MF UF
Orelis	Kerasep™	0,002 – 0,8 µm	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ TiO ₂	
Likuid	Likuid	0,001 – 0,8 µm	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ TiO ₂	MF UF

Fonte: US departamento of the interior e catalogo Likuid

TABELA 14.9
Materiais básicos na fabricação de membranas metálicas a base de Inox 304/316L


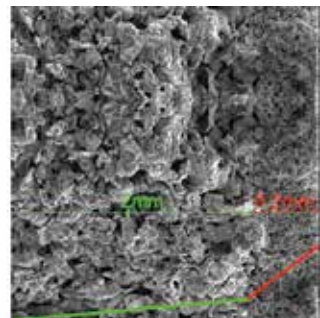
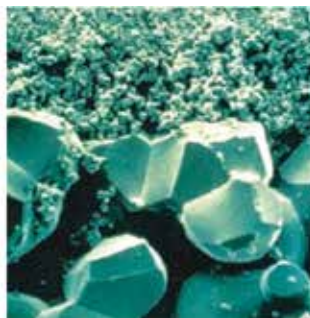
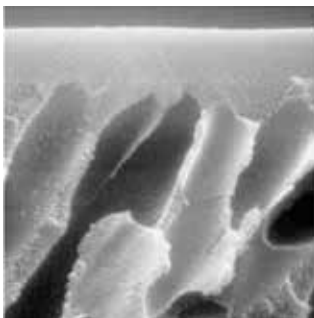
	Grau de Filtração µm	Grau de eficiência >98%	Ponto de Bolha kPa
	0,1	0,2	32
	0,3	0,4	24
	0,5	0,7	14
	1,0	1,5	1

TABELA 14.10
Superfície das Membranas

Polimérica	Cerâmica	Merálica
e = 3,0 µm	e ≈ 200 µm	e ≈ 200 µm



Fonte: GKN Sinter Metals Filters GmbH

(6) – ATZ (Alumina-toughened zircônia) – Composto cerâmico a base de Alumina temperada com zircônio

Os polímeros orgânicos mais utilizados na fabricação de membranas são os seguintes: (Tabela 14.11):

TABELA 14.11
Polímeros utilizados na fabricação de membranas

Membrana	Material
Microfiltração (MF)	Polipropileno (PP)
Ultrafiltração (UF)	Acetato de celulose (CA)
	Polisulfona (PS)
	Polietersulfona (PES)
	Polivinilpirrolidona
	Poliacrilonitrila (PAN)
	Fluoreto de polivinilideno (PVDF)
Nanofiltração (NF)	Poliacrilamida
Osmose Reversa (OR)	Poliamida
	Poliacrilamida

Um sistema de membranas para ser operacional tem como elementos básicos os módulos que agregam, além das membranas, outros periféricos, tais como: (i) as estruturas de suporte de pressão ou vácuo aplicadas ao sistema, e (ii) os condutos da alimentação do permeado e do concentrado.

14.3 LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Além dos módulos, outros elementos básicos contribuem para operacionalizar o sistema de membranas. São eles:

- bomba para pressurizar o conduto de alimentação;
- válvula instalada no conduto do concentrado para regular a pressão da alimentação;
- conduto de coleta do permeado; e
- dispositivos para a remoção do material retido na superfície da membrana.

As membranas de OR, NF, UF, e MF necessitam de proteção de modo a garantir sua durabilidade. Para tanto, é utilizada uma gama de produtos químicos que inclui desde coagulantes até produtos de limpeza dependendo das características da água.

Os produtos químicos mais utilizados são os antiincrustantes destinados à redução da contaminação coloidal e por sais incrustantes. São também utilizados produtos de controle biológico destinados à redução da formação de biofilme e, em consequência, à redução da frequência de limpeza das lavagens.

Para a preservação das membranas são necessárias limpezas periódicas através de

métodos químicos. A periodicidade varia em intervalos de semanas a meses, dependendo do tipo de entupimento (“fouling”). A função da limpeza química é a remoção de material não removível por retrolavagem, tais como, óxidos de ferro, sedimentos, carvão, sílica, sais, gel e limos microbianos.

Os principais componentes de solução de limpeza de membranas são detergentes, dispersantes, quelantes, enzimas e biocidas.

A diminuição do fluxo de água através das membranas se deve primordialmente a três fatores principais:

- ❑ formação de camadas de material retido na superfície das membranas (tortas de filtro);
- ❑ géis ou camada de sais precipitados (“fouling” químico); e
- ❑ limo ou biofilmes formados na superfície das membranas (“fouling” biológico ou bio “fouling”).

A torta de filtro é formada pelo material proveniente do fluxo de alimentação que fica retido na superfície da membrana.

Trata-se de um processo decorrente da retenção de partículas com diâmetro maior que o diâmetro dos poros. Com a continuidade do processo de acúmulo, a torta se enriquece ao longo do tempo pela incorporação de colóides, partículas e moléculas de tamanhos menores do que os poros, todos eles retidos em função de processos de adsorção e retenção física em canais tortuosos, além de outros fatores.

A formação de torta de filtro na superfície da membrana é um fenômeno inevitável. Assim sendo, a remoção deste material necessita ser realizada periodicamente por meio de processos de retrolavagem sob pena de agravar os problemas representados pelo “fouling” de membranas (ver adiante).

A retrolavagem é aplicada rotineiramente em membranas de microfiltração e ultrafiltração e esporadicamente em membranas de nanofiltração e osmose reversa. O processo dura de 30 segundos a 1 minuto.

Pode ser feita por meio do bombeamento do permeado pelo canal de concentração em direção contrária à filtração (retrolavagem tangencial) ou através do bombeamento do permeado através da membrana em sentido inverso ao da filtração (fluxo frontal). A retrolavagem tangencial é utilizada principalmente em membranas de fibras ocas e tubulares.

Em sistemas de nanofiltração e osmose reversa o bloqueio das membranas se dá principalmente pelo acúmulo irreversível do material na superfície da membrana (“fouling”).

A precipitação de sais na superfície destas membranas é um fenômeno que ocorre com frequência. Assim sendo, todo o projeto de nanofiltração ou osmose reversa deve ser precedido de análise das substâncias contidas na água de alimentação que podem precipitar na superfície da membrana.

Os principais constituintes que oferecem riscos à formação de precipitados na superfície das membranas de nanofiltração e osmose reversa são: cálcio, magnésio, bário, alumínio, manganês, ferro, sílica e também, bicarbonato, carbonato, hidróxido, sulfato e fosfato.

Outra causa de “fouling” é a formação de depósito de matéria orgânica e a conse-

quente formação de uma comunidade de microorganismos (“bio fouling”).

Para combater o “fouling” existem medidas preventivas e corretivas:

Preventivamente, pode-se controlar as características da água de alimentação das membranas de nanofiltração e osmose reversa através da adoção de práticas de pré-tratamento objetivando:

- remoção de metais (cálcio, magnésio, estrôncio, bário, alumínio, manganês, e ferro);
- minimização das concentrações de sílica;
- controle de pH para evitar a formação de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.

Corretivamente, todo o sistema de membranas deve ser submetido a limpeza química periódica de acordo com a periodicidade definida pelo fabricante, dependendo da gravidade do problema de “fouling” podendo o intervalo de limpeza variar de semanas à meses. Cada ciclo dura entre 45 minutos e 24 horas dependendo da dificuldade de remoção do material empregado.

Os componentes de solução utilizados em limpeza química estão descritos na tabela 14.12

TABELA 14.12
Tipos de contaminates e reagentes utilizados para limpeza

	Reagente	Concentração
Microorganismos / bactérias e algas	NaClO Para uso a curto prazo	500 ~ 5000 ppm <10.000 ppm
Incrustações Inorgânicas (óxidos, hidróxidos, sais insolúveis, compostos complexos)	HCl	< 10 %
	HNO ₃	< 10 %
	C ₂ H ₂ O ₄ (ácido oxálico)	< 4 %
	C ₆ H ₈ O ₇ (ácido cítrico)	< 10 %
Óxidos de ácidos insolúveis	C ₂ H ₂ O ₄ (ácido oxálico)	< 4 %
Substancias hidrofóbicas	Reagente específico	F (reagente)
Íons insolúveis (Fe ⁺² , Ca ⁺² , Mg ⁺² , Ba ⁺² , etc.)	ETDA (Na ₂)	1 – 2 %
Coloides	NaCl	10 – 20 %
Proteínas	Preparação enzimática	F (enzima)
Óxidos de substancias orgânicas	NaOH	> 4%
Óleo	NaC ₁₂ H ₂₉ NaO ₃ S Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	0,02 ≤ C ≤ 1,0 %

Fonte: Adaptado - Modern Applied Science - Study on Fouling and Cleaning of PVDF Membrane

MANUTENÇÕES E LIMPEZAS TÍPICAS EM MEMBRANAS

A manutenção e limpeza das membranas são procedimentos que devem ser executados a fim de garantir a operação adequada do processo. No caso de lodos, a fixação na superfície da membrana é função tanto da natureza química com da natureza física. O tipo e números de grupos reagentes agregados aos sólidos influenciarão na tenacidade de sua ligação à superfície.

Para a limpeza, são utilizados produtos químicos como “agente de limpeza”. Os fatores a serem considerados no processo de limpeza são:

- ❑ Tipo de superfície a ser limpa;
- ❑ Tipo de sujidades a serem removidas.

CEB BACKWASHING (CHEMICAL ENHANCED BACKWASH)

A operação CEB refere-se a uma lavagem quimicamente reforçada. Sua frequência é função da qualidade da água de alimentação. Águas de alta qualidade podem não exigir uma CEB. O processo ocorre automaticamente. Este é realizado utilizando o permeado da UF com adição de um ácido, base ou combinado com um oxidante. A escolha de produtos químicos adicionados é feita de acordo com uma projeção no projeto do sistema. A solução para a limpeza química é similar à retrolavagem. É realizada de forma “forçada” na entrada do módulo do permeado através de uma bomba específica. Por exemplo: (i) frequência típica: uma vez ao dia dependendo das condições e aplicação e (ii) tempo do processo: 120 segundos dependendo da aplicação.

CLEAN-IN-PLACE (CIP)

É o sistema pelo qual se limpa e sanitiza equipamentos e instalações de processo. Inclui lavagem química e recirculação das soluções químicas para limpar as fibras. O CIP é uma operação em demanda, ou seja, sua frequência é dependente da qualidade da água de alimentação. Normalmente, ocorre de 1 a 3 meses podendo se estender até 6 meses. Estas centrais podem ser fixas ou móveis, de comando manual ou automático. Os ciclos de limpeza, variam de processo a processo, dependendo dos produtos e exigências para cada tipo de indústria.

FIGURA 14.1
TMP x Tempo de operação

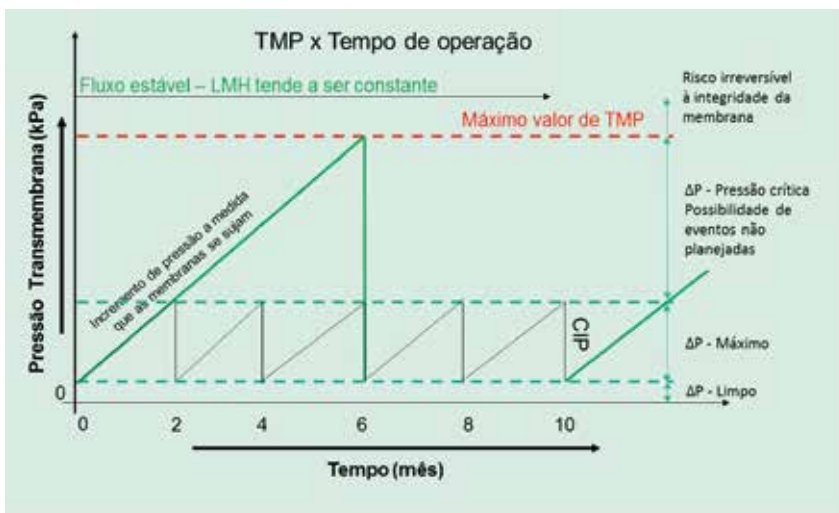
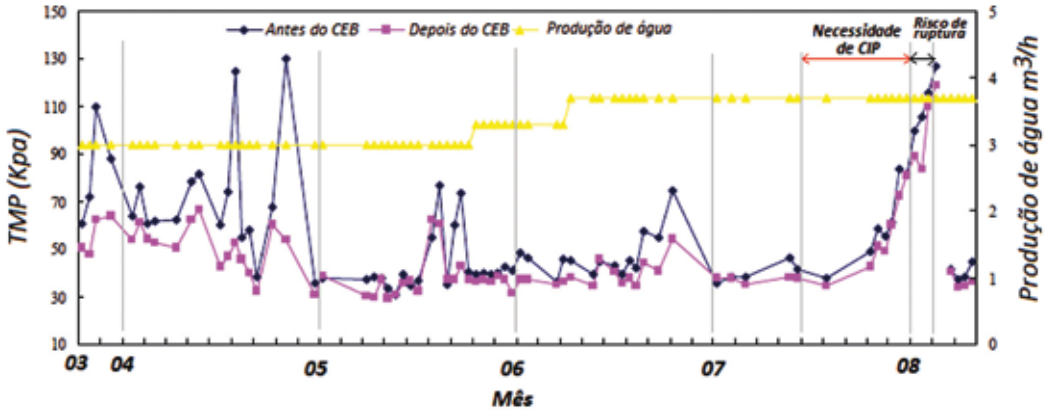
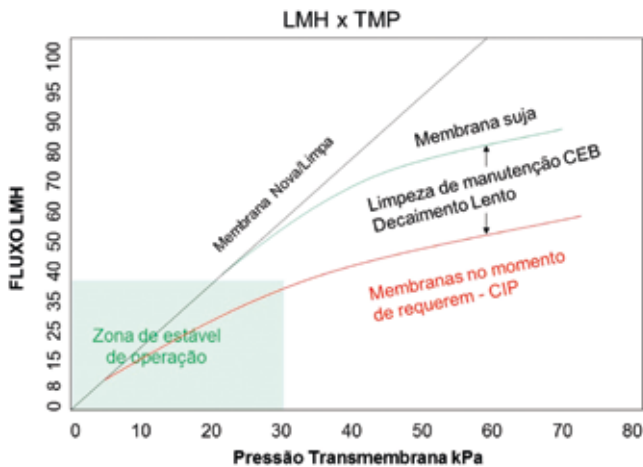


FIGURA 14.2
 Variação da pressão transmembranica ao longo do tempo em um caso real



O gráfico representa a operação de um sistema de membrana. Durante um dia de operação, retrolavagens e borbulhamento de ar (relaxamentos) são aplicados rotineiramente nas membranas de microfiltração e ultrafiltração para que se estabeleça um regime estável de operação. O CEB se aplica no final de um dia de trabalho a fim de retornar novamente a esta zona estável. Durante os meses de operação, incrustações inorgânicas associadas a compostos orgânicos (fouling) que se fixaram nas membranas somente serão removidas com uma ação mais energética. O retorno a zona de operação estável fica cada vez mais difícil. A partir deste ponto, continuar a operação pode infringir às membranas danos irreversíveis. É neste momento que se procede o CIP.

FIGURA 14.3
 Variação do fluxo em função da pressão transmembranica em varias situações



(*) – TMP – Pressão Trans-membrana
 (*) - LMH – L/m².h - 0,588 GFD – galões US/ft².dia
 (***) – Denominados como “scaling”. Normalmente sais de Ca/Mg
 Os gráficos são ilustrativos

PROCESSOS DE MONITORAMENTO

A instrumentação para o monitoramento de membranas deve ser prevista com intuito de garantir permeabilidade e integridade. Neste caso, os instrumentos mínimos necessários para garantia do processo são, respectivamente, os transmissores de fluxo, pressão e temperatura e o turbidímetro.

Outro fator importante para o monitoramento é o acompanhamento e a criação de uma rotina operacional de análises.

Os componentes de solução utilizados em limpeza química são: detergentes, dispersantes, uréia, EDTA, enzimas e biocidas sendo que cada um destes produtos tem funções específicas.

A seguir, apresenta-se uma descrição de cada processo de filtração por membranas:

14.4 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS

MICROFILTRAÇÃO (MF)

A microfiltração é o processo que se situa entre a filtração convencional e os processos avançados de filtração por membrana: ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise reversa.

A microfiltração pode ser adotada como pré-tratamento de processos mais avançados de separação por membranas. As membranas podem ser fabricadas em resinas poliméricas ou material cerâmico.

A microfiltração remove principalmente colóides, mas pode separar também flocos formados através de processos de coagulação e floculação. Neste caso, alguns contaminantes inorgânicos e orgânicos podem ser removidos. A turbidez é removida a valores menores que 0,02 NTU.

Alguns microorganismos são também removidos por microfiltração em tratamento de água: (*Giardia*, *Cryptosporidium*, Coliformes e Algas têm remoção >6 log).

O nível de aproveitamento de água é alto comparável ao propiciado pelos sistemas convencionais, uma vez que o volume de concentração pode se situar em torno de 5% da vazão de alimentação.

A tecnologia de microfiltração por membrana pode ser configurada sob forma pressurizada ou submersa:

Os sistemas de membranas pressurizadas operam em um ambiente fechado. O fluido de alimentação é pressurizado à uma pressão de 30 a 40 psi, ou maior, quando utilizado como pré-tratamento à osmose reversa.

Os sistemas de membranas submersas operam em um tanque aberto. A alimentação flui por gravidade na membrana. Uma bomba de sucção aspira a água filtrada através da membrana segundo uma pressão de 12 a 15 psi.

A contralavagem se inicia (automaticamente) após um intervalo de 15 a 60 minutos, durando cerca de 90 segundos. Durante a lavagem, tanto o filtrado como o ar são usados para limpeza da superfície da membrana.

Periodicamente, é necessária limpeza química para dissolver partículas acumuladas sobre a superfície da membrana que não foram removidas na operação de lavagem. (Figura 14.3)

FIGURA 14.4
Unidade de microfiltração



Fonte: Veolia

ULTRAFILTRAÇÃO (UF)

Colóides, sólidos em suspensão, óleos e graxas, silicatos e proteínas, bem como microorganismos (algas, bactérias, coliformes, vírus) e outras macromoléculas de peso molecular (PM) maior que 5000g (tamanho do soluto entre 0,1 a 0,02 μm) estão entre as substâncias que podem ser separadas pela técnica de ultrafiltração.

Trata-se do transporte de uma solução através dos poros de uma membrana semipermeável (poro de 0,025 a 0,1 μm) sob baixa pressão.

No processo de ultrafiltração, a pressão osmótica é desprezível, uma vez que são retidas moléculas de alto peso molecular. O fluxo do permeado é função do diâmetro do poro da membrana, da viscosidade do fluido, assim como da porosidade da superfície e de tortuosidade da membrana.

A redução do fluxo do permeado (“fouling”) se dá pelo aumento da resistência da membrana à transferência de massa devido à redução da porosidade (entupimento ou adsorção), acúmulo de solutos na superfície ou formação de camada de gel.

As membranas de ultrafiltração tubulares possuem menores áreas de permeação e são aplicadas a líquidos com alto teor de sólidos em suspensão. As membranas de fibra oca a vácuo possuem alta área de permeação e melhor aplicabilidade para líquidos com médio e alto teor de sólidos em suspensão. As membranas de fibra oca pressurizadas possuem área de permeação média e sua aplicabilidade se concentra em fluidos com médio ou baixo teor de sólidos em suspensão (as fibras são obstruídas com suspensões com alto teor de sólidos em suspensão).

A ultrafiltração pode ser utilizada isoladamente ou associada a outros processos de tratamento como pré ou pós-tratamento. Uma de suas aplicações, quando utilizada isolada-

mente, é a remoção de óleo solúvel e emulsionado de origem mineral, vegetal ou de origem animal, resultando em um permeado praticamente isento de óleos e graxas (< 5 mg/L). Neste caso, a ultrafiltração substitui, no caso de óleos minerais e vegetais, os tratamentos físico-químicos de quebra de emulsão.

Em tratamento de água potável, também, o processo de ultrafiltração pode substituir o processo convencional de floculação, decantação e filtração, sem adição de qualquer produto químico. No caso de águas com baixos teores de cor e turbidez (Turbidez < 15 NTU + Cor < 10 µc), desde que não contenham outros contaminantes, elas podem ser tratadas por filtração apenas. Quando esses valores são extrapolados pode-se utilizar o método de “pin-floc” a fim de promover uma pequena formação de flocos e estes serem retidos nas membranas.

O “pin-floc” configura-se como uma formação de flocos pequenos em um processo de tratamento de águas e efluentes. Visa essencialmente tornar insolúveis, principalmente compostos orgânicos dissolvidos ou substâncias que possam gerar cor e turbidez. Isto é feito através da formação de flocos com auxílio de coagulantes sob controle de pH. Um tanque de floculação dedicado pode ser incorporado ao projeto para proporcionar o tempo de residência necessário para formar estes pequenos flocos (pin-floc). Esta operação pode ser usada como um pré-tratamento químico para o sistema de MF/UF. Normalmente, se utiliza a. injeção de produtos químicos a uma distância mínima de 13 – 15m antes do sistema de MF/UF (22 segundos de tempo de contato para permitir a formação dos “pin-flocs”).

A ultrafiltração também pode ser utilizada como pré-tratamento no caso de um sistema que agrega osmose reversa. Neste caso, com um permeado afluente, livre de sólidos em suspensão, o processo de osmose reversa terá maior facilidade na separação de sólidos dissolvidos (açúcares e sais) e poluentes (íons metálicos, pesticidas e outros).

Como pós-tratamento, a ultrafiltração pode ser utilizada em sistemas que visem o reuso de água admitindo efluentes oriundos de tratamentos biológicos ou físico-químicos convencionais resultando um permeado com altos níveis de clarificação.

Cuidados, contudo, devem ser tomados na seleção dos tipos de membranas (material e formato) mais adequadas ao efluente a fim de se evitar problemas de entupimentos (fouling) e assegurar a durabilidade da membrana.

PROCESSO MBR

A ultrafiltração⁶ pode ser agregada a sistemas biológicos por lodos ativados no processo de separação do “liquor”. Trata-se do processo de bio-reator por membrana (MBR)

Neste caso, a separação de fases se dá pelo processo de filtração (membranas predominantemente de ultrafiltração servindo como barreira física) ao invés de decantação ou flotação. O sistema consiste de um reator biológico integrado a um sistema de ultrafiltração.

Esta configuração permite a obtenção de um efluente praticamente isento de sólidos em suspensão (baixa turbidez). Em consequência, os sólidos em suspensão voláteis permanecem no sistema biológico acarretando uma concentração de SSVTA

⁶) Também utilizam-se membranas de microfiltração

entre 8 a 15g/L, ou seja, até quatro vezes maior que o reinante em um tanque de aeração de um processo de lodos ativados convencional. Em consequência, há uma maior atividade biológica que permite altas remoções de materiais biodegradáveis solúveis e particulados.

Disto, resultam também reatores aeróbios menores que os do processo convencional. Tal concentração de biomassa permite uma alta remoção de matéria orgânica e matéria nitrogenada (quando agrega reator anóxico para nitrificação / denitrificação), inclusive de substâncias recalcitrantes como os EDC (Endocrine-Disrupting Compounds) (Capítulo 7).

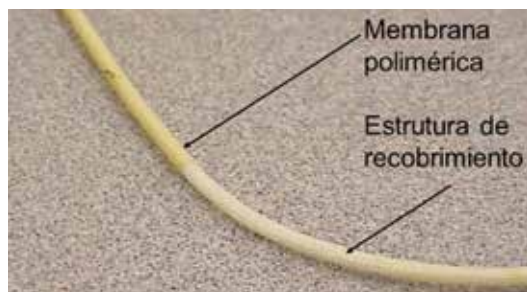
Análises típicas do efluente tratado de um sistema de lodos ativados com denitrificação depurando esgotos sanitários, no qual se utiliza ultrafiltração como unidade de separação de fases são dadas pela tabela a seguir (Tabela 14.13)

TABELA 14.13
Concentrações no efluente tratado de um sistema MBR

Parâmetros	Concentração
DBO	< 5mg/L
SST	< 2mg/L
NH ₃ - N	< 1mg/L
TKN	< 5mg/L
Turbidez	< 0,5 NTU
Coliformes Fecais	< 10 NMP / 100mL

As membranas com dimensão de poros situadas entre 0,03 e 0,4 µm podem ser configuradas sob módulos de fibra oca reforçada(*) ou de placas planas fornecendo grande superfície de filtração resistindo também à contrapressão provocada durante a limpeza. Podem ainda ser sob a forma de fluxo na direção de fora para dentro ou pressurizadas com fluxo de dentro para fora. Podem estar submersas no próprio reator biológico ou em tanque separado ou ainda na configuração tubular externa (não submersos).

FIGURA 14.5
Membrana com recobrimento



A Tabela 14.14 apresenta dados típicos de membranas MBR de vários fabricantes:

TABELA 14.14
Características típicas das membranas utilizadas em reatores MBR

Fabricante	Modulo	Diâmetro do poro (µm)	Tipo	Material
Toray	Submersa	0,08	Placa plana	PVDF (*)
Kubota	Submersa	0,40	Placa plana	PES (**)
Huber	Submersa em tanque externo	0,038	Placa plana	PES (**)
Norit	Externo	0,035	Tubular	PVDF (*)
Zenon	Submersa em tanque externo	0,04	Fibra oca	PVDF (*)
Koch	Submersa em tanque externo	0,035	Fibra oca	PVDF (*)
PAM	Presurizado	0,4	Fibra oca	PC e PI (***)

(*) PVDF – Fluoreto de polivinilideno (**) PES – Polietersulfona (***) PC – Policarbonato e PI – Poliamida

O permeado, sem sólidos em suspensão, flui internamente à membrana enquanto que o lodo biológico se concentra cada vez mais dentro do reator.

Alguns processos de ultrafiltração, seja fibra oca ou tubular trabalham com o processo "in-side-out", ou seja, filtração de dentro para fora da membrana.

O processo de lodos ativados associando bio-reator à membrana de ultra filtração substitui com vantagem a separação de sólidos, função tradicionalmente exercida pelo decantador secundário ou flotador, bem como filtros de areia característicos de um processo terciário de tratamento por lodo ativados convencional ou modificado.

O efluente produzido possui alto grau de depuração além de ser isento de sólidos em suspensão e de microorganismos. O nível de tratamento é superior ao de um sistema convencional terciário, incluindo desinfecção com cloro.

