



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

**Aplicação dos Processos de Coagulação / Floculação e Adsorção
em Carvão Ativo no Tratamento Primário dos Efluentes de
Indústrias de Defensivos Agrícolas**

Gabriela de Carvalho Breia

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.), realizada sob a orientação do Professor Fábio Merçon (DTPB/IQ/UERJ).

Rio de Janeiro

Dezembro de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Aplicação dos Processos de Coagulação / Floculação e Adsorção em Carvão Ativo no Tratamento Primário dos Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas”

Autora: Gabriela de Carvalho Breia

Orientador: Prof. Fábio Merçon

Data da Apresentação: 15 de dezembro de 2006

Aprovado por:

Prof. Fábio Merçon

DTPB / IQ / UERJ

Prof. Geraldo Lippel Sant’Anna Júnior

PEQ / COPPE / UFRJ

Prof^a. Márcia Monteiro Machado Gonçalves

DTPB / IQ / UERJ

B835

Breia, Gabriela de Carvalho

Aplicação dos Processos de Coagulação/Floculação e Adsorção em Carvão Ativo no Tratamento Primário dos Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas / Gabriela de Carvalho Breia – 2006.

174f.

Orientador : Fábio Merçon

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto de Química.

1. Águas Residuais – Purificação – Floculação - Teses. 2. Água – Poluição – Teses. 3. Efluentes – Teses. 4. Defensivos Agrícolas – Teses. 5. Carvão Ativo - Teses. I. Merçon, Fábio II Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 628.345

Aos meus pais Américo (*in Memoriam*) e Kátia,
que pelo ensinamento, amizade, dedicação e carinho
me possibilitaram chegar ao final de
mais uma jornada.

Agradecimentos

- A Deus, por todas as bênçãos e por ter guiado meus passos em todos os dias da minha vida.
- À minha mãe Kátia, que muitas vezes renunciou aos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus e pela heróina que tem sido para que eu me transforme numa vencedora.
- Ao meu pai Américo, que apesar de não estar entre nós há alguns anos, mantém-se tão presente em minha vida.
- À minha irmã Tatiana, pela amizade, fraternidade e compreensão nos momentos de ausência e de estresse.
- Ao meu orientador Prof. Fábio Merçon pela amizade, apoio, paciência, compreensão e toda atenção disponibilizada durante o trabalho.
- Aos coordenadores e professores do Mestrado em Química da UERJ pelo aprendizado e apoio durante o trabalho.
- Aos meus avós Walter e Dina, que deram a vida à melhor mãe do mundo que eu poderia ter, pelo apoio e dedicação.
- Aos meus avós Rubens (*in Memoriam*) e Carmelina, por serem os responsáveis pela vida e pelos ensinamentos do meu pai.
- Ao meu afilhado Diego, pelo tempo que não lhe foi dedicado e pela sua compreensão.
- À minha segunda família (Marcos, Margareth, Thiago e Diego), pelo apoio, pelo carinho e por acreditarem que eu sou capaz de superar desafios.

- A todos os meus familiares, por terem me mostrado o significado de ter e ser uma família.
- A todos os meus amigos, pelo apoio e compreensão.
- Aos amigos da turma Fanáticos do Final do Milênio, pela compreensão, estímulo e amizade.
- À Bayer S.A. e à Bayer CropScience Ltda por terem viabilizado o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos amigos Geraldo Fontoura e Fernando Altino, pela consideração, confiança, amizade e aprendizado constante.
- Aos meus amigos Danielle Xanchão e Raphael Sixel, pelo apoio, pela companhia e incentivo constante na elaboração deste trabalho.
- Aos meus amigos Claudia Cristina, Márcio Tramontano, Marcio Marinho, Glediston Bastos, Ana Beatriz Ferreira, Fábio Berto, Paulo Roberto Sá, Renata's Machado, pelo apoio e incentivo.
- Ao Lico, uma pessoa especial, que apareceu na minha vida para me dar motivação adicional na reta final deste trabalho.
- Aos amigos Ênio Viterbo, Marcos Klug, Antônio Ribeiro, Geraldo Fontoura, Raphael Sixel, Thais Lima, Jordana Farias, Sandra Epting, Monika Möller, Marco Umpierre, Alexandre Schulze, Joni Xavier, Roberta Vinhas, Ivan Ribeiro, Gerhard Evelbauer, do Grupo Bayer, pela consideração, generosidade, companheirismo e ensinamentos.
- A todas as pessoas que passaram pela minha vida e por acaso não foram citadas por mero esquecimento, pelo exemplo, ensinamentos e apoio durante a minha caminhada.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aplicação dos Processos de Coagulação / Floculação e Adsorção em Carvão Ativo no Tratamento Primário dos Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas

Gabriela de Carvalho Breia

Dezembro de 2006

Orientador: Prof. Fábio Merçon

No presente trabalho foi estudado o tratamento do efluente líquido de uma indústria de defensivos agrícolas, que se caracteriza por apresentar alta DQO (Demanda Química de Oxigênio) e alta toxicidade. O principal objetivo deste trabalho foi investigar o processo de coagulação/floculação associado ao processo de adsorção em carvão ativo na remoção de DQO e na redução da toxicidade do efluente, para adequá-lo ao tratamento posterior por lodos ativados. Foram realizados testes para analisar a eficiência desse processo e obteve-se uma excelente redução na DQO e uma boa redução da toxicidade. A remoção média de DQO ficou entre 73,4 e 93,5% e todas as correntes encontravam-se dentro dos limites estabelecidos pela DZ-205, legislação estadual da FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente) para envio à unidade de tratamento biológico. Obteve-se também boa redução da toxicidade, o que indica que os efluentes analisados podem ser enviados para o tratamento biológico. Essa metodologia também permitiu a otimização do processo de pré-tratamento dos efluentes em diversos aspectos: redução do consumo de carvão ativo, redução do tempo de operação e redução de 19,7% nos custos operacionais.

Abstract of Dissertation presented to Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química of Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

Use of Coagulation / Flocculation and Activated Carbon Adsorption Processes in the Primary Wastewater Treatment from Pesticides Industries

Gabriela de Carvalho Breia

December 2006

Dissertation Supervisor: Prof. Fábio Merçon

In the present work the wastewater treatment from a pesticide's industry was investigated, the wastewater has the following characteristics: high COD (Chemical Oxygen Demand) and sometimes high toxicity. The main objective of this study was to investigate the coagulation/flocculation process associated with the activated carbon adsorption process to remove COD and to reduce toxicity from the wastewater, leading it adequate for a latter treatment with activated sludge. The results showed that the process led to an excellent reduction of COD and an appreciable reduction of the toxicity. The COD removal was comprised between 73.4 and 93.5% and the treated effluents fulfilled the requirements established by DZ-205 from FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente). Toxicity was appreciably removed, indicating that the treated effluent can be sent to a biological treatment process. It was possible to improve the wastewater pre-treatment process in some aspects: reduction of the activated carbon consumption, reduction of the operational process duration and reduction of 19.7% on the operational costs.

Sumário

1. Introdução	23
2. Objetivo	26
3. Revisão Bibliográfica	27
3.1. Defensivos Agrícolas	27
3.1.1. Tipos de Defensivos Agrícolas	28
3.1.2. Classificação Toxicológica de Defensivos Agrícolas	31
3.1.3. Impacto dos Defensivos Agrícolas nas Águas	33
3.2. Tratamento de Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas	34
3.2.1. Critérios e Padrões para o Lançamento de Efluentes Líquidos no Estado do Rio de Janeiro	35
3.2.2. Parâmetros de Controle	37
3.2.2.1. Carga Orgânica	37
3.2.2.2. Avaliação da Toxicidade de Efluentes	38
3.2.2.2.1. Determinação da Toxicidade	41
3.2.3. Processos Físico-Químicos associados à Redução de DQO e Toxicidade	44
3.2.3.1. Adsorção em Carvão Ativo	45
3.2.3.1.1. Aplicações de Carvão Ativo em Pó (CAP) no Tratamento de Efluentes	51
3.2.3.1.2. Aplicações de Carvão Ativo Granulado (CAG) no Tratamento de Efluentes	52
3.2.3.2. Uso de coagulantes e floculantes e da adsorção em carvão ativo em etapas distintas	54
3.2.4. Fundamentos Básicos do Processo de Lodos Ativados	56
3.2.4.1. Microbiologia do Lodo Ativado	57
4. Descrição da Unidade Industrial de Belford Roxo	60
4.1. O Complexo Industrial de Belford Roxo	60
4.1.1. Bayer S.A.	60
4.1.2. Bayer CropScience Ltda	61
4.1.3. Tribel S.A.	63
4.2. Tratamento de efluentes do complexo industrial	64

4.2.1. Rio Sarapuí – O Corpo Receptor do Complexo Industrial de Belford Roxo	69
4.3. Pré-Tratamento de Efluentes Líquidos da Bayer CropScience	70
4.3.1. Geração e Destinação	70
4.3.1.1. Água de Processo e Água de Lavagem de Equipamentos	71
4.3.1.2. Restos de Amostras e Análises	71
4.3.1.3. Solventes	71
4.3.2. Histórico do Pré-Tratamento dos Efluentes Líquidos	71
5. Parte Experimental	75
5.1. O Efluente Industrial	75
5.2. Testes de Coagulação / Floculação	75
5.3. Testes de pré-tratamento do efluente em escala industrial	76
5.4. Métodos de Controles e Determinações Analíticas	79
5.4.1. Coleta de Amostras	79
5.4.2. Preservação de Amostras	79
5.4.3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método Espectrofotométrico – DR/2010 HACH	80
5.4.3.1. Determinação da DQO	81
5.4.3.2. Cálculo da Eficiência de Remoção de DQO	81
5.4.3.3. Cálculo da Carga Orgânica	82
5.4.4. Determinação da Toxicidade Aguda de Efluentes Líquidos para Bactérias Luminescentes K-70 PDB-101	82
5.4.4.1. Execução do teste	83
5.4.4.2. Cálculo da CE_{50} em Aparelho Microtox [®]	84
6. Resultados e Discussão	86
6.1. Características do Efluente Industrial	86
6.2. Caracterização do Carvão Ativo	88
6.3. Levantamento Histórico – Dados de Operação do Sistema de Pré-Tratamento Atual	88
6.3.1. Volume total de efluente processado no unidade de pré-tratamento	89
6.3.2. Eficiência da Remoção de DQO	91

6.3.3. Monitoramento da Carga Orgânica	94
6.3.4. Monitoramento da Toxicidade a Bactérias (CE ₅₀)	96
6.3.5. Consumo de Carvão Ativo	98
6.4. Tratamento com Agente Coagulante / Floculante e Carvão Ativo	98
6.4.1. Testes de Coagulação / Floclulação	98
6.4.2. Testes de Remoção de DQO e Toxicidade Aguda a Bactérias	102
6.4.2.1. Eficiência da Remoção de DQO após a aplicação de Vitafloc P18 e Vitafloc Aniônico	102
6.4.2.2. Eficiência da Remoção de DQO após a adsorção em carvão ativo	104
6.4.2.3. Monitoramento da Toxicidade a Bactérias (CE ₅₀)	108
6.4.2.4. Consumo de agente coagulante / floculante e carvão ativo	109
6.5. Comparação de Dados do Tratamento com Carvão Ativo e do Tratamento com Coagulantes / Floculantes e Carvão Ativo	111
7. Conclusões	114
8. Sugestões	116
9. Referências Bibliográficas	117
Anexo I – Terminologias Utilizadas em Toxicidade	125
Anexo II – Linhas de Produtos da Bayer CropScience Ltda	127
Anexo III – Informações sobre os Princípios Ativos Utilizados nas Formulações da Bayer CropScience Ltda	131
Anexo IV – Dados Técnicos dos Equipamentos do Pré-Tratamento de Efluentes	170
Anexo V – Exemplo de Determinação de CE ₅₀ em testes com bactérias luminescentes	174

Lista de figuras

- Figura 1 – Defensivos Agrícolas mais importantes 30
- Figura 2 – Classificação Toxicológica dos Defensivos Agrícolas 32
- Figura 3 – Níveis de avaliação ecotoxicológica 39
- Figura 4 – Cultura de bactérias luminescentes em frascos 42
- Figura 5 – Reação metabólica do processo de bioluminescência 43
- Figura 6 – Modelo da Estrutura dos Poros do Carvão Ativo 47
- Figura 7 – Observação microscópica de lodo com padrão 58
- Figura 8 – Estrutura típica de um floco de lodo ativado 58
- Figura 9 – Vista aérea do Complexo Industrial de Belford Roxo 60
- Figura 10 – Foto da ETDI do Complexo Industrial 65
- Figura 11 – Diagrama de Blocos do Tratamento Final da ETDI 66
- Figura 12 – Tanque de Aeração da ETDI 67
- Figura 13 – Localização do Rio Sarapuí 69
- Figura 14 – Vista externa da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes 72
- Figura 15 – Fluxograma esquemático do Pré-Tratamento de Efluentes 73
- Figura 16 – Fluxograma Esquemático da Proposta para o Pré-Tratamento de Efluentes 77
- Figura 17 – Espectrofotômetro DR/2010 HACH 80
- Figura 18 – Transferência do efluente para iso-contêineres 89
- Figura 19 – Histórico do volume mensal (m^3) de efluentes tratados da unidade de defensivos agrícolas e encaminhados à ETDI 90
- Figura 20 – Valores de DQO: históricos de entrada e saída do sistema de pré-tratamento e limite da legislação (FEEMA, 1991) 92
- Figura 21 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO (%) 93
- Figura 22 – Gráfico de monitoramento da carga orgânica antes do pré-tratamento de efluentes 94
- Figura 23 – Gráfico de monitoramento da carga orgânica após o pré-tratamento de efluentes 95

- Figura 24 – Gráfico de monitoramento da remoção de carga orgânica (%) 96
- Figura 25 – Histórico de valores de toxicidade do efluente após o sistema de pré-tratamento e definições das faixas de diferentes graus de toxicidade 97
- Figura 26 – Fotos dos testes com Vitalfloc P18 e Vitalfloc Aniônico: (a) reator utilizado e (b) efluente clarificado 101
- Figura 27 – Gráfico de monitoramento dos valores de DQO antes (entrada) e após (saída) a adição do par coagulante / floculante, bem como o limite estabelecido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1991) 103
- Figura 28 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO após a adição do par coagulante / floculante 103
- Figura 29 – Gráfico de monitoramento dos valores de DQO antes (inicial) e após (saída) a adsorção em carvão ativo, bem como o limite estabelecido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1991) 104
- Figura 30 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO alcançado na etapa de adsorção em carvão ativo 105
- Figura 31 – Gráfico de monitoramento dos valores de DQO antes (inicial) e após (final) o tratamento com agente coagulante / floculante e adsorção em carvão ativo, bem como o limite estabelecido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1991) 106
- Figura 32 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO após tratamento com agente coagulante / floculante e adsorção em carvão ativo 106
- Figura 33 – Valores de toxicidade das amostras de efluente após a seqüência de pré-tratamento e definições das faixas de diferentes graus de toxicidade 108
- Figura 34 – Fórmula Estrutural da Acrinatrina 131
- Figura 35 – Fórmula Estrutural do Aldicarbe 132
- Figura 36 – Fórmula Estrutural da Ametrina 133

• Figura 37 – Fórmula Estrutural da Azociclotina	134
• Figura 38 – Fórmula Estrutural do Carbaryl	135
• Figura 39 – Fórmula Estrutural do Carbendazin	135
• Figura 40 – Fórmula Estrutural da Ciclanilida	136
• Figura 41 – Fórmula Estrutural do Ciproconazole	137
• Figura 42 – Fórmula Estrutural do Cletodim	138
• Figura 43 – Fórmula Estrutural do Cloridrato de Propamocarbe	138
• Figura 44 – Fórmula Estrutural do Clorpirifos	139
• Figura 45 – Fórmula Estrutural da Clotianidina	140
• Figura 46 – Fórmula Estrutural do Cyfluthrin	141
• Figura 47 – Fórmula Estrutural da Deltametrina	141
• Figura 48 – Fórmula Estrutural do Diclofope Metílico	142
• Figura 49 – Fórmula Estrutural do Dissulfoton	143
• Figura 50 – Fórmula Estrutural do Diuron	144
• Figura 51 – Fórmula Estrutural do Espirodiclofeno	144
• Figura 52 – Fórmula Estrutural do Etefom	145
• Figura 53 – Fórmula Estrutural da Etiona	146
• Figura 54 – Fórmula Estrutural do Fenoxaprop-p-etílico	147
• Figura 55 – Fórmula Estrutural do Fention	148
• Figura 56 – Fórmula Estrutural do Fluquinconazole	149
• Figura 57 – Fórmula Estrutural do Glufosinato de Amônio	150
• Figura 58 – Fórmula Estrutural do Imidacloprid	151
• Figura 59 – Fórmula Estrutural do Ioxinil Octanoato	152
• Figura 60 – Fórmula Estrutural do Iprodione	153
• Figura 61 – Fórmula Estrutural do Lactofen	154
• Figura 62 – Fórmula Estrutural do Metamidofós	156
• Figura 63 – Fórmula Estrutural do Metribuzin	156
• Figura 64 – Fórmula Estrutural da Oxiadiazona	157
• Figura 65 – Fórmula Estrutural do Pencicuirom	158
• Figura 66 – Fórmula Estrutural do Phentoate	159
• Figura 67 – Fórmula Estrutural do Prochloraz	159
• Figura 68 – Fórmula Estrutural do Propiconazole	160

• Figura 69 – Fórmula Estrutural do Propinebe	161
• Figura 70 – Fórmula Estrutural do Pyrimethanil	162
• Figura 71 – Fórmula Estrutural do Tebuconazole	163
• Figura 72 – Fórmula Estrutural do Tiazuron	163
• Figura 73 – Fórmula Estrutural do Tiodicarbe	164
• Figura 74 – Fórmula Estrutural do Tiram	165
• Figura 75 – Fórmula Estrutural da Tolifluanida	166
• Figura 76 – Fórmula Estrutural do Triadimenol	167
• Figura 77 – Fórmula Estrutural do Triazofós	168
• Figura 78 – Fórmula Estrutural do Triflumuron	169
• Figura 79 – Exemplo de curva de inibição em função da diluição da amostra para cálculo da CE_{50}	174

Lista de tabelas

• Tabela 1 – Defensivos Agrícolas e seus Alvos	29
• Tabela 2 – Classificação Toxicológica dos Defensivos Agrícolas	32
• Tabela 3 – Classificação Toxicológica Inalatória para Defensivos Agrícolas	33
• Tabela 4 – Escala de Toxicidade	44
• Tabela 5 – Seqüência de Produção da Bayer S.A. para a produção de poliuretanos	61
• Tabela 6 – Características das correntes de afluentes da ETDI	64
• Tabela 7 – Dados técnicos da ETDI do Complexo Industrial	66
• Tabela 8 – Dados técnicos da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes	74
• Tabela 9 – Condição de Preservação de Amostras	80
• Tabela 10 – Características do efluente gerado pela Bayer CropScience	87
• Tabela 11 – Especificações do Carbono 118-90	88
• Tabela 12 – Dados Técnicos da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes Proposta	110
• Tabela 13 – Dados médios mensais do pré-tratamento de efluentes proposta	110
• Tabela 14 – Dados comparativos entre o processo de pré-tratamento atual e o processo de pré-tratamento proposto	111
• Tabela 15 – Linha de Fungicidas da Bayer CropScience	127
• Tabela 16 – Linha de Herbicidas da Bayer CropScience	128
• Tabela 17 – Linha de Inseticidas e Acaricidas da Bayer CropScience	129
• Tabela 18 – Outras Linhas da Bayer CropScience	130
• Tabela 19 – Linha de Tratamento de Sementes da Bayer CropScience	130
• Tabela 20 – Propriedades Físico-Químicas da Acrinatrina	131
• Tabela 21 – Propriedades Físico-Químicas do Aldicarbe	132

• Tabela 22 – Propriedades Físico-Químicas da Ametrina	133
• Tabela 23 – Propriedades Físico-Químicas da Azociclotina	134
• Tabela 24 – Propriedades Físico-Químicas do Carbaryl	134
• Tabela 25 – Propriedades Físico-Químicas do Carbendazin	135
• Tabela 26 – Propriedades Físico-Químicas da Ciclanilida	136
• Tabela 27 – Propriedades Físico-Químicas do Ciproconazole	137
• Tabela 28 – Propriedades Físico-Químicas do Cletodim	137
• Tabela 29 – Propriedades Físico-Químicas do Cloridrato de Propamocarbe	138
• Tabela 30 – Propriedades Físico-Químicas do Clorpirifos	139
• Tabela 31 – Propriedades Físico-Químicas da Clotianidina	140
• Tabela 32 – Propriedades Físico-Químicas do Cyfluthrin	140
• Tabela 33 – Propriedades Físico-Químicas da Deltametrina	141
• Tabela 34 – Propriedades Físico-Químicas do Diclofope Metílico	142
• Tabela 35 – Propriedades Físico-Químicas do Dissulfoton	143
• Tabela 36 – Propriedades Físico-Químicas do Diuron	143
• Tabela 37 – Propriedades Físico-Químicas do Espirodiclofeno	144
• Tabela 38 – Propriedades Físico-Químicas do Etefom	145
• Tabela 39 – Propriedades Físico-Químicas da Etiona	146
• Tabela 40 – Propriedades Físico-Químicas da Fenamidona	146
• Tabela 41 – Propriedades Físico-Químicas do Fenoxaprop-p-etílico	147
• Tabela 42 – Propriedades Físico-Químicas do Fention	148
• Tabela 43 – Propriedades Físico-Químicas do Fluquinconazole	149
• Tabela 44 – Propriedades Físico-Químicas do Foramsulfuron	149
• Tabela 45 – Propriedades Físico-Químicas do Glufosinato de Amônio	150
• Tabela 46 – Propriedades Físico-Químicas do Imidacloprid	151
• Tabela 47 – Propriedades Físico-Químicas do Iodosulfurom metílico de sódio	151
• Tabela 48 – Propriedades Físico-Químicas do Ioxinil Octanoato	152
• Tabela 49 – Propriedades Físico-Químicas do Iprodione	153
• Tabela 50 – Propriedades Físico-Químicas do Isoxaflutole	153

• Tabela 51 – Propriedades Físico-Químicas do Lactofen	154
• Tabela 52 – Propriedades Físico-Químicas do Lauril Éter Sulfato de Sódio	155
• Tabela 53 – Propriedades Físico-Químicas do Metamidofós	155
• Tabela 54 – Propriedades Físico-Químicas do Metribuzin	156
• Tabela 55 – Propriedades Físico-Químicas da Oxadiazona	157
• Tabela 56 – Propriedades Físico-Químicas do Pencicuirom	158
• Tabela 57 – Propriedades Físico-Químicas do Phentoate	158
• Tabela 58 – Propriedades Físico-Químicas do Prochloraz	159
• Tabela 59 – Propriedades Físico-Químicas do Propiconazole	160
• Tabela 60 – Propriedades Físico-Químicas do Propinebe	161
• Tabela 61 – Propriedades Físico-Químicas do Pyrimethanil	162
• Tabela 62 – Propriedades Físico-Químicas do Tebuconazole	162
• Tabela 63 – Propriedades Físico-Químicas do Tiazuron	163
• Tabela 64 – Propriedades Físico-Químicas do Tiodicarbe	164
• Tabela 65 – Propriedades Físico-Químicas do Tiram	165
• Tabela 66 – Propriedades Físico-Químicas da Tolifluanida	166
• Tabela 67 – Propriedades Físico-Químicas do Triadimenol	167
• Tabela 68 – Propriedades Físico-Químicas do Triazofós	168
• Tabela 69 – Propriedades Físico-Químicas da Trifloxistrobina	169
• Tabela 70 – Propriedades Físico-Químicas do Triflumuron	169
• Tabela 71 – Exemplo de dados de um teste de toxicidade	174

Lista de abreviaturas

- Água d.d. : Água destilada e deionizada
- ANDEF: Associação Nacional de Defesa Vegetal
- BCS: Bayer CropScience Ltda
- C.A.: Carvão Ativo
- CAG: Carvão Ativo Granulado
- CAP: Carvão Ativo em Pó
- CE: Concentrado emulsionável
- CE₅₀: Concentração efetiva que causa 50% de inibição nos organismos-teste
- CECA: Comissão Estadual de Controle Ambiental
- CENO: Concentração efeito não observável
- CL₅₀: Concentração Letal 50
- CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente
- COT: Carbono Orgânico Total
- DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio de 5 dias
- DL₅₀: Dose Letal 50
- DQO: Demanda Química de Oxigênio
- DZ: Diretriz
- ETDI: Estação de Tratamento de Resíduos Industriais
- FEEMA: Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
- max.: Máximo
- MDA: Metileno difenilamina
- MDI: Metileno difenildiisocianato
- min.: Mínimo
- NT: Norma Técnica
- OMS: Organização Mundial da Saúde
- PAC: Policloreto de alumínio
- POAs: Processos Oxidativos Avançados
- PU: Poliuretano

- PU-M: Poliuretanos Multipropósitos
- SC: Suspensão concentrada
- UV: Radiação Ultravioleta

Parte desta Dissertação foi apresentada no seguinte evento:

- III Encontro Nacional de Química Ambiental, Cabo Frio/RJ, 2006; sob o título: “Aplicação de Carvão Ativo no Tratamento de Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas para Remoção de Contaminantes Específicos”.