De tempos em tempos, o processo inverte o fluxo na membrana de forma a se proceder a retrolavagem com o próprio permeado. Esporadicamente, faz-se a limpeza das membranas com solução de ácido cítrico e hipoclorito de sódio quando se constata variações na pressão transmembranica – TMP ("Trans Membrane Pressure").

A tecnologia de biorreator com membranas evita também os problemas associados à ineficiência da sedimentação em decantadores secundários provocada por "bulking", desnitrificação e presença de microorganismos filamentosos.

Os tipos de membranas de ultrafiltração utilizados devem ser robustos para garantir vida operacional longa resistindo à contrapressão nas operações de limpeza.

As membranas de fibra oca reforçada como as das tecnologias Zenon ou Koch ficam imersas no reator biológico (tanque de aeração) em contacto direto com a biomassa. Através de uma bomba centrífuga cria-se o vácuo aplicado por uma tubulação conectada às membranas que succiona o permeado (efluente tratado). O oxigênio é introduzido através de ar soprado na parte inferior dos módulos de UF, de forma a provocar uma turbulência capaz de manter os sólidos em suspensão além de auxiliar também na limpeza da superfície externa das fibras. As membranas, condicionadas em suporte e estrutura em forma de "cassete", são fabricadas em PVDF e PES.

As membranas de placas planas de tecnologia como as das Kubota e Toray também são submersas na biomassa. Estas membranas são fabricadas em PVDF com diâmetro nominal de poros variando de 0,08 a 0,4 μm . São condicionadas em cartuchos contendo diversas membranas conectadas a um "manifold". As taxas de fluxo médias nas membranas planas são em torno de 20 l/m².h a 30 l/m².h.

Uma outra tecnologia permite a instalação de membranas tubulares ("air-lift" ou "cross-flow") externamente ao reator biológico em configurações variadas.

A Pentair possui duas tecnologias de MBR ambas tubulares externas: "Crossflow" com membranas de 8mm de diâmetro e "Airlift" com 5,2mm de diâmetro. Esta inclusive permite contrapressão pois utiliza contra lavagem na operação.

São fabricadas em PVDF com porosidade de 0,035 μm sendo que a tecnologia "Airlift" tem consumo energético em torno de 0,25kWh/m³ tratado. Os fluxos médios nas membranas tubulares são, nominalmente, 100 l/m².h para "Crossflow" e 50 l/m².h para "Airlift".

O dimensionamento do sistema é feito similarmente ao do processo convencional de lodos ativados em suas várias modalidades (Capítulo 12).

A definição da área total de filtração e, em conseqüência, a quantidade de membranas, leva em conta a taxa de fluxo médio das membranas e do fluxo máximo do permeado em m³/m².dia, bem como a quantidade de sólidos em suspensão (SS).

A produção e a dispersão de lodo excedente é inferior às dos processos convencionais dada a grande idade de lodo provocada pela elevada concentração de sólidos em suspensão no reator. (Figuras 14.5 e 14.7)

EXEMPLO DE CÁLCULO

Dimensionar o módulo de membranas e o reator aeróbio de um sistema MBR de lodo ativado para tratar uma vazão média de 20m³/h com uma DBO de 300 mg/L de um efluente industrial. Utilizar membranas submersas de placas planas inseridas no próprio reator aeróbio

Solução:

Dados do efluente bruto

- Vazão média = 20m³/h (480m³/dia)
- DBO = 300mg/l
- Carga orgânica = 6kg DBO/h (144kg DBO/dia)

Dimensionamento:

- Quantidade de módulos das membranas = 5
- Fluxo médio por membrana = 0,6 m³/m².dia
- Área total de filtração = 800m²
- A/M = 0,125 dia⁻¹
- VSS = 12 g/L
- Volume do reator biológico = 96m³

Dimensões:

- ❑ Largura = 4m
- ❑ Comprimento = 6m
- ❑ Profundidade = 4m
- ❑ Quantidade total de membranas = 1000

FIGURA 14.6
Fluxogramam de um reator aeróbico por membrana MBR

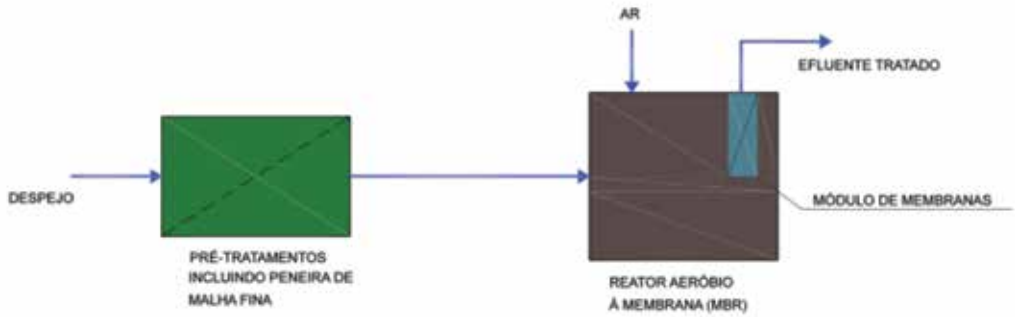


FIGURA 14.7
Unidade de MBR



Fonte: Centroprojekt

NANOFILTRAÇÃO (NF)

Nanofiltração é um processo de separação por membranas situado na interface entre ultrafiltração e osmose reversa, podendo ser considerado como uma ultrafiltração mais restritiva ou uma osmose reversa menos rígida. Similarmente à ultrafiltração, a nanofiltração é um processo classificado como de retenção de moléculas.

A nanofiltração foi desenvolvida inicialmente para separação de lactose dos sais monovalentes do soro do leite. Atualmente, este processo encontra-se disseminado na remoção de matéria orgânica natural e de poluentes emergentes, como pesticidas.

A nanofiltração, contudo, pode reter também íons tri e bivalentes com mais do que uma carga negativa, como sulfato (SO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}). Mesmo com certos íons monovalentes há uma rejeição (retenção) parcial, como é o caso do cloreto de sódio (NaCl) (faixa de 0 a 70%) e cloreto de cálcio (faixa de 0 a 90%), dependendo das concentrações iniciais do íon (quanto mais diluído, maior a rejeição). A capacidade de rejeição das membranas de nanofiltração envolve tamanho e carga, além de pressão através da membrana (quanto maior a pressão, maior a capacidade de retenção).

A utilização da nanofiltração exige pré-tratamento a fim de proteger as membranas e também potencializar as possibilidades de separação propiciadas pelo processo.

NECESSIDADE DE PRÉ-TRATAMENTO

A princípio não há nenhuma regra exata, mas certos cuidados devem ser seguidos para evitar a incrustação prematura em membranas de nanofiltração ou de osmose reversa.

Sedimentos são formados por partículas em suspensão de todos os tipos que se acumulam na superfície da membrana. As fontes típicas destes sedimentos são colóides orgânicos, produtos de corrosão, precipitado de hidróxido, algas e as partículas finas. Um bom indicador da probabilidade de uma determinada água de alimentação produzir incrustações é o Índice de Densidade de Sais (SDI). O SDI é uma medida empírica (norma ASTM D-4189-82, 1987). Baseia-se no tempo necessário para filtrar um volume fixo de água através de uma membrana de tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$. Assim, um sistema de pré-tratamento é sugerido quando o (SDI) indicar um valor maior do que 3 ou quando a turbidez for maior do que $0,2 \text{ NTU}$ do efluente que se deseja tratar.

O SDI é uma medição do potencial de incrustação de sólidos em suspensão, ou seja, não visa medir a quantidade de material particulado na alimentação. A turbidez, por sua vez, é uma medida da quantidade de sólidos em suspensão. Eles não são as mesmas e não existe uma correlação direta entre eles. Em termos práticos, no entanto, as membranas mostram muito pouca incrustação quando a água de alimentação tem uma turbidez $< 1 \text{ NTU}$ e $\text{SDI} < 5$.

Os principais métodos de pré-tratamento necessários à nanofiltração são os seguintes:

Um sistema de pré-filtros pode ser utilizado, com dimensão de 5 a $10 \mu\text{m}$, com $1000 \leq \beta \leq 5000^{(7)}$ a fim de se evitar entupimentos na membrana. Também filtros de cartucho podem ser previstos para reter eventual carga de sólidos.

Uma aplicação típica deste tipo de pré-tratamento associado à nanofiltração seria a fil-

(7) Grau Beta (β_x , UN/ND) onde β é o coeficiente de filtração, UN é o número de partículas maior que "x" μm por unidade de volume de líquido na entrada e ND é o número de partículas maior que "x" μm por unidade de volume de líquido na saída. Por exemplo: (i) β_{100} : 99,0% de remoção de partículas e (ii) β_{1000} : 99,9 % de remoção de partículas, (iii) β_{5000} : 99,98% de remoção de partículas.

tração em um filtro lento de areia ($5\mu\text{m}$) do efluente de um tratamento biológico, a fim de remover a turbidez causada pelos sólidos em suspensão.

Microfiltração (MF)

A microfiltração é capaz de remover partículas sólidas e algumas substâncias coloidais, reduzindo em consequência, a turbidez.

Em despejos de lavanderias, por exemplo, uma combinação de microfiltração associada a nanofiltração é capaz de remover detergentes, surfactantes e sólidos dissolvidos (parcialmente), permitindo reuso do permeado no ciclo de lavagem.

Ultrafiltração (UF)

A ultrafiltração pode também ser utilizada como pré-tratamento com a vantagem de oferecer melhor eficiência de separação, uma vez que é possível purificar o afluente à nanofiltração de muitas substâncias orgânicas e inorgânicas que poderiam entupir os nódulos das membranas.

A combinação UF / NF pode ser utilizada quando o despejo industrial contiver sais mono e polivalentes, além da matéria orgânica. As macromoléculas orgânicas são retidas por UF, enquanto que a NF retira traços de substâncias orgânicas e sais polivalentes.

A NANOFILTRAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO

A nanofiltração pode ser usada como pré-tratamento para osmose reversa (OR), eletrodialise reversa (EDR) ou troca iônica (TI). Antes de osmose reversa, a nanofiltração pode ser utilizada como meio de retenção de sais polivalentes e matéria orgânica. No processo de dessalinização da água do mar, por exemplo, a NF é utilizada na remoção dos íons sulfato que são um dos principais agentes causadores do efeito “escamação” das membranas de OR diminuindo em consequência à vazão.

Outra aplicação da NF como pré-tratamento é a possibilidade de fracionar substâncias. Tanto o permeado quanto o concentrado da NF contêm substâncias muito diluídas. Neste caso, a OR pode concentrar estas substâncias.

Antes da eletrodialise reversa (EDR), a nanofiltração pode adequar o efluente industrial para uma melhor performance de tratamento por aquele método. Uma destas adequações seria a remoção de metais polivalentes que poderiam inibir a EDR.

Como pré-tratamento do processo de troca iônica (TI), a UF propicia a redução do tamanho da unidade de TI, acarreta menores taxas de consumo de produtos químicos e menores volumes de regeneração das resinas.

TABELA 14.15
Parâmetros típicos de SDI como pré-tratamento para Osmose Reversa (OR)

Valores de SDI	Consequências
$\text{SDI} < 1,0$	Vários anos sem formação de "fouling" nas membranas
$1,0 \geq \text{SDI} < 3,0$	Vários meses entre limpezas
$3,0 \leq \text{SDI} < 5,0$	Problemas frequentes com "fouling" nas membranas. Limpezas frequentes.
$\text{SDI} \geq 5,0$	Situação inaceitável. Propiciar pré-tratamento

OSMOSE REVERSA (OR)

Osmose é o fenômeno segundo o qual a água flui através de uma membrana semipermeável que bloqueia a passagem de sais ou outros solutos através dela. Isto significa que dois líquidos com diferentes concentrações salinas, armazenados em um recipiente e separados apenas por uma membrana semipermeável tendem a alcançar o equilíbrio (isto é, tendem à mesma concentração de contaminantes).

A única forma de se conseguir este equilíbrio é a migração natural por pressão osmótica da água pura em direção à água salina em uma tentativa de se diluir a solução salina até que as duas soluções atinjam concentrações iguais.

A osmose reversa é o oposto deste fenômeno, ou seja, do fluxo natural de osmose. Neste caso, a meta não seria a diluição da concentração salina, mas sim a obtenção de uma água isenta (ou quase) de sais. Para que se dê a osmose reversa é necessário imprimir uma pressão (superior à pressão osmótica) sobre a solução mais concentrada, a fim de que ela seja forçada a atravessar a membrana semipermeável em direção à solução menos concentrada.

Por este processo, são removidas substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas em águas residuais industriais.

As membranas semipermeáveis são fabricadas com material à base de poliamida, acetato de celulose e nylon, nas configurações tubulares ou em espiral.

As pressões de operação podem atingir de 10 a 60 atm. Contudo, não se consegue empreender uma separação de sólidos dissolvidos em sua totalidade devido ao tamanho e à carga dos íons. Enquanto o íon hidrogênio simplesmente carregado passa rapidamente através da membrana outros íons, como os grandes íons metálicos e aqueles que carregam uma altíssima carga positiva (Ni, Zn, Cu, As e Cd), não atravessam a membrana com a mesma facilidade como fazem os íons de baixa carga positiva (Na e K).

As principais aplicações de osmose reversa são as seguintes:

- Remoção de salinidade para permitir tratamentos biológicos;
- Remoção de compostos orgânicos dissolvidos tóxicos;
- Obtenção de água para reúso;
- Remoção do íon amônia após sua conversão em amoníaco (ver Capítulo 7)
- Remoção de microorganismos;
- Remoção de metais pesados (Zn, Ni, Cu);
- Remoção de arsênio e fluoreto;
- Adequação para reúso em geração de vapor;
- Adequação para reúso em sistema de refrigeração; e
- Produção de água ultrapura segundo os padrões PW ("Purified Water") e WFI ("Water for Injectables").

O dimensionamento dos sistemas de osmose reversa leva em conta a característica físico-química do afluente, particularmente o teor de sólidos dissolvidos totais. A taxa de fluxo, GFD, (sigla em inglês de gal/ft².dia) é função da característica do afluente ao sistema e de seu SDI ("Silt Density Index").

Para se determinar a Taxa de Fluxo GFD e a quantidade de membranas de um sistema é necessário determinar experimentalmente o Índice de Densidade de Silt, (SDI em inglês). (Ver Capítulo 5)

O teste SDI é definido pela seguinte fórmula:

$$SDI = (100/15) [(1 - t_o/t_{15})] \quad (14.1)$$

Onde:

SDI = "Silt Density Index"

t_o = Tempo expresso em segundos, gasto no início do teste, necessário para coleta dos primeiros 500ml de permeado;

t_{15} = Tempo expresso em segundos, gasto para encher 500ml de um recipiente após decorridos 15 minutos de teste.

Já a Taxa de Fluxo GFD, expressa em l/m².h, é definida pela seguinte equação:

$$GFD = Q/(A N) \quad (14.2)$$

Onde:

GFD = taxa de fluxo (l/m².dia)

Q = vazão de produção do sistema (l/dia)

N = quantidade de membranas (m²)

A = área das membranas (m²)

Quanto mais baixo for o SDI, mais pura é a água. A título de exemplos, um permeado de osmose reversa possui SDI<1, enquanto que a água de poço artesiano e a água superficial possuem SDI<3 e SDI<5, respectivamente. As taxas de recuperação são, respectivamente, 30% 19% e 15%, enquanto que as taxas de fluxo situam-se nas faixas 36-43, 27-34 e 20-27 l/m².h, respectivamente.

Em função da qualidade requerida para o permeado e com intuito de se obter o maior nível de recuperação de água, as membranas podem ser agrupadas em arranjo e/ou serem dispostas em série (estágios ou "passos").

No caso de arranjos, o rejeito das membranas do primeiro arranjo constitui a água de suprimento das membranas do segundo arranjo, sendo o rejeito final parte da água de suprimento das membranas do primeiro arranjo.

Já o permeado das membranas pode ser utilizado ou enviado ao segundo estágio ("passo"), objetivando maior purificação. (Figura 14.4)

(a) “Single Pass” – Passo simples

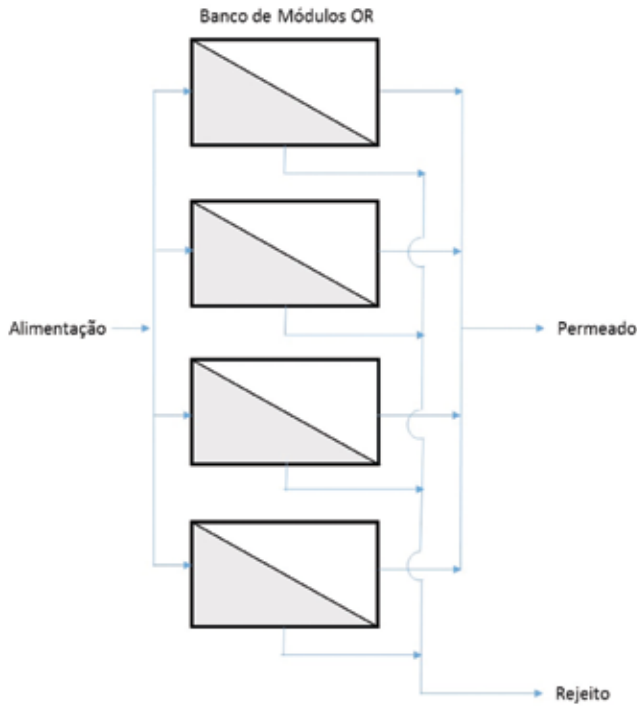


FIGURA 14.8 – CONFIGURAÇÃO DE MEMBRANAS EM ARRANJO

(b) “Double pass” – Duplo passo com reciclo(*)

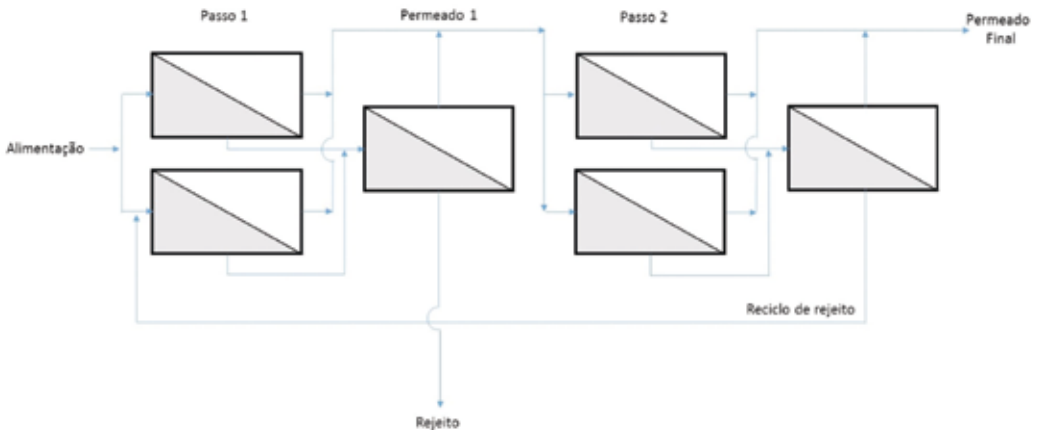


FIGURA 14.9 – CONFIGURAÇÃO DE MEMBRANAS EM ARRANJO

Fonte: Adaptado do livro - HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING - Membrane and Desalination Technologies - Lawrence K. Wang, PhD, PE, DEE, Jiaping Paul Chen, PhD, Yung-Tse Hung, PhD, PE, DEE e Nazih K. Shamas, PhD

Fonte: Adaptado do livro - Reversis Osmosis – Industrial application and processes – Jane Kucera

Por exemplo, a osmose reversa de duplo passo é um método eficiente para a obtenção de água para uso farmacêutico segundo os padrões PW e WFI

Cuidados especiais devem nortear a operação das membranas, notadamente quanto à formação de incrustações provocadas por formação na superfície de CaCO_3 , CaSO_4 , sílica e ferro, bem como “biofouling”. Assim sendo, são necessários controles envolvendo pH, cloro livre e incrustações de íons. Um abrandador pode ser necessário como pré-tratamento.

A limpeza das membranas de osmose reversa é feita por intermédio de produtos químicos: biocidas para evitar o “fouling”, antiincrustantes para prevenir dureza permanente e controle do pH através da injeção de ácido para prevenir a dureza temporária.

Na especificação de um sistema de osmose reversa deve-se atentar também para o tratamento e disposição do concentrado formado.

O rejeito de osmose reversa, seja no efluente ou na própria membrana, é composto de sais dissolvidos incrustantes (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4); material orgânico (ácidos úmidos, agentes coagulantes, óleo); colóides (sílica, argila, areia, óxidos insolúveis, além de limo, microorganismos e algas)¹

Por exemplo, a osmose reversa de duplo passo é um método eficiente para a obtenção de água para uso farmacêutico segundo os padrões PW e WFI.

Cuidados especiais devem nortear a operação das membranas notadamente quanto à formação de incrustações provocadas por formação na superfície de CaCO_3 , CaSO_4 , sílica e ferro, bem como “biofouling”. Assim sendo são necessários controles envolvendo pH, cloro livre e incrustações de íons.

Na especificação de um sistema de osmose reversa deve-se atentar também para o tratamento e disposição do concentrado formado. (Figura 14.5)

FIGURA 14.10
Sistema de Desmineralização por Osmose Reversa



Fonte: Degremont

¹ Arno Rothbarth

Capítulo 15 TROCA IÔNICA E TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

*Trata de processos eletrolíticos
avançados de depuração, incluindo
resinas trocadoras de ions, eletrodialise
reversa e eletrodeionização.*

CAPÍTULO 15: TROCA IÔNICA E TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS

15.1 TROCA IÔNICA

Troca iônica é um processo unitário onde íons de uma determinada carga (cátions ou ânions) presentes em uma solução são adsorvidos em um material sólido (trocador de íons), sendo substituídos em quantidades equivalentes por outros íons de mesma carga liberados pelo material sólido.

A troca iônica envolve processos químicos que podem ser divididos em três categorias:

Substituição: Neste caso, há uma reação de troca de um determinado íon por outro, como por exemplo o cianeto, que é um íon tóxico e que pode ser removido da solução e trocado por um íon atóxico, como por exemplo o cloreto ou a hidroxila. Um caso simples e muito conhecido é o abrandamento de água onde os íons de cálcio e magnésio são substituídos pelo íon sódio.

Separação: neste caso, uma solução contendo diferentes íons, ao passar em uma coluna de resina de troca iônica contendo “beads”, terá os seus íons separados de acordo com a ordem crescente de preferência iônica da resina. Este processo é denominado seletividade iônica.

Remoção: ao se utilizar uma combinação de resina catiônica operando no ciclo de hidrogênio (H^+) e de outra resina aniônica operando no ciclo de hidroxila (OH^-) todos os íons dissolvidos no meio são removidos e substituídos tendo como resultado a formação de moléculas de água, resultando portanto em uma solução desmineralizada.

A troca iônica pode ser operada em regime estático ou contínuo. Em regime estático, a resina é misturada com a água ou solução a ser tratada em um reator. A resina posteriormente exaurida é então removida por decantação ou filtração e, subsequentemente regenerada e reusada. No processo contínuo, a solução ou a água atravessa uma bateria de leitos ou colunas contendo as resinas.

Em tratamento de efluentes, a resina é colocada dentro de uma coluna, sendo o efluente forçado a passar através da coluna, sob pressão. Em uma instalação com quatro colunas, sendo duas catiônicas e duas aniônicas, a operação pode ocorrer em paralelo ou em série.

Em paralelo, há a possibilidade de se regenerar uma das colunas enquanto se utiliza a outra. Em série, as segundas colunas atuam como polimento das primeiras, sendo que, quando da regeneração da primeira coluna, a segunda (ainda não exaurida) recebe o despejo bruto.

A aplicação de troca iônica mais freqüente diz respeito ao abrandamento de água industrial onde os íons sódio de uma determinada resina catiônica na forma Na^+ subs-

tituem íons de cálcio e magnésio na água a ser tratada, reduzindo a dureza.

No caso da desmineralização da água, representada pela redução de sólidos dissolvidos, é necessária a utilização de resinas catiônicas e aniônicas que operam em série.

Quando a água passa, primeiramente, pela resina catiônica, os íons positivamente carregados são substituídos pelos íons hidrogenios. Em seguida, o efluente desta resina passa por uma resina aniônica onde os ânions presentes são substituídos pelos íons hidroxilas. Os íons hidrogênios e os íons hidroxilas reagem formando moléculas de água.

A troca iônica normalmente remove metais presentes, por exemplo, em efluentes de galvanoplastias e indústrias de circuitos impressos. Quando o despejo contendo metais entra em contato com uma resina catiônica a maior parte dos íons metálicos troca de lugar com os íons H^+ . Conseqüentemente, a resina anexa os íons metálicos e o líquido incorpora os íons H^+ por adsorção. A resina catiônica necessita ser então regenerada com solução ácida para remover os metais, ao mesmo tempo reativando a resina com os íons H^+ . A solução contendo metais poderá ser recuperada no próprio processo ou tratada através da precipitação com hidróxidos para descarte final.

Outra alternativa, seria a utilização das resinas como polimento de efluentes metálicos já submetidos previamente a tratamento físico-químico.

A utilização de resinas de troca iônica naturalmente pressupõe tratamentos prévios dos efluentes através de filtração em leitos de areia ou carvão ativado a fim de remover sólidos em suspensão e matéria orgânica, de modo a minimizar problemas de colmatção dos poros das resinas.

As resinas de troca iônica catiônica são do tipo fortemente e fracamente ácidas. Já as resinas de troca iônica aniônica são do tipo fortemente e fracamente básicas.

Uma resina de troca iônica consiste em uma matriz polimérica e de grupos funcionais, fixados à matriz, os quais interagem com os íons.

As matrizes poliméricas incluem a matriz de poliestireno (copolímeros de poliestireno e divinilbenzeno) e a matriz poliacrílica, além de outros tipos de matrizes (resinas fenólicas e resinas polialquilâmicas).

A capacidade total de troca da resina (concentrações iônicas) é expressa em equivalentes por medida de massa (ou por unidade de volume): 1 mg $CaCO_3$ por litro correspondente a 0,02 meq/L.

O cálculo de um projeto de troca iônica envolve vários critérios, sendo que fabricantes de resinas fornecem dados padrões e curvas para cada tipo de resina, possibilitando o cálculo do volume de cada resina, quantidade de regenerante, capacidade operacional, vazão e fuga de elementos. Contudo, o cálculo deve sempre ser precedido de uma avaliação das seguintes variáveis:

- Análise completa da água a ser tratada.
- Qualidade requerida do efluente a ser tratado.
- Combinação dos processos a serem utilizados.
- Tipos de resinas a serem utilizadas.
- Número de horas do ciclo operacional.

❑ Tipo de regenerante a ser utilizado.

Os principais componentes de um sistema de desmineralização são o filtro de areia (remoção de sólidos em suspensão e turbidez), filtro de carvão ativo (eliminação de cloreto livre eventualmente presente), colunas catiônicas (remoção dos cátions presentes) e colunas aniônicas (remoção dos ânions presentes).

O ciclo de troca iônica é dividido em quatro estágios básicos:

Exaustão: quando a quantidade de íons retida alcança a capacidade de operação e a fuga alcança um limite pré-determinado inicia-se o processo de regeneração.

Retrolavagem: após o estágio de serviço, a resina é descompactada por uma corrente ascendente de água durante cerca de 15 minutos, a fim de remover as partículas depositadas na superfície do leito.

Regeneração: a solução regenerante [ácido clorídrico ou sulfúrico em concentrações que podem variar de (1 a 8%) para a resina cationica e soda cáustica em concentrações de (2 a 4%)] para a resina aniônica. As soluções são introduzidas em uma baixa vazão que lentamente percorre os leitos de resinas durante um tempo de 30 a 60 minutos.

Lavagem: consiste no deslocamento do regenerante até que haja condições para o reinício da operação.

Descarte: Os efluentes são o cloreto de sódio em abrandadores, ácido clorídrico ou sulfúrico no leito catiônico e hidróxido de sódio no leito aniônico. Estes despejos devem ser neutralizados antes do descarte.

Aplicações típicas em tratamento de efluentes industriais, utilizando-se resinas trocadoras de íons são no sentido de se reduzir resíduos iônicos líquidos gerados no processo industrial e também possibilitar o reúso desta água industrial.

Como exemplo, pode-se citar a aplicação na indústria galvânica e na de circuitos impressos, no rejuvenescimento de banhos metálicos e na recuperação de soluções, além do tratamento dos efluentes industriais (remoção de cianeto, boro e cromo).

O boro na forma dissociada de ânion borato [$B(OH)_4^-$] que ocorre em pH na faixa de 11 pode ser removido seletivamente por um mecanismo de complexação deste ânion com o grupo metil glucamina em uma resina aniônica de base fraca. A alta estabilidade do complexo formado é a principal razão para a elevada eficiência do processo de remoção do boro e, como consequência, uma baixa concentração residual do boro na água tratada por esta resina.

Águas de lavagem de processos de galvanização e de fabricação de circuitos impressos podem ser tratadas por troca-iônica com finalidades de reúso. As resinas mais comumente utilizadas para esta aplicação são as resinas catiônicas fortemente ácidas, resinas aniônicas fracamente básicas e resinas aniônicas fortemente básicas (remoção de cianeto e fluoreto).

Outra aplicação seria o controle de nitrogênio, mercê à remoção de amoníaco (NH_4^+) de efluentes líquidos por meio de utilização de zeólitos (resina natural).

Após exaustão, o zeólito é regenerado com cal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e o íon amoníaco removido do zeólito é convertido à amônia, sendo posteriormente liberado por “stripping”.

Quando a água produzida por osmose reversa ou troca iônica não atinge os limites requeridos para um reúso pode-se lançar mão de polimento por leito misto de resina. São vasos de pressão compostos por resinas catiônicas e aniônicas, cujo ciclo operacional depende do volume de resinas instaladas e da eficiência operacional dos sistemas de pré-tratamento. Por este processo obtêm-se água desmineralizada com valores menores do que 1,0 micro siemens/cm.

A regeneração das resinas em leito misto é feita automaticamente em duas etapas, ácida e alcalina, podendo ser simultaneamente com a passagem das soluções regenerantes ou alternadamente passando-se a solução alcalina pela resina aniônica e posteriormente a solução ácida pela resina catiônica.

15.2 TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS

ELETRODIÁLISE REVERSA (EDR)

Eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica em que íons são transferidos através de membranas de troca iônica, por meio de uma força elétrica propulsora. Quando uma corrente contínua é aplicada através de um par de eletrodos, íons positivamente carregados se movem para o catodo e os íons negativamente carregados se movem para o anodo.

As membranas são colocadas entre os eletrodos para formar diversos compartimentos. Espaçadores de fluxo são colocados entre as membranas para apoiá-las e criar um fluxo turbulento. A água flui ao longo dos sulcos dos espaçadores através da superfície das membranas, não as atravessando, diferentemente do que ocorre com a osmose reversa (OR).

O processo de eletrodiálise reversa (EDR), estágio avançado de eletrodiálise, propicia reversão do campo elétrico e limpeza automática das membranas.

Quando é aplicado um potencial elétrico nos eletrodos, os cátions (íons positivos) da solução são atraídos para o catodo (eletrodo negativo) e os ânions (íons negativos), para o anodo (eletrodo positivo). Os cátions atravessam as membranas catiônicas mas são bloqueados pelas membranas aniônicas. Inversamente, o mesmo acontece com os ânions.

A aplicação de voltagem elétrica nos eletrodos dá origem a compartimentos de solução diluída e concentrada. A solução de baixa concentração eletrolítica (solução diluída) dá origem à água desmineralizada, enquanto que a solução de alta concentração eletrolítica dá origem à água concentrada com o rejeito.

A água flui ao longo das vias de fluxo dos espaçadores e ao longo da superfície das membranas, em vez de atravessar as membranas, como em osmose reversa.

Neste processo de separação (EDR), as espécies carregadas, como os íons, são forçadas a atravessar as membranas, enquanto que a água diluída simplesmente passa entre as membranas. As partículas não-carregadas não são re-

movidas no EDR, não se concentrando, pois, na superfície das membranas.

O sistema de eletrodialise reversa utiliza-se de polaridade elétrica reversa, objetivando controlar deposições e incrustações.

Desse modo, a polaridade dos eletrodos é invertida de 3 a 4 vezes por hora, com reversibilidade a cada 15 minutos, de forma a mudar o sentido de movimentação dos íons dentro do módulo de membranas.

As principais utilizações da eletrólise reversa são direcionadas para o abrandamento de água e no tratamento de efluentes industriais, objetivando reúso, destacando-se a dessalinização de águas. (Figura 15.1)

As membranas de eletrodialise não exigem limites rígidos quanto ao tamanho das partículas sólidas, admitindo-se partículas de até 10 micras. Possuem como características o fato de serem constituídas de uma chapa plástica impermeável à água e reforçada por um tecido de fibra sintética. Outras características são: baixa resistência elétrica; vida útil longa (7 a 10 anos); alta seletividade; insolubilidade em solução aquosa; termo resistentes e resistentes à pressão osmótica quando se estiver trabalhando em concentração de 0,2 a 3% de solução salina. Os eletrodos utilizados são usualmente de titânio laminado de platina.

O consumo energético é variável em relação à concentração salina. Quanto maior o teor de sólidos dissolvidos totais, maior o consumo energético (Kwh/m³ produzido). Para água salobra, o consumo de energia varia de 1,2 a 2,5 Kwh/m³.

Os parâmetros mais suscetíveis à redução pela técnica de eletrodialise reversa são: alcalinidade, cloretos, condutividade, dureza, fluoreto, sólidos totais dissolvidos, sulfatos, metais (ferro e cromo) e outros.

No processo, não são removidos materiais particulados e substâncias neutras ou iônicas de peso molecular maiores que os pólos da membrana. Por outro lado, este processo é resistente às soluções desinfetantes como o hipoclorito, peróxido e cloraminas. Uma das grandes vantagens da membrana EDR é a resistência à variação de pH, permitindo variações de 1 a 10.

Estas membranas não são suscetíveis à degradação por cloro; desse modo, pequenos aportes de cloro no despejo podem controlar o biocrescimento no sistema. O sistema EDR pode, conseqüentemente, operar com altos níveis de matéria orgânica e microorganismos sem causar problemas significativos (fouling).

A quantidade de sais removidos pelo sistema EDR depende da quantidade de pilhas em série. Cada estágio é capaz de remover de 50 a 60% de sais dissolvidos. A taxa de recuperação de água atinge cerca de 85%.

O consumo de energia no processo de EDR pode ser dividido em duas partes: energia para bombear e energia para o funcionamento das pilhas. A energia para o bombeamento é a energia necessária para alimentação do sistema e a reciclagem do concentrado.

A energia para o funcionamento das pilhas é a energia utilizada para a dessalinização da água recuperada. Depende da concentração dos sólidos dissolvidos totais (SDT) e temperatura. Por exemplo, para uma água contendo 1.000 mg/L de STD a energia necessária é de 0,25 KWh/m³.

Em determinadas situações, pode haver riscos de entupimentos nas membranas

como, por exemplo, a precipitação de sulfato de alumínio sobre a superfície da membrana. Contudo, uma limpeza ácida pode facilmente remover este coagulante da superfície da membrana. De qualquer forma, é conveniente a instalação de filtração prévia com filtros de areia e antracito.

Isto permite ajustar as características da água de alimentação visando uma boa performance.

São adequados os seguintes limites de concentração na água de alimentação:

TDS: 400 – 3.000 mg/L

Turbidez: < 0,5 NTU (contínua); 2,0 NTU (intermitente)

Detergente: <1 mg/L MBAS

DQO: < 50 mg/L

TOC: < 15 mg/L

Óleos e graxas: < 2 mg/L

Fe: < 0,3 mg/L

Mn: < 0,1 mg/L

Al: < 0,1 mg/L

H₂S: < 0,1 mg/L

Cloro livre: < 0,5 mg/L (contínuo)

Cloro livre: < 3 mg/L (intermitente)

Temperatura: < 43°C

O processo tem como principais benefícios o fato de ter funcionamento contínuo, baixo consumo de produtos químicos, baixo consumo de energia e resistência a entupimentos biológicos, além de operar em ampla faixa de pH durante a operação e limpeza. Propicia também remoção de sais entre 50 e 95% e possui alta tolerância a cloro. Entretanto, não remove sílica.

O processo de eletrodialise reversa muitas vezes é utilizado como sucedâneo da osmose reversa.

Ambos os processos são afetados por sais de baixa solubilidade e por contaminantes orgânicos que devem ser previamente removidos através de tratamentos biológicos, precipitação química, cloração ou adsorção em carvão ativado.

As principais diferenças entre os processos de eletrodialise reversa e osmose reversa são sumarizadas a seguir:

pH: Eletrodialise reversa é mais tolerante a pHs extremamente baixos permitindo o uso de soluções fortemente ácidas no tratamento e nos procedimentos de manutenção (pH de 1 a 9). Por sua vez, a osmose reversa é mais tolerante a pHs alcalinos (4 a 11).

Ferro: A eletrólise reversa é mais tolerante ao ferro, admitindo-o até uma concentração de 0,5 mg/L, enquanto a osmose reversa somente admite ferro em concentração dez vezes menor.

Necessidade de pré-tratamento: Enquanto que na eletrodialise reversa o pré-tratamento é limitado à filtração simples (após remoção de matéria orgânica), no processo de osmose reversa se exige adicionalmente remoção de manganês, alumínio, zinco, anti-incrustantes e biocidas, dada a alta sensibilidade da membrana de osmose reversa.

Recuperação: Embora com qualidade de água inferior, a eletrodialise reversa pode operar com uma recuperação maior (85 a 94%) do que a osmose reversa (65 a 75%)

Consumo energético: Quando aplicado à água com concentração de sólidos dissolvidos totais abaixo de 2.000 mg/L, o processo de EDR apresenta menor consumo de energia que a osmose reversa. Já a osmose reversa é mais vantajosa, neste aspecto, para concentração de sólidos dissolvidos totais maiores que 4.000 mg/L.

A tabela 15.1 apresentada a seguir resume as principais diferenças entre osmose reversa (OR) e eletrodialise reversa (EDR).

TABELA 15.1
Principais diferenças entre EDR e OR

Discriminação	EDR	OR
TDS na água de alimentação (mg/L)	400 – 3.000	100 – 15.000
Remoção de sais (%)	50 – 95	90 – 99
Recuperação de água (%)	85 – 94	50 – 80
Cloração contínua (mg/L)	0,5	0,0
Pressão de operação (kg/cm ²)	<3,5	>7,0
Duração das membranas (anos)	7 – 10	1 - 3
Remoção de sólidos	50 - 65	90 - 97
pH de operação	1 - 9	4 - 11
“Scaling” por sílica	não	sim

Fonte: GE e HIDRODEX

FIGURA 15.1
Unidade eletrodialise reversa (EDR)



Fonte: Hidrodex

ELETRODEIONIZAÇÃO (EDI)

Eletrodeionização (EDI) é um processo eletrolítico contínuo destinado a remover espécies ionizadas e ionizáveis através da utilização de corrente-contínua. É um processo de desmineralização por membranas utilizado para a produção de água ultra-pura para uso industrial (água PW e WFI). Não utiliza produtos químicos para a regeneração de resinas. É tipicamente aplicado para o polimento de permeado de osmose reversa e substitui o leito mixto convencional. (Figura 15.2)

O processo se baseia na utilização da alta capacidade de troca iônica das membranas para remover sais residuais, mas também espécies aquosas ionizáveis como CO_2 , sílica, amônia e boro. Sílica é removida em níveis de até 5 ppb.

O sistema de EDI inclui membranas aniônicas e catiônicas intercaladas por espaçadores produzindo um fluxo de água ultra pura e um fluxo de concentrados.

A vantagem sobre processos convencionais de troca iônica é que a EDI utiliza eletricidade, em vez de produtos químicos, no processo de regeneração das resinas de troca iônica.

Utilizando corrente elétrica, o processo remove sais iônicos da água, enquanto regenera sob forma contínua as resinas de troca iônica.

No processo DOW, a EDI utiliza um corrente elétrica para forçar uma migração contínua de íons contaminantes contidos na água de alimentação para a corrente de rejeito. Ao mesmo tempo, ocorre uma regeneração contínua do leito de resinas com H^+ e OH^- que são dissociados da água.

A água de alimentação (corrente diluída) entra pelo fundo do módulo e é desviada para dentro de câmaras verticais espiraladas denominadas câmaras do diluído. A corrente diluída flui verticalmente através de resinas trocadoras de íons localizadas entre duas membranas (uma membrana aniônica para permitir a migração somente de anions e uma membrana

catiônica para permitir migração somente de cátions).

O concentrado entra no fundo do módulo através do tubo central e é desviado para uma célula em fluxo espiral denominada de câmara do concentrado.

FIGURA 15.2
Unidade de eletrodeionização (EDI)



Fonte: Merk Millipore

TABELA 15.2
Concentrações limites de parâmetros para água de alimentação em sistemas EDR e EDI

Parâmetros	EDR	EDI (*)(**)
Turbidez (NTU)	<0,5 (contínuo) <2,0 (intermitente)	<0,1
TOC (mg/L)	<15	<0,5
Fe (mg/L)	<0,3	<0,01
Mn (mg/L)	<0,1	<0,01
Cloro livre (mg/L)	<0,5 (contínuo) <3 (intermitente)	<0,05
Temperatura (°C)	<43°	5 – 38
TDS (mg/L)	400 – 3.000	<25
Condutividade (µs/cm)	-	<43
pH	1 – 9	5 – 9
Dureza total (mg/L CaCO ₃)	-	<0,5
Sílica (mg/L)	-	<0,5
H ₂ S (mg/L)	<0,1	<0,01
CO ₂ (mg/L)	-	<10

(*) Fonte: Dow

(**) Valores estabelecidos com base no permeado de OR

A corrente é aplicada através das células. O campo elétrico dissocia uma pequena porcentagem de moléculas de água (H_2O) em íons, hidrogênio (H^+) e hidroxilas (OH^-).

Os íons H^+ e OH^- fixam-se, respectivamente, nas resinas catiônicas e aniônicas continuamente regenerando-as. Cada um destes íons migrará, através de suas respectivas resinas e posteriormente através de suas respectivas membranas permeáveis, para dentro da câmara de concentrado e, em conformidade com as suas respectivas atrações iônicas, para o catodo ou anodo. As membranas catiônicas são permeáveis somente para cátions não permitindo a passagem de ânions ou água e, da mesma forma, as membranas aniônicas são permeáveis somente a ânions não permitindo a passagem de cátions ou água.

Os íons contaminados diluídos na água de alimentação fixam-se em suas respectivas resinas de troca iônica liberando os íons H^+ e OH^- . Uma vez dentro do leito de resina, os íons se juntam com outros íons e permeiam a membrana em direção à câmara do concentrado. Os íons contaminantes são retidos na câmara do concentrado sendo purgados para fora.

A água de alimentação continua a passar através da câmara de diluído sendo coletada na saída da câmara de diluído e do sistema.

A tecnologia EDI é utilizada para o polimento do permeado de osmose reversa em substituição ao leito misto, não necessitando, pois, de produtos químicos (ácido e soda). A vida útil das membranas de EDI é de 3 anos.

Os limites da água de alimentação para EDR e EDI são apresentadas na Tabela 15.2.

A qualidade do produto é representada por níveis de condutividade $< 0,1 \mu s/cm$ e concentração de sílica < 10 ppb.

A recuperação de água é de 80 a 95% e a pressão de alimentação é de 3,1 a 6,8 bar com consumo de energia de 0,13 a 0,26 kw/m^3 .

A eletrodeionização é aplicada na obtenção de água desmineralizada (água ultrapura) para indústrias farmacêuticas, biotecnologia, alimentação em caldeiras de alta pressão, indústria de semicondutores e cosméticos. A Tabela 15.3 apresenta resultados típicos de um sistema contínuo de EDI.

TABELA 15.3
Resultados típicos de um sistema contínuo de EDI

Parâmetros	EDI (ppb)	
	Alimentação	Produto
Amônia	3,7	<0,01
Boro	3,4	<0,01
Cálcio	227	0,1
Manganês	6,5	<0,01
Nitrato	54,1	<0,02
Potássio	12,8	0,01
Sódio	5,46	<0,01
Cloreto	63,8	0,097
Sulfato	8,6	0,129
Sílica	26	<1

Fonte: SIEMENS

OUTROS TRATAMENTOS ELETROQUÍMICOS

Tratamentos eletroquímicos se baseiam na aplicação de um campo elétrico entre anodos e catodos constituídos de materiais específicos para cada tecnologia e tipos de substâncias que se quer remover: Eletrocoagulação, Eletroxidação e Eletro-peroxicoagulação.

Na **Eletrocoagulação (EG)**, a corrente elétrica aplicada provoca uma série de reações químicas contribuindo para a desestabilização das moléculas como reações de ruptura molecular, reações de oxi-redução, absorção química e eletroquímica. Neste processo, o coagulante é gerado *in situ*, através da oxidação eletrolítica do anodo que é sacrificado, sendo que não é necessário adicionar outros sais. Este anodo geralmente é de ferro ou de alumínio substituível periodicamente devido ao seu desgaste.

Por Eletrocoagulação, há a remoção de fosfatos, fenóis, cianetos fluoretos, separação de emulsões oleosas, PCB's e melhora na taxa DBO_5 / DQO .

Já na **Eletroxidação (EO)**, cujo objetivo é oxidar a matéria contaminante presente na água, o anodo não é sacrificado pois deve ser um metal resistente à corrosão não liberando íons quando se aplica corrente elétrica. Este material geralmente é titânio recoberto com aglomerados na base com metais nobres que possuem propriedades catalíticas que permitem oxidar os contaminantes tanto por contato direto com o anodo, como por oxidação do meio ao gerar ácido hipocloroso, persulfatos, hidroxilas, radicais livres, ozônio, etc. Este processo também é utilizado para a geração de cloro *in situ*, por meio da água do mar ou soluções de cloreto de sódio para a potabilização das águas.



Fonte: Aqualogy/Suez

Por Eletroxidação se removem compostos refratários ou pouco biodegradáveis, pesticidas, herbicidas, PCBs, fenóis, fungicidas e compostos nitrogenados (NO_3^- , NH_4^+); É possível tratar hidrocarbonetos voláteis o semivoláteis, BTEX E PAHs, sulfetos, mercaptanas e aminas, bem como rejeitos de UF / OR.

A técnica eletroquímica de **Eletro-peroxicoagulação(EPC)** está baseada também na eletrocoagulação com a diferença que é gerado Fe^{2+} no anodo (que também é sacrificado e que deve ser de ferro). Os contaminantes reagem com ele e com o peróxido de hidrogênio que pode tanto ser introduzido como produzido catódicamente aumentando a eficiência para tratamento de compostos refratários. Desta forma .se produz a reação de Fenton, caracterizada por gerar ambientes altamente oxidantes. (Ver Capítulo 16)

É aplicada na eliminação de compostos farmacêuticos, BTXE, VOC's, SVOC's, PAHS, TPH, anilinas e nitrocompostos, assim como produtos e compostos cancerígenos e radioisótopos.

Estas tecnologias podem ser utilizadas separadamente ou em associações entre elas podendo ser complementadas com outros processos como aqueles representados por tratamentos por membranas.

Um outro processo eletrolítico patenteado tem sido utilizado em plataformas petrolíferas "off shore" no tratamento de esgotos. O processo se baseia na eletrolização do esgoto, previamente macerado (1/16 polegadas), em células eletrolíticas a fim de promover uma rápida oxidação e a conseqüente depuração, permitindo o lançamento do efluente tratado no oceano, em conformidade com as normas ambientais internacionais.

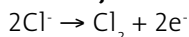
As células eletrolíticas, constituídas de anodos e catodos, fabricadas em titânio geram cloro, por eletrólise, produzido instantaneamente a partir da água do mar bombeada, sob vazão constante, em direção às células eletrolíticas.

A água do mar contém os produtos da eletrólise que são o hipoclorito de sódio e o gás hidrogênio. Passando-se corrente elétrica diretamente através de uma solução aquosa, o íon cloreto de sódio (NaCl) é completamente dissociado nos íons Na^+ e Cl^- .

O resultado do tratamento é a eliminação de bactérias e uma oxidação (90 – 95%) da matéria orgânica.

As reações que se processam são as seguintes:

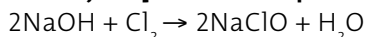
□ Geração de cloro livre no anodo:



□ Íons hidroxilas (OH^-) formados a partir do hidrogênio no catodo:

Os íons OH^- migram da área do catodo e reagem com sódio (Na^+) e cloro (Cl_2), junto ao anodo, produzindo hipoclorito de sódio (NaClO).

□ Reação química completa:



O processo eletrolítico gera pequenas quantidades de hidrogênio e gás carbônico que são descarregados à atmosfera após diluição com ar.

Capítulo 16

TRATAMENTO POR PROCESSOS QUÍMICOS OXIDATIVOS

Aborda processos oxidativos, clássicos e avançados, incluindo cloração, ozonização, peróxidos e ultravioleta, assim como a combinação deles como geradores do íon hidroxila.

CAPÍTULO 16: TRATAMENTO POR PROCESSOS QUÍMICOS OXIDATIVOS

16.1 - PRINCÍPIOS

A medida de um oxidante e sua capacidade de oxidar substâncias orgânicas ou inorgânicas é o seu potencial de oxidação (medido em volts). Em outros termos, o potencial de oxidação indica o grau de transformação química de cada oxidante, isto é a maior ou a menor facilidade com que uma substância perde elétrons convertendo-se a um estado de oxidação mais elevado.

A oxidação completa converte um composto orgânico específico em gás carbônico e água. No entanto, devido à presença de contaminantes a reação de oxidação quase nunca é completa.

Muitos efluentes de processos químicos contendo substâncias orgânicas representam um desafio à depuração biológica, uma vez que seu nível de biodegradação é tão baixo ou mesmo nulo, em alguns casos, a ponto de até prejudicar a decomposição biológica de outros poluentes associados.

Os processos oxidativos têm sido cada vez mais utilizados no tratamento de determinados tipos de despejos industriais contendo substâncias orgânicas recalcitrantes à ação de microorganismos que atuam na degradação biológica.

Muitos oxidantes químicos reativos acarretam a ruptura de estruturas moleculares complexas de vários tipos de compostos orgânicos decompondo-as em estruturas mais simples e propiciando condições melhores para uma efetiva ação de microorganismos na degradação biológica.

Embora a posição relativa de um oxidante seja indicativa de sua capacidade de oxidar outras matérias, ela não é indicativa da velocidade de reação, nem quão completa será esta reação no que tange à formação de CO_2 e H_2O .

Os principais processos oxidativos empregados em tratamento de efluentes utilizam os seguintes oxidantes: (Tabela 16.1)

TABELA 16.1
Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação

Oxidantes	Potencial de Oxidação Eletroquímica (v)
Flúor	3,06
Radical hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$)	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,20
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

(Carey, 1992; Zou and Smith 2002; Metcalf and Eddy, 2003)

16.2 PROCESSOS OXIDATIVOS CLÁSSICOS

CLORO E SEUS COMPOSTOS

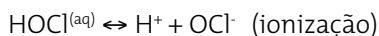
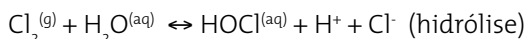
CLORO

O cloro é um gás amarelo-esverdeado com odor pungente e irritante. Pressionado à baixa temperatura para ser liquefeito, transforma-se em líquido claro de cor âmbar, sendo comercializado sob esta forma e transportado em carro-tanque ou cilindros de 900Kg.

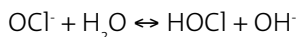
O cloro, nas suas formas, gasosa (Cl_2) ou combinada, dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito de sódio (NaOCl) ou hipoclorito de cálcio (Ca_2OCl), é, dos oxidantes químicos, o mais comumente utilizado em processos de oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Na oxidação de produtos orgânicos, os produtos da reação são hidrocarbonetos clorados, enquanto que a oxidação de compostos inorgânicos dá origem a produtos terminais.

Com água, onde o cloro gasoso é utilizado como agente para purificação, ocorrem duas reações: hidrólise e ionização:



O conjunto constituído de HOCl e OCl^- é chamado de cloro livre. O HOCl (ácido hipocloroso) é cerca de 40 a 80 vezes mais eficiente que o OCl^- na desinfecção por morte de microorganismos, uma vez que o OCl^- é menos capaz de penetrar nas bactérias devido à sua carga elétrica. Por esta razão, o HOCl deve predominar nas operações de desinfecção de água e isto se consegue com um rígido controle de pH em faixa ligeiramente alcalina.