“Pouco conhecimento faz que as criaturas
se sintam orgulhosas.
Muito conhecimento, que se sintam humildes.
É assim que as espigas sem grãos erguem
desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que
as cheias a baixam para a terra, sua Mãe.”

Leonardo da Vinci

1. Introdução

A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente, quando ocorre harmonicamente, é responsável pelo desenvolvimento econômico e social. Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. A indústria, além da geração de bens e empregos, pode também causar impactos negativos sobre o meio ambiente pela poluição do ar, do solo e da água. As cargas poluidoras podem ser reduzidas através de modificações do processo industrial, ou pela implantação de sistemas de tratamento de efluentes que atendam no mínimo, à legislação ambiental.

As indústrias químicas podem gerar efluentes de composição complexa, os quais são caracterizados como de difícil tratabilidade. As características físicas, químicas e biológicas dos efluentes líquidos industriais são variáveis com o tipo de indústria, com o período e o regime de operação, com a matéria-prima utilizada e com a política de reutilização de água implantada. Desse modo, há a necessidade de um tratamento bastante eficiente do efluente, de forma que o seu lançamento no corpo d'água receptor, não afete a flora e a fauna do mesmo.

Os ecossistemas aquáticos vêm sofrendo grandes impactos ambientais, devido ao lançamento indiscriminado de rejeitos líquidos, gerados a partir das atividades industriais e domésticas. A crescente preocupação com a disponibilidade mundial de água vem exigindo uma nova postura em relação à utilização desse recurso. Por muito tempo, não existiu a preocupação em caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de se avaliar o seu impacto ao meio ambiente.

A evolução da gestão de efluentes industriais ocorreu paralelamente à evolução do pensamento ambiental mundial. Há cerca de 25 anos, os governos desenvolviam uma legislação ambiental de caráter punitivo e as indústrias respondiam com instalações de equipamentos de controle de poluição ("*end of pipe control*"), procurando atender à legislação. O aumento do rigor da legislação ambiental proporcionou um comprometimento maior por parte das indústrias, que se refletiu em posturas pró-ativas, com conseqüente redução na geração de resíduos e efluentes, reciclagem de materiais e reutilização dos próprios efluentes.

O aprimoramento das técnicas de tratamento e o estudo de novas tecnologias tornam-se cada vez mais importantes para garantir a eficiência do processo de tratamento de efluentes gerados pelas indústrias, pois, em geral, são lançados em corpos d'água, como: rios, lagos, lagoas e mares. De uma maneira geral, os materiais poluentes encontrados em efluentes líquidos industriais estão dissolvidos, em suspensão ou na

forma coloidal. No processo de tratamento, o efluente pode passar por uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos.

Os efluentes líquidos provenientes de uma indústria química não devem conferir ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água. Os valores máximos de impurezas permitidos na água são estabelecidos em função do seu uso e os lançamentos de efluentes industriais devem atender aos limites exigidos pela legislação em vigor. Para atender a estes requisitos, deve-se definir a melhor metodologia a ser empregada no tratamento, tomando-se como base as características do efluente, do corpo d'água para lançamento e as condições em que se deseja descartar o efluente.

A técnica de tratamento de efluentes líquidos mais comum é o tratamento biológico, devido a sua eficiência e menores custos comparados aos tratamentos químicos. Entretanto, muitas vezes, o efluente não pode ser tratado diretamente em uma estação de tratamento biológico, devido à alta sensibilidade dos microrganismos do lodo aos poluentes presentes no efluente. A composição do efluente é um fator de grande importância ao se decidir por uma seqüência de tratamentos. Efluentes recalcitrantes e tóxicos podem levar à baixa eficiência do tratamento biológico, de forma que o efluente tratado seja impróprio para o lançamento nos corpos receptores, com parâmetros globais de controle de poluição fora dos limites determinados pela legislação.

Os efluentes líquidos provenientes das indústrias de defensivos agrícolas possuem alta toxicidade e alto teor de matéria orgânica não biodegradável (valores elevados de DQO – Demanda Química de Oxigênio). Estas características podem afetar, por exemplo, a eficiência de um processo de tratamento biológico destes efluentes. No caso dos efluentes provenientes de indústrias de defensivos agrícolas, que possuem um percentual elevado de substâncias não biodegradáveis, a DQO é o parâmetro mais representativo para medida da matéria orgânica.

A matéria orgânica não biodegradável é, em conjunto com a toxicidade, a variável mais importante a ser controlada para o sistema de tratamento por lodos ativados de efluentes provenientes de indústrias de defensivos agrícolas, pois é a carga orgânica, aqui expressa em kg DQO/dia, que determina, entre outros fatores, a concentração de biomassa no sistema. Valores elevados de carga orgânica causam interferência nos sistemas de tratamento biológico por demandarem um alto consumo de oxigênio. Já a toxicidade pode inibir a atividade dos microrganismos presentes nos sistemas de tratamento biológico, afetando ou inviabilizando o tratamento.

A demanda do crescimento da população mundial por alimentos e fibras requer uma agricultura que produza grande quantidade por área cultivada. O aumento da produção a partir da atual área plantada requer o uso de boas práticas agrícolas e dos

defensivos agrícolas para combater as perdas causadas nas colheitas. O grande desafio está em produzir e aplicar os defensivos agrícolas sem afetar o meio ambiente e os recursos naturais.

Como os defensivos agrícolas são necessários para a sobrevivência da humanidade, as indústrias de defensivos agrícolas devem procurar técnicas alternativas para o tratamento dos seus efluentes, buscando minimizar os possíveis impactos ambientais causados pelo lançamento dos efluentes gerados. Com o objetivo de melhorar a tratabilidade do efluente gerado, algumas indústrias de defensivos agrícolas aplicam um pré-tratamento no efluente gerado antes do seu envio para o tratamento final em uma estação de tratamento biológico, visando a remoção de poluentes específicos que afetem a eficiência do tratamento final.

Tendo em vista os padrões de lançamento cada vez mais restritivos, as indústrias estão buscando novas tecnologias de tratamento de seus efluentes, de modo a garantir a qualidade do seu despejo. Nos últimos anos, os tratamentos avançados têm sido estudados e utilizados industrialmente, pois são capazes de remover a toxicidade dos efluentes e aumentar a sua biodegradabilidade. Dentre as formas de tratamentos avançados encontram-se os processos oxidativos avançados, processos com membranas, ozonização, aplicações com carvão ativo, entre outros.

O carvão ativo apresenta uma grande aplicabilidade em vários setores industriais, podendo ser empregado no pré-tratamento de efluentes tóxicos ou não-biodegradáveis, tornando-o mais adequado ao tratamento biológico, pois pode aumentar a biodegradabilidade do efluente e reduzir a frequência de impactos causados pelas cargas tóxicas que chegam à estação de tratamento de efluentes industriais.

Baseado nesses fatos, no presente trabalho serão apresentados os resultados de um estudo envolvendo o tratamento do efluente gerado por uma indústria de defensivos agrícolas, dando ênfase à sua adequação preliminar ao tratamento biológico.

2. Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi analisar o emprego dos processos de coagulação, sedimentação e de adsorção por carvão ativo no tratamento do efluente gerado na fabricação de defensivos agrícolas, visando a redução de DQO e toxicidade para adequá-lo ao tratamento posterior por lodos ativados.

Os objetivos específicos foram:

- Realização do levantamento do histórico do tratamento de efluentes da unidade de produção de defensivos agrícolas, através do acompanhamento dos parâmetros relacionados com volume de efluente, DQO, toxicidade aguda a bactérias e carga orgânica.
- Realização de experimentos para a determinação de um par coagulante / floculante mais adequado para ser empregado em etapa de sedimentação anterior ao processo de adsorção por carvão ativo.
- Análise da eficiência da etapa de sedimentação com a utilização de coagulantes / floculantes.
- Análise da eficiência do emprego dos processos de coagulação / floculação e adsorção por carvão ativo em etapas distintas do tratamento do efluente gerado na fabricação de defensivos agrícolas.
- Comparação dos principais dados de operação do processo atual com a nova metodologia proposta para o pré-tratamento.
- Levantamento de oportunidades de melhorias no pré-tratamento.

3. Revisão Bibliográfica

Este Capítulo apresenta a revisão bibliográfica pertinente ao tema em estudo. Inicialmente será apresentada a importância dos defensivos agrícolas e as características desses compostos. Em seguida, serão destacadas algumas tecnologias empregadas no tratamento de efluentes industriais de defensivos agrícolas, abrangendo o pré-tratamento desses efluentes antes do seu envio para o tratamento biológico final por lodos ativados. Por fim serão apresentadas as linhas de produção e o tratamento de efluentes da unidade industrial a ser estudada.

3.1. Defensivos Agrícolas

Os defensivos agrícolas são substâncias químicas empregadas para o controle das plantas e dos animais daninhos aos homens ou a outros animais e para a melhoria das colheitas em qualidade e em quantidade.

O conceito de agricultura como uma indústria mais ou menos auto-suficiente e isolada era apropriada há uns 100 anos atrás, quando uma fazenda típica familiar produzia seu próprio alimento, combustível, animais, fertilizantes, ferramentas, abrigos e a maior parte do vestuário, dispondo apenas de pequenos excedentes para as áreas não rurais. Nos dias de hoje, a atividade agrícola deixou de ser uma atividade de subsistência para transformar-se numa atividade de nível industrial; enquanto antigamente um fazendeiro podia alimentar apenas cinco pessoas, hoje esse número cresceu 6 vezes. O fazendeiro moderno limita suas operações, na maior parte dos casos, às plantações e à pecuária, tendo as outras funções tradicionais se tornado operações industriais altamente especializadas. A produção agrícola seria impossível, entretanto, sem os equipamentos e os suprimentos agrícolas, dos quais os defensivos agrícolas constituem parte importante (Shreve & Brink Jr., 1997).

Os defensivos agrícolas têm sido utilizados por mais de quarenta anos devido à sua eficácia em controlar uma grande variedade de pragas, doenças e plantas daninhas que infestam as lavouras. Sem o uso destes produtos, a produção e a qualidade dos alimentos seriam drasticamente afetadas, além dos riscos de gerar a falta de alimentos e de promover a alta dos preços (Macedo, 1995).

Os defensivos agrícolas acarretam diversos benefícios para a sociedade, porém possuem alguns efeitos indesejáveis como toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (Kouras *et al.*, 1998).

A utilização, cada vez mais crescente, de defensivos agrícolas (também chamados de praguicidas, pesticidas ou agrotóxicos) tem resultado em vários problemas ambientais, decorrentes da poluição do solo, da água e do ar. Além dos impactos causados pela utilização inadequada dos defensivos, encontram-se os impactos causados pelos efluentes das indústrias de defensivos agrícolas nos corpos d'água (Mota, 2000).

Baird (2002) cita que os defensivos agrícolas são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira, interferindo no seu processo reprodutivo, por exemplo. Praticamente, desde sua introdução, os pesticidas sintéticos constituem um problema, devido ao seu impacto potencial sobre a saúde humana em virtude da ingestão de alimentos contaminados com esses produtos. Por esta razão, muitos deles foram banidos ou tiveram o seu uso limitado.

Nas plantas, nos solos ou na água, os defensivos agrícolas podem incorporar-se à cadeia alimentar, aumentando de concentração até alcançar o homem, com graves conseqüências para a sua saúde (Baird, 2002).

O uso e a produção de defensivos agrícolas têm crescido muito nas últimas décadas, chegando a situações de uso excessivo e critérios de fabricação ambientalmente incorretos. Além disto, existe uma intensa proliferação de novas formulações de defensivos agrícolas acompanhadas de grandes campanhas publicitárias, que evidenciam uma maior preocupação com os interesses econômicos das indústrias do que com a sua correta utilização (Henao & Corey, 1986).

Segundo Lima (2002), estima-se que cerca de 2,5 a 3 milhões de toneladas de defensivos agrícolas são utilizados a cada ano na agricultura, envolvendo um comércio de cerca de 20 bilhões de dólares. No Brasil, o consumo desses produtos encontra-se em expansão contínua. O país é responsável pelo consumo de cerca de 50% da quantidade de defensivos agrícolas utilizados na América Latina, o que envolvia um comércio estimado em cerca de 2,56 bilhões de dólares em 1998, ocupando o quarto lugar no *ranking* de países consumidores de defensivos agrícolas.

3.1.1. Tipos de Defensivos Agrícolas

Conforme relata Baird (2002), todos os defensivos agrícolas têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de defensivos agrícolas, classificados pelo organismo-alvo.

Tabela 1 – Defensivos Agrícolas e seus Alvos (Baird, 2002)

Tipo de Pesticida	Organismo-alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Raticida	Roedores

Os defensivos agrícolas também podem ser classificados de acordo com o seu grupo químico e são divididos em: carbamatos, derivados de cloronitrofenol, compostos organoclorados, compostos organofosforados, compostos organo-mercúricos, compostos orgânicos de estanho, piretróides, derivados de triazina, tiocarbamatos etc.(Henao & Corey, 1986). Os defensivos agrícolas mais importantes encontram-se esquematizados em função do organismo-alvo na Figura 1.

O uso de defensivos agrícolas é bastante diversificado segundo suas áreas de interesse de aplicação, sendo a área agrícola a mais importante para todos os países e a área de saúde pública com um grau de interesse secundário (Henao & Corey, 1986).

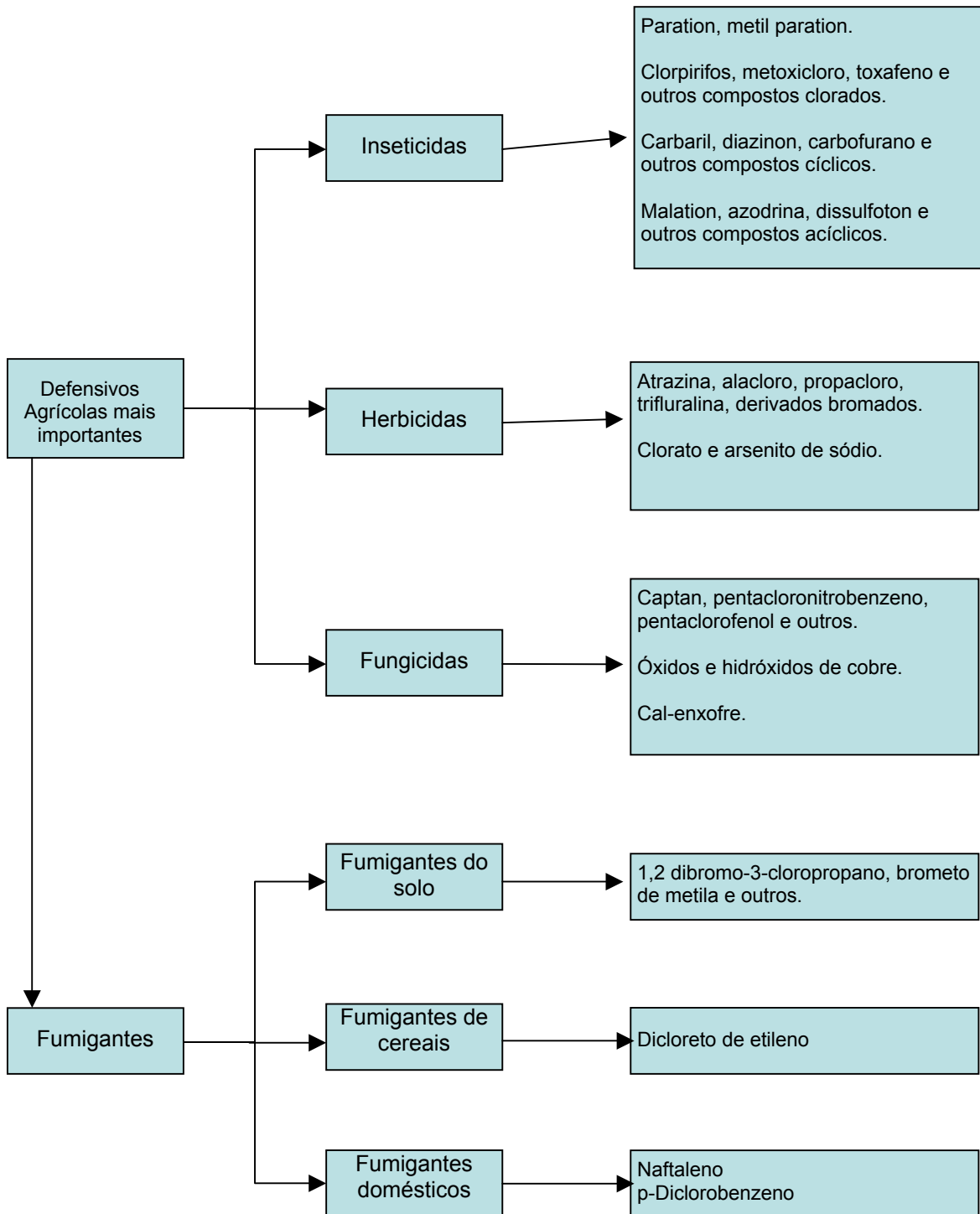


Figura 1 – Defensivos Agrícolas mais importantes (Shreve & Brink Jr., 1997)

3.1.2. Classificação Toxicológica de Defensivos Agrícolas

A toxicologia é o estudo dos efeitos nocivos de substâncias estranhas sobre os seres vivos. Na toxicologia, os efeitos são determinados pela injeção ou pela administração oral das substâncias de interesse em grupos de animais, e observando-se como a saúde desses é afetada. Dados toxicológicos relacionados à nocividade de uma substância para um organismo, como um defensivo agrícola, são coletados mais facilmente determinando sua toxicidade aguda, que é caracterizada pelo início rápido de sintomas, incluindo a morte no limite extremo, que se seguem à absorção de uma dose da substância (Baird, 2002).

A avaliação da toxicidade pode ser feita pela dose letal 50, ou DL_{50} , que geralmente é estudada em ratos e em outros animais de laboratório, das quais uma das mais importantes é a aguda oral (quando a exposição se dá através de uma dose única e pela boca), havendo, ainda, a dérmica (quando a exposição ocorre pela pele) ou inalatória (pelas vias respiratórias). A DL_{50} é definida como a dose que possivelmente causará a morte de 50% em uma população. Esta dose geralmente é expressa em função da massa (mg) do agente tóxico inoculada por unidade de massa (kg) corpórea do espécime em estudo (Rüegg, 2000).

Os defensivos agrícolas possuem uma classificação toxicológica segundo a sua capacidade de produzir danos agudos à saúde através de uma ou múltiplas exposições a um determinado defensivo em um curto espaço de tempo, a qual encontra-se na Tabela 2. Quando existem diferentes resultados de toxicidade, nas diferentes vias de exposição, o produto é classificado na mais restritiva.

Se o princípio ativo do defensivo agrícola provoca danos irreversíveis aos órgãos vitais, é altamente volátil, possui efeito acumulativo ou sabe-se que é muito perigoso para o homem, o composto será sempre classificado na classe toxicológica mais restritiva, independente dos seus resultados de toxicidade (Henao & Corey, 1986).

Tabela 2 – Classificação Toxicológica dos Defensivos Agrícolas (Henao & Corey, 1986)

Classe Toxicológica	Categoria	DL ₅₀ Oral (mg/kg)		DL ₅₀ Dermal (mg/kg)		Dose letal (homem adulto) equivalente
		Em sólidos	Em líquidos	Em sólidos	Em líquidos	
I	Extremamente tóxicos	< 5	< 20	< 10	< 40	1 pitada
II	Muito tóxicos	5 – 50	20 – 200	10 -100	40 – 400	1 colher de chá
III	Moderadamente tóxicos	50 – 500	200 – 2000	100 – 1000	400 – 4000	Até 2 colheres de sopa
IV	Pouco tóxicos	> 500	> 2000	> 1000	> 4000	Até 2 copos

Para facilitar a identificação da classe toxicológica nos rótulos dos defensivos agrícolas, são utilizados os símbolos contidos na Figura 2 (ANDEF, 2001).