Em condições muito alcalinas, contudo, o equilíbrio da reação desloca-se para a esquerda, deixando de favorecer o predomínio da espécie molecular desinfetante.

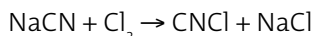
O ácido hipocloroso, dada sua grande reatividade como agente oxidante, reage também com amônia presente em água ou em despejos industriais formando cloraminas. São denominadas cloro combinado disponível e também funcionam como agentes desinfetantes, embora reajam muito lentamente.

Quando o cloro é adicionado, substâncias rapidamente oxidáveis como Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S e matéria orgânica reagem reduzindo a maior parte destas substâncias ao íon cloreto.

Após completar esta demanda imediata o cloro continua a reagir com amônia formando compostos orgânicos clorados e cloraminas. Com o prosseguimento da reação, haverá destruição de alguns organo-clorados e parte das cloraminas será convertida a tricloreto de nitrogênio (NCl_3) enquanto as cloraminas remanescentes serão oxidadas a óxido nitroso (NO_2) e nitrogênio (N_2) sendo o cloro reduzido a íon cloreto. Prosseguindo a adição de cloro, a maior parte das cloraminas será oxidada ao “breakpoint”. Passado o “breakpoint” haverá formação de cloro livre e a presença de compostos organoclorados não-destruídos.

O formato da curva do “breakpoint” depende da presença de compostos que reagem com cloro como o nitrogênio orgânico.

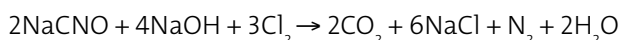
O abatimento de cianeto em despejos industriais é um exemplo clássico da utilização de cloro como agente oxidante: a reação inicial, em meio alcalino, forma instantaneamente o cloreto de cianogênio (CNCl), produto volátil, tóxico e odorífero.



Na presença de soda cáustica, o cloreto de cianogênio forma o cianato de sódio em pH acima de 8,5 em 30 minutos de reação.



O cianeto de sódio produzido por esta reação hidrolizará, em meio ácido formando amônia e gás carbônico. O cianeto, em etapa posterior, será oxidado pela adição de cloro em gás carbônico e nitrogênio em pH 6,5 a 6,8



Contudo, em pH 8,5 esta reação se processa sem a formação de tricloreto de nitrogênio, além de permitir que as duas últimas reações ocorram sequencialmente em uma única unidade de tratamento.

A necessidade de cloro ou soda cáustica é determinada experimentalmente em função da presença de contaminantes nos despejos¹.

Um inconveniente no uso da cloração em despejos contendo substâncias orgânicas é a produção concomitante de compostos organo-clorados, alguns deles mutagênicos (causam danos ao DNA).

Um outro problema na cloração é a produção de trihalometanos (THM₃), grupo de compostos derivados do metano, cuja fórmula geral é CHX₃, sendo X representativo de elementos halógenos (cloro, bromo, iodo) ou uma combinação deles. São produzidos quando o ácido hipocloroso reage com a matéria orgânica presente na água. Ex. clorofórmio e outros compostos orgânicos suspeitos de carcinogenicidade. Entretanto, para que haja a formação de THMs é necessária a presença de precursores na água a ser tratada, tais como ácidos húmicos e fúlvicos.

Atualmente, o limite de concentração dos THMs totais na água potável é de 100 ppb, definido pela Organização Mundial da Saúde e adotado no Brasil (Portaria 518/2004). Contudo, alguns fatores influenciam na fixação dos valores limites, tais como peso médio da população, quantidade de água ingerida diariamente, expectativa de vida e fator de segurança.

O cloro pode ser aplicado sob forma gasosa ou em soluções de hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio.

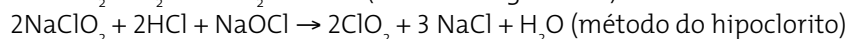
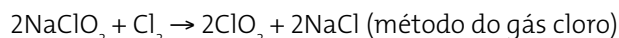
¹ Veja também Capítulo 11

O hipoclorito de sódio é obtido pelo borbulhamento de cloro em solução de hidróxido de sódio. Trata-se de uma solução aquosa alcalina contendo cerca de 13% de NaClO. Possui coloração amarela com odor penetrante e irritante. É comercializado sob esta forma, a granel e transportado em caminhão-tanque. O pH é 12 e a sua densidade é de 1,20g/cm³. É utilizado principalmente como oxidante como em tratamento de efluentes contendo cianetos.

DIÓXIDO DE CLORO (ClO₂)

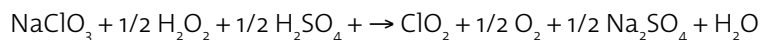
O dióxido de cloro (gás instável e explosivo), a exemplo de cloro e ozônio, possui alto potencial de oxidação.

Pode ser gerado a partir da reação de clorito de sódio (NaClO₂) com cloro (Cl₂), produzindo dióxido de cloro gasoso:



Contudo, mais de 95% do dióxido de cloro produzido no mundo tem sido através da utilização de clorato de sódio e peróxido de hidrogênio como estabilizantes, misturados com ácido sulfúrico. A vantagem deste processo é a não-geração de cloro e NaCl como produtos de reação.

O clorato de sódio é reduzido pelo peróxido de hidrogênio e pelo ácido sulfúrico segundo a seguinte reação:



O dióxido de cloro pode também ser produzido a partir da reação entre clorito de sódio e bissulfato de sódio.

O dióxido de cloro pode ser utilizado no tratamento de despejo industrial com alto teor de matéria orgânica, (carbonácea e amoniaca), objetivando melhorar as condições de floculação química.

Neste caso, sua utilização poderá estar associada à sinergia com cloro gasoso, uma vez que o cloro, ao contrário do dióxido de cloro, reage com amônia (NH₃ ou NH₄) produzindo cloraminas que possuem grande efeito bactericida.

O dióxido de cloro, contudo, por não reagir com amônia, não forma, cloraminas tóxicas nem mesmo compostos orgânicos halogenados, como o clorofórmio e precursores de THM em quantidades significativas.

As principais vantagens da oxidação com dióxido de cloro são as seguintes:

- Possui maior solubilidade que o cloro;
- Baixo tempo de contacto;
- Não há corrosão em alta concentração;
- Melhora a coagulação química;

- Destrói fenóis e precursores de THM;
- Evita a formação de HAA (ácido haloacético) e organoclorados;
- Remove melhor que o cloro os compostos de ferro e manganês especialmente os complexados;

O dióxido de cloro pode ser aplicado sob duas formas:

- Geração local através de processo especial; e
- Aplicação na forma estabilizada, somente ativada no local de aplicação através de sistema de dosagem. Pode ser utilizado também sob forma sólida.

O dióxido de cloro possui propriedades bactericidas, cuja ação se processa por meio da destruição de microorganismos por interrupção do transporte de nutrientes através da parede celular. Como o seu mecanismo de ação não inclui interrupção do processo metabólico o dióxido de cloro não é uma toxina metabólica, embora alguns produtos potencialmente tóxicos possam ser formados na reação como cloritos e cloratos, substâncias que também ocorrem como sub produtos do processo de desinfecção.

O dióxido de cloro é o oxidante mais seletivo dentre os biocidas oxidantes, embora seja menos reativo que o cloro e o ozônio, uma vez que ele reage somente com compostos reduzidos de enxofre, aminas secundárias e terciárias e alguns outros compostos orgânicos altamente reduzidos e reativos. Isto permite menos dosagem de dióxido de cloro para se manter um residual estável, em comparação ao cloro e ao ozônio.

Não há a liberação do “cloro livre” (ácido hipocloroso) na reação. A função de desinfecção é exercida pelo próprio dióxido de cloro.

O dióxido de cloro é claramente superior ao cloro na destruição de esporos de bactérias, vírus e outros patógenos. (Figura 16.1)

16.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

O objetivo de qualquer processo oxidativo avançado é o de gerar, ampliar e utilizar o radical livre hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$), um forte agente oxidante (Tabela 16.1) capaz de destruir compostos e micropoluentes orgânicos (OMPs) que não podem ser oxidados por oxidação convencional.

A reação de oxidação química consiste na ruptura das ligações químicas e a transferência de elétrons do contaminante para o oxidante. Nestas condições, o contaminante é oxidado enquanto que o oxidante receptor de elétrons é reduzido configurando-se uma reação de oxidação-redução.

Estes processos têm a propriedade de transformar uma grande parte dos contaminantes orgânicos em gás carbônico e água, além de íons inorgânicos.

Os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não irradiados. Os processos que utilizam catalizadores sólidos como hematita são denominados heterogêneos, enquanto os demais são homogêneos.

Podem envolver oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio e irradiação ultravioleta (UV).

Os POAs são caracterizados também pela sua versatilidade, uma vez que a obtenção dos radicais ($^{\circ}\text{OH}$) pode ser realizada por vários meios e combinações entre os oxidantes, de

modo a se obter a associação mais apropriada para um problema específico.

As associações possíveis destes oxidantes para oxidação avançada são as seguintes:

- Peróxido de Hidrogênio + Ozônio
- Ozônio+Ultravioleta
- Dióxido de Titânio + luz ultravioleta
- Peróxido de Hidrogênio + Ozônio + Ultravioleta
- O processo foto-Fenton
- Oxidação em combinação com eletrólise
- Vários processos catalíticos (oxidantes químicos + catalisador)

Destes, os processos e as associações mais comuns são aquelas que envolvem ozônio, peróxido de hidrogênio e ultravioleta:

Ozônio+ Peróxido de Hidrogênio

Na presença de peróxido de hidrogênio o ozônio reage com o HO_2 ; criando o radical hidroxila. Esta reação é muito rápida e mais eficiente que a própria reação do ozônio com água.

Luz UV + Peróxido de Hidrogênio

FIGURA 16.1
Gerador de dióxido de cloro



A irradiação eletromagnética nesta associação é absorvida pelo peróxido de hidrogênio dissolvido na água. Teoricamente, o processo conduz a formação de dois radicais hidroxilas a partir de uma única molécula de peróxido. Este processo é mais eficiente quando a irradiação com luz UV possui comprimentos de onda de 185 nm.

Luz UV + Ozônio

Esta associação promove desinfecção e oxidação avançada de compostos orgânicos

Ao combinar estas tecnologias podem emergir as soluções para cada caso específico. A escolha das tecnologias mais adequadas depende do tipo de poluente-alvo que se quer oxidar, testes de tratabilidade além de considerações de custos de reagentes e de energia.

Em teoria, o processo de oxidação avançada pode ser usado para qualquer aplicação de oxidação. No entanto, com base na qualidade da água, eficiência e custos os processos oxidativos avançados necessitam ser testados para cada poluente-alvo.

Algumas das substâncias que podem se degradar através de um processo de oxidação avançada são as seguintes:

- Desreguladores endócrinos (EDC)
- Gosto e Odor (especificamente geosmina e Metilisoborneal (MIB))
- Toxinas de Algas / Microcistina
- 1,4-Dioxano
- NDMA (nitrosodimetilamina-N)
- Combustíveis e aditivos de combustível (como o MTBE, hidrazina, e BTEX)
- hidrocarbonetos clorados (TCE, Tetra-CE, DCE, DCEA, etc)
- Pesticidas e herbicidas
- Compostos Orgânicos Voláteis (como o PCE, TCE e cloreto de vinila)

Há, contudo a necessidade de se empreender pesquisas visando a seleção da melhor combinação dos POAs, de modo a se determinar:

- Qualidade da água;
- A produção potencial de radicais hidroxilas para uma determinada associação de POAs;
- A presença e a quantidade de radicais “catadores” que podem impactar os radicais disponíveis;
- A presença de peróxido de hidrogênio residual (se utilizado);
- Projeto da instalação;
- Grau de eficiência dos diferentes processos e suas associações ao despejo específico;
- Identificação de intermediários, subprodutos e respectivas toxicidades;
- Determinação de parâmetros de projeto; e
- Avaliação de investimentos e custos operacionais.

ULTRAVIOLETA (UV)

A luz UV é definida como uma radiação eletromagnética tendo um comprimento de onda menor do que a luz visível (400 nm) e maior do que a do Raio-X (100 nm). A radiação ultravioleta é subdividida, em função da faixa de comprimento de onda, em 4 tipos diferen-

tes: UVA (315 à 400 nm), UVB (280 à 315 nm) e UVC (200 à 280 nm) e UV Vácuo (100 à 200 nm). A unidade de comprimento de onda utilizada, nanômetro (nm), é equivalente a 10^{-9} metros, ou seja um bilionésimo do metro.

Raios ultravioleta são aplicados em tratamentos oxidativos avançados, bem como na desinfecção de água e efluentes, muitas vezes em substituição ao cloro, sem os inconvenientes daquele halogênio como os de não adicionar nenhum composto tóxico à água.

São utilizadas lâmpadas de UV de baixa ou média pressão, tipo mono e policromática, que por meio de descarga elétrica produzem raios UV combinando uma larga faixa de ondas. As lâmpadas podem ser dispostas suspensas ou imersas no líquido a ser tratado. Possuem um comprimento médio entre 0.75 – 1.5 m e um diâmetro entre 15 – 20 mm

As lâmpadas à baixa pressão são do tipo mais comum. São monocromáticas e possuem um tubo de quartzo e dois filamentos de tungstênio e contém 60 mg de mercúrio a 10 Torr, aproximadamente.

Já as lâmpadas de média pressão possuem uma saída espectral que vai desde os 200 nm até comprimentos de onda próximos do espectro visível. Estas contém cerca de 300 mg de mercúrio a 1000 Torr. As lâmpadas de média pressão têm aproximadamente uma capacidade germicida 15 a 20 vezes mais intensa desinfetando mais rapidamente uma vez que é mais intensa. Contudo, estas lâmpadas operam a elevadas temperaturas na superfície da lâmpada é normal alcançar os 800°C com um elevado consumo de energia.

O volume de irradiação depende da dosagem, da transmitância (UVT) e da intensidade da luz. A dosagem, expressa em mJoule/cm² ou mJ/cm² ou ainda mWs/cm², leva em conta o tempo de detenção (segundos) e a intensidade (mW/cm²).

A performance do processo de UV pode ser afetada pelo nível de transmitância em uma água ou efluente que é definido como a porcentagem de luz UV em 254 nm não absorvida após passar através de uma profundidade de 1 cm de amostra de efluente. O teste - padrão é medir a transmitância de UV em 1 cm de célula em 254 nm medido em espectrofotômetro de laboratório utilizando-se água destilada como referência. A água destilada tem uma transmissão de UV de quase 100 % o que significa que toda luz incidente passará através de 1 cm de profundidade.

A transmitância, expressa em (%/cm), varia com a espessura do meio, sendo maior ou igual a 98% para água ultra pura, cerca de 70% para águas naturais, entre 60-70% para efluente de tratamento terciário e, entre 45 – 60%, para efluente de tratamento secundário, considerando-se um comprimento de onda de 254 nm.

A transmitância depende, pois, de sólidos dissolvidos e em suspensão no efluente. Reduzidos níveis de transmitância diminuem a intensidade da luz na água, requerendo mais longo tempo de exposição para se alcançar a dosagem ótima. Um exame apenas da transparência da água não é um bom indicador da transmitância de UV, uma vez que determinado efluente, apesar de claro à luz visível, pode absorver comprimentos de onda ultravioleta invisíveis. (Figura 16.2)

PROCESSO DE DESINFECÇÃO

No processo de desinfecção, a energia ultravioleta atua rompendo o DNA (sistema reprodutivo) de microorganismos, o que permite interromper o crescimento biológico destes

indivíduos. Para tanto, o fluxo afluyente tem de ser turbulento e próximo às lâmpadas, a fim de que todo o líquido receba a dosagem mínima necessária dos raios UV.

São empregadas lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, tipo monocromática, cujos raios UV com um comprimento de onda de 254 nm causam inativação permanente de microrganismos patogênicos e não-patogênicos como *E.coli* e *Cryptosporidium parvum*.

Utilizada isoladamente, a irradiação de luz ultravioleta é bastante efetiva para inativar, por alteração dos códigos genéticos, bactérias, vírus, esporos e cistos contidos em efluentes.

Possui ação rápida (0,5 a 5,0 seg) e as dosagens variam de 20 a 30 mW.s/cm² para controle de vírus, 30 a 40 mW.s/cm² para controle de bactérias como coliformes fecais e 40 a 60 mW.s/cm² para controle de protozoários.

O comprimento de onda ótimo para efeito germicida, 254 nm, é encontrado em pequenas quantidades na radiação solar, uma vez que a energia nestes comprimentos de onda é absorvida pela atmosfera.

UV EM ASSOCIAÇÃO COM OUTROS OXIDANTES

Em tratamento de efluentes a utilização da tecnologia de UV é aplicada no sentido de promover oxidação avançada de compostos químicos não ou pouco biodegradáveis. Lâmpadas de UV de alta energia emitindo energia abaixo de 200 nm são utilizadas para disparar a fotólise de água, produzindo radicais livres de hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) muito potentes. As dosagens recomendadas são de cerca de 30 a 200 mW.s/cm².

Estes radicais livres de hidroxila atacam compostos orgânicos rompendo-os em dióxido de carbono e água quando plenamente oxidados. Alguns materiais orgânicos são rompidos em grupos ácidos-base fracamente ionizados que são facilmente removidos, por exemplo, por sistema de troca iônica.

Por exemplo, o dimetilnitrosomina produzido por reações de cloramina com precursores de despejos orgânicos, tais como dimetilamina pode ser removido por fotólise de UV.

O efluente deve possuir baixa turbidez e ser isento de sólidos em suspensão a fim de evitar a absorção da energia ultravioleta. Contudo, ensaios prévios de tratabilidade para a determinação de dosagens, tempo de detenção, e do comprimento de onda mais adequado são desejados antes da especificação do equipamento.

Os tubos de quartzo que protegem as lâmpadas de UV têm que ser mantidos limpos de sólidos em suspensão e outras substâncias contidas na água a fim de manter a emissão de UV em níveis máximos. Os tipos de limpeza dos tubos de quartzo são sob a forma mecânica (escovas) ou limpeza química com ácidos.

No tratamento de efluentes de alta toxicidade a tecnologia de UV pode ser utilizada isoladamente ou associada a outros oxidantes químicos:

- Fotólise (UV)
- Fotólise direta de H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
- Foto-Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$
- Foto oxidação com ozônio: O_3/UV
- Foto-análise heterogêneo TiO_2/UV

FIGURA 16.2
Unidade de ultravioleta

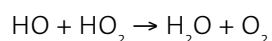
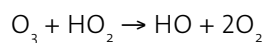
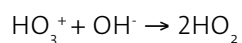
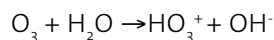


Fonte: Wedeco

OZÔNIO

O ozônio é um gás instável à temperatura ambiente, de coloração azul - pálida, constituindo-se de uma forma aleotrópica do oxigênio e possuindo três átomos deste elemento, unidos por ligações simples e duplas. É facilmente absorvido pela água.

A química do ozônio pode ser descrita pelas suas reações de decomposição:



Os radicais livres formados HO_2 e HO possuem grande poder oxidante e são a forma ativa do processo de desinfecção.

O ozônio é um agente oxidante extremamente poderoso, sendo mais fraco apenas que o flúor e radicais hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) de vida curta.

O ozônio é altamente reativo e instável e facilmente absorvido pela água.

A geração de ozônio pode ser feita através da irradiação de uma corrente de ar atmosférico ou eletrólise da água ou ainda através da passagem de ar ou oxigênio através de uma descarga elétrica voltaica (efeito corona).

O princípio da descarga elétrica de corona consiste na aplicação de uma descarga elétrica à média frequência para acelerar elétrons e assim promover energia cinética suficiente para partir, através de impactos, as ligações da molécula de oxigênio. Os átomos livres reagem com outras moléculas de oxigênio para formação do ozônio. São necessários para a produção de ozônio cerca de 25 kWh/kg

Além de funções sanitizantes o ozônio pode desempenhar outras duas funções básicas em tratamento de efluentes industriais: oxidação e precipitação.

Em um despejo industrial, o ozônio pode desempenhar duas funções básicas: oxidação e precipitação.

Quando aplicado, o ozônio reage com vários tipos de contaminantes químicos, além de desativar, não seletivamente, vários tipos de microorganismos (bactérias, fungos, bolores, vírus e outros).

No tratamento de águas residuárias é extenso o rol de aplicações do ozônio, destacando-se:

- Auxiliar de microfloculação;
- Eliminação de AOX;
- Oxidação de complexos como EDTA;
- Oxidação de compostos orgânicos por quebra de cadeia (fenóis, detergentes e pesticidas);
- Oxidação de metais complexados;
- Oxidação de substâncias inorgânicas como cianeto, sulfetos e nitritos;
- Redução de TOC, DQO e DBO;
- Redução de trihalometanos;
- Eliminação de traços de substâncias persistentes;
- Remoção de cor;
- Remoção de ferro solúvel e manganês;
- Remoção de sabor e odor;
- Como pré-tratamento para osmose reversa; e
- Como forma de controle de corrosão (H_2S).

Os mecanismos de utilização de ozônio são fundamentalmente a elevação do potencial redox da água provocando microfloculação (microprecipitação) dos patogênicos e pinógenes destruídos. Os hidrocarbonetos são destruídos por desassociação (quebra de cadeias). O tempo de reação é reduzido e não há ozônio remanescente na água. Outro benefício do

ozônio é que a concentração de oxigênio dissolvido do efluente pode ser elevada até o nível de saturação, útil para atender padrões legais de lançamento. Entretanto, o ozônio na presença de brometo forma bromato, agente carcinogênico limitado pelo Conama 357 em 25 microgramas/L em cursos de água.

Algumas dosagens típicas de ozônio para oxidação de determinados poluentes constam da Tabela 16.2 a seguir:

TABELA 16.2
Dosagens típicas de ozona para algumas aplicações

Aplicação	Dosagem
Nitrificação de uréia	1,0 – 5,0 mol de O_3 /mol N ⁽¹⁾
Oxidação de amônia	12 – 90 mol de O_3 /mol NH_4 ⁽²⁾
Oxidação de nitrito	1,0 – 1,5 mol de O_3 /mol NO_3
Oxidação de cianetos	0,5 – 1,5 mol de O_3 /mol CN ⁽³⁾
Oxidação de manganês	2,5 – 3,0 mol de O_3 /mol Mn_2^+
Oxidação do ferro	0,5 – 0,8 mol de O_3 /mol Fe_2^+
Oxidação de fenóis	3,0 – 6,0 mol de O_3 /mol Fenol ⁽⁴⁾
Redução de DQO	1,5 – 3,0 g de O_3 /g de g de DQO ⁽⁵⁾
Eliminação de vírus	0,5 – 1,5 mg/L
Eliminação de coliformes	0,5 – 1,5 mg/L
Desinfecção de coliformes em esgotos sanitários tratados	5,0 – 12 mg/L

Fonte: Roberto dos Santos

- (1)- Elevado tempo de detenção, ajuste de pH e catalisadores.
- (2)- Altamente dependente do pH.
- (3)- Elevado tempo de detenção e catalisadores.
- (4)- Depende do pH e da presença de outros compostos orgânicos.
- (5) - Depende da natureza dos compostos orgânicos.

OZÔNIO EM ASSOCIAÇÃO COM OUTROS OXIDANTES

O ozônio pode ser também utilizado em conjunto com outros agentes oxidantes em sistemas de tratamento capacitados a tratar inúmeros despejos perigosos.

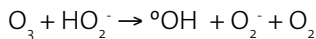
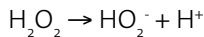
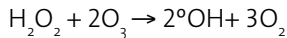
O objetivo é a geração de radicais hidroxilas. Estes processos de oxidação avançados incluem associações do ozônio com outros iniciadores como a luz ultravioleta ou o peróxido de hidrogênio.

Os iniciadores são espécies que promovem a decomposição do ozona em radicais hidroxilas e outras espécies transientes.

A decomposição do ozônio tem dois possíveis mecanismos: o primeiro é o da reação direta do ozônio com produtos orgânicos. O segundo é a reação de radicais livres envolvendo radicais hidroxilas. Ambos os mecanismos podem se dar concomitantemente e a reação tender preferencialmente para um ou outro destes mecanismos.

Centenas de produtos químicos que não são oxidados por ozônio podem ser degradados quando o ozônio se decompõe em radicais hidroxilas, o que pode ser realizado mediante associação com outros oxidantes.

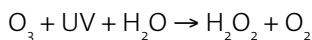
Exemplo de formação de radicais hidroxilados, utilizando ozônio e peróxido:



O iniciador primário na decomposição no processo que associa ozonização e peróxido é o íon hidroperóxido (HO_2^-), uma base fraca que é o conjugado do peróxido de hidrogênio (ácido forte). Enquanto que o peróxido reage levemente com ozona, o íon hidroperóxido reage rapidamente produzindo radicais hidroxila.

Os princípios-alvos desta associação são amônia, corantes da indústria têxtil e recalitrantes em geral.

O mesmo mecanismo ocorre quando se associa ozona à irradiação com luz ultravioleta, resultando:



Esta associação promove o tratamento de fenóis, corantes, DQO e recalitrantes em geral.

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

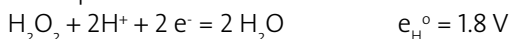
O peróxido de hidrogênio, juntamente com o ozônio e a luz ultravioleta, é um dos reagentes mais usados nos processos avançados de oxidação.

O peróxido de hidrogênio, apesar de ser considerado bastante reativo, é relativamente estável e fácil de aquisição em qualquer quantidade. Necessita de estocagem simples, podendo ser facilmente dosado (produto líquido).

Outras características do peróxido de hidrogênio são as seguintes:

Miscibilidade total em água;

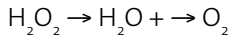
Elevado potencial redox:



Ação microbicida e algicida.

Não introduz elementos contaminantes na água tratada.

Não é persistente no meio ambiente, decompõe-se espontaneamente em água e oxigênio:



As possibilidades de uso do peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluentes incluem as técnicas de:

- Adição direta do produto concentrado ao efluente a ser tratado.
- Processos de Oxidação Avançada
- Ácido de Caro

Qualquer que seja a técnica empregada, é fundamental assegurar que a adição do peróxido ou seu derivado ao efluente seja feita em ponto de intensa agitação.

VANTAGENS DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio substitui o cloro gás ou hipoclorito de sódio em tratamento de águas em que se objetiva:

- Desinfecção (ação microbiciada).
- Oxidação da matéria orgânica dissolvida
- Oxidação e precipitação de ferro.

As vantagens do peróxido de hidrogênio sobre os oxidantes clorados são de:

- Não agregar íons cloreto à água evitando salinização.
- Evitar a formação de organoclorados.
- Ter estocagem, manuseio e dosagem mais seguros.
- Em geral, apresentar custos de tratamento mais baixos.

O peróxido de hidrogênio possui uma ação biocida adequada para aplicações em águas de torre de resfriamento e selagem de bombas, comparável à do cloro, e pouco influenciada pelo pH. Ensaio de corrosão realizados revelaram que o peróxido de hidrogênio provoca limitado efeito corrosivo, também comparável ao do cloro, sobre o aço carbono, abaixo dos índices aceitáveis na prática de tratamento de águas industriais.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DE H_2O_2 EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

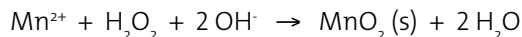
Remoção de Ferro e Manganês

Soluções de processos e águas residuárias de processos são frequentemente contaminadas com íons ferro e manganês. Apesar da remoção desses contaminantes por precipitação dos hidróxidos ser um processo simples e amplamente conhecido é conveniente assegurar que todo o ferro dissolvido esteja no estado de oxidação (3^+), para que o seu hidróxido possa ser eficientemente precipitado a partir de pH 3.5, com baixo consumo de base.

A remoção de ferro por oxidação com peróxido de hidrogênio é praticamente instantânea, ocorrendo de acordo com a reação:



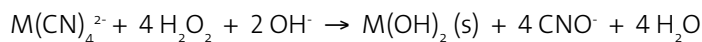
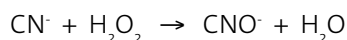
A remoção de manganês é também facilitada pela oxidação do metal do estado (2⁺) ao estado (4⁺), o que permite alcançar, em pH até 9, um alto grau de precipitação que com o hidróxido só se alcançaria em faixa de pH superior a 10. A reação que ocorre é:



Oxidação de Cianetos

O H₂O₂ é indicado para o tratamento de efluentes clarificados, em especial se os mesmos contiverem íons Cu dissolvidos em concentração superior a 20 mg/L. Na ausência de íons Cu, a reação de oxidação de cianeto tende a ser lenta, requerendo um apreciável excesso de H₂O₂ para ocorrer mais rapidamente.

Tanto cianeto livre quanto os chamados complexos metálicos WAD são oxidados de acordo com as seguintes reações, gerando inicialmente a espécie cianato (CNO):

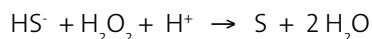
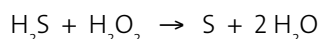


Ao contrário do processo convencional de tratamento com hipoclorito, no tratamento com H₂O₂ não ocorre a formação de compostos tóxicos cloraminas ou cloreto de cianogênio gasoso.

Oxidação de Sulfetos

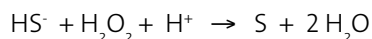
O peróxido de hidrogênio oxida íons sulfeto produzindo enxofre elementar ou íons sulfato dependendo das condições de reação.

Em meio ácido a neutro:

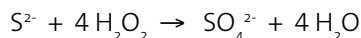


Estas reações, dependendo da composição do efluente, podem ser lentas. Mas a presença ou adição de 10 - 20 mg/L de íons Fe²⁺ induz um efeito catalisador (reação de Fenton) resultando em tempos de reação da ordem de poucos minutos à temperatura ambiente.

Em pH neutro, as seguintes reações podem ocorrer, dependendo da quantidade adicionada de H₂O₂:



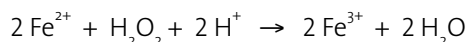
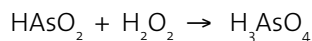
Em meio alcalino:



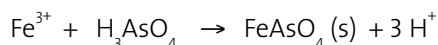
Nestas condições, a reação é rápida levando apenas alguns minutos para se completar à temperatura ambiente, mesmo sem adição de catalisador.

Precipitação de Arsênio

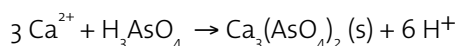
Águas e efluentes contendo arsênio são eficientemente tratados com peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso ou férrico de acordo com as reações:



Uma vez formadas as espécies oxidadas, as mesmas se combinam para formar os precipitados de arsenato férrico, de acordo com a reação:

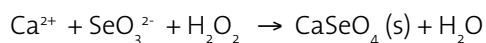


Alternativamente ou adicionalmente, a adição de íons Ca^{2+} (na forma de leite de cal) ao efluente em tratamento irá também propiciar a ocorrência da reação de formação de arsenato de cálcio, também contribuindo para a remoção desse metal.



Precipitação de Selênio

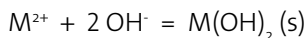
Águas e efluentes contendo selênio são eficientemente tratados com peróxido de hidrogênio e hidróxido de cálcio (leite de cal) levando à precipitação de selenato de cálcio de acordo com a reação:



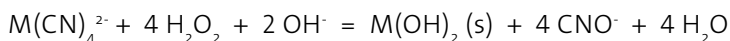
Alternativa ou adicionalmente, pode-se considerar a possibilidade de formação de precipitados de selenatos de zinco e manganês se os efluentes tratados com H_2O_2 contiverem esses metais.

Precipitação Incrementada de hidróxidos de metais

Sabe-se que geralmente é eficaz a remoção de cobre, zinco, cádmio e níquel de águas e efluentes por precipitação de seus hidróxidos por simples ajuste do pH do efluente para a faixa 8,5 a 9, de acordo com a reação onde M representa qualquer dos metais citados:



No entanto, é freqüente encontrar casos de despejos que, quando tratados visando à precipitação dos hidróxidos desses metais, não alcançam os níveis permitidos para descarte. Nesses casos, é possível (e deve ser investigado) que os referidos metais, mesmo na faixa de pH apropriada à precipitação dos seus hidróxidos, mantenham-se solúveis por se encontrarem complexados por ligantes como o cianeto. Sendo esse o caso, a oxidação da substância complexante poderá liberar o íon metálico para precipitação do seu hidróxido:



Assim sendo, pode-se alcançar uma maior eficiência na precipitação desses metais.

Abatimento de DQO

Em alguns tipos de despejos contendo matéria orgânica dissolvida, pode-se requerer o controle da Demanda Química (e/ou Bioquímica) de Oxigênio.

O enquadramento de níveis de DQO (e DBO) em efluentes, para descarte de acordo com a legislação ambiental geralmente pode ser efetivado por operações de tratamento biológico (tais como o de lodos ativados) que levam à redução da DBO contida. Nos casos em que o efluente contém níveis excessivos de substâncias não biodegradáveis, o tratamento biológico não é suficiente, tornando-se necessário a adoção de tratamento adicional com sistemas oxidantes mais potentes. Nestes casos, o peróxido de hidrogênio pode ser empregado em adição direta ou como um Processo de Oxidação Avançada para a oxidação dos compostos ditos recalcitrantes, levando ao enquadramento do valor da DQO aos limites das normas ambientais.

Deve-se entretanto, atentar para a necessidade de se eliminar nos efluentes tratados com H_2O_2 , em que haja controle de DQO, de que seja eliminado o residual de peróxido (excesso não reagido) já que o mesmo interfere positivamente na determinação analítica da DQO gerando valores mais altos dos que seriam da DQO real do efluente tratado.

Outras aplicações

Outras aplicações específicas são as constantes na Tabela 16.3:

TABELA 16.3
Reações químicas de aplicações específicas

Aplicação	Reação
Oxidação de sulfito	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Oxidação de hipoclorito	$\text{ClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Oxidação de nitrito	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + 3\text{O}_2$
Redução de bromato	$\text{BrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Br} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$

Fonte: *Peróxidos do Brasil*

Peróxido de hidrogênio em associação

A Tabela 16.4 apresenta as eficiências dos oxidantes (ozônio e UV) considerados individualmente, e em associações entre eles, e também em peróxido na destruição dos diversos tipos de poluentes.

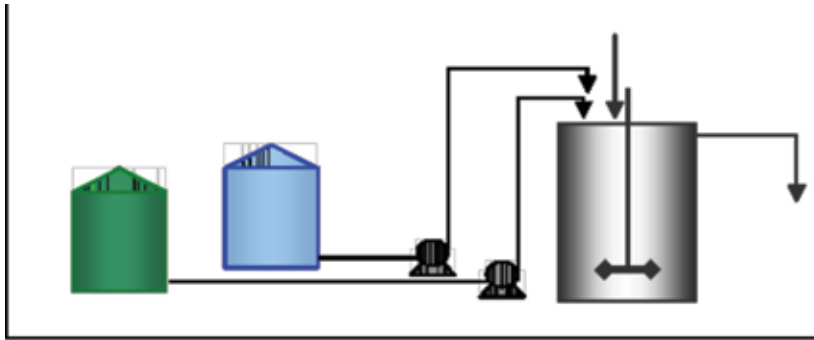
TABELA 16.4
Associação de oxidantes na destruição de alguns compostos persistentes

Aplicação	Contaminantes	Ozônio	UV	MiPRO eco ₂	MiPRO photo	MiPRO eco ₂ plus
Produtos químicos industriais	1,4 Dioxana	0	0	++	+	++
	MTBE	+	0	++	0	++
	NDMA	0	+	+	++	++
Pesticidas	Atrazina	+	0	++	+	++
	Bromacilo	+	0	++	+	++
Farmacêuticos	Diclofenac	++	0	+	+	++
	Carbamazepino	++	0	+	+	++
	Ibuprofeno	+	0	++	+	++
	Acido Amidotrizoico	+	0	++	+	++
	Iohexol	+	0	++	+	++
	Hormônios	++	0	+	+	++
Gosto & Odor	Geosmina	++	0	++	+	++
	MIB	++	0	++	+	++
Decolorização		++	0	+	0	++
Remoção de TOC		+	0	++	0	++
Desinfecção		++	++	+	++	++

MIPRO eco3 (inclui: sistema de ozônio, unidade de dosagem de peróxido e dispositivo de destruição de ozônio residual). **MIPRO photo** (inclui: sistema de ultravioleta e unidade de dosagem de peróxido). Este processo é mais eficiente quando a irradiação com luz UV possui comprimentos de onda menores do que 280 nm.

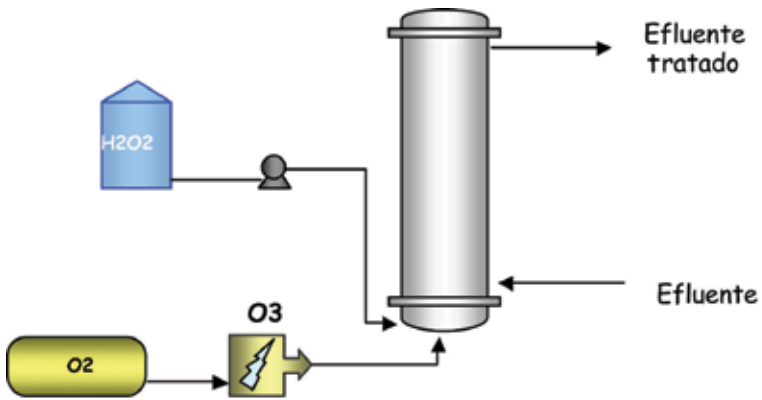
MIPRO eco3 plus (inclui: sistema de ozônio, unidade de dosagem de peróxido, dispositivo de destruição de ozônio residual e sistema de ultravioleta) (Fonte: ITT-Wedeco)

FIGURA 16.3
Fluxograma de POA: Fenton



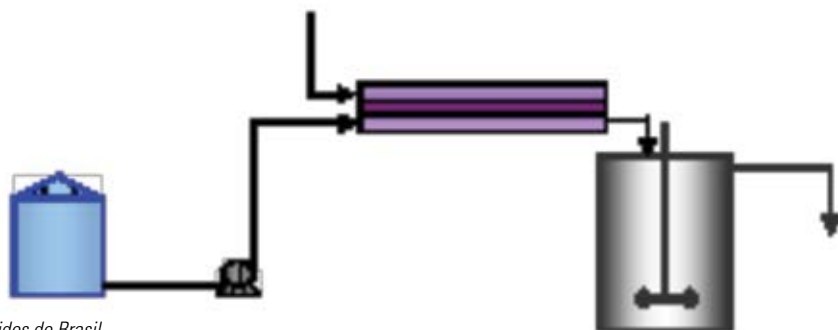
Fonte: Peróxidos do Brasil

FIGURA 16.4
Fluxograma do POA Perox-Ozonização: $H_2O_2 + O_3$



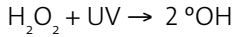
Fonte: Peróxidos do Brasil

FIGURA 16.5
Fluxograma de POA Foto-oxidação: $H_2O_2 +$ Radiação UV

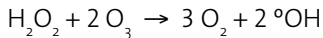


Fonte: Peróxidos do Brasil

As Figuras 16.3, 16.4 e 16.5 apresentadas a seguir ilustram os principais Processos de Oxidação Avançados (POAs) que utilizam peróxido de hidrogênio para geração do radical $^{\circ}\text{OH}$. No processo de Foto-ativação de H_2O_2 com radiação ultravioleta, a geração da hidroxila é descrita por:



No processo de Peroxo-ozonização, a geração de hidroxila segue a reação:



REAÇÃO DE FENTON

Trata-se de um processo foto catalítico homogêneo em fase aquosa que utiliza sais de ferro (Fe^{2+}) como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante em meio ácido.

Fenton descobriu em 1894 que diversos metais têm um poder de transferência de oxigênio que melhora a utilização de peróxido, através da geração de radicais hidroxilados altamente reativos ($^{\circ}\text{OH}$). O peróxido de hidrogênio, quando catalisado com ferro, resulta na chamada reação de Fenton, que caracteriza processos de tratamento de uma grande variedade de poluentes orgânicos, tais como, hidrocarbonetos do petróleo, benzeno, MTBE, fenóis, PAH's, etenos clorados (TCE, PCE, DCE, VC), etanos clorados (TCA, DCA), PCBs e dioxinas cloradas, bem como na redução de toxicidade e melhoria das condições de biodegradabilidade, (remoção de DQO/DBO), além da redução de odor e cor.

A reação de Fenton pode ocorrer na presença ou não de radiação ultravioleta (UV). No primeiro caso, o processo é denominado Foto_Fenton.

Os requisitos para esta reação são:

- pH entre 3 e 5;
- concentração de reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+});
- razão entre os reagentes;
- temperatura e
- tempo de reação.

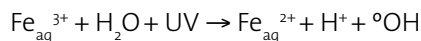
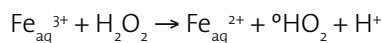
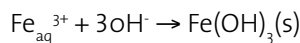
O estudo da relação peróxido e ferro é fundamental para a otimização da reação, já que o principal objetivo é conhecer a quantidade de ferro necessário a ser adicionado para a máxima produção de $^{\circ}\text{OH}$.

Para se determinar estas variáveis, são necessários ensaios de tratabilidade objetivando principalmente determinar o consumo de reagentes e a relação entre eles. Os ensaios devem ser por tentativa e erro, uma vez que não se pode estabelecer *a priori* a relação entre os reagentes. Tipicamente, pode-se tentar iniciar os ensaios adotando-se uma relação peróxido e ferro de 5 e 20.

O ferro pode ser introduzido sob a forma de sulfato ferroso, cloreto férrico ou hematita.

O ferro adicionado ao peróxido reage gerando radicais hidroxilados, como mostram as seguintes equações:





Onde (${}^\circ\text{HO}_2$) é denominado radical peridroxil.

O íon Ferroso (Fe^{2+}) é reciclado continuamente pela irradiação do $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ não se esgotando durante a reação de oxidação.

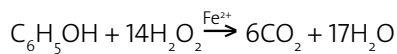
Os requisitos para esta reação são:

- pH entre 3 e 5;
- o ferro deve ser adicionado como FeSO_4 ou FeCl_3

Os radicais (${}^\circ\text{OH}$) podem reagir com poluentes segundo 4 tipos de reação:

- Adição - ${}^\circ\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_6$
- Supressão de hidrogênio - ${}^\circ\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- Transferência de elétron - ${}^\circ\text{OH} + [\text{Fe}(\text{CN}_6)] \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{2-} + \text{OH}^-$
- Interação de radical - ${}^\circ\text{OH} + {}^\circ\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

Na oxidação de fenóis a reação que se processa é a seguinte:



O reagente de Fenton tem sido também aplicado na oxidação química de inúmeros compostos orgânicos em tratamento de efluentes.

Como exemplo, tem-se a aplicação do tratamento de Fenton em hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, tais como benzo-a-pireno e fenantreno. O peróxido nestes compostos causa rápida modificação na família de compostos oxidando-os até a formação de CO_2 em completa degradação.

É também comum a utilização do tratamento de Fenton como forma de redução da toxicidade antes de um tratamento biológico (pré-tratamento) elevando as condições de biodegradabilidade do despejo, provocando decomposição de moléculas e ao mesmo tempo reduzindo a carga orgânica (exemplo: clorofenóis e 1.4 dioxona).

A Tabela 16.5 apresenta os diversos tipos de associações de oxidantes frente aos poluentes alvos:

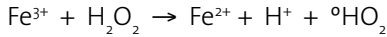
TABELA 16.5
Poluentes alvos por tipos de associação

Tipos de associação	Poluentes alvos
Aplicação Direta	Cianeto, Sulfetos, Sulfitos, Nitritos, DQO, Metais pesados
POA-Fenton	Fenóis, corantes, derivados de petróleo, DQO, recalitrantes
POA Ozônio + Peróxido	Amônia, corantes, recalitrantes em geral
POA/H2O2 Foto-ativado com UV	Fenóis, corantes, DQO, recalitrantes em geral

No processo Fenton, a geração de hidroxila e regeneração de (Fe^{2+}) ocorrem de acordo com as reações:



e



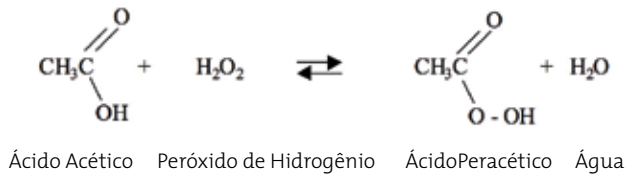
16.4 - USO DO ÁCIDO PERACÉTICO NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTES

O ácido peracético (APA) é uma solução incolor levemente amarelada com odor que remete ao de vinagre. Seu pH é menor que 2 e é solúvel em água.

Sua fórmula química é $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Este peroxidado se forma através da reação em equilíbrio entre peróxido de hidrogênio, ácido acético e água, conforme representa a equação de equilíbrio do ácido peracético.

O APA é conhecido como forte agente oxidante e amplamente utilizado na desinfecção. A atividade do oxigênio ativo, característico dos peróxidos, é combinada com o ácido acético resultando em um produto de extrema eficiência contra microorganismos.

As principais aplicações deste produto estão na agricultura, limpeza e sanitização, indústrias de alimentos, papel e celulose, e na desinfecção de efluentes industriais e domésticos.



O ácido peracético se destaca na desinfecção de efluentes através de sua propriedade virucida.

Outras vantagens do ácido peracético como desinfetantes de efluentes são: facilidade de implementação de tratamento, alta solubilidade, largo espectro de atividade sendo que a sua capacidade de inativação é pouco afetada pela presença de matéria orgânica permanecendo em atividade por mais tempo.

Ausência de subprodutos ou residuais de produtos tóxicos/e ou mutagênicos, baixa dependência do pH e curto tempo de contato são outras vantagens.

Países como Itália, Reino Unido, Estados Unidos e França, utilizam o APA em várias estações de tratamento de esgoto para a redução do número de coliformes visando o reuso ou adequação aos parâmetros de lançamento impostos pelas legislações.

O efeito biocida para redução dos coliformes totais e fecais do ácido peracético é proporcional ao hipoclorito de sódio, porém nas amostras de esgoto tratadas com ácido peracético não há alteração significativa no teor de compostos orgânicos halogenados quando comparado à desinfecção com hipoclorito.

De acordo com suas propriedades físico-químicas, o APA apresenta-se mais eficiente na inativação de bactérias, seguida de vírus, esporos bacterianos e protozoários.

A utilização do APA como desinfetante e esterilizante no Brasil, foi concedida pela Anvisa em 29 de novembro de 1993, a qual determinou que o registro de produtos saneantes domissanitários com finalidade antimicrobiana seja procedido de acordo com as normas regulamentares através da Portaria Nº 15, de 23 de Agosto de 1988.

16.5- OUTROS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

OXIDAÇÃO POR ÁGUA SUPERCRÍTICA

A oxidação por água supercrítica de resíduos orgânicos recalcitrantes dissolvidos ou em suspensão na água é uma tecnologia nova que está cada vez mais sendo utilizada.

A pressão e temperatura do ponto crítico da água são, respectivamente, 218 atm e 374 °C. Nestas condições, as fases líquida e gasosa da água deixam de existir separadamente, existindo em contrapartida o estado supercrítico, cujas propriedades situam-se em um nível intermediário entre as de um gás e as de um líquido.

Por conta disto, a água supercrítica tem solubilidade a temperaturas de 400 a 600°C muito maior que a da água natural, propiciando que a maior parte das substâncias orgânicas se tornem muito mais solúveis e as inorgânicas muito menos solúveis. De maneira análoga, o oxigênio dissolvido na água supercrítica é muito maior do que na água natural, o que permite rápida oxidação de materiais orgânicos.

Outros fluidos que têm condições de se tornar fluidos supercríticos são o dióxido de carbono, o argônio e o xenônio.

PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR AR ÚMIDO (WAO)

O processo de oxidação por ar úmido consiste na oxidação de componentes solúveis ou em suspensão na água utilizando oxigênio como agente oxidante. Quando o ar é usado como fonte de oxigênio o processo é referido como oxidação por ar úmido (WAO).

As reações de oxidação ocorrem em temperaturas entre 150 °C a 320 °C e entre pressões variando de 150 a 3.200 psig, mais baixas que as requeridas para se atingir às condições supercríticas (Processo Zimpro®).

O processo pode converter contaminantes orgânicos (organo clorados, nitrogenados e fosforados) em gás carbônico, água e ácidos orgânicos biodegradáveis de cadeia curta. Contaminantes inorgânicos, tais como sulfetos e cianetos, também podem ser oxidados.

PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR PERSULFATO DE SÓDIO

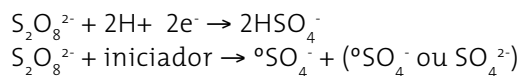
O ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), formado pela dissolução de persulfato de sódio em água, é um oxidante forte capaz de oxidar a maioria de compostos orgânicos a dióxido de carbono e outros produtos minerais. Além da oxidação direta, o persulfato de sódio pode formar radicais sulfato fornecendo mecanismos de reação de radicais livres similares aos radicais hidroxila.

Seu potencial - padrão de oxirredução é de 2,1V, superior ao peróxido e hidrogênio (1,8 V) e de mesma ordem de grandeza do ozônio (2,2 V). É contudo inferior ao radical hidroxila ($^{\circ}OH$).

O persulfato reage com compostos orgânicos inicialmente pela ação do radical ânion sulfato, que pode ser gerado em solução por diversos mecanismos. O radical anion sulfato é um poderoso oxidante, com um potencial de 2,6 V, similar ao do radical

hidroxila (2,8 V) gerado pela reação de Fenton.

As reações que ocorrem são as seguintes:



A ativação do persulfato para formar radicais sulfato tem aplicação na remediação de uma grande variedade de contaminantes, incluindo hidrocarboneto do petróleo, BTXE, MTBE, fenóis, etenos clorados, etanos clorados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) PCBs etc².

Diversas novas tecnologias de ativação são disponíveis para catalisar a formação de radicais sulfato, incluindo persulfato combinado com complexos metálicos quelantes, persulfato combinado com peróxido de hidrogênio e persulfato alcalino.

LOPROX

Processo oxidativo, patenteado sob o nome de Loprox[®], consiste na oxidação a baixa pressão e temperatura (LPO) de poluentes recalcitrantes, contidos em águas residuárias industriais, a tratamentos biológicos.

O método se baseia no íntimo contato entre o oxigênio e o poluente, aquecidos a vapor sob temperatura e pressão controlada. A temperatura é menor que 100°C e a pressão inferior a 30 bar.

Após um tempo de residência de 1 a 3 horas, o despejo oxidado é separado da corrente gasosa gerada. Tanto a fase líquida como a gasosa são resfriadas e descarregadas separadamente.

Neste sistema, grandes moléculas são “quebradas” em pequenos fragmentos. Estas são então parcialmente oxidadas resultando em produtos intermediários que são eles próprios quebrados e oxidados reduzindo-se, em consequência a toxicidade e a DBO, elevando-se as condições de biodegradação. Uma forma de reação em cadeia se desenvolve produzindo uma série de pequenas moléculas tais como ácido acético e similares estáveis, até a produção final de gás carbônico e água.

Aplicações típicas deste processo são as seguintes:

- Tratamento de despejos altamente concentrados incluindo correntes de soda exausta geradas pelo craqueamento de etileno e em refinarias;
- Condicionamento e destruição de lodos biológicos em baixa temperatura e pressão.

O processo de oxidação ao ar úmido é adequado a despejos pouco biodegradáveis com níveis de DQO de 10 a 100 g/l e uma relação DQO : DBO > 10.

² Poluentes também removidos em diferentes graus de efetividade por outros oxidantes tais como o ozona, permanganato e o reagente de Fenton

Capítulo 17

DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORIUNDOS DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Aborda os resíduos sólidos gerados no tratamento de efluentes e os processos de desidratação e de destinação final.

CAPÍTULO 17: DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORIUNDOS DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

17.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

DEFINIÇÃO

Os resíduos provenientes de estações de tratamento são partes integrantes dos resíduos sólidos industriais¹ que são definidos como resíduos em estado sólido e semi-sólido que resultam da atividade industrial, incluindo determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviáveis seu lançamento em rede de esgotos interligada a sistemas convencionais de tratamento.

Dentre os resíduos originados de sistema de tratamento de efluentes destacam-se:

- detritos sólidos retidos em grades ou peneiras (material gradeado);
- areia depositada em “caixas de areia”;
- óleo, separado em separador água / óleo;
- espuma, separada em decantadores primários e secundários;
- lodos químicos, separados em decantadores e / ou flotores;
- lodos biológicos excedentes, separados em decantadores, flotores e membranas;
- soluções concentradas separadas em filtros de membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa);
- carvão, ativo separado em filtros ou colunas de carvão ativado;
- material filtrante exaurido, retirado de filtros;
- resíduos de processos de troca – iônica.