Figura 2 – Classificação Toxicológica dos Defensivos Agrícolas (ANDEF, 2001)

No Reino Unido foi feita a proposta de classificação toxicológica inalatória para os defensivos agrícolas que se encontram no estado gasoso ou na forma de aerossóis. Os dados são baseados na inalação por ratos durante 4 horas de exposição da concentração letal 50 (CL₅₀) e encontram-se na Tabela 3 (Henao & Corey, 1986).

Tabela 3 – Classificação Toxicológica Inalatória para Defensivos Agrícolas (Henao & Corey, 1986)

Toxicidade	Concentração (CL ₅₀)
Muito tóxico	< 0,5 mg/L
Tóxico	0,5 – 2 mg/L
Pouco tóxico	2 – 20 mg/L

3.1.3. Impacto dos Defensivos Agrícolas nas Águas

O uso de pesticidas em todo o mundo tem gerado inúmeros impactos negativos tanto para o meio ambiente como para a saúde humana. Os efeitos predatórios do crescimento agrícola já atingem todos os grandes ecossistemas. Novas tecnologias, muitas delas baseadas no uso extensivo de agentes químicos, foram disponibilizadas para o controle de doenças, aumento da produtividade e proteção contra insetos e outras pragas. Entretanto, essas novas facilidades não foram acompanhadas pela implementação de programas de controle ambiental.

O ingresso dos defensivos no meio ambiente pode ocorrer através de vários caminhos. Pouco se conhece, entretanto, sobre o comportamento final e os processos de degradação desses produtos no meio ambiente. A avaliação da contaminação ambiental dos diversos ecossistemas é feita com base nos estudos das propriedades físico-químicas dos defensivos agrícolas.

A maior parte dos defensivos agrícolas utilizados acaba atingindo o solo e as águas, principalmente, pela falta de cuidados durante a aplicação, lavagem das folhas tratadas, lixiviação, erosão, aplicação direta em águas para controles de vetores de doenças, resíduos de embalagens vazias, lavagens de equipamentos de aplicação e efluentes das indústrias de defensivos agrícolas (Henao & Corey, 1986).

Uma vez na água, dependendo das características físico-químicas, o resíduo do defensivo agrícola pode se ligar ao material particulado em suspensão, se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser acumulado. Dependendo de sua associação, este resíduo ainda pode ser transportado através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos (Andreoli & Ferreira, 1998).

Inúmeros compostos provenientes dos defensivos agrícolas já foram detectados em águas superficiais, em águas subterrâneas e de abastecimento, que é considerado o principal compartimento nos estudos de contaminações por defensivos agrícolas (Hernández-Romero *et al.*, 2004). Para evitar os impactos ambientais negativos,

provenientes do lançamento de efluentes das indústrias de defensivos agrícolas, os mesmos devem receber tratamento adequado antes do seu lançamento nos corpos d'água, para que não confirmem ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água (Lima, 2002).

3.2. Tratamento de Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas

O efluente das indústrias de defensivos agrícolas é altamente complexo e apresenta uma grande variabilidade na sua composição, devido ao grande número de produtos fabricados e a maior saída de produtos específicos de acordo com a época do ano. Por exemplo, existem épocas apropriadas para o plantio de determinados produtos agrícolas, portanto, a utilização dos defensivos agrícolas adequados fica fortemente relacionada à sazonalidade (Lima, 2002). Os efluentes gerados nas indústrias de defensivos agrícolas apresentam um alto teor de matéria orgânica não biodegradável e alta toxicidade (Costa, 2002).

As indústrias de defensivos agrícolas respondem por uma parte da poluição do meio ambiente. Os efluentes dessas indústrias variam quantitativamente e qualitativamente, dependendo dos tipos de produtos fabricados, processos utilizados e matérias-primas empregadas; os quais são caracterizados como de difícil tratabilidade. Desse modo, há a necessidade de um tratamento bastante eficiente do efluente antes do seu lançamento no corpo d'água receptor (Costa, 2002).

A técnica de tratamento de efluentes líquidos mais comum é o tratamento biológico, devido à sua eficiência e os menores custos comparados aos tratamentos químicos. Desde a sua concepção por Andern e Lockett, em 1914, o processo de lodos ativados ganhou grande difusão, e ainda hoje é a operação bioquímica mais largamente utilizada no tratamento de efluentes. Desde então, o processo incorporou modificações técnicas e, desse modo, numerosas variantes do processo estão em uso atualmente (Grady & Lim, 1980).

Entretanto, muitas vezes, o efluente não pode ser tratado diretamente por uma estação de tratamento biológico, devido à alta sensibilidade dos microrganismos do lodo ativado aos poluentes presentes no efluente, o que é o caso dos efluentes das indústrias de defensivos agrícolas. A composição do efluente é um fator de grande relevância ao se decidir por uma seqüência de tratamento (Lima, 2002).

O alto teor de matéria orgânica e a alta toxicidade eventual dos efluentes provenientes das indústrias de defensivos agrícolas podem afetar a eficiência do processo de tratamento biológico do efluente. Valores elevados de teor de matéria

orgânica causam interferência nos sistemas biológicos por demandarem um alto consumo de oxigênio, por exemplo. Já a toxicidade pode inibir a atividade dos microrganismos presentes nos sistemas de tratamento biológico, afetando ou inviabilizando o tratamento (Costa, 2002).

O alto teor de matéria orgânica e a alta toxicidade desses efluentes podem gerar dificuldades operacionais no tratamento biológico dos mesmos, o qual apresenta um baixíssimo rendimento. Com essas características, o sistema biológico pode não responder às expectativas, apresentando baixa eficiência e perdas excessivas de lodo, o que diminui a população microbiana no tratamento.

As indústrias de defensivos agrícolas devem acompanhar o teor de matéria orgânica e a toxicidade do efluente gerado, pois desta forma, permite-se uma rápida identificação dos efeitos tóxicos e eventuais teores de matéria orgânica altos, antes e durante o tratamento biológico. Conhecendo-se o teor de matéria orgânica e a toxicidade, consegue-se definir a melhor vazão para alimentação da estação de tratamento biológico, sem inibir a atividade dos microrganismos do lodo biológico.

O controle do efluente gerado pelas indústrias de defensivos agrícolas, realizado antes do seu envio para o tratamento adequado, torna-se mais representativo e eficaz, possibilitando alternativas operacionais pró-ativas, mantendo o lodo preservado das ações tóxicas e, conseqüentemente, fazendo com que os resultados finais de remoção do sistema tenham uma melhoria contínua (Silva, 2002).

3.2.1. Critérios e Padrões para o Lançamento de Efluentes Líquidos no Estado do Rio de Janeiro

As principais normas e diretrizes que regem o lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores no Estado do Rio de Janeiro são geridas pela FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente), órgão ambiental do Estado. As normas e diretrizes emitidas pela FEEMA encontram-se de acordo com a legislação ambiental nacional, emitida pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente).

Os efluentes líquidos podem ser lançados nos corpos receptores desde que obedeçam aos limites estabelecidos na NT-202 R.10 (Critérios e Padrões para o Lançamento de Efluentes Líquidos de Origem Industrial) da FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente) (FEEMA, 1986).

Os efluentes líquidos não devem conferir ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água adequados aos diversos usos benéficos previstos para o corpo d'água. Em lançamentos em cursos d'água,

consideram-se as condições mais desfavoráveis para os cálculos de diluição ou de outros possíveis efeitos (FEEMA, 1991).

De acordo com a DZ-205 R.5, Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial, (FEEMA, 1991), todas as atividades poluidoras que gerem efluentes contendo matéria orgânica biodegradável devem reduzi-la através das tecnologias de tratamento internacionalmente consagradas e disponíveis. Este é o enfoque de controle por níveis mínimos de remoção de carga orgânica (Silva, 2002).

Os poluentes orgânicos que passam pelo tratamento biológico sem serem removidos, sendo, portanto, não biodegradáveis, e aqueles que interferem nos sistemas biológicos naturais, podem causar diversos danos e por isso, não podem ser introduzidos nestes sistemas sem a adoção de pré-tratamento ou de tecnologias menos poluentes.

Dentre eles destacam-se: poluentes que causam inibição à atividade dos microrganismos de sistemas biológicos de tratamento, poluentes que geram riscos de incêndio e explosão nos sistemas de tratamento, poluentes que causam danos de corrosão nas estruturas de estação de tratamento, poluentes lançados em volume ou carga que ocasionem interferência nos sistemas de tratamento biológico, como por exemplo, os que demandam alto consumo de oxigênio.

Segundo a DZ-205 R.5 (FEEMA, 1991), os efluentes de qualquer indústria química e petroquímica somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água desde que obedeçam ao seguinte limite de Demanda Química de Oxigênio (DQO): 250 mg/L.

No ramo químico incluem-se: produção de elementos químicos e produtos químicos orgânicos e inorgânicos; fabricação de corantes e pigmentos; produção de óleos, essências vegetais e outros produtos de destilação da madeira; fabricação de concentrados aromáticos; fabricação de matérias plásticas, plastificantes, fios e fibras artificiais e sintéticas e de borracha e látex sintético; fabricação de pólvoras, explosivos, detonantes, fósforos de segurança e artigos pirotécnicos; fabricação de preparados para limpeza e polimentos, desinfetantes, inseticidas, herbicidas, germicidas, fungicidas e acaricidas; fabricação de adubos, fertilizantes e corretivos de solo; fabricação de perfumaria e cosméticos, sabões, detergentes e velas; fabricação de produtos químicos diversos.

As indústrias químicas cujos efluentes são encaminhados a sistemas biológicos de tratamento, além de se enquadrarem no limite de lançamento de DQO, devem limitar a DQO na saída de cada fábrica ou unidade de produção a um valor menor ou igual a 4.000 mg/L (FEEMA, 1991).

3.2.2. Parâmetros de Controle

3.2.2.1. Carga Orgânica

A carga orgânica expressa a taxa diária de alimentação de matéria orgânica (medida em DBO, DQO ou COT) fornecida aos microrganismos no tanque de aeração. Com esta taxa de alimentação constante, pode-se obter uma remoção uniforme do substrato, a qual pode ser controlada através das vazões do sistema.

A carga orgânica é, em conjunto com a toxicidade, a mais importante variável a ser controlada para o sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, pois esta variável, quando expressa em kg DQO/dia, irá determinar, entre outros fatores, a concentração de biomassa no sistema. Neste caso, a carga orgânica corresponde à Demanda Química de Oxigênio (DQO), expressa em kg/m³, multiplicada pela vazão de alimentação da estação de tratamento, expressa em m³/d. O ideal para qualquer sistema biológico de tratamento é manter esse parâmetro constante, evitando assim variações no meio em que se encontram os microrganismos (von Sperling, 2000).

A matéria orgânica não biodegradável de um efluente corresponde à parcela de matéria orgânica pouco suscetível à decomposição por ação microbiana, nas condições ambientais ou em condições pré-estabelecidas. A existência e magnitude da matéria orgânica não biodegradável, em relação à parcela biodegradável, são avaliadas através do cálculo da relação entre a DQO e a DBO, em concentração ou carga relativa ao mesmo período de tempo.

Um efluente terá mais características de não biodegradabilidade quanto maior for a sua relação DQO/DBO. A redução da matéria orgânica não biodegradável será exigida em termos da redução da DQO e/ou de redução da relação DQO/DBO (FEEMA, 1991).

O conhecimento da DQO é importante sempre que se estuda a carga orgânica poluente de águas, despejos domésticos, despejos industriais e sedimentos. A determinação da DQO fornece a medida de oxigênio equivalente à porção de matéria orgânica suscetível à oxidação pela ação de um agente oxidante químico forte. Trata-se então de um parâmetro importante e rápido a ser usado para estudos de correntes de águas, resíduos industriais e no controle de tratamento de efluentes provenientes de instalações industriais (FEEMA, 1983).

3.2.2.2. Avaliação da Toxicidade de Efluentes

A urbanização e o crescimento industrial têm provocado, ao longo dos anos impactos significativos nos ecossistemas aquáticos, sendo os efluentes industriais e domésticos a maior fonte antrópica de compostos químicos que são lançados nos cursos hídricos (Stahl, 1991).

Um número significativo de substâncias químicas sintéticas foi produzido e colocado no mercado sem uma avaliação prévia de seus impactos ambientais. Estima-se que 79% dos produtos químicos comercializados não dispõem de informações sobre seus efeitos tóxicos. A poluição dos recursos hídricos por poluentes genotóxicos e teratogênicos coloca em risco a saúde humana, a biota aquática e a integridade dos ecossistemas (Saxena, 1984; Houk, 1992).

Os compostos orgânicos tóxicos são substâncias orgânicas causadoras dos seguintes efeitos: agudos ou crônicos no homem e/ou em organismos aquáticos; carcinogênicos, teratogênicos ou mutagênicos ao homem ou aos animais; bioacumulativos na cadeia alimentar; de concentração em sedimentos de rios, estuários e mares; de persistência no meio ambiente; sinérgicos; e outros efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos. São substâncias identificadas principalmente nos seguintes grupamentos químicos: organoclorados, aminas aromáticas, aromáticos polinucleares, nitrosaminas, ftalo-ésteres, éteres e organo-metálicos (FEEMA, 1990).

Os efeitos tóxicos nos ecossistemas aquáticos não se limitam apenas aos desequilíbrios ecológicos provocados nos corpos receptores, mas podem afetar a longo prazo a saúde humana, se considerada a possibilidade da ocorrência dos fenômenos de persistência e bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. São considerados mundialmente 118 agentes químicos como poluentes prioritários, dentre eles, 103 orgânicos e 15 inorgânicos, sendo a maioria considerada persistente e acumulativa no meio ambiente (Zagatto, 2000).

A toxicidade é uma propriedade inerente de uma dada substância química de produzir efeitos danosos a um organismo vivo. É função da concentração de agente químico e do tempo de exposição, entretanto, em efluentes de natureza química complexa, efeitos tóxicos inesperados podem ocorrer, devido às interações entre substâncias presentes no efluente e que podem ser de natureza antagônica, sinérgica ou aditiva.

Determinados despejos industriais possuem constituintes tóxicos ou inibidores, que podem afetar ou inviabilizar o tratamento biológico. Torna-se necessária então a remoção dos contaminantes que possam causar um dos seguintes problemas:

- toxidez ao tratamento biológico;

- toxidez ao tratamento do lodo e à sua disposição final; e,
- riscos à segurança e problemas na operacionalidade da rede de coleta e interceptação (von Sperling, 1996).

A toxicidade é um parâmetro de grande relevância para o tratamento biológico de efluentes. Esta pode provocar a ruptura dos flocos do lodo biológico, causando deficiência na remoção de poluentes no efluente, e perda do lodo biológico, por morte celular, tanto das bactérias como dos protozoários e metazoários que podem estar presentes no lodo, entre outros problemas (Lima, 2002).

Como os indicadores usuais de matéria orgânica (DQO, COT e DBO) não fornecem informações suficientes para se avaliar a toxicidade de um efluente e nem os possíveis efeitos causados aos organismos vivos, torna-se necessário monitorar os efeitos dos agentes potencialmente tóxicos sobre os ecossistemas naturais através de testes de toxicidade, que procuram avaliar a capacidade de um agente tóxico de produzir efeitos deletérios nos organismos-teste. A Figura 3 apresenta os diferentes níveis de avaliação ecotoxicológica, que empregam bioensaios, para a determinação do efeito tóxico e genotóxico do agente sobre o organismo-teste e no Anexo I são encontradas as terminologias utilizadas nesse campo e suas definições (Vargas *et al.*, 2000).

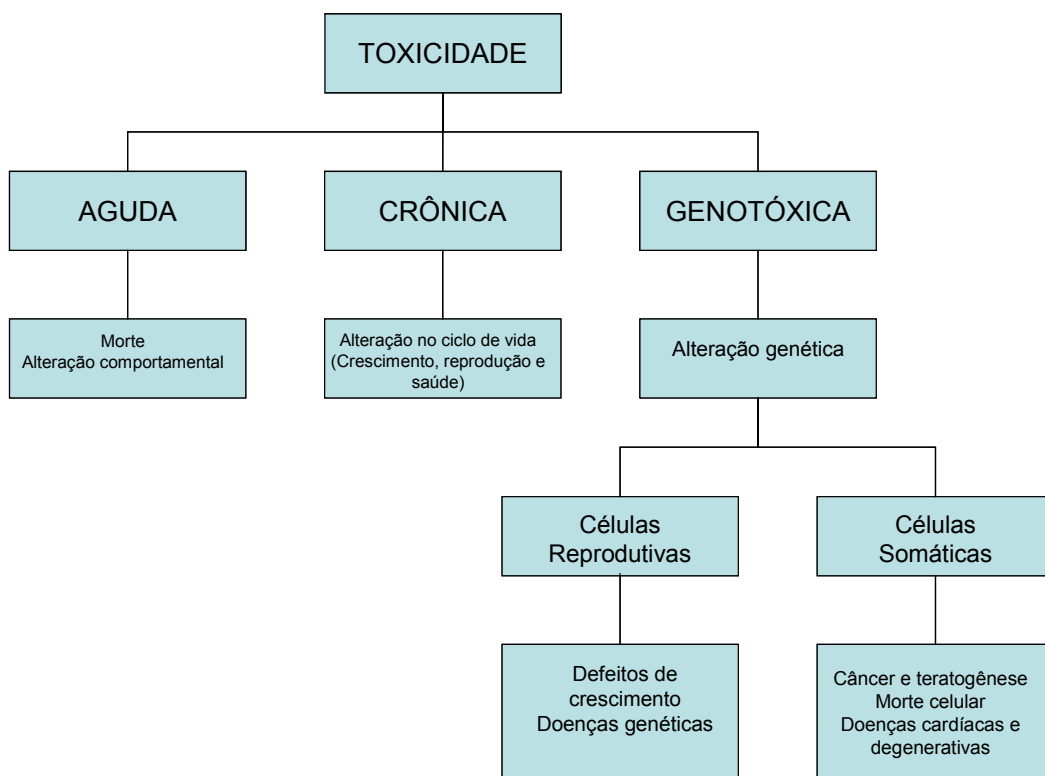


Figura 3 – Níveis de avaliação ecotoxicológica (Vargas *et al.*, 2000)

Determinados efluentes industriais possuem constituintes tóxicos ou inibidores, que podem afetar ou inviabilizar o tratamento biológico. A toxicidade é a propriedade potencial que as substâncias químicas possuem, em maior ou menor grau, de instalar um estado patológico em seres vivos em consequência de sua introdução e interação com o organismo. Esta maior ou menor gravidade de ação dependerá de diversos fatores, relacionados sempre com a substância química e com o organismo, que condiciona a presença do agente, em determinada concentração, no sítio específico de ação (Larini, 1997).

Entre os ecossistemas, os aquáticos acabam, de uma forma ou de outra, se constituindo em receptáculos temporários ou finais de uma grande variedade e quantidade de poluentes, sejam esses lançados no ar, no solo, ou diretamente nos corpos d'água. Devido à complexidade e variabilidade de compostos orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes num mesmo efluente, ou corpo hídrico, é recomendável que a caracterização dessas águas seja complementada por testes biológicos, além dos testes físico-químicos normalmente implementados industrialmente. Neste sentido, para controle da poluição das águas, têm sido utilizados ensaios de toxicidade, por meio dos quais determina-se o potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa, onde os efeitos desses poluentes são mensurados através da resposta dos organismos vivos.

Os efeitos tóxicos causados nos organismos-teste podem ser observados através de parâmetros como: morte, falta de locomoção, diminuição da emissão de luz, diminuição da capacidade reprodutiva etc.

Ao se considerar a grande quantidade de substâncias passíveis de serem lançadas no ambiente aquático por atividades industriais, verifica-se a inviabilidade analítica e econômica de detectar e identificar todas as substâncias tóxicas presentes nestes efluentes. Não é possível estimar os efeitos que uma determinada substância apresenta sobre os organismos aquáticos ou sobre os microrganismos do tratamento biológico, uma vez que a atividade biológica pode relacionar-se com as interações entre os componentes da mistura (efluente industrial), tornando-se impossível identificar uma única substância como responsável por um determinado efeito (Barbosa, 2000). Esse fato também é observado nas indústrias de defensivos agrícolas, pois o efluente gerado é constituído de uma série de princípios ativos diferentes, não sendo possível identificar quais são os responsáveis pela alta toxicidade eventual do efluente (Lima, 2002).

Uma importante limitação do controle da toxicidade através de substâncias específicas é o fato de as interações entre os agentes tóxicos, de natureza aditiva, antagônica ou sinérgica, não serem medidas nem consideradas. O teste de toxicidade deve, portanto, ser realizado utilizando o efluente gerado na indústria, onde se observará

o resultado final das ações aditivas, antagônicas e sinérgicas das substâncias biodisponíveis sobre os organismos (Barbosa, 2000).

A toxicidade não é apenas um parâmetro importante na avaliação da qualidade de efluentes e dos riscos potenciais de uma descarga de efluentes. A toxicidade pode ser também uma ferramenta útil na análise orgânica de efluentes. A análise de efluentes direcionada à toxicidade é uma abordagem racional que permite focar os esforços analíticos em direção aos constituintes orgânicos mais nocivos de um efluente (Reemtsma, 2001).

Levando em consideração os efeitos tóxicos que um agente pode causar à biota aquática, que podem atingir as comunidades em diferentes níveis e de diversas maneiras, recomenda-se que os organismos de diferentes níveis tróficos sejam utilizados nos testes de toxicidade. As espécies comumente empregadas em bioensaios são os peixes, os microcrustáceos e as algas, por serem grupos sensíveis às variações das condições do meio e por representarem diferentes níveis tróficos na cadeia alimentar. Contudo, outros organismos podem ser utilizados em testes toxicológicos, como bactérias, fungos e plantas (Medeiros, 2004).

Este procedimento de análise direcionada à toxicidade pode ser considerado muito promissor para uma caracterização mais ampla e detalhada dos efluentes industriais, pois pode fornecer dados sobre os danos que serão causados ao ambiente a curto e longo prazo (Reemtsma *et al.*, 1999).

3.2.2.2.1. Determinação da Toxicidade

Os testes de toxicidade utilizados industrialmente para o controle ambiental são aqueles de efeito agudo, dentre eles os mais utilizados são os realizados com algas, microcrustáceos, peixes e bactérias. A toxicidade de uma substância ou efluente dependerá da concentração e do tempo de exposição do agente tóxico ao organismo vivo. Todos os métodos seguem, portanto, um procedimento em que o organismo-teste é submetido a diferentes concentrações do agente tóxico por um determinado período de tempo.

Os resultados dos ensaios de toxicidade podem ser expressos de várias maneiras, dependendo do material testado, da espécie do organismo empregado, dos efeitos observados e dos objetivos para utilização dos dados. Normalmente são expressos de duas formas: concentrações que afetam 50% dos organismos em uma determinada população (amostra) (CE₅₀ – concentração efetiva que causa 50% de inibição dos organismos-teste ou CL₅₀ - concentração letal para 50% dos organismos

teste), e a maiores concentrações, para as quais não são observados efeitos (CENO – concentração de efeito não observável). Estes valores servem para determinar a potência tóxica dos poluentes, relativa a cada espécie de organismo sob condições de ensaio padronizadas (Barbosa, 2000).