Os procedimentos visando a destinação final destes resíduos devem ser, em geral, conduzidos de forma integrada com os demais resíduos sólidos da fábrica.

CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Visando dar início ao processo de destinação final, os resíduos devem ser primeiramente classificados a fim de que possam ser definidas as destinações mais adequadas em bases técnicas, econômicas e legais. A ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas editou um conjunto de normas para padronizar a classificação dos resíduos. São elas:

- NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação
- NBR 10005 – Lixiviação de Resíduos – Procedimento
- NBR 10006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento

¹ Conforme definição de “resíduos sólidos” segundo ABNT – NBR 10004. Ver também outras definições na Lei N° 12.305, de 2/8/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Decreto n. 7.404/10 de 23/12/2010 que instituiu o Regulamento desta Lei.

A norma ABNT 10004 – Resíduos Sólidos – “Classificação” enquadra os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública indicando quais resíduos devem ter manuseio e destinação mais rigidamente controlada.

Segundo a NBR 10004 os resíduos são agrupados em 3 classes:

- Resíduo Classe I – Perigosos
- Resíduo Classe II A – Não Inertes
- Resíduo Classe II B – Inertes

O enquadramento do resíduo é prerrogativa única do órgão de controle. Contudo, a fonte geradora deve informar à autoridade ambiental as características do resíduo conforme a NBR – 10004 a fim de que seja possível sua classificação.

Os resíduos classe 1 ou perigosos são aqueles resíduos sólidos ou misturas de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde pública provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e / ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Os resíduos classe 2A - não inertes, são todos aqueles que não se enquadram em resíduos classe 1 e classe 2B. Estes, por sua vez, são “resíduos sólidos ou mistura de resíduos-sólidos que, submetidos aos testes de solubilização (Norma NBR 10006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento) não tenham nenhum de seus contaminantes solubilizados em concentração superior aos padrões definidos na Listagem 8 – Padrões para o teste de solubilização daquela Norma.

17.2 ALTERNATIVAS DE DISPOSIÇÃO FINAL

A disposição final de resíduos oriundos de estações de tratamento de efluentes pode ser realizada “on site” ou “off site”.

DISPOSIÇÃO “ON SITE”

A disposição “on site”, isto é dentro do “site” da própria indústria, pode ser feita sob certas condições através de destruição térmica aproveitando-se de instalações existentes no próprio processo produtivo, (como é o caso de fornos em indústria siderúrgica) ou incineradores específicos utilizados na destruição de materiais e produtos fora de especificação (indústrias químicas ou farmacêuticas).

Outra forma de disposição final “on site” diz respeito à utilização de determinados tipos de resíduos (lodo biológico excedente, por exemplo) como adubo para aplicação, tipicamente, em áreas verdes da fábrica.

No passado, era comum, na disposição “on site”, a construção de aterros de resíduos, “landfarming” e biopilhas. Porém tal prática tem sido cada vez menos utilizada, em razão dos riscos inerentes à formação de passivos ambientais, principalmente no que concerne à contaminação de águas subterrâneas.

DISPOSIÇÃO “OFF SITE”

A disposição “off site,” isto é através de instalações licenciadas de terceiros, é a mais usual, porem deve ser cercada de inúmeros cuidados ambientais pois envolve riscos e responsabilidade solidária, desde o transporte até o local de destino do resíduo.

Uma vez de posse da classificação do resíduo é possível, por parte da fonte geradora, iniciar os procedimentos necessários ao envio do resíduo à sua destinação final externa.

Deve-se para tanto definir primeiramente a forma de disposição final adequada ao resíduo específico, selecionar cuidadosamente a empresa destinadora, bem como a empresa transportadora do resíduo.

As formas mais usuais de disposição final de resíduos são as seguintes:

- co- disposição em aterros sanitários
- aterros de resíduos industriais
- co-processamento em fornos cimenteiros
- incineração
- biopilhas

17.3 LODOS

Os lodos são os principais resíduos sólidos originários de sistemas de tratamento de efluentes. Podem ser definidos como suspensões aquosas de sólidos de características orgânicas e inorgânicas formadas em decorrência do tratamento físico, físico-químico e biológico de águas residuais. O teor de sólidos em suspensão em um lodo é bastante variável e depende do grau de desidratação desta suspensão. Desta forma, ocorrem como uma suspensão extremamente líquida como aquela recém extraída de um decantador secundário de um tratamento biológico (99,3% de umidade) ou praticamente sólida como a massa extraída de um leito de secagem (cerca de 10% de umidade).

Os sólidos contidos nos lodos provêm do material originalmente presente nos despejos (sólidos em suspensão, dissolvidos e coloidais), adicionados a produtos de reação de substâncias químicas adicionadas (coagulantes, polímeros, carvão ativo e outros), bem como de produtos não reagidos.

No lodo biológico excedente estabilizado a maior parte dos sólidos é constituída de vários tipos de microorganismos que se formam em decorrência de reações de oxidação e síntese, podendo também agregar cal resultante de estabilização química, bem como produtos químicos utilizados em processos de desidratação mecânica.

O objetivo da desidratação de lodos é a diminuição de seu volume por subtração de água visando facilitar e reduzir custos de transporte e disposição final, além de eventualmente propiciar condições de recuperação de produtos químicos (reagentes) e ate poluentes específicos (metais pesados).

A desidratação consiste na retirada da água de ligação com os sólidos do lodo presa por forças intermoleculares de diferentes tipos:

A primeira fase é a separação da água intersticial, separável por adensamento por gravidade ou mecanicamente . O resultado é um lodo mais denso com teor de sólidos variando de 2 a 8% que ainda é capaz de ser bombeado por ser fluido.

A segunda fase é a separação da água de contacto e capilar. Esta separação requer forças consideravelmente maiores, as quais são proporcionadas por equipamentos mecânicos de desidratação (centrífugas e prensas). O resultado é uma torta de aparência sólida transportável por esteira ou rosca apresentando um teor de sólidos variando de 15 a 50%.

Finalmente, a terceira fase consiste na separação de água interior e de absorção requerendo muito maior quantidade de energia por tonelada de água removida, somente conseguida através de força térmica (evaporação). O resultado é um sólido granulado ou pó dependendo do nível de secagem, podendo o teor de sólidos alcançar até 95%.

O processo de desidratação de lodos inclui previamente etapas de espessamento e/ou condicionamento normalmente impostas em razão de exigência dos equipamentos mecânicos de adensamento e secagem que requerem lodos mais “encorpados” objetivando atingir máxima eficiência na remoção da umidade.

Já leitos de secagem podem até prescindir de adensamento prévio, uma vez que funcionando como filtros de areia acabam promovendo, em conseqüência, o espessamento do lodo mesmo diluído.

CONDICIONAMENTO

O objetivo do condicionamento de lodo é o aumento do tamanho de sólidos através da agregação de partículas de menor tamanho.

Desta forma, é necessário a utilização de produtos químicos (coagulantes e polímeros). Os coagulantes são normalmente sais de ferro e de alumínio além da cal. Os polímeros são de vários tipos, catiônicos, aniônicos e não-iônicos. (Figura 17.1)

O tipo e a dosagem de polieletrólito aplicado num certo processo dependem de fatores múltiplos, destacando-se:

- característica e a quantidade de sólidos presentes no efluente ou no lodo;
- produtos utilizados nas etapas anteriores do tratamento;
- pH e da concentração dos sais dissolvidos no meio;
- condições de aerobiose, teor de voláteis e índice volumétrico de lodo no caso de lodos ativados excedentes.

Normalmente são aplicados polímeros em concentração variando de 0,1 a 0,3%.

Não se pode, pois, a priori, sem os indispensáveis ensaios, estabelecer consumos de polímeros, uma vez que a concentração de sólidos na torta não obedece a uma relação linear com a concentração de sólidos no lodo, sendo certo, contudo, que quanto maior for o adensamento do lodo, menor será a umidade da torta.

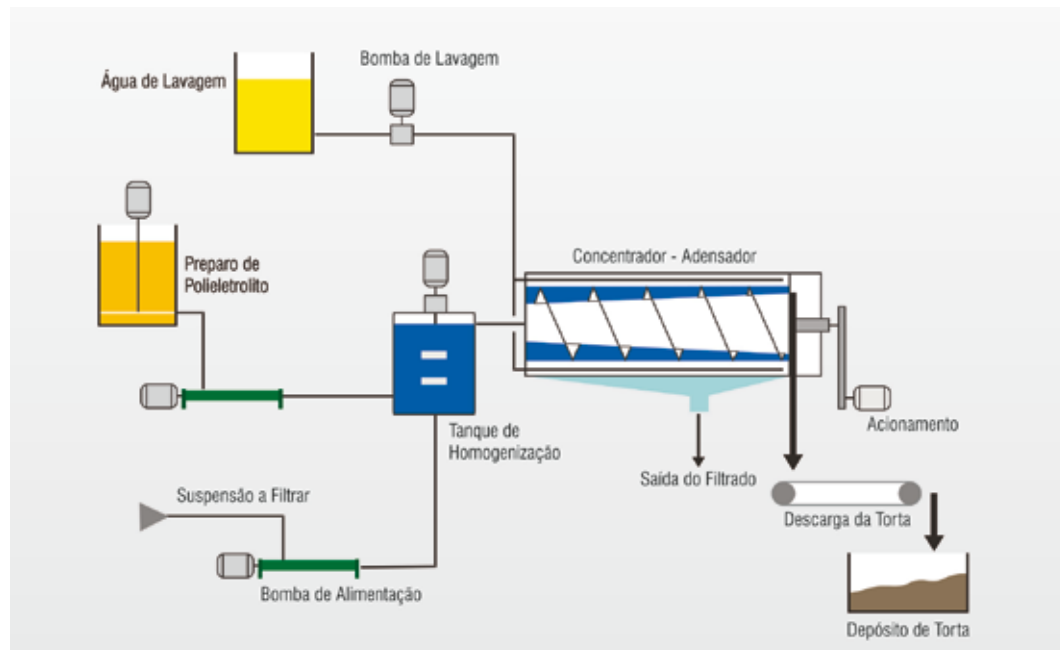
Por esta razão, os ensaios prévios de coagulação e floculação, como “jar-test”, (veja Capítulo 5, “Ensaio de tratabilidade”) são indispensáveis para a seleção de polieletrólitos usados individualmente ou em conjunto com floculantes inorgânicos. (Veja mais informações sobre polieletrólitos no Capítulo 11.)

ADENSAMENTO

O espessamento pode ser feito simplesmente por ação da gravidade em espessadores, nos quais o lodo se deposita no fundo, ou por gravidade diferencial (no caso de fibras de densidades aparente ou não, menores que a água), em que o lodo adensado assoma à superfície ou ainda por flotação a ar dissolvido ou por centrifugação (adensamento dinâmico) ou por telas filtrantes.

Dentre os equipamentos que propiciam o adensamento dinâmico de lodos destacam-se:

FIGURA 17.1
Condicionamento de lodo



Fonte: Andritz

FILTRO ESTEIRA (BELT FILTER PRESS) OU PRENSA DESAGUADORA

O lodo previamente floculado (>1%), após adentrar a tubulação de alimentação passa por um floculador dinâmico que tem por função melhorar a qualidade dos flocos. A separação sólido/líquido ocorre em zonas de separação, cujas funções são distintas:

Na zona de gravidade tem lugar a alimentação e a distribuição. A separação sólido/líquido se dá principalmente por gravidade.

A zona da cunha constitui o primeiro estágio de pressão. Assim o volume disponível é reduzido e causa um aumento progressivo da pressão.

Na zona de desaguamento a baixa pressão, eleva-se a pressão sobre o lodo que é então prensado entre esteiras sendo desaguado.

O filtrado e a água de lavagem da esteira superior são coletados nas bandejas correspondentes do filtrado montadas dentro da armação do filtro de esteira. A água de lavagem da esteira inferior é descarregada diretamente.

O lodo é removido das esteiras do filtro por um raspador.

Estes equipamentos proporcionam uma torta com teor de sólidos de cerca de 20%. O dimensionamento é feito com base em taxa de aplicação em kg SS/h.m de esteira e depende das características do lodo.

TAMBOR ADENSADOR ROTATIVO

O lodo previamente floculado ($SS > 0.6\%$) é inserido, por gravidade, para dentro do tambor rotativo inclinado composto de uma estrutura cônica-cilíndrica em aço inox onde a tela é fixada.

A suspensão é adensada por meio da rotação do tambor, (variável para cada tipo de lodo), saindo do interior do sistema por gravidade. A água é retirada livremente após passagem pela tela.

A tela é lavada através de “spray” por meio de bicos de lavagem instalados ao longo de toda extensão do tambor.

Toda água de lavagem, após seu uso, é separada evitando a mistura com o lodo já adensado. Esta água juntamente com o filtrado são coletados na parte inferior do tanque e direcionados para o dreno.

O lodo adensado contém de 3 a 4% de sólidos. O dimensionamento é feito com base na vazão mássica, (kg SS/h). (Figura 17.2)

FIGURA 17.2
Tambor adensador



Fonte: Andritz

MESA ADENSADORA

O lodo, inicialmente floculado em linha na tubulação de alimentação ($SS > 0.6\%$) adentra em um misturador estático que está localizado na cabeceira da mesa adensadora, que tem a função de otimizar a formação dos flocos.

A separação de água livre dos sólidos suspensos ocorre na zona de gravidade. A parte inicial da zona de adensamento tem como objetivo alimentar e distribuir uniformemente o lodo em toda largura da tela, com auxílio de placas distribuidoras e defletores.

O lodo adensado é conduzido ao final da zona de adensamento sendo descarregado através de um raspador. O filtrado é recolhido em bandeja fechada dentro da armação e direcionado para o lado externo da mesa adensadora.

FIGURA 17.3
Mesa adensadora



Fonte: Andritz

A tela é lavada através de um sistema de “spray”, sendo que o lavador está equipado com bicos que permitem a remoção das partículas residuais remanescentes na tela.

A tela, de material sintético (poliéster), tem sua velocidade ajustada por um inversor de frequência.

O dimensionamento é feito com base na vazão mássica (Kg SS/h) e o lodo adensa em cerca de 6%. (Figura 17.3)

CENTRÍFUGAS

O processo normal de centrifugação com algumas alterações na sua configuração interna também se presta ao adensamento. Nas operações de adensamento o conjunto tambor / rosca opera em baixa velocidade (variável, de 60 a 30 rpm) não gerando força centrífuga; deste modo o lodo adensado permanece na parte inferior do tambor horizontal, funcionando o conjunto tambor / rosca como um parafuso de Arquimedes transportando o lodo adensado em direção à descarga sendo o líquido drenado por gravidade (maiores informações sobre centrífugas estão disponíveis em "Processos de Desidratação").

PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO

Várias tecnologias são disponíveis para a desidratação de lodos, destacando-se:

Secagem natural (evaporação e/ou percolação).

- leitos de secagem
- lagoas de lodo
- manta de geotextil

Secagem mecânica

- filtros prensa, prensas parafuso ou prensas desaguadoras.
- centrífugas.
- tratamento térmico

Todos estes métodos possuem vantagens e desvantagens e a seleção da forma mais adequada de desidratação depende de vários fatores, destacando-se:

- tipos, características, a vulnerabilidade do lodo a ser desidratado;
- exigências quanto ao teor de sólidos da torta e do líquido permeado (filtrado);
- disponibilidade e características de áreas para a desidratação;
- ocupação antrópica da área no entorno (impacto de vizinhança);
- dados básicos obtidos através dos resultados dos ensaios de desidratação em escala de laboratório ou experimental.

Os aspectos que também devem ser levados em conta na seleção da melhor forma de desidratação incluem também:

- tipo de disposição final
- dificuldades operacionais;
- mão-de-obra necessária e sua qualificação;
- esforços de manutenção;
- custos operacionais
- custos de disposição final da torta desidratada;
- custos energéticos.

Os processos de secagem natural são os seguintes:

LEITOS DE SECAGEM

São leitos drenantes de areia e cascalho que filtram a água intersticial do lodo promovendo sua desidratação até quase a sua completa secagem graças também à evaporação. É o método de secagem que propicia uma torta com maior teor de sólidos obtido naturalmente.

São usados tanto na desidratação de lodo biológico (digerido) como também determinados tipos de lodos químicos.

Os leitos de secagem são a forma mais popularizada de secagem de lodos. Contudo, na indústria, a aplicação de leitos de secagem é limitada muitas vezes pela carência de áreas disponíveis.

São dispositivos normalmente feitos de concreto ou alvenaria e possuem formato retangular (mais comum) ou quadrangular.

O enchimento do leito filtrante é feito por intermédio de várias camadas de areia de diferentes granulometrias depositadas sobre linhas de drenos em declive que se interligam distribuídas estrategicamente ao longo da superfície inferior do leito.

As várias camadas de areia, dispostas uma sobre as outras, de cima pra baixo, possuem as seguintes espessuras:

- areia fina (6")
- areia grossa (3")
- cascalho fino (3")
- cascalho médio (3")
- cascalho grosso (3 a 6")

Leitos de secagem são normalmente construídos ao tempo, de forma a se aproveitar a insolação que facilita grandemente a evaporação que acarreta rápida secagem do lodo. Para se proteger das chuvas é comum também construir leitos de secagem cobertos com telha usualmente transparentes a fim de facilitar a insolação.

Desta forma, o dimensionamento dos leitos de secagem está sujeito às condições climáticas sendo sua implantação mais adequado às áreas onde há grande insolação.

Para lodos biológicos digeridos (aeróbica ou anaerobicamente) é comum utilizar a taxa de aplicação variando de 40 a 80 m² / 1000 hab. equivalentes. (1 hab. equivalente = 54gDBO/dia)

Para lodos químicos é conveniente executar ensaios de secagem no local onde serão construídos os leito de secagem.

A água drenada dos leitos de secagem de lodos biológicos, dado ainda ao seu baixo nível de tratamento, deve retornar ao início do processo de forma a sofrer nova depuração. (caso de tratamento biológico)

O lodo desidratado poderá ser encaminhado à destinação final selecionada de acordo com as características da torta e seu enquadramento na NBR 10004.

LAGOAS DE LODO

O dimensionamento é feito em função do volume de lodo gerado e o tempo de armazenagem previsto. São utilizadas para a secagem e a estocagem de lodos químicos e biológicos por longos períodos.

Possuem normalmente formato tronco-piramidal com profundidades variando de 3 a 5m. Suas dimensões são definidas em função da topografia do terreno, de modo a minimizar ou compensar volumes de corte e aterro. Necessitam ser revestidas com liner sintético e contar com rede de drenagem sob a manta para coleta de eventuais percolados que possam migrar.

Devem pever dispositivo de saída, para o líquido drenado e as águas de chuvas, com aberturas dispostas em várias profundidades, uma vez que na separação de fases que ocorre na lagoa camadas de sólidos pode assomar à superfície por efeito de bulking no caso de lodo biológico.

Poderão também prever cobertura com liner para propiciar a captação de gases no caso de armazenagem de lodos orgânicos.

CENTRÍFUGAS

As centrifugas são equipamentos mecânicos de desaguamento de lodo podendo operar por adensamento ou por desidratação.

A separação sólido/ líquido em uma centrífuga se dá sob alta rotação (acima de 3000 G). O rotor consiste de um tambor de formato cilíndrico-cônico e de uma rosca . A suspensão é injetada no rotor alcançando o distribuidor onde está sujeito à força centrífuga. Enquanto os sólidos em suspensão são coletados na parede do tambor a rosca arrasta as partículas centrifugadas transportando-as para uma das extremidades do tambor onde são descarregadas por gravidade. A fase líquida é drenada na outra extremidade, por gravidade.

Na centrifuga, a separação de fases é feita no interior de um tambor rotativo graças a uma força centrífuga elevada que depende da rotação e do diâmetro do tambor. Quanto maior a velocidade melhor é a clarificação e maior é a concentração de sólidos no lodo.

Na desidratação, a relação entre o comprimento e o diâmetro do rotor (L/D) influencia as características da torta. O maior valor de L/D significa que uma centrífuga com a mesma capacidade de descarga de sólidos tem maior volume útil de tambor e, conseqüentemente, maior tempo de retenção. Desta forma, equipamentos com maior relação L/D são indicados para lodos com menor concentração ($SS < 2,5\%$) que é típico para determinados lodos químicos (lodos de hidróxido de alumínio ou ferro).

Os seguintes fatores principais determinam o dimensionamento de uma centrífuga:

- ❑ capacidade hidráulica;

- ❑ capacidade volumétrica de descarga da torta;
- ❑ limite de torque entre o tambor e a rosca.

Para o dimensionamento são necessárias as seguintes informações:

- ❑ Vazão e concentração do lodo a ser desidratado.
- ❑ Percentual desejado de sólidos da torta desidratada.

As centrífugas proporcionam uma torta com teor de sólidos em torno de 20%. (Figura 17.4)

FIGURA 17.4
Centrifuga montada em "skid"



Fonte: Peralisi

FILTRO PRENSA

O filtro prensa, ao lado da centrifuga, é a forma de secagem mecânica mais difundida para a desidratação de lodos químicos e biológicos.

Propicia um teor de sólidos na torta variando de 25 a 50% dependendo das características do lodo e dos produtos químicos adicionados.

O ciclo de filtração varia de 2 a 5 horas incluindo todas as fases da filtração, (desde o preenchimento até o fechamento). (Figura 17.5)

A principal característica do filtro prensa é o seu melhor rendimento na desidratação gerando torta com maior teor de sólidos. Existem dois tipos de equipamento:

Filtro prensa do tipo diafragma:

O filtro prensa do tipo diafragma é composto por diversas placas individuais intercaladas entre a câmara e o diafragma, sendo que as placas são revestidas por um diafragma elástico formando assim um pacote de placas denominado de misto.

As placas são de material sintético. As de polipropileno oferecem vantagens se comparado a qualquer outro material devido a sua elasticidade e seu alto ponto de escoamento, podendo suportar elevadas cargas mecânicas, bem como resistência aos agentes químicos.

Cada placa possui um recesso nos dois lados, que juntamente com a placa vizinha forma uma câmara. A entrada de produto nas placas normalmente é central, podendo variar para inferior ou superior, conforme necessidade de cada processo específico.

Na filtração, a pressão de filtração comprime os diafragmas contra a placa suporte.

Após o enchimento das câmaras com o lodo condicionado e a pressão interna ter atingido um nível intermediário as bombas de alimentação são desligadas e os diafragmas são pressurizados hidráulicamente a fim de extrair mais filtrado progressivamente.

A eliminação de filtrado aumenta com a elevação da pressão de pressurização sem que ocorra alimentação de lodo ao filtro prensa.

Com esta técnica se aumenta o rendimento da filtração, ou seja, as tortas geradas possuem um teor de sólidos maior.

Com o sistema diafragma, o processo de separação sólido / líquido se reduz no tempo de filtração, ou seja, a capacidade específica da carga é aumentada.

Transcorridos os tempos de pressurização pré-determinados ocorre a despressurização dos diafragmas com posterior descarga das tortas; estes tempos são definidos através de ensaios preliminares ou dados experimentais em função de equipamentos já instalados.

Filtro prensa do tipo câmara:

O filtro prensa do tipo câmara é composto por diversas placas com recesso para recepção das tortas.

As placas, normalmente, são também de material sintético, usualmente polipropileno. O enchimento das câmaras com o lodo condicionado ocorre através do sistema de alimentação até formação completa das tortas. Desta forma, a pressão de alimentação pode chegar até 15 bar, sendo a mesma mantida por um tempo pré-estabelecido no sentido de extrair o maior volume de filtrado gerando tortas mais compactas e secas. Após desligamento automático se procede a expansão do canal central através de ar comprimido e, em seguida, se

promove a abertura das placas para a remoção das tortas (lodo desidratado).

É importante destacar que os filtros prensa podem ser construídos de forma simples, somente com seus componentes básicos para operação manual, ou com dispositivos auxiliares para permitir total automatismo e operação de forma contínua requerendo mínima intervenção do operador.

Filtros prensa até formatos de placas 2000 x 2000 mm e pressões de operação de até 15 bar podem ser automatizados através de:

- Dispositivos para movimentação individual ou múltipla para a separação das placas, de forma que as tortas compactas e secas situadas entre as placas caiam por gravidade;
- Dispositivos de lavagem dos elementos filtrantes, permitindo que os mesmos sejam lavados no interior do filtro prensa;
- Dispositivo raspador de tortas;
- Dispositivos de segurança ou barreira fotoelétrica instalado lateralmente ao pacote de placas;
- Dispositivo extensor de lonas para evitar resíduos de torta remanescentes nos elementos de filtração;
- Bandeja coletora de pingos e gotas instalada sob o pacote de placas;
- Distanciador para expansão do pacote de placas;
- Comandos lógicos programáveis para total controle da operação;

A alimentação do filtro prensa ocorre através de bombas helicoidais com inversores de frequência próprios até pressões de filtração / alimentação de 10 bars para sistema diafragma e 15 bars para sistema tipo câmara, comandados através do CPL (Controlador Lógico Programável), permitindo uma adaptação constante da vazão do lodo alimentado, sendo esta monitorada via CLP com um aumento gradativo da pressão em tempos pré-determinados, garantindo assim uma adequada drenabilidade / filtrabilidade do lodo alimentado ao filtro prensa.

Para garantir esta filtrabilidade é necessário que a dosagem dos polieletrólitos seja efetuada de forma correta, no que concerne à quantidade e eficiência de mistura.

A especificação de um filtro prensa deve ser procedida a partir de ensaios em modelo reduzido, determinam-se o tipo de placas, natureza das lonas de filtração, tempos de filtração, dados de alimentação (sólidos totais, relação sólidos totais / sólidos fixos, tempos de filtração), dados de condicionamento (tipo / consumo de polímeros, cal, e cloreto férrico) e dados da torta formada (sólidos totais e condições de soltura das lonas). (Ver Capítulo 5)

FIGURA 17.5
Filtro prensa automático



Fonte: Tecitec

SECAGEM TÉRMICA DE LODOS

A secagem térmica de lodos objetiva reduzir substancialmente seu volume, além de provocar sua esterilização, o que em certos casos, permite a sua utilização com adubo.

Trata-se de uma operação unitária baseada na evaporação da água intersticial do lodo previamente desidratado mediante a injeção de calor latente por intermédio de combustível auxiliar.

Uma vez removido o conteúdo de umidade o lodo úmido pode ser convenientemente incinerado ou processado como fertilizante.

O conteúdo de umidade do lodo seco é menor que 10%. Sob condições de equilíbrio, a taxa de evaporação (kg/h) é proporcional: (i) à área da superfície úmida exposta ao meio de secagem; (ii) à diferença entre a umidade de saturação do ar na interface lodo – ar (kg vapor de água / kg ar seco) e a umidade do ar secante (kg vapor de água / Kg ar seco) e (iii) coeficiente de transferência de massa (kg/m².h), que leva em conta outros fatores, tais como velocidade e turbulência do ar secante.

Em um evaporador típico utilizado para secagem de produtos orgânicos ou inorgânicos sólidos, líquidos (diluídos ou concentrados) e pastosos (lodos), à base de água ou outro solvente, independente do conteúdo de substância seca e da viscosidade inicial, o material úmido é alimentado em um módulo cilíndrico de secagem composto por um par de camisas para a circulação forçada do fluido térmico. O turbo agita o material contra a parede interna, em movimentos espiralados e ao mesmo tempo rotativos formando uma fina camada e mantendo-o em elevado turbilhonamento. (Figura 17.6)

Este processo dinâmico provoca uma grande seqüência de impactos de cada partícula de produto contra uma parede aquecida, permitindo à exposição das partículas a elevadas

temperaturas obtendo em poucos segundos e com uniformidade a conseqüente secagem e desinfecção do material tratado.

A secagem é realizada através de uma passagem única sem recirculação do produto, independente do índice de água no material a ser tratado ou no produto acabado. Um circuito fechado de gás gerado durante o processo (ar, nitrogênio, vapor) evita emissões incontroladas.

FIGURA 17.6
Secador térmico de lodos



Fonte: Vomm

SECAGEM EM DISPOSITIVOS TUBULARES DE GEOTEXTIL

O desaguamento de lodo pode ser feito também através da adoção de tubos de geotêxtil² que prevê a injeção da suspensão em direção ao interior de um saco de geotecido poroso que adota a forma tubular quando completamente cheio. A operação de enchimento, repetida inúmeras vezes, só é concluída quando toda a unidade estiver carregada de sólidos.

A suspensão a ser desidratada deverá ser previamente floculada com produtos químicos a fim de se obter flocos de tamanho que permitam o desaguamento. Este dispositivo de filtração e desaguamento deve estar assentado sobre uma célula de assentamento disposta sobre o solo onde esta unidade deverá estar apoiada. A célula de assentamento deve estar devidamente nivelada com leve inclinação no sentido longitudinal do tubo. Uma membrana impermeável, tipo PEAD de 1 mm, deve ser instalada na área da célula de assentamento a fim de se evitar que a água drenada infiltre no solo adjacente. Sob a manta de PEAD devem ser colocadas manta de geotêxtil não-tecido de no mínimo 5 mm de espessura e uma camada de brita nº 1. (Figura 17.7)

² Patente: GEOTUBE®

FIGURA 17.7
Desaguamento de lodos em tubos de geotextil



Fonte: Allonda

17.4 DISPOSIÇÃO FINAL “OFF SITE” DE LODOS

ATERROS INDUSTRIAIS

Para estes aterros devem ser direcionados apenas resíduos de natureza sólida ou pastosa estando vedados o envio de resíduos líquidos ou suspensões, bem como resíduos oleosos.

Os aterros industriais são classificados de acordo com a classe dos resíduos a que se destinam, existindo, pois, aterros classe 1, classe 2A e classe 2B.

Os aterros classe 1, destinados aos denominados resíduos perigosos, são estruturas dotadas de múltiplos dispositivos que impedem a liberação de poluentes ao meio ambiente, associando-se barreiras naturalmente disponíveis (hidrogeologia favorável e isolamento com relação a aquíferos) e artificiais (geomembranas e outras camadas impermeabilizantes além de sistemas de drenagem e tratamento de percolados).

Os aterros de resíduos perigosos e de não-inertes (classes 1 e 2A) devem sofrer monitoramento freqüente da qualidade das águas superficiais e subterrâneas no entorno. O conhecimento do histórico deste monitoramento deve ser um dos principais requisitos a serem exigidos pelos potenciais usuários antes de destinar os seus resíduos industriais.

CO-PROCESSAMENTO

O co-processamento em fornos de cimento é uma das técnicas de destruição térmica de resíduos sólidos, incluindo alguns tipos de lodos e demais resíduos oriundos de sistemas de tratamentos de efluentes, podendo se apresentar no estado sólido, pastoso ou como suspensões.

Como exemplo de resíduos gerados em estações de tratamento citam-se lodos químicos e biológicos; óleos, gorduras e solventes; soluções concentradas separadas por membranas, borras oleosas e outras.

A grande vantagem de fornos de cimento sobre incineradores convencionais é que as cinzas resultantes são incorporadas ao clínquer, não requerendo disposição final em aterros.

Os fornos de cimento, contudo, de acordo com a resolução Conama nº 264 de 24/08/99, somente poderão receber resíduos que atendam critérios básicos como substituto de combustível ou de matéria-prima, desde que as condições de processo assegurem o atendimento às exigências técnicas e aos parâmetros daquela Resolução.

Para utilização como substituto de matéria-prima o resíduo deve apresentar características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de cimento. Como substituto de combustível, o resíduo deve assegurar ganho energético comprovado ao processo de fabricação do clínquer.

Alguns tipos de resíduos não podem, técnica e legalmente, ser co-processados, como os compostos organo-clorados, lodos metálicos, lixo doméstico e outras substâncias que prejudiquem a saúde, à qualidade ambiental do entorno da fábrica de cimento e a qualidade do clínquer.

A destruição térmica de resíduos em forno de cimento caracteriza o reaproveitamento e a destinação final em uma única operação de queima em forno rotativo a uma temperatura acima de 1700°C com tempo de detenção entre 8 e 14 segundos

Nestas condições há garantias de destruição de toda a parte orgânica do resíduo no sistema forno com base na eficiência de destruição dos PCOPs – Principais Compostos Orgânicos Perigosos – relacionados (para um forno específico) a um nível mínimo de 99,99% em tempos de EDR – Eficiência de Destruição e Remoção.

INCINERAÇÃO

A incineração consiste no processo de oxidação térmica a altas temperaturas, em condições controladas, de modo a assegurar que moléculas complexas sejam destruídas ou craqueadas em moléculas mais simples.

O processo de incineração é realizado em plantas dotadas de forno primário rotativo ou estático, câmara de pós-combustão, sistema de tratamento de gases, dispositivos de tratamento de efluentes e sistemas de monitoramento e controle de emissão; podem ser usados como combustível os próprios resíduos, gás natural, óleo combustível ou outros. Os resíduos sólidos, líquidos ou pastosos são alimentados em misturas balanceadas tecnicamente e incinerados no forno primário em temperaturas de 800 a 1.100 °C, com tempo de residência superior a dois segundos e depois tratados em sistemas de resfriamento e lavagem que removem material particulado, voláteis e gases.

Os efluentes líquidos passam por dispositivos de tratamento que removem seus contaminantes. Sistemas de controle de processo asseguram que as emissões atmosféricas e o descarte de efluentes estejam sempre dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental. Os resíduos resultantes do processo são coletados nos diversos sistemas das plantas na forma de escórias, cinzas, lodos, e dispostos em aterros licenciados, em conformidade com os requisitos legais estabelecidos.

Conforme legislação em vigor, os incineradores devem comprovar eficiência de destruição e remoção (EDR) de 99.99% para poderem ser licenciados. Os órgãos de controle ambiental expedem as licenças de funcionamento com validade de 2 a 5 anos; exigem testes de queima para renová-las e, periodicamente, monitoram e controlam as emissões e os parâmetros técnicos dos processos de cada incinerador.

EVAPORADOR DE RESÍDUOS LÍQUIDOS

Numa tecnologia típica de evaporação o processo de separação de fases se dá da seguinte forma: o resíduo líquido, inicialmente não aquecido, é bombeado para o tanque de separação em aço inox onde é aquecido internamente até a ebulição por meio de aquecedor elétrico. No interior do tanque, o resíduo líquido é continuamente recirculado passando através do trocador de calor principal.

O vapor d'água formado flui para a parte superior do tanque e, após ter passado por um separador de gotículas, adentra ao compressor de vapor.

O vapor comprimido é forçado a entrar através do trocador de calor principal cedendo o seu calor latente de evaporação para o resíduo aquecido que passa em contra-fluxo por este equipamento durante a operação de recirculação.

Alcançado o equilíbrio, o resíduo não aquecido é introduzido no trocador de calor de alimentação segundo uma vazão constante e, em seguida, já pré aquecido, no circuito de recirculação para ter sua temperatura elevada.

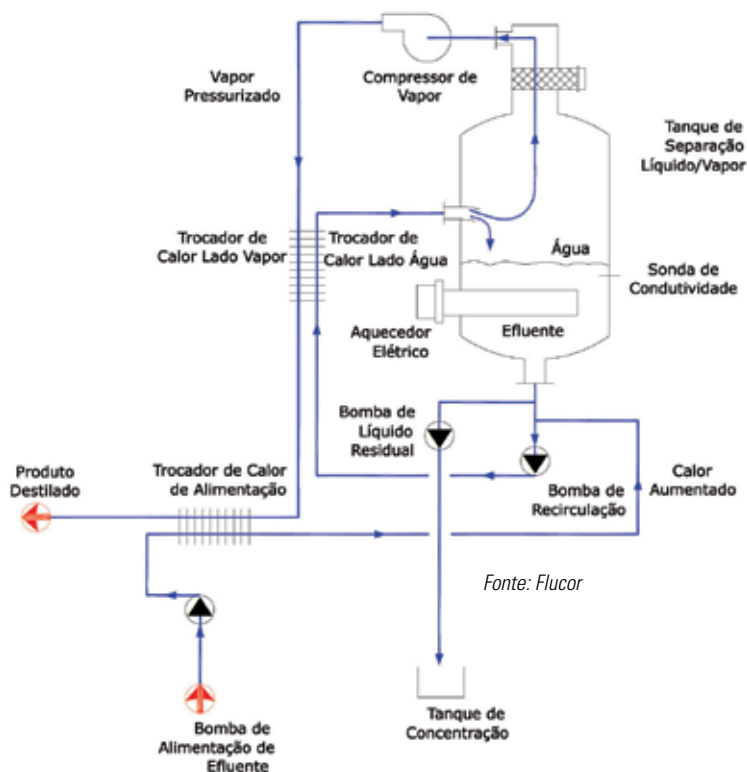
O líquido destilado e com temperatura elevada flui do trocador de calor principal até o trocador de calor de alimentação cedendo seu calor sensível para o resíduo que está sendo alimentado.

O concentrado é periodicamente descarregado e enviado para o tanque de concentrado aguardando disposição final. O destilado pode ser aproveitado como água desmineralizada.

Este sistema é particularmente indicado para óleos solúveis (mineral, sintético e semi sintético), líquido residual oriundo de tratamento por membranas, líquidos penetrantes, água de regeneração de resinas trocadoras de íons, águas de lastro de navios, etc.

Produtos de baixo ponto de evaporação, tais com solventes, não devem ser introduzidos neste tipo de evaporador. (Ver Fig. 17.8)

FIGURA 17.8
Evaporador de líquidos



NEUTRALIZAÇÃO DE ODORES

Odores provenientes de estação de tratamento de efluentes são causados por despreendimento de gases liberados por volatilização de constituintes dos próprios efluentes ou em decorrência da decomposição da matéria orgânica presente. Os componentes odoríferos liberados são principalmente, aminas, amônia, aldeídos, gás sulfídrico, mercaptanas e escatol.

Processos de tratamento utilizados na depuração de efluentes são normalmente efetivos também no controle de odores, desde que bem dimensionados e melhor operados.

Contudo, sistemas de tratamento instalados próximos à área urbana podem requerer um maior nível de intervenção com relação ao controle de substâncias odoríferas perceptíveis ao sentido do olfato que causem algum tipo de incômodo à vizinhança.

A alteração, redução e até a eliminação de odores indesejáveis devido à liberação de gases e materiais particulados odoríferos presentes no ar, oriundos de estações de tratamento, podem ser realizadas por meio de algumas tecnologias e a adoção de produtos utilizados como agentes de controle de odor.

Dentre as tecnologias convencionais utilizadas no tratamento de odores destacam-

se os incineradores (projetados para oxidar gases e sólidos odoríferos), aeradores (destinado a injetar oxigênio para inibir a formação de certos gases), torres de enchimento (projetadas para permitir o contato íntimo entre os gases odoríferos e produtos químicos neutralizantes) e ozonização (adequado no combate aos derivados odoríferos do nitrogênio, enxofre os quais são oxidados respectivamente a nitrato e sulfato).

Odores podem ser neutralizados através da utilização de produtos químicos que provocam uma serie de reações baseadas na sua destruição química.

Para tanto, se utilizam diferentes tipos de óleos essenciais (cânfora, bálsamo, mentol, aniz, pinho, etc.) e outros ingredientes segundo formulação específica, de forma a possibilitar a eliminação de diferentes odores indesejáveis.

Os óleos essenciais utilizados possuem uma gama variada de grupos funcionais (ácidos, álcoois, aminas, cetonas, ésteres, éteres, e ligações duplas) que podem reagir com as diversas substâncias odoríferas (gases).

Os mecanismos de ação dos óleos essenciais na neutralização de odores são de natureza diversa e estão associados à reações complexas de decomposição (reações de oxido-redução), absorção (absorção de gases na solução líquida pelos óleos essenciais presentes), condensação (reação química entre a molécula do gás de odor desagradável com o óleo essencial formando um terceiro produto), combinação de odores (neutralização obtida pela combinação de compostos por efeito de polarização) e interferência (redução de odor quando determinado por substancias odoríferas em certas proporções).

A aplicação de óleos essenciais em uma instalação de tratamento (Ex. lagoas de estabilização) é feito através de unidades de pulverização (unidades atomizadoras) utilizando-se bicos ejetores sob pressão presos a cercas ou em espaçamento adequado distribuídos em função da área e do perímetro da instalação da fonte geradora de odores.

Capítulo 18

GARANTIA DA QUALIDADE EM LABORATÓRIOS

*Aborda as melhores práticas laboratoriais e
processos de certificação.*

CAPÍTULO 18: GARANTIA DA QUALIDADE EM LABORATÓRIOS

18.1 SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE

O programa de Garantia de Qualidade é um programa voltado para a operação de um laboratório que especifica as medidas requeridas na produção de dados confiáveis com exatidão e precisão conhecidos.

Os requisitos desse programa foram formalizados em uma variedade de normas publicadas. Entre as existentes, àquelas que se aplicam ao ambiente do laboratório são:

❑ ISO / IEC 17025:2005 - Norma que aborda a competência técnica dos laboratórios para a realização de ensaios e calibrações. Ela contém todos os requisitos que os laboratórios de ensaio e calibração devem atender a fim de demonstrarem que são tecnicamente competentes e que são capazes de produzir resultados tecnicamente válidos.

❑ ISO 9001: 2015 - Norma que especifica os requisitos para a implementação de um sistema de gestão da qualidade aplicável a instalações executando produção ou prestando serviços, incluindo análise química.

❑ Princípios da OECD para as boas práticas de laboratório - É um sistema de qualidade relativo à organização e às condições sob as quais são realizados estudos em laboratório e no campo.

O sistema de gestão de um laboratório deve incluir um manual da qualidade, procedimentos redigidos, instruções de trabalho e registros. Os sistemas de gestão da qualidade, que incluem a política da qualidade e todos os processos de controle devem documentar e assegurar a qualidade do dado analítico produzido pelo laboratório, demonstrando a sua competência.

18.2 PROGRAMA DE GARANTIA DA QUALIDADE

Um programa de controle de qualidade analítico deve conter, no mínimo, os seguintes elementos: estudo do limite de detecção do método analítico, controle do branco, “spike” do branco, “spike” da matriz, “spike” da duplicata, padrão interno (análise de orgânicos), “surrogate” (análise de orgânicos) ou traçador (em radioquímica), calibração e cartas-controle. Estes elementos de controle devem ser utilizados para todas as análises, (quando aplicável), com a finalidade de documentar e verificar a confiabilidade e precisão dos resultados.

ESTUDO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

Este estudo mostra a capacidade do laboratório em atingir os limites exigidos pelo cliente ou pela legislação.

CONTROLE DE BRANCO DO MÉTODO

A água pura é analisada juntamente com as amostras, com o objetivo de se determinar se existe qualquer contaminante no laboratório que contribua com os resultados. Se o branco do método tiver resultados positivos, em alguns casos eles podem ser subtraídos das amostras, assegurando uma correta quantificação do elemento químico analisado. A concentração do elemento em estudo, no branco do método, não deve ser superior ao valor do limite de detecção do método.

“SPIKE” DO BRANCO

A água pura do laboratório é adicionada em concentrações conhecidas do(s) analito(s) de interesse (“spike”) e processada juntamente com as amostras. Como as concentrações dessas soluções são conhecidas, elas servem para a verificação da exatidão do método e documentam a performance do laboratório. Esta solução é utilizada, em geral, para a leitura da carta-controle.

“SPIKE” DE MATRIZ E DE DUPLICATA

Para cada lote de amostras, uma segunda e terceira alíquotas de uma determinada amostra são adicionadas de uma quantidade conhecida de padrão (“spike”). Elas são processadas juntamente com todas as amostras do lote. O valor da recuperação do(s) composto(s) adicionado(s) no “spike” de matriz e no de duplicata é utilizado para avaliar a precisão das análises. Recuperações baixas de “spike” de matriz são geralmente indicadoras de que a análise é incerta e que, provavelmente, a matriz das amostras está exercendo interferência no procedimento analítico. Estes elementos documentam qualquer desvio na exatidão ou reprodutibilidade que pode ter sido causada por problemas de matriz da amostra.

PADRÃO INTERNO

É usado em análises de orgânicos por cromatografia gasosa com detector de massa, em alguns ensaios por cromatografia gasosa e em algumas análises de metais por plasma. O padrão interno é um analito incluído em cada padrão e adicionado a cada amostra, logo antes da análise. O padrão interno deve imitar o analito de interesse sem interferir com a análise. É usado para monitorar o tempo de retenção, calcular a resposta relativa e quantificar os analitos de interesse em cada amostra. As respostas analíticas relativas dos analitos de interesse são obtidas em relação a este padrão interno; portanto, se o resultado do padrão interno estiver fora de controle deve-se corrigir o problema e reanalisar a amostra.

“SURROGATES” E TRAÇADORES

Os “surrogates” são usados em análises de orgânicos, enquanto os traçadores são empregados em ensaios radioquímicos. Os “surrogates” são compostos similares aos analitos de interesse em composição química, extração e cromatografia mas que não são normalmente encontrados em amostras ambientais. São usados para avaliar a exatidão da análise. Concentrações conhecidas de surrogates são adicionadas aos brancos do método, curvas de calibração, padrões de checagem e nas amostras de campo antes da extração. As concentrações dos “surrogates” são avaliadas durante a análise e suas recuperações calculadas. Geralmen-

te, recuperações baixas de “surrogates” são indicadores de que o resultado obtido no ensaio pode não ser confiável devido a erros do laboratório ou interferência de matriz.

CALIBRAÇÃO

A calibração e a manutenção dos equipamentos devem ser realizadas periodicamente, de acordo com as recomendações do fabricante contidas no manual de instruções do instrumento. Essas calibrações são mais confiáveis se realizadas por uma empresa especializada e certificada para a efetivação do serviço, ou então que utilize equipamentos que foram calibrados na rede especializada.

A calibração inicial é realizada no laboratório com o objetivo de estabelecer curvas de calibração, usando padrões conhecidos para quantificação dos resultados. A quantificação dos resultados é assegurada por comparação da leitura obtida nas amostras com a leitura obtida com os padrões conhecidos dos pontos múltiplos. a quantificação dos resultados é assegurada.

Já a calibração contínua é feita juntamente com cada lote de amostras a serem analisadas para monitorar a estabilidade da calibração inicial.

CARTAS-CONTROLE

São ferramentas para o controle de qualidade. Consistem na elaboração de gráficos com limites superiores e inferiores de advertência e limites superiores e inferiores de tolerância. Neles são plotados os valores obtidos para determinados controles que são analisados juntamente com as amostras. São úteis na detecção de problemas com contaminantes, da qualidade dos reagentes, de enganos analíticos, de interferência da matriz, etc.

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE

A avaliação da qualidade é o processo usado para assegurar que as diretrizes prescritas pelo sistema de gestão da qualidade estão sendo observadas conforme exigido e para determinar a qualidade em termos de precisão e exatidão do dado produzido pelo laboratório. Inclui comparações interlaboratoriais, auditorias do desempenho e análise crítica do sistema.

Um bom programa da avaliação da qualidade requer a participação periódica em programas de estudos de comparação interlaboratoriais. Há programas desenvolvidos por entidades especializadas que distribuem amostras com quantidades conhecidas de analitos dissolvidos em vários tipos de matrizes. Os resultados obtidos indicam se o laboratório está realizando corretamente os ensaios.

Além disso, uma auditoria periódica do desempenho vai assegurar que as diretrizes apontadas pelo sistema de gestão da qualidade estejam sendo praticadas. Esta auditoria pode ser realizada por um auditor qualificado que conheça o setor ou a análise a ser verificada. As auditorias devem ocorrer numa frequência regular e programada e podem ser internas ou externas. As internas são usadas para auto-avaliação e otimização/

aprimoramento do sistema. As externas são empregadas no processo de acreditação/certificação ou por exigência do cliente.

Para garantir a manutenção e a efetividade do sistema de gestão da qualidade é necessária a análise crítica do mesmo, a ser realizada pelo corpo diretivo do laboratório. Deve incluir a análise periódica não só da política da empresa, como também dos procedimentos, não-conformidades, ações corretivas, resultados das auditorias, reclamações de clientes, resultados das comparações interlaboratoriais e avaliação do desempenho dos resultados analíticos.

Conversão de Unidades

*Fatores de conversão
mais comuns utilizados
em tratamento
de efluentes*

Unidades de Comprimento

Para converter	em	Multiplique por
in	ft	0,0833
ft	in	12
in	cm	2,54
cm	in	0,3937
ft	m	0,3048
m	ft	32,808
μm	mm	10^{-3}
mm	μm	10^3
Å	μm	10^{-4}
Å	mm	10^{-7}
mm	Å	10^7
μm	Å	10^4

Unidades de Área

Para converter	em	Multiplique por
in^2	ft^2	0,00694
ft^2	pol^2	144
cm^2	pol^2	0,155
in^2	cm^2	6,452
m^2	ft^2	10,764
ft^2	m^2	0,0929
ha	m^2	10
acre	ha	0,4047
ha	acre	2,471

μm - Micra
Å - Angstrom

Unidades de Vazão

Para converter	em	Multiplique por
m ³ /dia	mgd	2,642 x 10 ⁻⁴
	gal/h	11,01
	gal/min (gpm)	0,1835
m ³ /h	m ³ /dia	24
	mgd	6,34 x 10 ⁻³
	gal/min (gpm)	44,033
	ft ³ /min	0,5886
m ³ /s	ft ³ /s	353,145
	mgd	228,845
l/s	m ³ /h	3,6
	m ³ /dia	86,4
	gal/min (gpm)	15,852
mgd	gal/min (gpm)	694,4
	l/s	43,81
	m ³ /h	157,7
	m ³ /dia	3785
	m ³ /s	4,3813 x 10 ⁻²
gal/min (gpm)	mgd	1,440 x 10 ⁻³
	m ³ /dia	5,450
	m ³ /h	0,2271
	l/s	0,0631
ft ³ /min	m ³ /h	1.699
ft ³ /s	m ³ /s	2,8317 x 10 ⁻²

Unidade de Massa

Para converter	em	Multiplique por
g	lb	0,0022046
lb	g	453,59
kg	lb	2,2046
lb	kg	0,45359

Unidade de Potência

Para converter	em	Multiplique por
CV	HP	0,98632
HP	CV	101,387
KW	HP	1,34102
HP	KW	0,7457
KW	CV	1,359
CV	KW	0,7355

Unidades de Volume

Para converter	em	Multiplique por
ft ³	m ³	0,02832
	Galões	7,481
	Litros	28,32
m ³	ft ³	35,31
	Galões	264,1
	Litros	1
gal	ft ³	0,1337
	m ³	3,785 x 10 ⁻³
	Litros	3,785
l	ft ³	0,03531
	m ³	10 ⁻³
	Galões	0,2642

Taxas de Aplicação

Para converter	em	Multiplique por
ft ³ /ft ² .h	m ³ /m ² .h	0,3048
m ³ /m ² .h	ft ³ /ft ² .h	32,808
lb/acre.d	kg/ha.d	11,209
kg/ha.d	lb/acre.d	0,8921
lb/ft ² .h	kg/m ² .h	48,824
kg/m ² .h	lb/ft ² .h	0,2048
gal/ft ² .d	m ³ /m ² .d	0,0407
m ³ /m ² .d	gal/ft ² .d	24,570

Unidades de Pressão

Para converter	em	Multiplique por
Atm	Bária (bar)	10,133
	Kg/cm ²	103,327
	mmHg	760
	lb/pol ² (psi)	14,696
	Pa	101.325
Bária (bar)	Atm	0,98692
	Kg/cm ²	10,197
	mmHg	750,059
	lb/pol ² (psi)	14,504
	Pa	100.000
Kg/cm ²	Atm	0,96777
	Bária (bar)	0,98064
	mmHg	735,584
	lb/pol ² (psi)	142,233
	Pa	98.066,5
mmHg	Atm	0,0013158
	Bária (bar)	0,0013332
	Kg/cm ²	0,0013594
	lb/pol ² (psi)	0,019337
Lb/in ² (psi)	Atm	0,068046
	Bária (bar)	0,068947
	mmHg	51,715
	Kg/cm ²	0,070307
	Pa	6,894,757
Pa	Kpa	10 ⁻³
	bar	10 ⁻⁵
	atm	9,87 x 10 ⁻⁶
	psi	145 x 10 ⁻⁶

Concentrações

Para converter	em	Multiplique por
g/m ³	g/L (kg/m ³)	10 ⁻³
	mg/L	1
	µg/L	10 ³
g/L (kg/m ³)	g/m ³	10 ³
	mg/L	10 ³
	µg/L	10 ⁶
	lb/ft ³	0,06244
mg/L	g/m ³	1
	g/L (kg/m ³)	10 ⁻³
	µg/L	10 ³
µg/L	g/m ³	10 ⁻³
	g/L (kg/m ³)	10 ⁻⁶
	mg/L	10 ⁻³
lb/ft ³	g/L (kg/m ³)	16,017

EXEMPLOS:

1 m	corresponde a	3,281 ft
1 m ²	corresponde a	10,764 ft ²
1 m ³	corresponde a	264,1gal
1 m ³ /dia	corresponde a	0,184 gpm
1 gpm	corresponde a	3.785 m ³ /dia
1 kg	corresponde a	2,205 lb
1 g/L	corresponde a	0,06 lb/ft ³
1 Kw	corresponde a	1,359 CV
1 kg/cm ²	corresponde a	14,223 lb/in ²
1 KPa	corresponde a	1.000 Pa
1 m ³ /m ²	corresponde a	24,542 gal/ft ²
1 gal/ft ²	corresponde a	0,0407 m ³ /m ²

Bibliografia



- AZEVEDO NETTO, José M. de. Técnica de abastecimento e tratamento de água. 3.ed. São Paulo: CETESB/ASCETESB, v.2, 1987.
- BAIRD, Colin. Química ambiental. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BESSELIEVRE, Edmund B. & SCHWARTZ, Max. The treatment of industrial wastes. 2.ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 1976.
- BEYCHOK, Milton R. Aqueous wastes; From Petroleum and Petrochemical Plants. London: John Wiley & Sons, 1967.
- BRAILE, Pedro Marcio & CAVALCANTI, José Eduardo W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRANCO, Samuel Murgel. Poluição: a morte de nossos rios. Rio de Janeiro. Ao Livro Técnico. 1972.
- CATUNDA, Paula Frassinetti Cavalcanti & HANDEL, Adrianus Cronelius Van. Remoção biológica de nitrogênio em sistemas de lodo ativado, desnitrificação. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 14º: São Paulo, 20 a 25 de Set. de 1987. Rio de Janeiro : ABES, 1987.
- DUPONT, R. Ryan; THEODORE, Louis & GANESAN, Kumar. Pollution prevention: the waste management approach for the 21st century. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 2000.
- ECKENFELDER, W. Wesley (Jr.). Industrial water pollution control. 2.ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1989.
- ENVIRONMENTAL REGULATIONS AND TECHNOLOGY. In: The Electroplating Industry. Washington: Effluent Guidelines Division/Office of Water Planning and Standards/Office of Water and Waste Management, 1980.
- FERNANDES, B. S. Influência do inoculo e acceptor elétrons na degradação dos BTX em reator de leito fixo, 2005. Dissertação – Departamento de Hidráulica e Saneamento , Escola de Engenharia de São Carlos – USP.
- FREIRE, Renato Sanches e outros. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química. v.23, n.4, jul./ago., 2000.