Tem-se observado um grande interesse no teste com bactérias bioluminescentes, denominado Microtox[®], devido à rapidez de resposta (Farré *et al.*, 2001; Barbosa, 2000). Nos testes de toxicidade com bactérias luminescentes, utilizando o sistema Microtox[®] são utilizadas bactérias marinhas, naturalmente luminescentes. Quaisquer condições do meio nocivas ao seu estado fisiológico, implicam no decaimento do seu metabolismo e, conseqüentemente, na emissão de luz. Através do decaimento da emissão luminosa consegue-se avaliar a toxicidade do meio ou agente tóxico. A Figura 4 ilustra o cultivo de bactérias luminescentes em frascos (Silva, 2002).

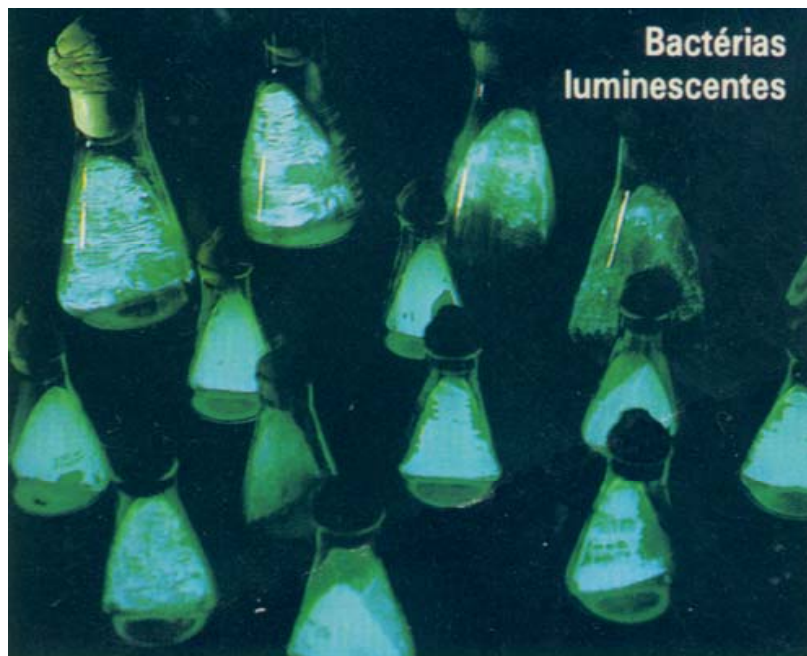


Figura 4 – Cultura de bactérias luminescentes em frascos (Silva, 2002)

Segundo a ISO 11348-3 (*Water Quality – Determination of the inhibitory effect of water samples in the light emission of Vibrio fischeri (luminescent bacteria test)*), as bactérias bioluminescentes têm a capacidade de transformar uma parte da energia liberada pelas suas reações metabólicas em luz. Substâncias e condições do meio que inibem as reações metabólicas ou causem outros danos à célula bacteriana, levam a uma redução na emissão de luz (Silva, 2002).

As bactérias marinhas são muito sensíveis às variações salinas. Efluentes industriais apresentam uma grande variação de agentes químicos, dentre eles sais

inorgânicos, tornando instável a salinidade dos efluentes (Silva *et al.*, 2001). Bactérias geneticamente modificadas para emitir luz têm sido estudadas, com a finalidade de serem utilizadas nos testes de toxicidade aguda no aparelho de Microtox[®], por apresentarem maior resistência às variações de salinidade (Kanne *et al.*, 1986).

O teste Microtox[®] é simples e reproduzível, porém a sua grande vantagem está no fato de que após a exposição a uma pequena quantidade de amostra, o organismo responde rapidamente a um vasto número de substâncias. A bioluminescência de uma bactéria está diretamente relacionada ao estado metabólico da célula. Uma substância tóxica poderá causar mudanças no estado celular, manifestado em diferentes níveis, mas que em todos os casos são rapidamente refletidos numa diminuição da bioluminescência. O decréscimo da bioluminescência é medido com um fotomultiplicador em um fotômetro (Farré *et al.*, 2001). A reação metabólica do processo de bioluminescência encontra-se na Figura 5, onde pode destacar-se a presença da enzima luciferase, responsável por catalisar a reação metabólica da emissão de luz (Silva, 2002).

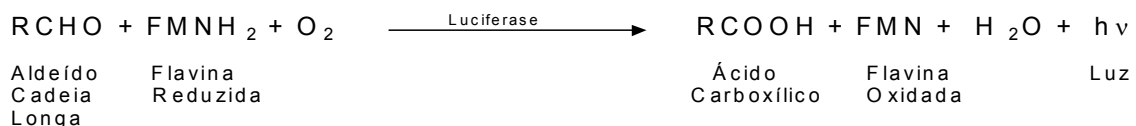


Figura 5 – Reação metabólica do processo de bioluminescência (Silva, 2002)

Com base nos resultados de toxicidade, consegue-se controlar e monitorar os afluentes de uma estação de tratamento biológico, pois permitem alternativas operacionais eficazes no controle da vazão adequada de alimentação, mantendo o lodo ativado preservado das ações tóxicas e, conseqüentemente, fazendo com que os resultados finais de remoção do sistema tenham uma evolução e fiquem dentro dos padrões estabelecidos pela legislação em vigor.

Para os efluentes gerados no Complexo Industrial de Belford Roxo, é utilizada a escala de toxicidade apresentada na Tabela 4 para a determinação da toxicidade das amostras a serem tratadas na Estação de Tratamento de Despejos Industriais da Tribel S.A. (Silva, 2002). Esta escala de toxicidade não é regulamentada na legislação ambiental brasileira e foi desenvolvida levando-se em consideração as características dos efluentes gerados neste Complexo e o processo de tratamento na estação em questão. Desta forma, esta escala não deve ser utilizada sem estudos prévios, para outros tipos de efluentes e tratamentos.

Tabela 4 – Escala de Toxicidade (Silva, 2002)

Valores de CE ₅₀	Classes das Amostras
< 10%	Muito Tóxica
10 – 25%	Toxica
25 – 50%	Moderadamente Tóxica
>50%	Não Tóxica

As cargas não tóxicas (CE₅₀ > 50%) são as mais adequadas para o tratamento biológico, pois as demais cargas afetam ou inibem a atividade dos microrganismos presentes no lodo ativado. Para afluentes com cargas tóxicas, deve ser implementado um sistema de pré-tratamento ou tecnologias que permitam a redução dos valores de toxicidade, para que os mesmos possam ser encaminhados para um sistema de tratamento biológico (Silva *et al.*, 2001).

3.2.3. Processos Físico-Químicos associados à Redução de DQO e Toxicidade

Todas as indústrias com atividades poluidoras devem procurar implantar tecnologias menos poluentes e/ou sistemas de pré-tratamento de controle da matéria orgânica não biodegradável da carga de poluentes que interferem no metabolismo da flora e fauna aquática e na operação dos sistemas biológicos de tratamento.

Os compostos orgânicos tóxicos presentes nos efluentes industriais e que afetam ou inibem a atividade dos microrganismos dos lodos ativados, inviabilizando desta forma o tratamento biológico devem ser removidos. Para que o tratamento biológico seja eficaz é necessário que os contaminantes tóxicos sejam removidos ou minimizados previamente através da adoção de sistemas de pré-tratamento ou de tecnologias menos poluentes (FEEMA, 1991; Silva, 2001).

O controle da toxicidade e da carga orgânica é desejável para que sejam alcançadas altas eficiências ou maior economia na operação dos sistemas de tratamento biológico de efluentes (Costa, 2002).

Os efluentes das indústrias de defensivos agrícolas possuem valores elevados de carga orgânica e toxicidade (geralmente CE₅₀ < 25%), que afetam a eficiência do processo de tratamento biológico de efluentes. Como o tratamento biológico é a técnica de tratamento mais utilizada pelas indústrias, torna-se necessária a busca de pré-tratamentos e/ou tecnologias que permitam a remoção de matéria orgânica e de toxicidade destes efluentes, permitindo a sua tratabilidade pelos processos biológicos (Lima, 2002).

Tendo em vista os padrões de lançamento de efluentes cada vez mais restritivos, as indústrias estão buscando novas tecnologias para o tratamento dos seus efluentes, buscando garantir a qualidade do seu despejo final. Com o objetivo de melhorar a tratabilidade do efluente gerado, algumas indústrias de defensivos agrícolas aplicam um pré-tratamento no efluente gerado antes do seu envio para o tratamento final em uma estação de tratamento biológico, visando a remoção de poluentes específicos que afetem a eficiência do tratamento final (Silva, 2001).

Os tratamentos avançados têm sido estudados e utilizados industrialmente no beneficiamento dos tratamentos convencionais de efluentes, ou até substituindo-os, pois são capazes de remover a toxicidade dos efluentes e aumentar a sua biodegradabilidade (Lima, 2002).

Existem diversas tecnologias de tratamento disponíveis para a remoção de defensivos agrícolas de águas e de efluentes industriais. Vários processos de tratamento já foram investigados com obtenção de eficiência variável, tais como: oxidação química com ozônio, fotodegradação através da radiação UV, combinação de ozônio e radiação UV, degradação Fenton, processos com membranas, coagulação e adsorção em sólidos porosos (zeólitas, argilas, carvão ativo e outros) (Gimeno *et al.*, 2003).

Os processos de tratamento avançados e principalmente a adsorção em carvão ativo têm provado a maior eficiência e confiabilidade na remoção de defensivos agrícolas orgânicos dissolvidos em água.

3.2.3.1. Adsorção em Carvão Ativo

A adsorção em carvão ativo é um processo de grande aplicabilidade em vários setores industriais, podendo ser empregado no pré-tratamento de efluentes tóxicos ou não-biodegradáveis, tornando-os mais adequados ao tratamento biológico, pois pode aumentar sua biodegradabilidade e reduzir a frequência de impactos causados pelas cargas tóxicas que chegam ao processo biológico (Costa, 2002).

A adsorção de compostos em carvão ativo ou sobre adsorventes sintéticos derivados de carbono é uma tecnologia de baixo custo e grande eficiência. Esses adsorventes podem ser facilmente regenerados por tratamento com vapor ou por outras técnicas térmicas, assim como por solventes. Os poluentes concentrados podem ser subsequentemente destruídos por oxidação catalítica.

Os adsorventes sintéticos são pérolas esféricas de coloração preta que apresentam uma distribuição do tamanho de poros, possuindo, de maneira geral, grande

área superficial. Sua química de superfície pode ser projetada para ser tanto hidrofóbica quanto hidrofílica, podendo ser aplicada nas mais diversas condições (Baird, 2002).

De todo os adsorventes utilizados para a remoção de defensivos agrícolas de águas, o carvão ativo é preferido por apresentar a mais alta eficiência (Gimeno *et al.*, 2003).

Muitas indústrias de defensivos agrícolas utilizam a adsorção em carvão ativo para a remoção de matéria orgânica e toxicidade dos efluentes gerados, antes do seu envio para o tratamento final em uma estação de tratamento biológico. Esta técnica é empregada mundialmente pelas indústrias de defensivos agrícolas, através da utilização de colunas de carvão ativo granulado (CAG) para o tratamento de efluentes tóxicos e não-biodegradáveis, sendo as demais técnicas existentes para este mesmo fim não empregadas em escala industrial (Costa, 2002). Os dois tipos de carvão ativo existentes, pó ou granulado, podem ser utilizados para a remoção de defensivos agrícolas de águas e efluentes industriais (Kouras *et al.*, 1998).

A adsorção em carvão ativo é a tecnologia mais utilizada para a remoção de defensivos agrícolas e outros produtos químicos perigosos em plantas de tratamento. Um grande número de estudos já foram reportados sobre o uso desta metodologia para o tratamento de águas e efluentes industriais contaminados com defensivos agrícolas (Gimeno *et al.*, 2003).

A adsorção é uma das metodologias freqüentemente usadas para a remoção de compostos orgânicos por causa da sua eficiência, capacidade e aplicação em grande escala (Ayranci & Hoda, 2004). O carvão ativo é o adsorvente mais utilizado em função da sua eficiência e viabilidade econômica (Ayranci & Hoda, 2005).

A adsorção é um fenômeno de superfície que propicia a concentração de um soluto (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente). Esse fenômeno acontece quando se coloca uma superfície em contato com uma solução, e uma camada de moléculas do soluto se acumula na superfície do sólido devido ao desequilíbrio das forças superficiais. Esse fenômeno é denominado adsorção física e as forças de atração envolvidas são do tipo van der Waals (Ramalho, 1991).

A remoção de contaminantes pelo carvão ativo é um processo de adsorção física, sendo por essa razão reversível se energia suficiente for aplicada. A característica que faz do carvão ativo um excelente adsorvente é a sua enorme área superficial. A superfície das partículas individuais do carvão é interna, de maneira que a pulverização do material não aumenta e nem diminui a área de maneira significativa. A estrutura interna do sólido envolve um conjunto de canais (“poros”) de tamanho progressivamente decrescente que são produzidos pelos processos de queima e oxidação parciais. Os

sítios internos onde ocorre a adsorção são suficientemente grandes apenas para moléculas pequenas, incluindo os solventes clorados.

O termo carvão ativo refere-se a uma forma do carvão que foi especialmente tratado para aumentar em várias vezes o número de poros, obtendo-se assim, um produto de enorme área interna, que pode variar de 500 até 1.500 m²/g de carvão. É uma substância quimicamente inerte e suas propriedades dependem de vários fatores como: matéria-prima, processo de ativação, tempo de ativação etc. Segundo Trejos (2001), o carvão ativo possui três tipos de poros:

- Microporos – possuem raio efetivo menor que 20 Å e a área superficial em torno de 96% da área total do carvão, sendo responsável pela adsorção de pequenas moléculas;
- de Transição – possuem raio efetivo na faixa de 500 a 1000 Å, área superficial menor que 5% e adsorvem moléculas de tamanho médio; e,
- Macroporos – possuem raio efetivo na faixa de 5.000 a 20.000 Å e área superficial de 0,5 a 2,0 m²/g, sendo responsável pela adsorção de moléculas grandes.

A adsorção é um fenômeno que depende, em boa medida, da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas no interior dos poros, e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (Shreve & Brink Jr., 1997). O modelo da estrutura dos poros do carvão ativo encontra-se na Figura 6.

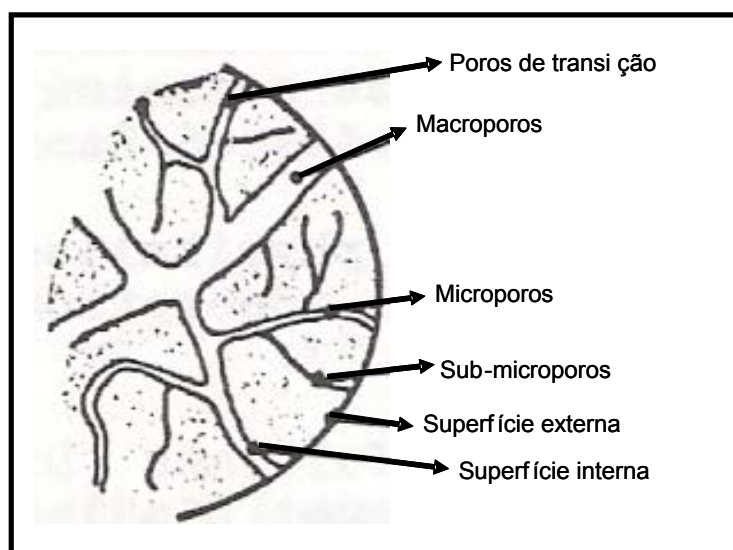


Figura 6 – Modelo da Estrutura dos Poros do Carvão Ativo (Figueira, 1987)

O carvão ativo (carvão vegetal ativo) é um sólido muito útil para purificar a água ou os efluentes, removendo moléculas orgânicas pequenas presentes em baixas

concentrações. A capacidade deste material em remover contaminantes é conhecida para diversas aplicações (Baird, 2002).

O carvão ativo pode ser fabricado a partir de uma variedade de materiais carbonáceos, tais como: madeira, carvão, casca de coco, açúcar etc. A sua capacidade de adsorção exclusiva é resultado da sua alta área superficial, de sua estrutura de poros e a ampla faixa de grupos funcionais que podem ser adsorvidos em sua superfície, o que influencia as suas propriedades de adsorção e a reatividade. As propriedades do produto acabado dependem não apenas da matéria-prima, mas também do método de ativação utilizado (Gimeno *et al.*, 2003).

A ativação do carvão é uma modificação física em que a superfície das partículas é enormemente aumentada pela remoção de hidrocarbonetos. Existem diversos métodos para esta ativação. O método mais amplamente utilizado é o do tratamento de material carbonáceo com gases oxidantes, como ar, vapor de água ou dióxido de carbono, e o da carbonização da matéria-prima em presença de agentes químicos, como o cloreto de zinco e o ácido fosfórico (Shreve & Brink Jr., 1997).

O carvão vegetal é produzido por via anaeróbica mediante a queima parcial de materiais com alto conteúdo em carbono, tais como turfa, madeira ou lignita (um carvão marrom e mole), a temperaturas inferiores a 600 °C. O processo de ativação térmica consiste numa desidratação e numa carbonização seguida da aplicação de vapor. Após o processo térmico, obtém-se uma estrutura bastante porosa com elevada área superficial (Baird, 2002). As condições devem ser controladas para permitir a remoção de praticamente todos os hidrocarbonetos adsorvidos e de parte do carvão, de modo a aumentar a área superficial (Shreve & Brink Jr., 1997).

Nas concentrações típicas da ordem de ppm, normalmente encontradas para os contaminantes orgânicos na água, cada grama de carvão ativo pode adsorver um percentual pequeno da massa de contaminantes, como clorofórmio e dicloroetenos, e massas muito maiores de defensivos agrícolas, como dieldrin e heptaclor (Baird, 2002).

O carvão ativo é amplamente utilizado em plantas de tratamento de efluente, tanto na forma granulada (CAG), o qual possui diâmetro maior que 0,1 mm, quanto na forma em pó (CAP) (Metcalf & Eddy, 1991). A forma granular é levemente mais cara do que a em pó, no entanto é de mais fácil manuseio, contando também com uma maior facilidade e economia de regeneração, apresentando ainda melhores propriedades quando empregadas em sistemas de fluxo contínuo (Benefield *et al.*, 1982).

A adsorção com carvão ativo é mais freqüentemente empregada para a remoção de substâncias não-biodegradáveis, tais como, compostos que produzem cor e defensivos agrícolas, redução de constituintes orgânicos específicos, como fenóis, e

compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente pequenas na corrente residuária (Adams Jr. *et al.*, 1981).

O processo de adsorção ocorre em três estágios: macrotransporte, microtransporte e sorção. O macrotransporte envolve o movimento do material sólido através da água até a interface líquido-sólido por convecção e difusão. O microtransporte envolve a difusão do material orgânico através do sistema de macroporos até os sítios de adsorção nos microporos. A sorção é o termo utilizado para descrever a fixação do material orgânico no CAG. Quando a taxa de sorção é igual à taxa de dessorção diz-se que o equilíbrio foi alcançado e que a capacidade de adsorção do carvão foi esgotada (Metcalf & Eddy, 1991).

Segundo Adams Jr. *Et al.* (1981) e Eckenfelder Jr. (1989) a maior parte dos rejeitos industriais é altamente complexa e varia bastante quanto à capacidade do carvão ativado em adsorver os compostos presentes. A estrutura molecular, a solubilidade e outros fatores afetam a capacidade de adsorção da seguinte forma:

- um aumento da solubilidade do soluto no meio dispersante diminui a sua capacidade de adsorção;
- compostos com cadeias ramificadas são usualmente mais fáceis de adsorver do que os compostos com cadeias lineares. Um aumento no comprimento da cadeia carbônica diminui a solubilidade;
- geralmente, compostos fortemente ionizados são pobremente adsorvidos, sendo as moléculas não-dissociáveis, em geral, adsorvidas preferencialmente; e,
- moléculas com baixa polaridade são mais sorvíveis que outras altamente polares.

Os processos de adsorção são geralmente exotérmicos, e desse modo, uma alta temperatura retarda esse processo. Baixas temperaturas podem incrementar a adsorção, porém, o efeito nas soluções aquosas é pequeno e não justifica a mudança de uma temperatura alta para uma baixa visando a melhoria no processo de adsorção (Trejos, 2001).

A capacidade de adsorção pode ser expressa pela eficiência apresentada pelo carvão em remover os constituintes desejados do efluente, tais como aqueles responsáveis pela DQO, cor ou toxicidade, bem como os grupos específicos de compostos como os fenóis. Vários testes têm sido empregados para determinar a capacidade de adsorção do carvão, como por exemplo:

- número de fenol: usado como um índice de habilidade do carvão em remover compostos que conferem sabor e odor;
- número de iodo: interpretado como a habilidade que o carvão ativo possui para adsorver compostos de baixa massa molar;

- número de melaço: relacionado à habilidade do carvão em adsorver substâncias de alta massa molar (Eckenfelder Jr., 1989).

Esses testes, também chamados de índices (fenol, iodo e melaço), são muito importantes para se ter uma idéia da qualidade de carvão que se precisa para um determinado processo (Trejos, 2001).

A capacidade teórica de adsorção do carvão para um contaminante específico pode ser determinada pelo cálculo da sua isoterma de adsorção nos testes em batelada. A isoterma de *Langmuir* pode ser utilizada para descrever o fenômeno de adsorção envolvendo aplicações de efluentes industriais. O uso dessa relação pode ser limitado, quando efluentes concentrados e complexos contendo uma porção significativa de impurezas orgânicas não são acessíveis para adsorção são utilizados (Adams Jr. *et al.*, 1981). Normalmente, existe uma redução na capacidade de adsorção dos compostos individuais numa solução de vários componentes, mas a capacidade de adsorção total do adsorvente pode ser maior do que a capacidade de adsorção de uma solução com apenas um composto. A magnitude da inibição, devido à competição dos adsorventes está relacionada com o tamanho das moléculas sendo adsorvidas, sua afinidade de adsorção e sua concentração relativa (Eckenfelder Jr., 1989; Metcalf & Eddy, 1991).

Uma vez que uma amostra de carvão ativo esteja próxima de seu ponto de saturação em termos de produtos orgânicos adsorvidos, são três as alternativas disponíveis. Esta pode ser simplesmente disposta em um aterro (sanitário ou industrial, dependendo dos compostos adsorvidos), incinerada para que os contaminantes adsorvidos sejam destruídos ou pode ser aquecida para a regeneração da superfície expelindo os poluentes orgânicos na forma de vapor, que podem então ser incinerados ou oxidados por via catalítica.

Depois de saturado, o carvão ativo pode ser regenerado através do aquecimento a aproximadamente 930°C, de modo a desobstruir os poros. O material adsorvido é expelido e o carvão ativo recupera a sua capacidade inicial, sendo os poluentes orgânicos expelidos encaminhados para tratamento adequado. Outra forma de reativá-lo é através da regeneração química utilizando-se um solvente a 100°C e pH elevado, porém é um processo quase não utilizado (Baird, 2002).

Estudos de regeneração do carvão ativo contaminado com defensivos agrícolas foram realizados por Gimeno *et al.* (2003) e demonstraram que o processo de adsorção desses componentes é parcialmente reversível.

Além disso, estudos realizados por Taylor & Lester (1996) demonstraram que é muito difícil extrair os defensivos agrícolas do CAP durante a regeneração, em função da

sua forte interação com a matriz do carvão ativo e a sua instabilidade térmica durante o processo de regeneração.

A adsorção em carvão ativo de defensivos agrícolas é considerada uma tecnologia de custo relativamente alto para alguns defensivos, pois quando a capacidade de adsorção está esgotada, é necessária uma etapa de regeneração para a eliminação dos mesmos da superfície (Gimeno *et al.*, 2003).

Segundo Kouras *et al.* (1995), existem diversos estudos que demonstram a eficiência na remoção de defensivos agrícolas através da adsorção em carvão ativo granulado ou em pó. Entretanto, o custo do tratamento com colunas de CAG ou adição de CAP é considerado elevado em comparação com os custos de tratamentos primários, mesmo quando consegue-se regenerar o carvão ativo.

A economia do processo de adsorção depende da possibilidade de recuperação do carvão ativo, devendo-se ter em conta que em 10 a 14 regenerações há uma perda de 7 a 10% de carvão e uma ligeira diminuição da capacidade de adsorção. O problema relativo a esta técnica de tratamento é a disposição final ou tratamento do carvão exaurido e não reciclável, na qual deve-se escolher a melhor técnica de acordo com as características dos contaminantes adsorvidos (Baird, 2002).

3.2.3.1.1. Aplicações de Carvão Ativo em Pó (CAP) no Tratamento de Efluentes

O CAP pode ser utilizado em processos de tratamento físico-químicos (Metcalf & Eddy, 1991). O pré-tratamento físico-químico, visando a eliminação de compostos tóxicos da água residual de uma indústria química, deve ser utilizado em condições otimizadas, avaliando-se a concentração e o tempo de mistura. Desta forma, consegue-se um alto percentual de remoção de DQO, de metais pesados, de solventes orgânicos e de sólidos suspensos (Aquino & Bundi, 1999).

A utilização de CAP pode conferir várias vantagens a efluentes que recebem um tratamento biológico posterior, tais como: estabilidade do sistema durante choques de carga, redução de poluentes refratários prioritários, remoção de cor e amônia, redução da toxicidade, entre outras (Eckenfelder Jr., 1989; Metcalf & Eddy, 1991; Sher *et al.*, 2000).

O CAP é mais utilizado em escala industrial em combinação com o processo de lodos ativados, onde o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente (Metcalf & Eddy, 1991).

A utilização do CAP no pré-tratamento de um efluente industrial antes do seu envio para o tratamento biológico final pode significar um incremento de custos no processo, caso seja necessária a remoção do CAP antes do envio para o tratamento

final. Devido a este fato, só são encontrados trabalhos desenvolvidos em escala industrial para a aplicação de CAP em conjunto com o tratamento biológico. Quando existe uma aplicação pequena ou intermitente de CAP, o carvão é disposto com o lodo em excesso. Aplicações contínuas em grandes plantas, todavia, requerem a remoção e regeneração do carvão ativo.

Existe uma ampla aplicação do processo de CAP com o tratamento biológico, em etapas distintas ou na mesma etapa, no tratamento de efluentes complexos e que apresentam grande variabilidade, tornando o processo mais estável aos choques de carga, melhorando significativamente a sedimentação do lodo, e favorecendo a nitrificação e a qualidade do lodo pela redução da toxicidade (Costa, 2002).

Poucos estudos foram realizados em relação à aplicação de CAP na adsorção de defensivos agrícolas de efluentes industriais. O CAP é mais usualmente empregado no tratamento de águas de abastecimento para remoção de cor e odor. O CAP oferece certas vantagens em relação ao CAG, tais como: custo mais baixo e maior flexibilidade no processo operacional, podendo ser utilizado somente quando necessário (Kouras *et al.*, 1998).

A quantidade de carvão ativo em pó necessária para a remoção de um determinado contaminante orgânico depende da sua capacidade de adsorção e da taxa de adsorção do contaminante (Matsui *et al.*, 2003).

O tempo de vida útil do CAP utilizado em tratamentos de efluentes contendo defensivos agrícolas depende do tipo de carvão, da estrutura do carvão, do tempo de contato e da concentração dos defensivos e outros compostos orgânicos (Croll *et al.*, 1992).

3.2.3.1.2. Aplicações de Carvão Ativo Granulado (CAG) no Tratamento de Efluentes

A adsorção em carvão ativo granular (CAG) é freqüentemente utilizada para remover compostos orgânicos, como os defensivos agrícolas, de águas e de efluentes industriais (Matsui *et al.*, 2003).

O CAG é usualmente empregado no tratamento de efluentes como um processo de tratamento terciário do rejeito que já recebeu um tratamento biológico ou como uma técnica de pré-tratamento dos efluentes gerados antes do envio para o tratamento biológico. Uma coluna de leito fixo é freqüentemente utilizada como meio de contato do efluente com o CAG. Geralmente, o efluente é aplicado no topo da coluna e se movimenta para o fundo da coluna, que deve ser suprida com um sistema de retrolavagem para facilitar a lavagem do leito. Dependendo da vazão de efluentes, pode-

se aplicar uma ou mais colunas para o tratamento do efluente, as quais são colocadas em série, o que também facilita o processo de regeneração da coluna. Sistemas de leito expandido e leito móvel também são empregados (Metcalf & Eddy, 1991).

O CAG é utilizado em colunas de leito fixo, apresentando as seguintes vantagens em relação ao CAP: menor quantidade de carvão necessária, fácil manuseio e possibilidade de aplicação de processo de regeneração do carvão. No entanto, as colunas de leito fixo de CAG necessitam grandes investimentos em equipamentos, além de possuírem altos custos de operação e manutenção (Kouras *et al.*, 1998).

Pawlowsky *et al.* (1997) relataram a melhoria da tratabilidade das águas residuais provenientes dos processos de produção de defensivos agrícolas dos grupos estruturais nitro (toluidina), uréia, amida e organofosforados. A tratabilidade biológica foi realizada pelo processo de lodos ativados, modalidade aeração prolongada, alcançando uma eficiência de remoção da DQO entre 71,9% e 89,8%. Com a aplicação de um pré-tratamento com aplicação de CAG em colunas, obteve-se uma remoção adicional de DQO de 60% antes do tratamento biológico final, o que aumentou a qualidade do efluente a ser descartado no corpo receptor.

Por sua vez, nos estudos realizados por Lima (2002), os efluentes de uma indústria de defensivos agrícolas receberam um pré-tratamento com CAG em colunas, antes do seu envio para uma estação de tratamento biológico. Os resultados alcançados foram bastante satisfatórios, obtendo-se um efluente final de excelente qualidade e dentro dos padrões de lançamento requeridos pela legislação em vigor. Esse tratamento com CAG pode ser considerado como uma segurança ao processo global, garantindo um menor impacto aos microrganismos do lodo ativado, absorvendo matéria orgânica não biodegradável e compostos responsáveis pela toxicidade do efluente gerado. Desta forma, consegue-se garantir um melhor tratamento biológico deste efluente, com obtenção de parâmetros atendendo aos limites impostos pela legislação em vigor.

Além da remoção da DQO, a aplicação do CAG em colunas para o pré-tratamento de efluentes tóxicos propicia uma redução na toxicidade do mesmo, causando um menor impacto nos microrganismos do lodo ativado.

Ao analisar a aplicação do CAG como forma de pré-tratamento, Costa (2002) constatou que esta ação confere grandes vantagens ao tratamento biológico, obtendo-se um efluente de ótima qualidade, com baixos teores de matéria orgânica e reduções significativas de toxicidade. O tratamento com CAG mostrou-se bastante útil para a melhoria da tratabilidade de efluentes da indústria química, nos quais a carga orgânica do efluente é muito variável e freqüentemente apresenta toxicidade considerável, garantindo assim, a remoção adequada de poluentes no tratamento biológico final.

A capacidade de adsorção do CAG depende das propriedades das moléculas dos defensivos agrícolas e dos demais componentes que podem existir no meio. Em alguns casos, outros compostos podem reduzir a capacidade de adsorção do carvão ativo (Heijman & Hopman, 1999).

3.2.3.2. Uso de coagulantes e floculantes e da adsorção em carvão ativo em etapas distintas

A matéria sólida contida nos despejos é classificada segundo as dimensões das suas partículas, como: sólidos dissolvidos ($10^{-3} - 10^{-5} \mu\text{m}$), sólidos coloidais ($1 - 10^{-3} \mu\text{m}$) e sólidos em suspensão ($100 - 1 \mu\text{m}$) (Braile & Cavalcanti, 1993).

As partículas coloidais não apresentam um tamanho adequado para sedimentar, não podendo ser removidas pelos processos de tratamento físicos convencionais (Eckenfelder Jr., 1989).

A sedimentação é uma operação física de separação de partículas sólidas com densidade superior à do líquido circundante. Em um tanque em que a velocidade de fluxo da água é bem baixa, as partículas tendem a ir para o fundo sob a influência da gravidade. O líquido sobrenadante torna-se em consequência clarificado, enquanto as partículas no fundo formam uma camada de lodo, e são removidas conjuntamente com ele. A sedimentação é uma operação unitária de grande importância em diversos sistemas de tratamento de efluentes líquidos.

Na maior parte das aplicações, o principal objetivo é o de se produzir um efluente clarificado, ou seja, com baixas concentrações de sólidos em suspensão. Na sedimentação floculenta, as partículas se aglomeram, formando flocos, que tendem a crescer de tamanho à medida que sedimentam. Com o aumento do tamanho das partículas (flocos), aumenta a velocidade de sedimentação. Como a floculação ocorre à medida que as partículas se dirigem para o fundo, quanto mais chance de contato elas tiverem, maior a formação dos flocos (von Sperling, 1996).

Nos efluentes industriais, tem-se verificado que os flocos formados necessitam de maior densidade para poderem sedimentar em decantadores. Recorre-se então aos auxiliares de coagulação, que são os polieletrólitos que aumentam a velocidade de sedimentação dos flocos e a resistência às forças de cisalhamento. O tipo de polieletrólito adequado deve ser pesquisado em laboratório através dos ensaios de floculação e pode-se prever redução no consumo de coagulante primário de até 20%. Caso ocorra turbidez no meio pode-se recorrer a substâncias inertes para melhorar a floculação (Nunes, 1996).

Os polieletrólitos são compostos poliméricos altamente ionizáveis, constituídos de moléculas orgânicas de alta massa molar. Essas moléculas interagem com a matéria coloidal presente no efluente, por neutralização das cargas ou por formação de ligações com as partículas individuais para formar um visível precipitado insolúvel, ou flocos, que sedimentam rapidamente. Em função da característica iônica do seu grupo ativo, esses polieletrólitos podem ser classificados em catiônicos, aniônicos ou ainda não-iônicos (ausência de cargas). A floculação e a coagulação podem ser afetadas pelo pH, pela turbidez, pela temperatura e/ou pelo regime de agitação do efluente (Bitton, 1994).

Os sais de alumínio e de ferro, utilizados como polieletrólitos, geralmente apresentam uma baixa qualidade quando destinados às estações de tratamento de efluentes, a fim de reduzir o seu custo, o que pode contribuir para a produção de um lodo contaminado, principalmente com metais pesados. Como alternativa ao uso dos sais inorgânicos tem-se o policloreto de alumínio (Costa, 2002).

O policloreto de alumínio é um coagulante catiônico, que devido a sua dimensão e estrutura polimérica, substitui com vantagens os coagulantes inorgânicos comuns. Sua molécula constitui-se de um polímero inorgânico, com propriedades muito boas de agente coagulante e floculante para uso em estações de tratamento. Estas propriedades resultam da formação de um complexo polinuclear de íons hidróxi-alumínio, que em solução aquosa adquirem característica catiônica. O policloreto de alumínio atua em uma ampla faixa de pH (faixa ótima compreendida entre 6,0 – 9,0) e sua ação depende da temperatura (Reis, 1999).

O polímero orgânico catiônico a base de taninos naturais, de baixa massa molar, de origem essencialmente vegetal, derivado de fontes renováveis de matéria-prima, pode atuar como coagulante, floculante e auxiliar de floculação. Em sistemas coloidais, neutraliza cargas, promovendo pontes elétricas entre as partículas desestabilizando-as, formando os flocos e promovendo a sua sedimentação (Reis, 1999).

O método convencional utilizado para o tratamento de efluentes, que engloba a coagulação química e a floculação, somente apresenta eficiência na remoção de defensivos agrícolas selecionados (de menor solubilidade em água) ou aos defensivos facilmente degradáveis.

A metodologia clássica para o tratamento de efluentes seria realizar a coagulação química para a remoção dos defensivos, porém esse processo só parece ser eficaz nos casos em que os defensivos a serem removidos apresentem solubilidade muito baixa em água. Foram realizados testes para a remoção de defensivos agrícolas através da utilização de coagulantes e CAP, utilizados em etapas seqüenciais distintas ou simultaneamente, o que aumentou a eficiência de remoção dos componentes, redução

da quantidade de CAP utilizada com conseqüente redução dos custos do processo (Kouras *et al.*, 1998).

Existem poucas informações publicadas que estudem a eficiência do processo de coagulação e floculação na adsorção em carvão ativo em pó de defensivos agrícolas (Kouras *et al.*, 1998).

3.2.4. Fundamentos Básicos do Processo de Lodos Ativados

O tratamento biológico de efluentes ocorre inteiramente por mecanismos biológicos. Estes processos biológicos reproduzem, de certa maneira, os processos naturais que ocorrem em um corpo d'água após o lançamento de efluentes. Em uma estação de tratamento os mesmos fenômenos básicos ocorrem, mas a diferença é que há em paralelo a introdução da tecnologia. Essa tecnologia tem como objetivo fazer com que o processo de degradação da matéria orgânica se desenvolva em condições controladas (controle da eficiência) e em taxas mais elevadas (solução mais compacta) (von Sperling, 1996).

O tratamento biológico de águas residuais emprega a ação conjunta de diferentes espécies de microrganismos em biorreatores que, operados sob condições controladas, resultam na estabilização da matéria orgânica poluente (Grady & Lim, 1980).

O processo biológico aeróbio caracteriza-se por promover a estabilização da matéria orgânica através das reações metabólicas dos microrganismos, gerando um efluente de qualidade que atenda às exigências da legislação vigente e possa ser lançado no corpo receptor.

O processo de lodos ativados vem sendo amplamente usado no tratamento de efluentes domésticos e industriais por apresentar bom desempenho na remoção de matéria orgânica, flexibilidade operacional e adequada relação custo/benefício.

A presença de nutrientes, temperatura propícia e níveis de oxigênio dissolvido adequados criam um ambiente favorável ao desenvolvimento dos microrganismos. A degradação da matéria orgânica pelos microrganismos ocorre através de reações bioquímicas (Medeiros, 2004).

A remoção e a estabilização da matéria orgânica no rejeito líquido dependem dos processos de adsorção, absorção, síntese e respiração. O tratamento biológico por lodos ativados é um processo de tratamento de águas residuais que utiliza principalmente microrganismos aeróbios (bactérias e outros), na presença de oxigênio (necessita aeração) para oxidar a carga orgânica. As bactérias usam as substâncias orgânicas do

efluente como fonte de alimento (substrato), transformando-a em energia, novas células, CO₂, H₂O, NH₃ e outros.

O controle do processo de lodos ativados é importante para manter altos os níveis de desempenho no tratamento, sendo os principais fatores utilizados: a razão alimento/microrganismo, a carga orgânica, a toxicidade, o nível de oxigênio dissolvido e/ou a intensidade de agitação no tanque de aeração, o pH, a temperatura e a quantidade de nutrientes disponíveis no meio reacional. Esses fatores irão influenciar na eficiência da remoção dos poluentes e na eficiência da separação do lodo microbiano do efluente tratado, que são pontos fundamentais para o desenvolvimento de um sistema de lodos ativados (von Sperling, 2000).

3.2.4.1. Microbiologia do Lodo Ativado

O tratamento biológico de efluentes baseia-se na ação dos microrganismos para estabilização da matéria orgânica poluente. Os principais organismos envolvidos nos processos de tratamento biológico são bactérias, protozoários, fungos, algas e vermes, portanto, uma compreensão da microbiologia do processo é de extrema importância para a otimização do tratamento (von Sperling, 2000).

As bactérias são as principais responsáveis pela degradação da matéria orgânica, enquanto que os protozoários e rotíferos atuam na clarificação do efluente final, nutrindo-se de bactérias não floculadas e pequenos flocos biológicos em suspensão (Medeiros, 2004).

Segundo Güde (1982), a capacidade de floculação das bactérias se deve a um mecanismo de defesa contra a ação predatória dos protozoários, uma vez que as culturas puras dessas bactérias, apresentam crescimento disperso.

No processo de remoção de matéria orgânica, apesar dos microrganismos serem os principais agentes, os flocos de lodos ativados também desempenham fundamental papel. Através das interações iônicas, cerca de 40% da DBO que entra no tanque de aeração, tanto na forma solúvel, como na forma particulada, pode ser adsorvida pela matriz do floco (von Sperling, 1996).

O termo lodos ativados designa a massa microbiana que se forma quando o esgoto ou outros efluentes biodegradáveis são submetidos à aeração, e consiste principalmente, de organismos que são capazes de metabolizar e hidrolisar os principais contaminantes do despejo (I.W.P.C., 1987). A Figura 7 apresenta a observação microscópica de lodo com padrão (Silva, 2002) e a Figura 8 apresenta a estrutura típica de um floco de lodo ativado (von Sperling, 2000).

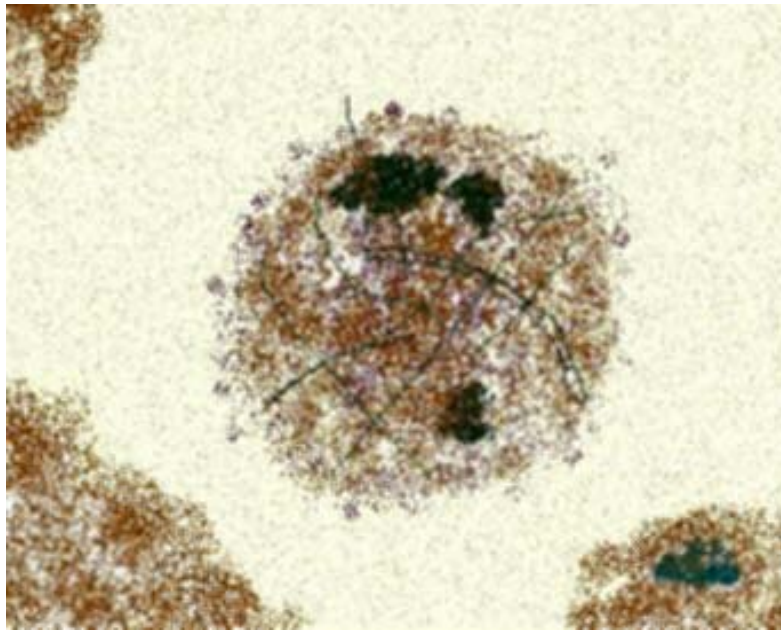


Figura 7 – Observação microscópica de lodo com padrão (Silva, 2002)

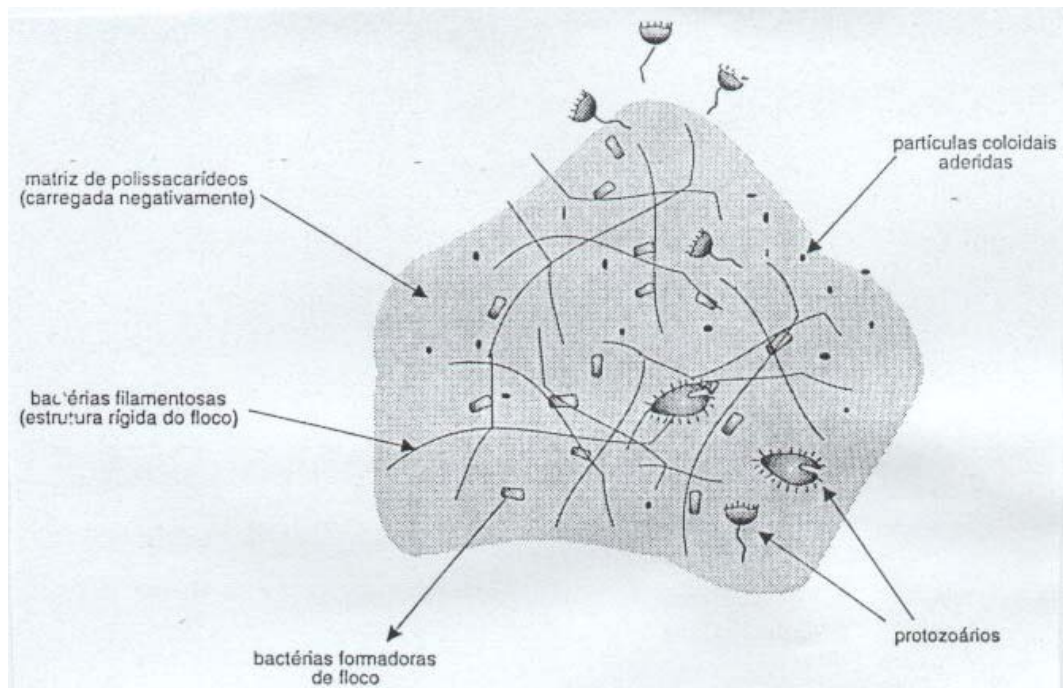


Figura 8 – Estrutura Típica de um Flocos de Lodo Ativado (von Sperling, 2000)

Os flocos de lodos ativados são compostos por uma microestrutura formada a partir dos processos de adesão microbiana, agregação e biofloculação e uma macroestrutura criando um “esqueleto”, formado por microrganismos filamentosos, à qual as bactérias formadoras de flocos se aderem, através de exo-polissacarídeos. O balanço

entre os microrganismos filamentosos e os formadores de flocos é vital para uma boa sedimentabilidade e adensabilidade do lodo (von Sperling, 2000).