- GALINDO, L. S. G., 2012. Remoção de íons de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo Fluidgel, Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UNICAMP, 126 p.
- GALINDO, L. S. G.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Removal of Cadmium(II) and Lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. *Materials Research*, v.16, p.517 - 527, 2013.
- GEANKOPLIS, C.J. 1993. *Transport Processes and Unit Operations*. 4ª ed., EUA, PTR Prentice Hall.
- GONÇALVES, Lenise de Vasconcellos Fonseca: Evaluation of H₂O₂/UV Advanced Oxidation Technology in the Treatment of an Effluent Containing Vinylcyclohexene
- GRANT, Douglas M. & DAWSON, Brian D. *Isco open channel flow measurement handbook*. 5.ed. Lincoln, NE. ISCO. 1997.
- JORDÃO, Eduardo Pacheco & PESSÔA, Constantino Arruda. *Tratamento de esgotos domésticos*. 4.ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005.
- MANCUSO, Pedro Caetano Sanches & SANTOS, Hilton Felício, editores. *Reúso de água*. Barueri, SP: Manole, 2003.
- MCKEE, Jack Edward & WOLF, Harold W. *Water quality criteria*. 2.ed. California. State Water Resources Control Board. 1963.
- METCALF & EDDY, Inc. *Wasterwater engineering treatment disposal reuse*. 4.ed. New York, McGraw-Hill Book, 2003.
- MIERZWA, José Carlos & HESPANHOL, Ivanildo. *Água na indústria: uso racional e reúso*. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.
- NUNES, José Alves. *Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais*. 4.ed. revista e ampliada. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 2004.
- NUNES, José Alves. *Tratamento físico-químico de efluentes industriais*. Aracaju: Do Autor, 1993.
- RAMALHO, Rubens Sette. *Introduction to wastewater treatment processes*. London. Academic Press. 1977.

- REITH, J. H.; WIJFFELS, R.H. & BARTEN, H. Bio-methane & bio-hydrogen status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Wageningen: Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003.
- SCHNEIDER, René Peter & TSUTIYA, Milton Tomoyuki. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. São Paulo: ABES, 2001.
- SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Nashville, Tennessee: Archae Press, 1996.
- SUMMARY REPORT. Control and treatment , technology for the metal finishing industry. In: Plant Changes. Cincinnati: Industrial Environmental Research Laboratory, 1982.
- TASK FORCE ON PRETREATMENT OF INDUSTRIAL WASTES. Pretreatment of industrial wastes. Alexandria: Water Environment Federation, 1994. (Manual of practice, nº FD-3).
- VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2.ed. Rev. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Universidade Federal de Minas Gerais, v.1, 1998.
- WATTS, Richard J. Hazardous wastes: sources, pathways, receptors. New York: Hohn Wiley & Sons, 1998.

Índice Remissivo



A**ADSORÇÃO - 40, 107, 389**

- Adsorção em coluna de leito poroso - 400
- Argilas organofílicas - 399
- Carvão ativo - 390
- Carvão biologicamente ativado - 392
- Número de iodo - 398
- Isotermas - 108, 395
- Medida da capacidade de adsorção - 395, 396
- Oxihidróxido de ferro - 393

ABSORVÂNCIA- 179**ADENSAMENTO DE LODOS - 476****AERADORES (Ver LODOS ATIVADOS)****AGITADORES (Ver SISTEMAS DE DISPERSÃO)****ALCALINIDADE - 155, 293, 367, 379****ALGAS 289****AMÔNIA (Ver NITROGÊNIO)****ALUMEN (Ver COAGULANTES E FLOCULANTES)****AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS - 83**

- Amostragem de baixa vazão - 90
 - Equipamentos de purga e amostragem - 94
 - Bombas dedicadas e portáteis - 94
 - Sonda de medição - 95
 - Medição do nível de água e rebaixamento - 91
 - Posicionamento da bomba - 91
 - Vazão de bombeamento - 91
- Amostragem passiva - 95
- Cronologia - 84
- Planejamento da amostragem - 85
- Purga e coleta com “Bailer” - 86

AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUPERFICIAIS - 67

- Armazenagem das amostras - 76
- Considerações de segurança - 72
- Instruções gerais - 70
- Métodos de amostragem - 74
 - Amostragem automática - 74
 - Amostragem manual - 74
 - Amostragem por sorção - 75
- Preservação das amostras - 69, 76, 79
- Recipientes de amostras - 75
- Tipos de amostras - 72
 - Amostras compostas - 73

- Amostras instantâneas - 72
- Amostras integradas - 74

API,CPI e PPI (Ver SEPARADOR DE ÓLEO LIVRE)

ARSENIO - 152, 161, 191, 270, 388, 426, 461

ATP - 319, 387

B

BACTÉRIAS - 287

BARIO - 162, 191

BIO REATOR DE MEMBRANA – MBR (Ver ULTRAFILTRAÇÃO)

BISSULFITO DE SÓDIO - 268

BORO - 162, 191, 270, 434

C

CALHA PARSHALL (Ver: MEDIÇÃO DE VAZÃO)

CENTRÍFUGAS - 476, 478

CIANETOS - 152, 159, 191, 270, 432, 434, 442, 457, 460

CLASSIFICAÇÃO INDUSTRIAL POR CRITÉRIOS AMBIENTAIS - 25

CLORO - 270, 447, 449

COAGULANTES E FLOCULANTES - 273

- Cal - 253, 276
- Compostos de alumínio - 273
 - Cloreto de alumínio - 275
 - Policloreto de alumínio (PAC) - 275
 - Sulfato de alumínio (Alumen) - 273
- Compostos de ferro - 276
 - Cloreto férrico - 276
 - Sulfato férrico - 276
- Polioletrólitos - 276

COBRANÇA PELO USO DA ÁGUA - 62

COMPOSTOS ATIVOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL (PHACS E PPCPS) - 168

COMPOSTOS DE ENXOFRE - 158

COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI VOLÁTEIS - 153

- SVOC - 153
- VOC - 153

COMPOSTOS QUÍMICOS PERTURBADORES DO SISTEMA ENDÓCRINO (EDCS) - 168

CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES - 144

- Normalidade - 145
- Título - 144

CONDICIONAMENTO DE LODOS - 475

CONDUTIVIDADE - 150

CONVERSÃO DE UNIDADES - 497

COPROCESSAMENTO - 486

D

DAF (Ver FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO)

DBO- DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO - 170, 286, 442

- Cinética - 171
- Definição - 170
- Exemplos de cálculos teóricos - 172

DECANTADORES CONVENCIONAIS - 237

DECANTADORES LAMELARES - 238

- Processo Actiflo - 239
- Processo Densadeg 4D- 241
- Processo Sediplac 4D- 241

DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA - 286, 365, 387

DENITRIFICAÇÃO (Ver REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO)

DESIDRATAÇÃO DE LODOS - 474

- Adensamento - 476
- Condicionamento - 475
- Processos de desidratação - 478
 - Centrifuga - 480
 - Evaporador - 488
 - Filtro prensa - 482
 - Lagoas de lodo - 480
 - Leitões de secagem - 479
 - Secagem em dispositivos tubulares geotextil - 485
 - Secagem térmica de lodos - 484

DESINFECÇÃO - 453, 457, 467

DESPEJO INDUSTRIAL - 22

- Alternativas de disposição final de efluentes - 31
- A produção + limpa - 30
- Características dos principais tipos - 179
- “Housekeeping” - 31
- Minimização de despejos - 31
- O que são - 22

DISCOS BIOLÓGICOS ROTATIVOS - 332

DIÓXIDO DE CLORO - 449

DISPOSIÇÃO “OFF SITE” DE LODOS - 474

- Aterros industriais - 486
- Co processamento - 486
- Incineração - 487

DQO- Demanda Química de Oxigênio - 176, 286, 457, 442, 462

DUREZA - 155

E

EDI (Ver ELETRODEIONIZAÇÃO)

EDCS - 168

EDR (Ver ELETRODIÁLISE REVERSA)

EFLUENTE INDUSTRIAL (Ver DESPEJO INDUSTRIAL)

ELETRODEIONIZAÇÃO (EDI) - 431, 439, 441

- Conceituação - 441
- Concentrações limites de parâmetros para água de alimentação em sistemas EDR e OR - 442
- Principais diferenças entre EDR e OR - 442

ELETRODIÁLISE - 437

ELETRODIÁLISE REVERSA (EDR) - 437

ELETROCOAGULAÇÃO - 442

ELETROXIDAÇÃO - 442

ELETRO-PEROXICOAGULAÇÃO - 443

ENSAIOS BIOLÓGICOS - 112

- Lodos Ativados - 116
- Taxa de consumo de oxigênio(Rr) - 112
- Taxa de Depleção de Oxigênio(TDO) - 113

ENSAIOS DE TOXICIDADE - 118

ENSAIOS DE TRATABILIDADE - 98

ENSAIOS FÍSICOS - 99

- Desidratação de lodo - 99
- SDI - 101
- Sedimentação - 99

ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS - 102

- Carvão ativado - 107
- Coagulação/floculação - 102
- Flotação a Ar Dissolvido - 105
- “Jar- test” (Ver Coagulação/floculação)

ENXOFRE - 158

EQUALIZAÇÃO - 223

- Determinação do volume necessário - 224
- Hidrógrafo - 227

F

FENOIS - 158, 444, 457, 465

FILTRAÇÃO - 241

FILTRAÇÃO BIOLÓGICA - 328

FILTROS - 242, 484

- Filtros à gravidade (abertos) - 242
- Filtros prensa - 482
- Filtros pressurizados (fechados) - 242

FLOTAÇÃO A AR DISSOLVIDO (DAF) - 245

- Descrição - 245
- Variáveis de processo - 248

FLUORETOS - 191, 273, 434, 442

FOSFATO - 442

FÓSFORO - 156, 271, 338

FUNGOS - 288

G

GRADES - 218

- Finas - 218
- Grosseiras - 218
- Manuais - 218
- Mecanizadas - 218
- Médias - 218

GRAU DE TRATAMENTO - 183

- Critérios de seleção - 184
- Estudos de autodepuração - 202
- Padrões de emissão - 184
- Padrões de qualidade - 197
 - Bioensaios utilizados para avaliação da qualidade das águas - 209
 - Índice de qualidade da água (IQA) - 207
 - Índice de qualidade de água bruta para fins de abastecimento público (IAP) - 208
- Padrões para reúso - 205
- Resolução CONAMA 357/2005 - 184
- Teste de mutagenicidade (Ames) - 211
- Testes de toxicidade crônica e aguda - 209
- Valores orientadores para solos e águas subterrâneas - 213

H

- Hipoclorito de sódio - 271, 446

I

INCINERAÇÃO - 487

ÍNDICE DE DENSIDADE DE SILTE - 427

ÍNDICE DE MOHLMAN - 306

INIBIDORES - 336, 369

ISO/IEC 17025 - 492

IVL (Ver ÍNDICE DE MOHLMAN)

L

LAGOA AERADA - 326

LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO - 326

LEGISLAÇÃO BÁSICA RELATIVA AOS DESPEJOS INDUSTRIAIS - 43

- Antecedentes - 44
- Cobrança pelo uso da água - 62
- Conama 357/2005 - 198
- Padrão de Emissão - 184
- Estudos de Auto-depuração - 202
- Licenciamento ambiental - 57
- Órgãos ambientais da administração federal - 57

LEITO MISTO (Ver: TROCA IÔNICA)

LODOS ATIVADOS - 292

- Aditivos biológicos - 298
- Aeração por ar difuso - 342
- Aeradores - 357
- Bactérias - 287
- “Bulking” - 297, 324
- Cálculo dos parâmetros cinéticos - 299
- Cálculo da quantidade de oxigênio necessária - 311
- Cálculo do volume do reator - 305
- Cinética de processo - 298
- Denitrificação no decantador - 326
- Escuma - 321
- Espuma - 326
- Estabilização do lodo - 320
- Filamentosos - 294, 297, 324
- Flocculação biológica - 291
- Idade do lodo - 305
- Lagoa aerada - 326
- Lodos ativados e suas modalidades - 314
 - Aeração prolongada - 314
 - Bio reator por membranas (MBR) - 419
 - Convencional - 314
 - Deep Shaft - 315
 - Fluxo orbital - 315
 - Mistura completa - 314
 - Oxigênio puro - 315
 - Reator seqüencial em batelada(SBR) - 316
 - Valo de oxidação - 315
- Lodo excedente - 304, 318, 320, 370
- Mecanismo de decomposição da matéria orgânica - 289
- Microbiologia de lodos ativados - 296

- Microorganismos - 287
 - Algas - 289
 - Fungos - 288
 - Protozoários - 288
 - Rotíferos - 289
- Nutrientes - 292
- Potencial Redox - 293
- Problemas operacionais - 324
 - “Bulking” - 297, 324
 - Denitrificação - 326
 - Escuma - 321
 - Espuma - 326
 - Nocardia - 326
- Processo Byolysis - 319
- Processo Canibal - 318
- Recirculação de lodo - 292, 322
- Sedimentação de lodo - 321
- SSV - 148, 299
- Taxa de remoção do substrato - 301
- Tempo de detenção hidráulica - 299
- Tempo médio de retenção celular - 305
- Toxicidade - 290

LOPROX - 469

M

MATÉRIA ORGÂNICA - 150, 286

Carboidratos - 150

Mecanismos de decomposição - 289

Proteínas - 150

Óleos e graxas - 150

MBBR - 330

MBR - 419

MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE ALGUNS CONTAMINANTES PERIGOSOS - 387

- Hidrocarbonetos alifáticos - 387
- Benzeno e PAHs - 388

MEDIÇÃO DE VAZÃO - 122

- Definição da periodicidade e frequência de medição - 125
- Seleção dos instrumentos de medição - 125
- Seleção dos locais de medição - 124
- Seleção do método de medição - 124
 - Calha Parshall - 131
 - Cubagem - 138
 - Diluição - 138

- Medição de vazão em tubulação em conduto livre - 135
- Medidores ultra sônicos de vazão para canal aberto - 137
- Vertedores - 126
 - Vertedores retangulares - 127
 - Vertedores triangulares - 129

MEMBRANAS - 406

- Microfiltração - 406, 417
- Nanofiltração - 406, 424 425
- Osmose reversa - 407, 426
- Ultrafiltração - 406, 418, 425

METAIS PESADOS - 267, 336, 383, 402, 462

- Antimônio - 152, 161
- Arsenio - 152, 161, 191, 270, 388, 426, 461,
- Bário - 162, 191
- Boro - 162, 191, 270
- Berílio - 152, 162
- Complexados - 267
- Cádmio - 152, 163, 191
- Chumbo - 152, 163, 191
- Cobre - 152, 164, 191
- Cromo - 152, 164, 191, 268
- Cromo hexavalente - 152, 164, 191, 268
- Mercúrio - 152, 165, 191
- Níquel - 152, 166, 191
- Prata - 152, 166, 191
- Selênio - 152, 167, 191, 270
- Tálcio - 152, 167
- Zinco - 152, 167, 191, 266

MÉTODOS DE TRATAMENTO - 97, 217, 251, 263, 285, 389, 405, 431, 442, 471

- Tratamentos físicos - 38, 390
 - Adsorção - 40, 389
 - Eletrodialise - 40, 435
 - Eletrodeionização - 40, 439
 - Filtração - 39, 241
 - Flotação - 39, 245
 - Gradeamento - 39, 219
 - Peneiramento - 39, 220
 - Sedimentação - 39, 236
 - Separação por gravidade diferencial - 39, 229
 - "Stripping" - 40
- Tratamento químico - 40, 252, 264
 - Acerto de pH - 40, 252
 - Neutralização - 40, 252

- Oxi-redução - 41, 268, 270
- Precipitação - 40, 266
- Processos oxidativos avançados - 41, 445
- Troca iônica - 41, 432
- Tratamento biológico - 41, 288
- Processos aeróbios - 41, 292
 - contactores biológicos rotativos - 42, 332
 - filtros biológicos - 42, 328
 - lagoas aeradas - 326
 - lagoas de estabilização - 41, 326
- Processos anaeróbios - 42, 365
 - ADI-AnMBR 383
 - BVF - 381
 - EGSB - 42, 377
 - UASB - 42, 371
 - Thioteq - 384
 - Sulfatec - 385
 - Reator IC 380

MICROFILTRAÇÃO (MF) - 406, 417, 425

MICROORGANISMOS - 287, 367

MISTURADORES - 278

N

NANOFILTRAÇÃO - 406, 424, 425

NEUTRALIZAÇÃO DE DESPEJOS ÁCIDOS - 253

- Barrilha - 256
- Cal - 253, 275
- Calcário - 255
- Carbonato de sódio - 256
- Hidróxido de amônia - 256
- Hidróxido de cálcio - 254
- Hidróxido de sódio - 255
- Soda cáustica - 255

NEUTRALIZAÇÃO DE DESPEJOS ALCALINOS - 250

- Ácido clorídrico - 257
- Ácido sulfúrico - 256
- Gás carbônico - 257
- NEUTRALIZAÇÃO DE ODORES - 489

NITRIFICAÇÃO/DENITRIFICAÇÃO (Ver: REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO)

NITROGÊNIO - 155, 157, 191, 272, 333, 457

- Amônia - 155, 157, 191, 272, 457
- Amoníaco - 155

- Ciclo do nitrogênio - 157
- NUTRIENTES - 292, 368

O

- OBJETIVOS DO TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS - 23
- OSMOSE REVERSA (OR) - 407, 426
- OXIDAÇÃO POR ÁGUA SUPERCRÍTICA - 468
- OXIDANTES - 446
- OXIGÊNIO DISSOLVIDO - 153, 170, 291
- OZÔNIO - 455

P

- PAC (Ver: COAGULANTES E FLUCULANTES)
- PAHs - 153
- PENEIRAS - 219
- Estáticas - 220
 - Rotativas - 220
- PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO - 458, 460, 461, 462, 467
- Abatimento de DQO - 462
 - Oxidação de cianetos - 460
 - Oxidação de sulfetos - 460
 - Precipitação de arsênio - 461
 - Precipitação incrementada de hidróxido de metais - 462
 - Precipitação de selênio - 461
 - Desinfecção - 467
 - Remoção de ferro emanganês - 459
- PERSULFATO DE SÓDIO - 468
- POLIELETRÓLITOS - 274
- POTENCIAL REDOX - 293
- PHACS - 168
- POA (Ver PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS)
- POLUENTES PRIORITÁRIOS - 152, 338
- POPS - 167
- PPCPS - 168
- PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR AR ÚMIDO - 468
- PROCESSOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE POLUENTES CLÁSSICOS - 264
- Arsênio - 270
 - Boro - 270
 - Cianeto - 270
 - Cromo - 268
 - Cromo hexavalente - 268
 - Fluoreto - 273
 - Fósforo - 271

- Metais pesados - 266
- Nitrogênio amoniacal - 272
- Óleo emulsificado - 266
- Sulfato - 273
- Selênio - 270

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) - 450

- Água super crítica - 468
- Loprox - 469
- Ozônio - 457
- Peróxido de hidrogênio - 458
- Persulfato de sódio - 468
- Reação de Fenton - 465
- Ácido peracético - 467
- Ultravioleta - 452, 454
- WAO - 468

PROCESSOS OXIDATIVOS CLÁSSICOS - 447

PROGRAMA DE GARANTIA DA QUALIDADE EM LABORATÓRIO - 492

PROTOZOÁRIOS - 288, 294, 296

R

RADICAIS HIDROXILAS - 452, 457, 458

REAÇÃO DE FENTON - 465

REATOR BIOLÓGICO POR MEMBRANA (MBR) - 419

REDOX (Ver potencial Redox)

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO - 327

- Sistema Bardenpho - 335, 337
- Sistema pós-denitrificação - 335, 337
- Sistema pré- denitrificação - 335, 337

REMOÇÃO ANAERÓBIA DE METAIS - 383

REMOÇÃO ANAERÓBICA DE SULFATO - 383

RESÍDUOS SÓLIDOS - 472

ROTÍFEROS - 289, 296

S

SDI - 101, 428

SEDIMENTAÇÃO - 236

SEPARADOR DE ÓLEO LIVRE - 229

- API - 229
- CPI - 234
- PPI - 234
- TPI - 235

SEPARADOR DE ÓLEO MECANIZADO - 233

SISTEMA DE AJUSTE DE pH - 251

SISTEMA DE AERAÇÃO - 342

- Aeração por ar difuso - 342
 - Determinação do tipo de soprador de ar - 347
 - Mistura - 353
 - Parâmetros de operação - 353
 - Profundidade de submersão - 352
 - Propriedades do ar - 346
 - Seleção de materiais para tubulação - 349
 - Tamanho da bolha - 350
 - Tanque de aeração e “lay out” dos difusores - 352
 - Tubulação de interligação de ar - 349
 - Vazão de ar por difusor - 351
 - Aeradores mecanizados - 357
 - Aerador superficial de alta rotação - 359
 - Aerador mecânico de baixa rotação - 360
 - Aerador rápido flutuante - 360
 - Aerador submerso auto-aspirante - 360
 - Oxigênio puro - 364
- SISTEMA DE DISPERSÃO - 278
- Misturadores - 278
- SÓLIDOS - 148
- SÓLIDOS EM SUSPENSÃO VOLÁTEIS - 148, 299
- SULFATOS - 158, 383
- SULFETOS - 158, 384, 462
- SURFACTANTES - 151

T

- TEMPERATURA - 148, 368
- TOC- CARBONO ORGÂNICO TOTAL - 177
- TRAMITÂNCIA - 453
- TRATAMENTO DE EFLUENTES POR AÇÃO CATALÍTICA - 388
- TRATAMENTOS AERÓBIOS - 292, 326, 328, 332, 370
- LODOA ATIVADOS - 292
- LAGOAS AERADAS - 326
- FILTRAÇÃO BIOLÓGICAS - 328
- LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO - 326
- DISCOS BIOLÓGICOS ROTATIVOS - 332
- TRATAMENTOS ANAERÓBIOS - 365
- Etapas de degradação da matéria orgânica - 366
 - Acetogênese - 366
 - Acidogênese - 366
 - Hidrólise - 366
 - Metanogênese - 366

- Fatores que influenciam na digestão anaeróbia - 367
- Geração de biogás - 370
- Lodo excedente - 370
- Processos Mistos - 371
- Reatores anaeróbios - 371
 - ADI- AnMBR - 383
 - Reatores BVF - 381
 - Reatores IC - 380
 - Reatores UASB - 371
 - Reatores EGSB - 377
 - Thioteq - 384

TRIHALOMETANOS - 391

TROCA IÔNICA - 432

- Conceituação - 432
- Ciclo de troca iônica - 434
- Eletrodialise reversa - 435
- Eletrodeionização - 439
- Leito misto - 433
- Remoção de metais pesados - 432, 442
- Remoção de nitrogênio amoniacal - 434
- Outros tratamentos eletroquímicos - 442

U

ULTRAFILTRAÇÃO (UF) - 406, 418, 425

ULTRAVIOLETA - 452

UNIDADES DE MEDIDAS - 144

V

VERTEDORES (Ver: MEDIÇÃO DE VAZÃO)

W

WAO - 468



Sobre o Autor

O autor do Manual de Tratamento de Efluentes Industriais, **José Eduardo W. de A. Cavalcanti**, engenheiro químico, formado pela Escola de Engenharia Mauá, 1968; é titular do Grupo Ambiental, constituído de empresas de laboratórios, de engenharia de projetos e de destinação de resíduos por co-processamento.

É membro do Conselho Deliberativo do Instituto de Engenharia de São Paulo, do Instituto Mauá de Tecnologia e do Conselho Superior de Meio Ambiente da Fiesp.

É autor do livro, juntamente com o Engº P.M. Braille, do Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, publicação patrocinada pela CETESB, com 750 páginas, em três edições esgotadas (1979, 1983 e 1994).