Além das bactérias, os protozoários, os fungos e os micrometazoários (rotíferos, nematóides, anelídeos e targigrados) compõem a população que participa da formação do floco (Medeiros, 2004).

Segundo Costa (2002) as observações microscópicas do lodo ativado podem ser uma ferramenta bastante útil no controle do processo, revelando tendências nas condições do lodo. A análise microscópica do tamanho, da forma e da estrutura do floco, além da abundância e dinâmica da comunidade microbiana, permite um conhecimento mais racional do processo, podendo prever desestabilizações no sistema de tratamento. Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de estabelecer relações entre os parâmetros físico-químicos e a estrutura das comunidades de microrganismos presentes no lodo. O fato de a microfauna sofrer a influência direta do meio e de subsistir em condições não ideais torna-se um indicador extremamente sensível, visto que sua natureza varia com a carga orgânica aplicada ao processo: temperatura, tempo de retenção hidráulica, pH, concentração de oxigênio dissolvido, características dos poluentes e toxicidade, entre outras.

4. Descrição da Unidade Industrial em Estudo

Neste capítulo será feita uma breve apresentação da unidade industrial em estudo, com destaque para os produtos comercializados, os efluentes gerados e as técnicas de tratamento destes efluentes.

4.1. O Complexo Industrial de Belford Roxo

O Grupo Bayer possui o seu maior Complexo Industrial da América Latina na cidade de Belford Roxo, no Rio de Janeiro. Esse complexo é formado basicamente pelas empresas: Bayer S.A., Bayer CropScience Ltda e Tribel S.A.; além de possuir um Parque Industrial para a instalação de outras indústrias. A vista aérea do Complexo Industrial é apresentada na Figura 9.



Figura 9 – Vista aérea do Complexo Industrial de Belford Roxo

4.1.1. Bayer S.A.

A Bayer S.A. está presente no Brasil há 110 anos e é de extrema importância para o Estado do Rio de Janeiro e para o Município de Belford Roxo. Além de fabricar

produtos químicos de alta importância, gera diversos empregos e possui um elevado faturamento que propicia o desenvolvimento do Estado e do Município.

Esta unidade produtiva da Bayer S.A. é responsável pela fabricação de produtos químicos de grande importância da linha de poliuretanos.

A área de produtos poliuretânicos é constituída por três unidades de fabricação: Anilina, Poliuretanos Multipropósitos (PU-M) e Metileno difenildiisocianato (MDI).

A seqüência de produção da Bayer S.A. para a geração dos poliuretanos é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Seqüência de Produção da Bayer S.A. para a produção de poliuretanos

Unidade	Principal(is) Produto(s)	Forma de Produção
Anilina	Anilina	A partir do nitrobenzeno
MDI	MDA (metileno difenilamina)	A partir da anilina e do formol
MDI	MDI (metileno difenildiisocianato)	A partir do MDA e do fosgênio, gerando HCl como subproduto
PU-M	PU-M (monômero de poliuretano)	Formado pela reação do MDI com um álcool
PU-M	PU (poliuretano)	Formado pela polimerização do seu monômero

A planta de produção de óleo de anilina é formada pelas fábricas de hidrogênio, monóxido de carbono, nitrobenzeno e anilina. A produção MDI é composta pelas unidades: CO, MDA, MDI, MDI-Puro e Estação de Cloro.

A unidade PU-M é responsável pela fabricação de produtos para duas áreas de negócio da Bayer S.A., produzidos por síntese química:

- Poliuretanos (PU): polióis, polióis formulados e isocianatos modificados; e,
- Tintas e Vernizes: isocianatos alifáticos.

Nesta unidade também é fabricada uma linha de desemulsificantes específicos para a indústria de petróleo. Essa unidade opera em batelada e todas as suas operações são supervisionadas por sistemas informatizados.

4.1.2. Bayer CropScience Ltda

A Bayer CropScience Ltda é responsável pela fabricação dos defensivos agrícolas e produtos veterinários, sendo as principais formulações à base de organofosforados. A

maioria dos seus produtos finais é obtida através da mistura de seus princípios ativos e coadjuvantes, através de reatores de mistura.

A Bayer CropScience é uma empresa que ocupa hoje uma posição de destaque no agronegócio brasileiro, nas áreas de proteção das plantas, sementes e biotecnologia e também no controle de pragas não-agrícolas, por meio de uma das mais completas linhas de produtos do mercado.

A Bayer CropScience está dividida em três unidades de negócios:

- *Crop Protection*: voltada para o controle de ervas daninhas, doenças e pragas na agricultura;
- *Environmental Science*: combina o controle profissional de pragas com os segmentos doméstico e de jardinagem;
- *BioScience*: abrange os negócios de sementes e tecnologia.

Atualmente, a empresa está presente em 122 países no mundo. No Brasil, conta com duas unidades fabris: Portão (Rio Grande do Sul) e Belford Roxo (Rio de Janeiro).

A Bayer CropScience, em Belford Roxo, é responsável pela produção dos defensivos agrícolas e produtos veterinários, apresentando uma grande variação na composição da sua corrente residuária, devido ao grande número de produtos manufaturados. As linhas de produtos são inseticidas, fungicidas e herbicidas para a maioria das culturas agrícolas, inseticidas para a saúde ambiental, além de ectoparasiticidas para animais de grande porte e domésticos. Esses produtos podem ser classificados em vários grupos químicos, como os fosforados, carbamatos, triazóis, piretróides, entre outros.

As principais linhas de produtos da Bayer CropScience encontram-se descritas no Anexo II. Os defensivos agrícolas produzidos nas unidades da Bayer CropScience são compostos por diversos princípios ativos. A unidade fabril da Bayer CropScience, em Belford Roxo, opera em regime de batelada e produz cerca de 150 produtos diferentes, sendo os ingredientes ativos mais utilizados: triadimenol, imidacloprid, dissulfoton, metamidofós, paration metílico, tebuconazole, atrazina e metolaclor.

A unidade fabril de Belford Roxo é composta das seguintes divisões:

- Formulação CE (Concentrado Emulsionável) – O processo consiste na dissolução de ingredientes ativos em solventes e em coadjuvantes. Os vasos de mistura são descontaminados por adição do solvente utilizado na formulação do produto.
- Formulação SC (Suspensão Concentrada) – O processo consiste na mistura de ingredientes ativos, tensoativos, dispersantes e estabilizadores em água, seguida de moagem da suspensão e da adição de espessantes. Os vasos de mistura são descontaminados por adição de água.

- Envase – Após a liberação do Controle de Qualidade, os produtos líquidos armazenados nos vasos de envase são transferidos por gravidade para as máquinas de envase.
- Formulação de Granulados – A solução de ingrediente ativo é fabricada na formulação de líquidos e armazenada em um tanque. Esta solução é aspergida em quantidades pré-determinadas em argila calcinada formando o produto granulado. A limpeza dos equipamentos é feita com argila, única matéria-prima sólida, que é identificada, estocada e também retorna às formulações para reutilização.
- Síntese de Metamidofós – A síntese parte de um intermediário químico e o produto formulado abastece todo o mercado nacional e latino-americano. Descontaminações eventuais ocorrem apenas em casos de manutenção, já que é uma unidade dedicada a este produto.
- Laboratório de Análises – É composto pelo Laboratório de Controle de Qualidade e pelo Laboratório de Desenvolvimento de Embalagens e Formulações. O Laboratório de Controle de Qualidade é responsável pelo controle de matérias-primas, embalagens, produtos intermediários e produtos finais. A finalidade é assegurar que o produto está saindo na especificação desejada, mantendo o padrão de qualidade. O Laboratório de Desenvolvimento de Embalagens e Formulações possui atividade destinada à formulação de pós e líquidos, bem como teste de embalagens a serem utilizadas nos produtos.

A linha de processamento é composta basicamente por processos de misturas, não havendo reações químicas e conseqüente formação de subprodutos de reação que são incorporados ao efluente a ser descartado. Basicamente, o efluente é formado por resto dos componentes que compõem os produtos formulados.

4.1.3. Tribel S.A.

A Tribel S.A. é a empresa responsável pelo tratamento final dos efluentes gerados tanto pela Bayer S.A. quanto pela Bayer CropScience Ltda, possuindo um Sistema Integrado de Proteção Ambiental. Este é composto basicamente de: Incinerador de Resíduos, Estação de Tratamento de Despejos Industriais, Aterro Industrial Classe I e Laboratório Ambiental.

4.2. Tratamento de efluentes do complexo industrial

Os efluentes industriais e os despejos sanitários gerados no Complexo Industrial de Belford Roxo são encaminhados para a Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) antes do seu descarte final no Rio Sarapuí. Algumas características das correntes enviadas à ETDI, apresentadas em função da unidade de origem, estão citadas na Tabela 6 (Lima, 2002).

Tabela 6 – Características das correntes de afluentes da ETDI (Lima, 2002)

Corrente	Características
CO	Geração de cinzas, eventual toxicidade
Anilina	Alta DQO, eventual toxicidade, representada por nitrofenóis
MDI (metileno difenildiisocianato) e MDA (metileno difenilamina)	Alta DQO, eventual toxicidade relacionada à qualidade do coque utilizado durante a produção de CO, alta concentração de cloreto
PU-M	Alta DQO
Central de Energias	Zinco, sem carga orgânica
Bayer CropScience Ltda	Alta DQO, alta toxicidade eventual
Esgotos Sanitários	Baixas vazões

O efluente gerado pelo complexo industrial de Belford Roxo apresenta quantidades significativas de materiais orgânicos solúveis recalcitrantes. Além de ser altamente complexo e apresentar uma grande variabilidade na sua composição, caracteriza-se também, por apresentar: alta salinidade, temperatura elevada e, por vezes, toxicidade. O grau de complexidade está associado ao grande número de produtos químicos, operações unitárias e transformações químicas envolvidas nas várias etapas de produção de determinado produto final (Costa, 2002).

Outra importante característica do efluente industrial deste complexo é a sua variabilidade. Algumas fábricas trabalham em regime contínuo e outras em regime de batelada, causando oscilações da vazão e da composição. A Bayer CropScience também apresenta efluentes com grande variação de composição devido ao grande número de produtos fabricados, e a maior saída de produtos específicos de acordo com a época do ano. Por exemplo, existem épocas apropriadas para o plantio de determinados produtos agrícolas, portanto, a utilização dos defensivos agrícolas adequados fica fortemente relacionada à sazonalidade (Lima, 2002).

A Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), apresentada na Figura 10, tem como finalidade o tratamento de todas as águas residuais com carga

predominantemente orgânica do complexo industrial. Os efluentes gerados no complexo são direcionados através de canais aéreos independentes, denominados de biocanais, para uma caixa de recolhimento e são então encaminhados para o início do tratamento. Os efluentes provenientes da produção de defensivos agrícolas, em função das suas características, são segregados em contêineres e encaminhados para tratamento (Silva, 2002).



Figura 10 – Foto da ETDI do Complexo Industrial (Silva, 2002)

O tratamento final na ETDI é composto por processos físico-químicos e biológicos, composto das seguintes etapas:

- recolhimento e equalização dos efluentes gerados no complexo em tanques de equalização, onde ocorre a homogeneização dos efluentes por injeção de ar;
- ajuste de pH com NaOH e H₂SO₄;
- decantação primária em decantadores horizontais;
- biodegradação dos poluentes presentes no efluente, em tanques aeróbios alimentados por ar comprimido;
- decantação secundária em decantadores cônicos.

Na Tabela 7 são apresentados os principais dados técnicos da ETDI e na Figura 11 é apresentado o diagrama de blocos do tratamento final da ETDI.

Tabela 7 – Dados Técnicos da ETDI do Complexo Industrial (Silva, 2002)

Dados Técnicos da ETDI do Complexo Industrial	
Capacidade de Tratamento	150 m ³ /hora
Tipo de Tratamento	Primário (Físico-Químico) e Secundário (Biológico)
Sistema de Tratamento Biológico	Aeração Prolongada
Componentes	2 caixas de recolhimento, 2 tanques de equalização, 2 tanques de ajuste de pH, 2 decantadores primários, 2 tanques de aeração, 2 decantadores secundários, 1 adensador de lodo e 3 filtros-prensa

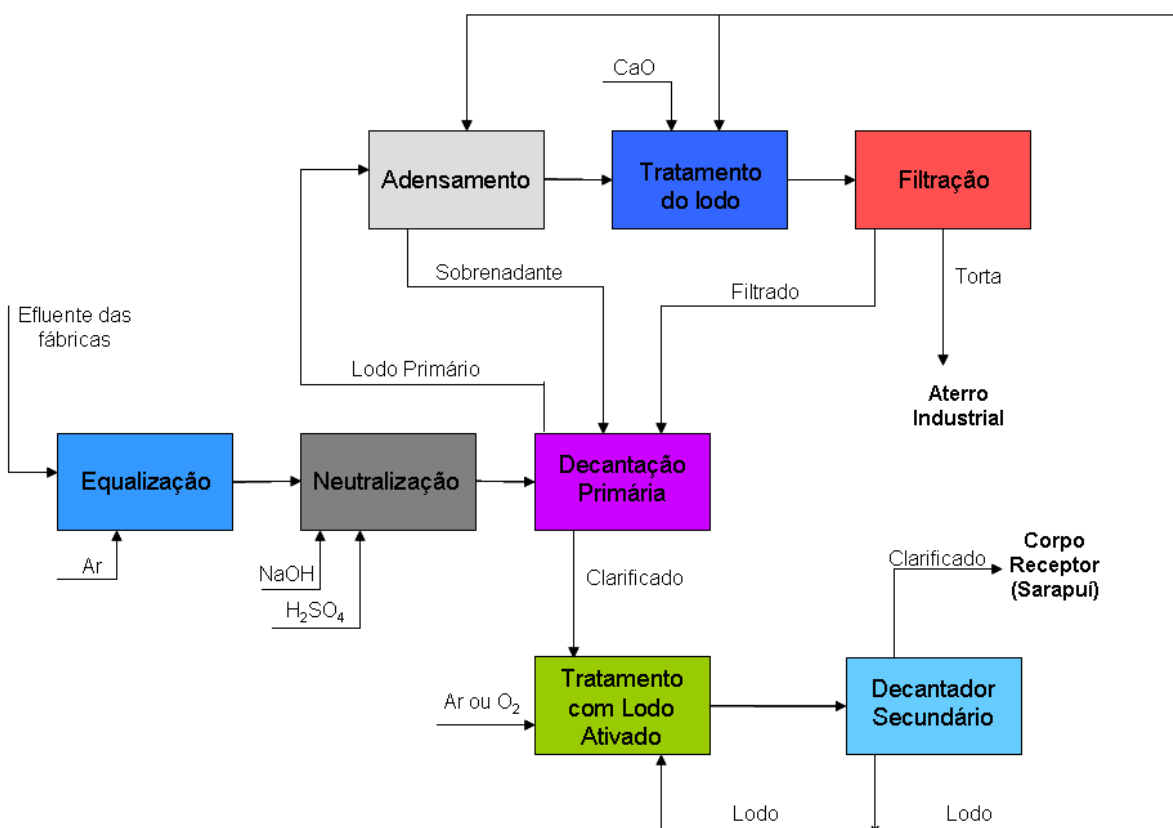


Figura 11 – Diagrama de Blocos do Tratamento Final da ETDI (Silva, 2002)

O tratamento biológico consiste na degradação das substâncias orgânicas pela ação dos microrganismos do lodo ativado. Esta degradação ocorre no tanque biológico (tanque de aeração apresentado na Figura 12), na presença de O₂, nutrientes e condições adequadas de pH e temperatura. O lodo gerado nos tratamentos é direcionado para o aterro industrial.



Figura 12 – Tanque de Aeração da ETDI (Silva, 2002)

O controle de processo da estação se inicia nas análises de projeto de novas instalações e revisões de segurança das instalações já existentes. Essas análises e revisões são realizadas através da utilização de técnicas de análise de risco, nas quais é feito um estudo dos efluentes a serem gerados e definida sua caracterização, a fim de avaliar a possibilidade e a forma de tratamento mais otimizada. Qualquer geração de um novo efluente é caracterizada antes do seu envio para o tratamento final na ETDI.

A ETDI começou a operar no início da década de 80. Projetada para uma capacidade nominal de 150 m³/h, durante os primeiros 10 anos de operação, praticamente 100% desta capacidade foi utilizada. Com o advento da globalização, a necessidade de adaptação à nova realidade levou à desativação gradativa de uma série de unidades produtivas, reduzindo, portanto, a geração de efluentes do Complexo Industrial de Belford Roxo.

Apesar da benéfica redução da carga hidráulica, ocasionada por esta circunstância, houve uma necessidade de reavaliação do conceito de operação da estação, a fim de corrigir as variações observadas nos indicadores de rendimento. Desta forma, foram desenvolvidos vários estudos sobre alternativas para otimizar a operação da estação, através da avaliação criteriosa de cada uma das correntes de afluentes da estação (Silva, 2002).

Ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos estudos para aumentar a eficiência do tratamento biológico de efluentes na ETDI do Complexo Industrial de Belford Roxo, que levaram em consideração a carga orgânica, a vazão, a toxicidade e o rendimento.

A redução no rendimento da ETDI pode ser atribuída às correntes de afluente instáveis e muito diferentes entre si. O sistema biológico não respondia às expectativas em função das cargas tóxicas constantes e das cargas orgânicas instáveis (Silva, 2002).

A baixa eficiência do sistema foi verificada inclusive pelas perdas excessivas de lodo biológico pelos decantadores.

Desta forma, foi desenvolvido um estudo por Silva (2002), cuja primeira etapa consistiu na implantação da caracterização dos efluentes gerados por cada unidade, antes de ser encaminhado para a ETDI, a fim de que alternativas operacionais fossem tomadas em tempo hábil para minimizar impactos para o sistema de tratamento biológico, como toxicidade e alta carga orgânica.

O controle dos efluentes das diferentes unidades fabris, realizado antes do seu envio para o tratamento final, tornou-se mais representativo, possibilitando alternativas operacionais eficazes, mantendo o lodo preservado das ações tóxicas e, conseqüentemente, fazendo com que os resultados finais de remoção do sistema tenham uma evolução constante.

Em função da redução do volume de efluentes das fábricas para tratamento foi possível viabilizar mais duas alternativas na etapa seguinte do estudo, que melhoraram ainda mais o rendimento da ETDI. Nesta etapa, iniciou-se a operação dos tanques de equalização em sistema de batelada e a desativação do segundo tanque de aeração. Com os tanques de equalização operando em sistema de batelada tornou-se viável a caracterização prévia do tanque que estava enchendo, enquanto o outro, já caracterizado e com a vazão de alimentação definida, estava adequado para o tratamento na ETDI.

A etapa seguinte do estudo de Silva (2002) consistiu na segregação das linhas de efluentes e implantação do pré-tratamento de efluentes específico em cada unidade do complexo.

Esses estudos levaram a uma série de modificações nos processos produtivos, tanto organizacionais como também nos próprios equipamentos, parâmetros de processo, segregação de correntes e implantação ou otimização dos processos de pré-tratamento de efluentes de cada unidade. O foco geral foi o condicionamento de cada uma das correntes de afluentes, garantindo que o processo fique totalmente sob controle e os resultados enquadrados dentro das legislações vigentes (Silva, 2002).

Dessa forma, a ETDI possibilitou então o descarte dos efluentes industriais do Complexo Industrial de Belford Roxo em absoluta conformidade com a legislação ambiental em vigor. A partir das análises físico-químicas e ecotoxicológicas dos afluentes, torna-se possível a definição das condições ideais de tratamento, sem o comprometimento da eficiência do processo. Desta forma, a estação constitui-se, por vezes, em uma ótima alternativa para o tratamento de diversos tipos de efluentes gerados pelo Complexo Industrial de Belford Roxo (Silva, 2002).

4.2.1. Rio Sarapuí – O Corpo Receptor do Complexo Industrial de Belford Roxo

O Complexo Industrial de Belford Roxo está localizado na bacia hidrográfica da Baía de Guanabara e na sub-bacia número 3: Rio Sarapuí – Rio Iguaçu. O corpo receptor dos efluentes líquidos do Complexo é o Rio Sarapuí, sendo o Canal do Prata, contribuinte do Rio Sarapuí, receptor de algumas correntes de águas pluviais não contaminadas. O Rio Sarapuí é classificado pela FEEMA para os seguintes usos benéficos: estético, flora e fauna naturais, abastecimento industrial e diluição de despejos. O Canal do Prata não é classificado para uso benéfico.

O Rio Sarapuí, também chamado localmente de Rio das Sardinhas, nasce na serra de Bangu, atravessa o vale deste nome e deságua na Baía de Guanabara como divisor de outro município, o de Duque de Caxias. Este rio possui comprimento de aproximadamente 20 km, sendo retificado em vários pontos. Sua largura (ou distância entre as margens) é superior ao do rio da Pavuna, com média de 10 metros (quase 40 metros na sua foz). Pode-se dizer que o rio se apresenta, principalmente a partir de seu médio curso, quase que totalmente “morto”, com ausência de peixes e algas e grande presença de esgoto. Sua aparência próximo à foz lembra um pântano, com águas correndo lentamente, de perfil viscoso. Sua localização encontra-se na Figura 13 (Silva, 2002).



Rio Sarapuí

Figura 13 – Localização do Rio Sarapuí (Silva, 2002)

4.3. Pré-Tratamento de Efluentes Líquidos da Bayer CropScience

Tendo em vista que o principal foco do presente trabalho está nos efluentes gerados na produção de defensivos agrícolas, caracterizados por sua alta DQO e toxicidade nocivas ao processo de lodos ativados, neste tópico será feita uma breve abordagem das técnicas de pré-tratamento destes efluentes.

4.3.1. Geração e Destinação

A unidade da Bayer CropScience, em Belford Roxo, gera basicamente dois tipos de efluentes líquidos para tratamento: efluentes a base de solventes e efluentes a base de água. Os principais pontos de geração de efluentes desta unidade encontram-se citados a seguir, sendo a maior parte proveniente da lavagem dos tanques e do pátio.

- **Formulação SC (Suspensão Concentrada)**
 - Descontaminação dos equipamentos e das linhas com água desmineralizada.
 - Retirada de amostra para o Laboratório de Controle de Qualidade.
 - Lavagem de peças e acessórios, como válvulas e reduções, com utilização de água de processo da pia local, a qual é acondicionada em contêineres de 1.000 L para posterior envio para a estação de pré-tratamento de efluentes.

- **Formulação CE (Concentrado Emulsionável)**
 - Descontaminação dos equipamentos e de linhas com solventes.
 - Retirada de amostra para o Laboratório de Controle de Qualidade.

- **Envase**
 - Descontaminação das linhas e máquinas, com solvente ou água desmineralizada, dependendo do produto a ser envasado.
 - Lavagem de peças e acessórios, com utilização de água de processo da pia local.

Todos os efluentes líquidos gerados nesta unidade recebem a destinação adequada, sendo os principais efluentes: água de processo, água proveniente da lavagem de equipamentos, restos de amostras e análises e solventes.

4.3.1.1. Água de Processo e Água de Lavagem de Equipamentos

A água usada para drenar equipamentos e linhas logo após uma campanha, é armazenada em contêineres de 1.000 L, que ficam armazenados em depósito intermediário para que seja utilizada na primeira partida da próxima batelada.

A água usada para lavar acessórios e piso, também é armazenada em contêineres, juntamente com a água proveniente da lavagem de equipamentos.

A água usada para drenar as linhas e os equipamentos, que não pode ser reaproveitada, é armazenada em contêineres de 1.000 L que são levados para a estação de pré-tratamento de efluentes da Bayer CropScience, para posterior envio em contêineres de 20 m³ para tratamento final na ETDI do complexo.

4.3.1.2. Restos de Amostras e de Análises

Os restos de amostras e de análises, a base de solvente, são transferidos para tambores de 200 L e enviados posteriormente para Incineração.

Os restos de amostras e de análises, a base de água, são transferidos para contêineres de 1.000 L para envio para a estação de pré-tratamento de efluentes.

4.3.1.3. Solventes

Os solventes usados na descontaminação dos equipamentos são estocados em tambores de 200 L para serem reutilizados na primeira partida da próxima campanha. Os solventes usados na descontaminação, quando não podem ser utilizados na próxima campanha, são colocados em tambores de 200 L e encaminhados para incineração.

4.3.2. Histórico do Pré-Tratamento dos Efluentes Líquidos

Inicialmente, os efluentes provenientes da Bayer CropScience eram encaminhados diretamente para o tratamento biológico na ETDI do complexo industrial de Belford Roxo sem o controle dos parâmetros básicos. Com os estudos iniciados para a melhoria da eficiência do tratamento, verificou-se que os efluentes provenientes desta unidade possuíam alta toxicidade e alta carga orgânica não biodegradável (valores

elevados de DQO – Demanda Química de Oxigênio). Essas características podem afetar, por exemplo, a eficiência de um processo de tratamento biológico desses efluentes.

Os valores de DQO do efluente desta unidade tinham uma oscilação muito grande, chegando a atingir valores ao redor de 8.000 mg/L, acima dos limites estabelecidos pela DZ-205 da FEEMA. Além disto, os efluentes apresentavam constantemente níveis de toxicidade elevados, em função das características dos princípios ativos desta unidade. Como a unidade opera em regime de batelada e fabrica aproximadamente 150 produtos diferentes, tem-se uma maior dificuldade na obtenção de um efluente homogêneo e com características previamente definidas.

Desta forma, foram desenvolvidos estudos para estabelecer uma metodologia para o pré-tratamento destes efluentes, visando reduzir os valores de DQO e de toxicidade, antes do seu envio para o tratamento final. Em 2000, iniciou-se a operação da estação de pré-tratamento da Bayer CropScience, cuja metodologia é baseada na adsorção através do carvão ativo para redução desses parâmetros de controle.

O pré-tratamento teve por objetivo reduzir a carga orgânica e a toxicidade através de um processo de adsorção com carvão ativo em pó. Este é realizado na Estação de Pré-Tratamento de Efluentes (Figura 14), cujo fluxograma de operação encontra-se na Figura 15.



Figura 14 – Vista Externa da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes

Os contêineres contendo os efluentes gerados são segregados por fábrica antes do seu tratamento e são armazenados em área com dique de contenção, para prevenir contaminações ambientais em caso de vazamentos. Nesta fase, é retirada uma amostra de cada contêiner para análise laboratorial de DQO e toxicidade a bactérias.

Com base nesses resultados, as correntes aquosas são separadas por categoria de contaminação. Algumas delas possuem valores muito elevados para estes dois parâmetros e são encaminhadas para incineração. Já outras amostras com valores altos

podem ser diluídas por amostras com valores mais baixos e são enviadas para o pré-tratamento de efluentes.

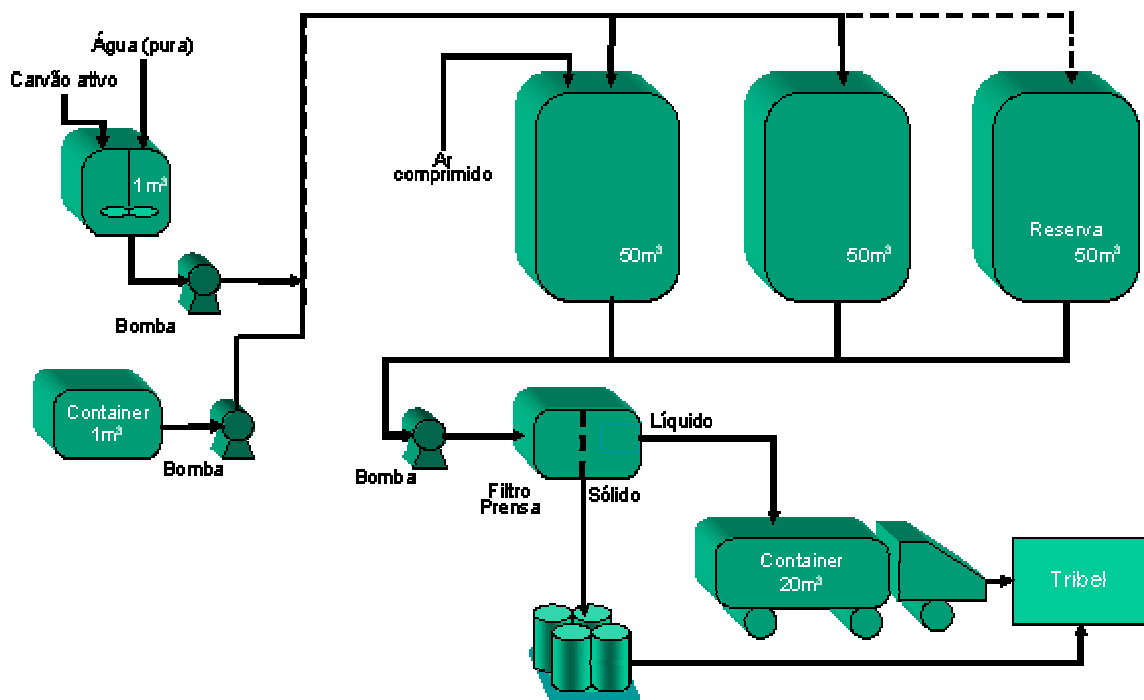


Figura 15 – Fluxograma esquemático do Pré-Tratamento de Efluentes

Cada lote a ser processado na Estação de Pré-Tratamento de Efluentes da Bayer CropScience é constituído por 40 a 50 contêineres de 1.000 L. O conteúdo dos contêineres é bombeado para um dos três tanques de operação, podendo ser operados até dois tanques ao mesmo tempo, ficando um de reserva.

Ao tanque de mistura é adicionado carvão ativo em pó suspenso em água e o meio é mantido em homogeneização durante 24 horas com injeção de ar comprimido por cima do tanque, para se completar o processo de adsorção. A quantidade de carvão ativo utilizada depende dos valores de toxicidade e DQO, sendo o seu consumo mensal de aproximadamente 1.200 a 1.500 kg, conforme indicado na Tabela 8.

Em seguida, é realizada a etapa de filtração, utilizando-se um filtro prensa e um dos tanques de recepção. Após a etapa de filtração, a torta é recolhida para tratamento por incineração. O efluente é transferido para um iso-contêiner de 20 m³, para direcionamento para o tratamento final na ETDI do complexo, sem passar pelos biocanais. O envio dos efluentes em contêineres para a ETDI visa um melhor controle da alimentação da estação, com quantidades conhecidas de efluentes provenientes desta unidade.

Após o pré-tratamento, o efluente deve apresentar resultados de toxicidade a bactérias (CE₅₀) superior a 25% e DQO menor que 4.000 mg/L. Para a toxicidade, utiliza-

se o critério mais restritivo da escala de toxicidade adotada para a ETDI do Complexo Industrial de Belford Roxo, valores de CE_{50} superiores a 50% (carga não tóxica), por se tratar de efluentes provenientes de indústria de defensivos agrícolas. Pelos testes já efetuados na ETDI, cargas com CE_{50} entre 25 e 50% (moderadamente tóxica) também podem ser tratadas sem causar danos ao sistema biológico. Com o pré-tratamento empregado atualmente, os resultados de DQO obtidos são menores de 3.000 mg/L.

Caso o efluente não esteja dentro das especificações desejadas, o efluente que passa pelo filtro é transferido para outro tanque, onde será adicionado mais carvão ativado.

Os efluentes aquosos gerados, que contém sólidos ou solventes, são deixados em repouso para decantar, por um determinado período de tempo, anterior à realização do pré-tratamento. Posteriormente, o efluente a ser tratado é retirado através de bombeamento e o resíduo é enviado para incineração.

Todo o carvão ativo utilizado neste processo é enviado para incineração no próprio complexo, não sendo feita qualquer forma de regeneração do mesmo.

Tabela 8 – Dados Técnicos da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes

Dados Técnicos da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes	
Capacidade	200 – 250 m ³ /mês
Entrada	DQO = 8.000 mg/L
Saída	DQO < 3.000 mg/L e CE50 > 25%
Consumo de Carvão Ativo	1.200 – 1.500 kg/mês

5. Parte Experimental

Neste Capítulo, serão apresentados os procedimentos e metodologias empregadas durante o desenvolvimento do estudo sobre a aplicação das técnicas de coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo para a redução da carga orgânica e da toxicidade em efluente proveniente de indústria de defensivos agrícolas, antes do seu envio para tratamento biológico final.

5.1. O Efluente Industrial

O efluente utilizado neste estudo foi gerado na unidade da Bayer CropScience Ltda, localizada no Complexo Industrial de Belford Roxo, no Rio de Janeiro.

Este efluente apresenta uma grande variação na sua composição, devido ao grande número de produtos manufaturados, cujos princípios ativos encontram-se apresentados no Anexo III. Os valores de DQO da corrente residuária desta unidade têm uma oscilação muito grande, chegando a atingir valores muito elevados (acima de 10.000 mg/L), sendo o valor médio para tratamento ao redor de 8.000 mg/L. Além disto, os efluentes apresentam constantemente níveis de toxicidade a bactérias elevados (CE_{50} entre 12,5% e 25%), em função das características dos princípios ativos.

O efluente utilizado é armazenado em contêineres de 1.000 L e pode ser proveniente de: descontaminação de linhas e equipamentos, lavagem de peças e acessórios, restos de amostras e de análises e água de processo.

5.2. Testes de Coagulação/Floculação

Tendo em vista que a unidade em estudo produz diferentes tipos de defensivos agrícolas, na seleção do coagulante / floculante foi utilizada uma mistura de diferentes efluentes gerados nesta unidade, bem como de efluentes específicos considerados de difícil tratabilidade em função das suas características.

Inicialmente, foram realizados dois ensaios complementares para a seleção dos produtos comerciais. A primeira etapa foi desenvolvida em provetas de 1.000 mL, no próprio laboratório da Bayer CropScience em Belford Roxo, mediante a adição do efluente e do coagulante / floculante comercial em diferentes concentrações. Foram empregados três produtos comerciais:

- Vitalsac TCR (fabricado pela Polivital S/A e fornecido pela unidade de Portão (RS) da Bayer CropScience Ltda)
- Panfloc AB 346 (fabricado pela Pan-Americana S.A. e adquirido na unidade desta empresa no Rio de Janeiro)
- Vitalfloc P18 (fabricado pela Polivital S/A e fornecido pela unidade de Portão (RS) da Bayer CropScience Ltda)

Os efluentes da Bayer CropScience utilizados nestes testes preliminares apresentavam grande quantidade de sólidos, coloração e presença de óleos e solventes, pois tratam-se de correntes mais críticas para o tratamento utilizado atualmente pela unidade e apresentado no item 4.3.2.

Após uma rápida mistura, os sistemas foram deixados em repouso por 24 horas. Os critérios de escolha foram:

- Observação visual.
- Determinação do pH do sobrenadante.

Em uma etapa posterior, realizada no laboratório da Bayer CropScience em Portão, foram feitos testes em um reator de acrílico retangular de capacidade de 4 L, utilizando-se a mistura de efluentes, o produto escolhido e um floculante comercial produzido pela mesma empresa do produto escolhido. Nesta etapa foi utilizada a observação visual, após 8 horas de repouso, como critério de avaliação de desempenho do par coagulante / floculante.

Em seguida, as misturas de efluentes foram tratadas na estação de pré-tratamento da fábrica de Portão, que possui processo similar ao proposto para a unidade de Belford Roxo, o qual será descrito no item 5.3. Após as etapas de pré-tratamento, o efluente foi submetido a testes de DQO e toxicidade a bactérias, conforme procedimentos de análise destes parâmetros descritos nos itens 5.4.3 e 5.4.4.

5.3. Testes de pré-tratamento do efluente em escala industrial

A partir dos resultados dos ensaios de coagulação / floculação em escala de bancada, buscou-se implantar esta técnica no processo industrial. Desta forma, o processo de pré-tratamento de efluentes líquidos proposto consiste basicamente nas seguintes operações: coagulação, floculação, sedimentação, tratamento do clarificado com carvão ativo, filtração, análise dos parâmetros e posteriormente, envio do efluente tratado para a estação de tratamento final por lodo ativado.

A água drenada após a limpeza das linhas e dos equipamentos, que não pode ser reaproveitada no início da próxima batelada, é armazenada em contêineres de 1.000 L, que são enviados para a Estação de Pré-Tratamento de Efluentes. A água de processo, usada para lavar acessórios e piso, também é armazenada nesses contêineres, juntamente com a água drenada da limpeza de linhas e equipamentos. Cabe ressaltar que estas correntes aquosas são as principais na composição do efluente industrial.

Os contêineres contendo os efluentes gerados são segregados por fábrica antes do seu tratamento e são armazenados em área com dique de contenção, para prevenir contaminações ambientais em caso de vazamentos.

Com base nos valores históricos de DQO e toxicidade a bactérias já conhecidos para cada tipo de efluente gerado na unidade, estes são separados por categoria de contaminação. Alguns deles possuem valores muito elevados para estes dois parâmetros, que são encaminhados para incineração. Já outras amostras com valores altos podem ser diluídas por amostras com valores mais baixos e são enviadas para o pré-tratamento de efluentes, cujo fluxograma encontra-se na Figura 16.

Para fins de comparação, as etapas que já são realizadas estão representadas em verde (item 4.3.2), enquanto que as etapas propostas neste trabalho estão em azul.

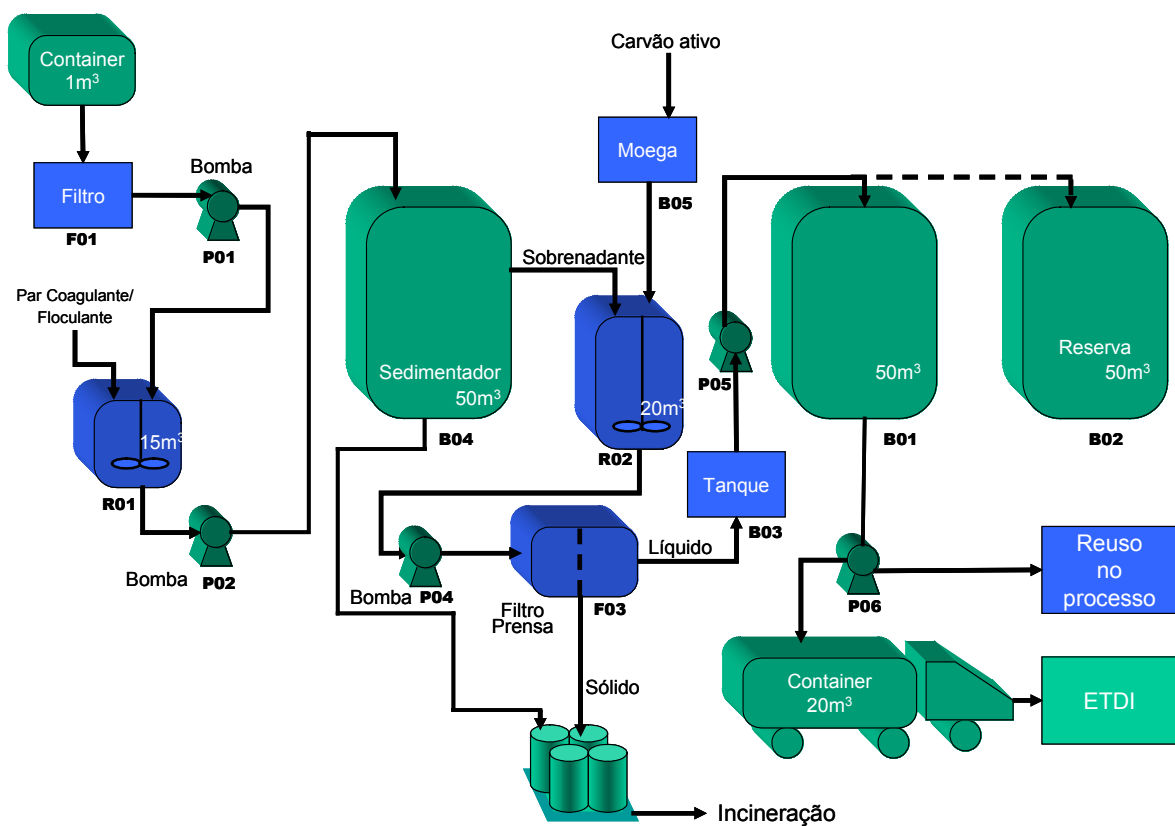


Figura 16 - Fluxograma Esquemático da Proposta para o Pré-Tratamento de Efluentes

Cada lote a ser processado na Estação de Pré-Tratamento de Efluentes da Bayer CropScience é constituído por 40 a 50 contêineres de 1.000 L. O conteúdo dos contêineres, após filtração (filtro F01), é bombeado pela bomba P01 para a etapa de floculação. A etapa de floculação é realizada no tanque R01 com agitação de baixa intensidade. Neste tanque é adicionado o par coagulante/floculante selecionado no item 5.2. Após agitação, esta solução é encaminhada, com auxílio da bomba P02, para um tanque sedimentador (B04), onde fica em repouso por aproximadamente 8 horas, para sedimentação dos flocos formados.

O clarificado é extraído pelo transbordo do tanque para o tanque-reator R02, no qual se fará a adição de carvão ativo. O precipitado é então retirado pelo fundo e encaminhado para incineração.

O tratamento com carvão ativo é efetuado no tanque-reator R02, que tem um sistema de agitação de forma a possibilitar a manutenção das partículas de carvão em suspensão, obtendo-se assim um maior contato entre as partículas de carvão e o clarificado a ser tratado. O sistema de agitação deverá ser mantido em funcionamento, por um período mínimo de 4 horas. O carvão ativo é adicionado a este tanque através da moega B05 e a quantidade utilizada depende dos valores da toxicidade e da DQO da corrente residual.

Após um período de agitação de aproximadamente 4 horas, o efluente com carvão ativo é bombeado, com auxílio da bomba P04, para o filtro prensa F03 para a realização da etapa de filtração. Entre as placas do filtro prensa ocorre a formação da torta de carvão, a qual é extraída ao final de cada filtração de 100 m³. O sólido (torta) é recolhido para envio para tratamento no Incinerador de Resíduos do Complexo Industrial. O líquido é transferido para um dos tanques de recepção de 50m³ (B01 ou B02), para análise da DQO e da toxicidade a bactérias (CE₅₀).

Este tratamento tem o objetivo de reduzir ainda mais a concentração de DQO obtida com o procedimento de pré-tratamento atual, que é de aproximadamente 3.000 mg/L, visando também o reuso de água. Dependendo dos resultados obtidos, o efluente tratado pode ser reutilizado no processo produtivo ou encaminhado para o tratamento final na ETDI do Complexo Industrial.

Caso o efluente não esteja dentro das especificações desejadas (DQO < 4.000 mg/L e toxicidade (CE₅₀ > 25%)), o mesmo deverá ser transferido para outro tanque, onde será adicionado mais carvão ativo.

Todo o carvão ativo utilizado neste processo é enviado para incineração no próprio complexo, não sendo feita qualquer forma de regeneração do mesmo.

Os dados técnicos dos equipamentos que compõem o pré-tratamento de efluentes encontram-se no Anexo IV.

5.4. Métodos de Controles e Determinações Analíticas

Neste tópico serão apresentadas as metodologias para coleta e preservação de amostras, determinação da DQO e da toxicidade aguda a bactérias.

5.4.1. Coleta de Amostras

A coleta das amostras foi realizada conforme procedimento estabelecido pela FEEMA (1983) para a coleta de amostras de efluentes industriais (MF 402 R.1 – Método de Coleta de Amostras de Efluentes Líquidos Industriais).

Foram coletadas amostras simples, isto é, uma amostra que é coletada apenas em um determinado instante, a qual é utilizada obrigatoriamente para o tratamento de efluentes em batelada.

5.4.2. Preservação de Amostras

A preservação das amostras foi realizada conforme procedimento MF 408 da FEEMA (Método de Preservação e Acondicionamento de Amostras de Água) (FEEMA, 1983). As técnicas utilizadas restringem-se apenas a retardar a ação biológica, retardar a hidrólise de compostos e complexos químicos e reduzir a volatilidade dos constituintes, de modo que é praticamente impossível uma preservação completa de amostras de efluentes industriais.

Na Tabela 9 estão definidas as condições de coleta e preservação de amostras de efluentes para determinação dos parâmetros DQO e toxicidade a bactérias: recipiente para a coleta, quantidade mínima necessária, tipo de preservação e prazo para a realização da análise.

Após a coleta das amostras, os recipientes são identificados com as seguintes informações: local de coleta, data de coleta e parâmetro a ser analisado.

Tabela 9 – Condições de Preservação de Amostras (FEEMA, 1983)

Parâmetro	Recipiente para coleta	Quantidade mínima	Tipo de Preservação	Prazo para Análise
Toxicidade a bactérias (Bioluminescência)	Frasco de vidro, frasco de polietileno ou saco de polietileno	100 mL	Refrigeração	30 dias
DQO	Frasco de vidro, frasco de polietileno ou saco de polietileno	200 mL	Adicionar H ₂ SO ₄ concentrado até pH<2	7 dias

5.4.3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método Espectrofotométrico – DR/2010 HACH (Tribel, 2005)

A DQO foi determinada através do método de refluxo fechado descrito na seção 5220 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998) e no método MF 440 R.1 da FEEMA (Método de Determinação da Demanda Química de Oxigênio) (FEEMA, 1983). Os equipamentos utilizados consistiram de um Termorreator marca MERCK, modelo TR300, para a digestão das amostras e um espectrofotômetro visível marca HACH, modelo DR/2010 (Figura 17).

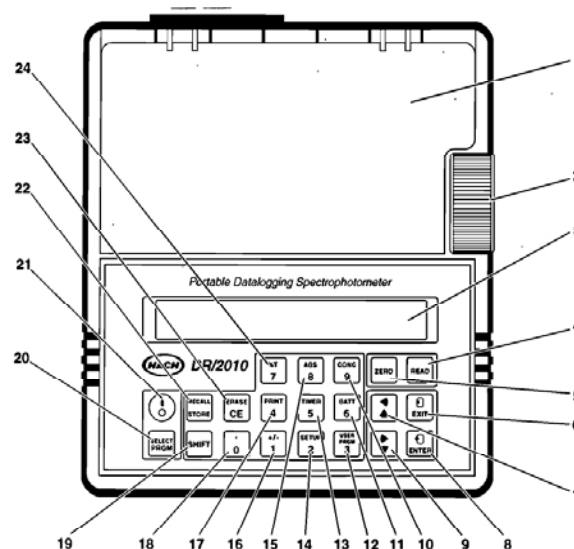


Figura 17 – Espectrofotômetro DR/2010 HACH (Tribel, 2005)

A amostra é misturada com os reagentes em cubetas de reação e levados para a digestão por uma hora a 148°C. Após este período, a amostra é resfriada à temperatura

ambiente. A análise da amostra em espectrofotômetro digital fornece diretamente a concentração de DQO (em mg/L), devendo-se multiplicá-la pelo fator de diluição, se for o caso. Antes da análise de DQO, deve-se analisar a amostra quanto à concentração de íons cloretos, a fim de se realizar a diluição da amostra.

O método é aplicável em águas poluídas, efluentes e sedimentos. Diferentes concentrações de matéria orgânica e de cloreto de sódio nas amostras determinam pequenas variações no método. O método é aplicável diretamente a amostras com concentrações na faixa de 0 – 1.500 mg/L. Entretanto, amostras com DQO superiores a 1.500 mg/L podem ser analisadas após diluição (Tribel, 2005).

5.4.3.1. Determinação da DQO

As amostras foram todas analisadas no Laboratório Ambiental da empresa TRIBEL – Tratamento de Resíduos Industriais de Belford Roxo S.A., que fica localizado no Complexo Industrial de Belford Roxo e é credenciado pela FEEMA.

5.4.3.2. Cálculo da Eficiência de Remoção de DQO

Os resultados das análises de DQO, nas correntes de entrada e saída do sistema, permitem calcular o grau de remoção de DQO obtido no processo de tratamento. A eficiência de remoção foi calculada pela equação a seguir.

$$\eta (\%) = \left(1 - \frac{S_s}{S_o} \right) \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

onde:

η – Eficiência de remoção de DQO (%)

S_o – DQO do efluente na entrada do sistema (mg/L)

S_s – DQO do efluente na saída do sistema (mg/L)

5.4.3.3. Cálculo da Carga Orgânica

A carga orgânica é calculada levando-se em consideração a vazão e a DQO, conforme equação a seguir:

$$\text{carga orgânica} = \text{vazão} \times \text{DQO} \quad \text{equação (2)}$$

onde:

carga orgânica – carga orgânica de entrada ou saída (kg/mês)

vazão - vazão de tratamento (m³/mês)

DQO – DQO de entrada ou saída (kg/m³)

5.4.4. Determinação da Toxicidade Aguda de Efluentes Líquidos para Bactérias Luminescentes K-70 PDB-101 (Tribel, 2002)

Nos testes de toxicidade aguda com bactérias luminescentes, utilizando o sistema Microtox[®] são utilizadas bactérias marinhas (*Vibrio fischeri*), naturalmente luminescentes.

Para controle dos afluentes industriais destinados à ETDI do Complexo Industrial de Belford Roxo, a Bayer isolou uma bactéria representativa de lodo ativado (*Klebsiela sp.*) e a modificou geneticamente, a fim de que emitisse luz, já que esta propriedade é exclusiva de bactérias marinhas, gerando uma espécie de bactéria única, patenteada pela Bayer, K-70 PDB-101.

O teste Microtox é simples e reprodutível. Porém a sua grande vantagem está no fato de que a exposição a uma pequena quantidade de amostra, o organismo responde rapidamente a um vasto número de substâncias (Silva, 2002).

Suspensões de bactérias bioluminescentes são submetidas ao contato com a amostra em diversas concentrações e a emissão de luz destas suspensões é medida em fotômetro adequado, antes e depois do contato com a amostra. A alteração na quantidade de luz emitida pela bactéria reflete uma deterioração do estado fisiológico dos organismos e significa a presença de agentes tóxicos na amostra testada, sendo proporcional à toxicidade da amostra. Os resultados são expressos em termos da concentração de contaminantes, que afeta 50% dos organismos-teste (CE₅₀).

A toxicidade aguda das amostras de efluente foi determinada no Analisador Microtox modelo M500 ou modelo 2055, com a bactéria da cepa K-70 PDB-101 (bactéria proveniente da Bayer da Alemanha, especialmente modificada geneticamente para produzir luz).

A inibição da emissão de luz nas culturas de bactérias luminescentes é determinada por este tipo de teste, que é acompanhado por uma combinação específica de volumes da amostra testada ou da diluição da amostra com a suspensão de bactérias nas cubetas. O critério do teste é o decaimento da luminescência medida através do contato da amostra com a suspensão bacteriana em 5, 15 e 30 minutos, levando em conta o fator determinado pelo controle. O percentual de inibição é calculado a cada concentração da solução testada que causou 50% de inibição à população de bactérias submetidas à amostra.

O método é aplicável para todos os tipos de efluentes líquidos, águas residuais com cor, substâncias químicas solúveis em água ou que nela possam ser dispersadas por meios químicos (solventes orgânicos) e/ou físicos (agitação mecânica, banho ultrassom), águas superficiais e de lençóis freáticos.

As amostras fortemente coloridas, turvas ou com sólidos em suspensão podem interferir no resultado do teste. Uma inspeção visual da amostra deve ser realizada para verificar se esta possui cor, turbidez ou sólidos suspensos suficientes para interferir ou não no ensaio. Se a amostra possuir uma grande quantidade de sólidos suspensos, ajusta-se o pH em $7,0 \pm 0,2$, deixando-a em repouso para que ocorra a decantação das suspensões ou centrifugando, de modo que a fase líquida clarificada seja suficiente para a realização do ensaio.

Caso a amostra seja turva e a decantação e/ou centrifugação não sejam viáveis para a separação das fases (sólida e líquida), deve-se realizar o ensaio, verificando se a faixa de inibição está relacionada com a diluição que apresenta a turbidez. Caso a amostra possua forte coloração, porém, sem sólidos em suspensão, deve-se neutralizá-la e realizar o ensaio da mesma.

5.4.4.1. Execução do teste

As amostras foram todas analisadas no Laboratório Ambiental da empresa TRIBEL – Tratamento de Resíduos Industriais de Belford Roxo S.A., que fica localizado no Complexo Industrial de Belford Roxo e é credenciado pela FEEMA.

Utilizou-se para este ensaio o fotômetro Microtox M500 ou M2055, os quais tiveram suas performances testadas antes do início de cada teste, conforme instrução de calibração do aparelho.

Ligou-se o instrumento a ser utilizado pelo menos 30 minutos antes da sua utilização. Preencheu-se a câmara incubadora com as cubetas de leitura. Adicionou-se 0,5 mL da solução-estoque (suspensão bacteriana) em cada uma das cubetas de leitura,

as quais foram aclimatadas na câmara de incubação, durante 15 minutos a $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Esta aclimação deve ser paralela à aclimação da substância-teste descrita anteriormente, para que ocorra o equilíbrio térmico no ensaio.

Após a aclimação, colocou-se a 1ª cubeta na câmara de leitura e ajustou-se o instrumento (M500) apertando “SET”, ou ainda ajustando-se para 90 (M2055) na chave “100% ADJ”. Mediu-se no fotômetro a intensidade luminosa das soluções-estoque distribuídas nas cubetas de leitura, registrando-se na folha de registro de dados do teste, que trata-se da leitura no tempo zero (IA_0).

Logo em seguida, foram introduzidos 0,5 mL de cada solução-teste (amostra nas diversas diluições / concentrações) nas respectivas cubetas. Nas cubetas de controle, ao invés de amostras, foram adicionados 0,5 mL de solução salina a 2%. As cubetas foram então incubadas por mais 15 minutos.

Após o tempo de contato (15 minutos), mediu-se a intensidade luminosa da mistura (solução-estoque com bactérias + solução-teste), registrando-se o resultado na folha de registros de dados do teste, respectivamente, na mesma ordem da primeira leitura. Esta é considerada a leitura no tempo 15 (IA_{15}).

5.4.4.2. Cálculo da CE_{50} em Aparelho Microtox®

A toxicidade de um efluente industrial pode ser expressa em termos de CE_{50} (%), concentração efetiva deste efluente que causa decréscimo de 50% da luz emitida pelas bactérias e é expressa em termos de concentração percentual do efluente diluído em água. A amostra é diluída várias vezes (50%; 25%; 12,5%; 6,2%; etc), e é colocada numa cubeta, juntamente com o controle, no equipamento Microtox®. A emissão de luz é determinada no início do teste e após 15 minutos de incubação, para uma diluição i é calculado o percentual de inibição da luz emitida de cada diluição através da fórmula:

$$\% \text{ Inibição} = \left(\frac{IA_0 \times (IC_{15} / IC_0) - IA_{15}}{IA_0 \times (IC_{15} / IC_0)} \right) \times 100 \quad \text{equação(3)}$$

onde:

% Inibição - % inibição de luz na diluição i (efluente-teste)

IA_0 – intensidade luminosa (da diluição i) da solução estoque de bactérias sem presença de amostra, no tempo zero

IA₁₅ – intensidade luminosa da solução estoque de bactérias em presença do efluente-teste no tempo 15 minutos

IC₀ – intensidade luminosa do controle no tempo zero

IC₁₅ – intensidade luminosa do controle no tempo 15 minutos

A CE₅₀ é calculada a partir do gráfico de percentual de diluição de amostra (%) versus o percentual de inibição (%), em escala log e semilog, respectivamente. Partindo-se do ajuste linear dos valores experimentais, o percentual de diluição é determinado por sua correspondência com 50% de inibição de emissão de luz. Um exemplo deste cálculo encontra-se no Anexo V.

6. Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos no presente trabalho. Inicialmente será apresentada a caracterização do efluente industrial utilizado neste estudo. Em seguida, serão apresentados os dados referentes ao levantamento histórico do processo atual de operação da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes da Bayer CropScience. Posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos com as modificações propostas no pré-tratamento atual, que consiste na remoção dos sólidos suspensos com a adição de um par coagulante / floculante antes da adsorção em carvão ativo.

6.1. Características do Efluente Industrial

Conforme já mencionado, o efluente empregado neste estudo consiste nos resíduos líquidos do processo de produção de defensivos agrícolas, provenientes da unidade da Bayer CropScience Ltda, localizada no Complexo Industrial de Belford Roxo, Rio de Janeiro.

Este efluente caracteriza-se por apresentar uma grande variação na sua composição, devido à grande diversidade de produtos manufaturados. Através do acompanhamento do histórico realizado pela unidade desde o início da sua operação, verificou-se que os valores de DQO e toxicidade da corrente residuária têm uma oscilação muito grande, em função das características dos diferentes princípios ativos usados nas formulações. Independente de sua composição este efluente sempre possui alta DQO e eventual toxicidade alta a bactérias.

Para este estudo não foram realizados ensaios específicos de caracterização do efluente antes do pré-tratamento, tendo em vista que a própria empresa já realizou, ao longo dos anos, a caracterização de suas correntes residuárias e disponibilizou os resultados médios de caracterização do seu efluente. Para o pré-tratamento e para os projetos de pré-tratamento, emprega-se o valor médio de DQO igual a 8.000 mg/L, porém se forem analisadas as correntes de forma individualizada podem ser verificados valores de DQO acima de 10.000 mg/L. As principais características do efluente em estudo encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Características do efluente gerado pela Bayer CropScience

Características do Efluente	
DQO médio	8.000 mg/L
Toxicidade a bactérias (CE ₅₀)	12,5% - 25%
Vazão média	1,67 m ³ /h

De acordo com a FEEMA (1991), as indústrias químicas cujos efluentes são encaminhados para sistemas biológicos de tratamento, devem limitar a DQO na saída de cada fábrica ou unidade de produção a um valor menor ou igual a 4.000 mg/L.

O valor da DQO obtido na caracterização dos efluentes indica que o envio desta corrente residuária para o tratamento biológico está em desacordo com o permitido pela legislação em vigor do Estado do Rio de Janeiro. Além disso, os valores elevados de DQO causam interferência nos sistemas de tratamento biológico, reduzindo a eficiência do tratamento final.

Em relação à toxicidade a bactérias, não existe nenhuma legislação em vigor, porém, testes já realizados por Silva (2002) na ETDI do Complexo Industrial de Belford Roxo mostraram que as cargas não tóxicas (CE₅₀ > 50%) é que são ideais para o tratamento biológico. As cargas moderadamente tóxicas (CE₅₀: 25 – 50%) também são passíveis de tratamento biológico. Já as cargas tóxicas (CE₅₀: 10 – 25%) e muito tóxicas (CE₅₀ < 10%) não podem ser enviadas diretamente para um sistema de tratamento biológico de efluentes, pois afetam ou inibem a atividade dos microrganismos presentes no lodo ativado.

Comparando-se os resultados de toxicidade a bactérias (Tabela 10), verifica-se que esta corrente residuária é potencialmente tóxica para um sistema de tratamento biológico, podendo provocar redução brusca na eficiência do tratamento final.

Desta forma, foi verificada a necessidade da implantação de um sistema de pré-tratamento para a redução dos valores de DQO e toxicidade a bactérias, para que o efluente possa ser enviado para o tratamento biológico final, sem comprometer a qualidade do efluente que será lançado no corpo receptor. Assim, em 2000, foi implantado o sistema de pré-tratamento por carvão ativo, o qual encontra-se descrito no item 4.3.2.

6.2. Caracterização do Carvão Ativo

No processo de pré-tratamento dos efluentes é utilizado o Carbono 118-90, que é adquirido das Indústrias Químicas Carbomafra S.A.. É um carbono ativado obtido a partir de matéria-prima vegetal selecionada, pelo processo de ativação física a altas temperaturas, sob condições rigorosamente controladas, não apresentando contaminantes prejudiciais aos produtos tratados.

O Carbono 118-90 apresenta alta capacidade de adsorção devido à sua grande área superficial, com uma estrutura interna bem distribuída, proporcionando um ótimo descoramento, remoção de sabor e odor, colóides que causam um aspecto desagradável a diversos líquidos de baixa viscosidade.

O tamanho das partículas, 90% menores que 400 mesh, resulta em um contato efetivo do carbono com as partículas do adsorbato, proporcionando rápidas velocidades de adsorção. As especificações deste carvão ativo, fornecidas pelo fabricante encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Especificações do Carbono 118-90

Especificações do Carbono 118-90	
Nº de Iodo (mg I ₂ /g C.A.)	min. 800
Cinzas (%)	max. 10
Umidade (%)	max. 10
Granulometria (%)	min. 90 passante # 400 mesh
Eficiência relativa ao melaço (%)	min. 100

O Carbono 118-90 é adquirido em sacos de papel multifolheados revestidos internamente com polietileno, com peso líquido de 30 kg.

6.3. Levantamento Histórico – Dados de Operação do Sistema de Pré-Tratamento Atual

No presente tópico pretende-se analisar os dados de monitoramento da corrente de efluente originada ao final do sistema de pré-tratamento. Os dados mensais de volume total, DQO médio e toxicidade a bactérias média (CE₅₀) foram obtidos através de relatórios da própria empresa, que são enviados mensalmente ao órgão ambiental do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA), para atendimento a uma restrição específica da sua

Licença de Operação. O levantamento histórico apresenta dados desde julho de 2003, quando passou a ser exigido este relatório mensal pela FEEMA.

Com base nesses resultados, consegue-se ter uma visão da quantidade de efluente gerada pela unidade, bem como avaliar as características principais do efluente (DQO e toxicidade a bactérias) após o pré-tratamento e da eficácia da metodologia empregada.

6.3.1. Volume total de efluente processado na unidade de pré-tratamento

A estação de pré-tratamento de efluentes da Bayer CropScience opera em batelada e cada lote a ser processado é constituído por 40 a 50 contêineres de 1.000 L. Após o tratamento o efluente é transferido para iso-contêineres de 20 m³ (Figura 18), nos quais é enviado para a ETDI do Complexo Industrial. O volume total tratado é obtido através da contabilização dos iso-contêineres que são enviados para a ETDI.



Figura 18 – Transferência do efluente para iso-contêineres

Os dados obtidos para o volume total de efluentes encontram-se no gráfico da Figura 19.

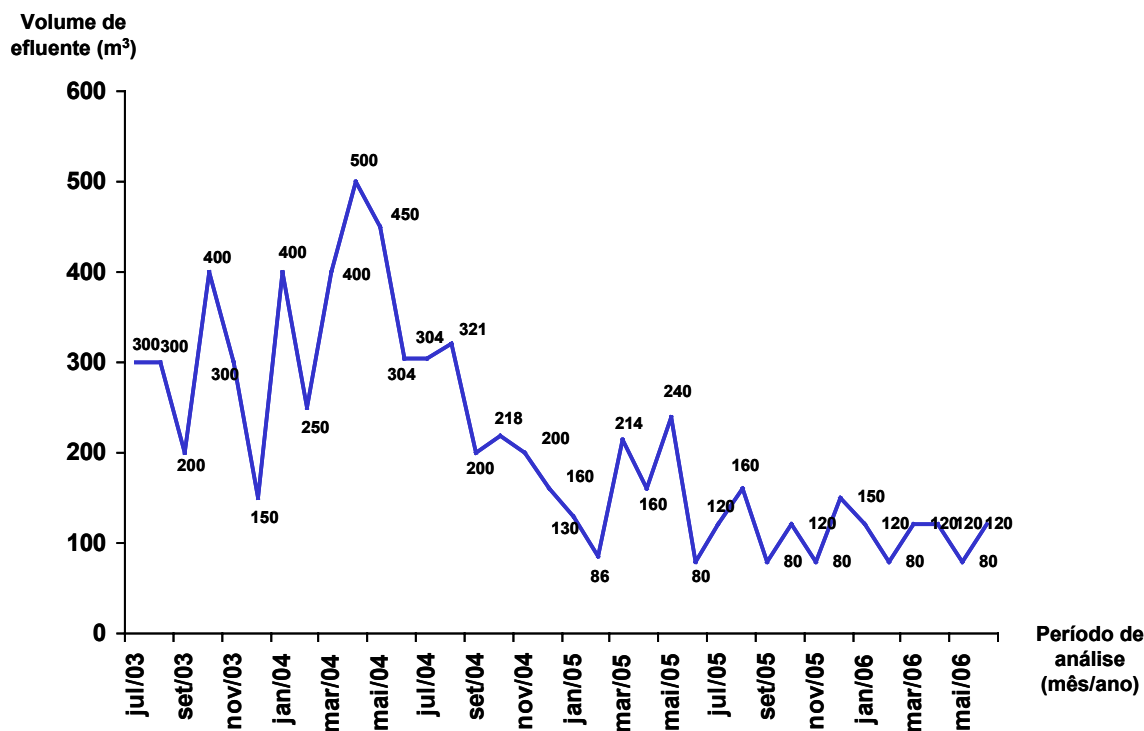


Figura 19 – Histórico do volume mensal (m³) de efluentes tratados da unidade de defensivos agrícolas e encaminhados à ETDI

Com base nos resultados obtidos e apresentados na Figura 19, observa-se uma progressiva redução no volume de efluente gerado e tratado. Também é possível constatar que em alguns meses é gerada uma quantidade muito pequena de efluentes, o que está ligado à sazonalidade da produção de defensivos agrícolas.

Após medidas organizacionais adotadas na unidade, hoje em dia, todo o efluente gerado no mês é tratado dentro do próprio mês, não ficando nenhum passivo a ser tratado no mês seguinte. Em função da sazonalidade, característica da produção de defensivos agrícolas, estima-se atualmente para fins de projetos, que a pior condição de geração de efluentes mensais é de 300 m³.

Alinhada com as necessidades da preservação dos recursos hídricos, a Bayer CropScience desenvolveu programas para a redução do consumo de água e reaproveitamento interno de água, o que propiciou uma redução significativa na geração de efluentes. Todos os esforços para a redução da geração de efluentes já foram feitos, não sendo mais possível reduzir a quantidade gerada.

Tendo como base a necessidade de proteger os recursos naturais e buscar inovações tecnológicas que solucionem as questões ambientais prementes do mundo moderno, além do equilíbrio entre produção e custos, as empresas devem definir sua atuação no mercado de maneira a assegurar a competitividade a longo prazo e utilizar

argumentos ecologicamente corretos, que possam ser verificados e controlados (Pawlowsky, 2002).

Observa-se que há a necessidade do manejo adequado dos recursos hídricos, compatibilizando-se os seus diversos usos, de forma a garantir a água na qualidade e quantidade desejáveis aos diversos fins. Este é um dos grandes desafios da humanidade: saber aproveitar seus recursos hídricos, de forma a garantir seus usos múltiplos, hoje e sempre (Mota, 2000). Desta maneira, a empresa que reduz o seu consumo efetivo de água com otimizações no processo e reutilização e, simultaneamente, trata suas águas residuárias no intuito de atingir metas e preservar o meio ambiente, será vista como pioneira na busca de soluções viáveis e de consenso (Pawlowsky, 2002).

Alinhada com o princípio do desenvolvimento sustentável, a unidade pretende obter resultados cada vez melhores após o pré-tratamento, para possibilitar a reutilização do efluente tratado no próprio processo produtivo, o que ocasionaria uma redução no consumo de recursos naturais (água da empresa fornecedora de água e da captação de poços).

6.3.2. Eficiência da Remoção de DQO

A análise de DQO é realizada no final do pré-tratamento do efluente, como um parâmetro de controle da metodologia empregada. Se o resultado de DQO for menor do que 4.000 mg/L, valor permitido pela legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro, o efluente pode ser enviado para o tratamento biológico final. Caso seja maior ou igual a 4.000 mg/L este deve retornar ao início do pré-tratamento.

Os dados obtidos para o resultado de DQO, no levantamento histórico realizado de julho/2003 a junho/2006, encontram-se no gráfico da Figura 20.

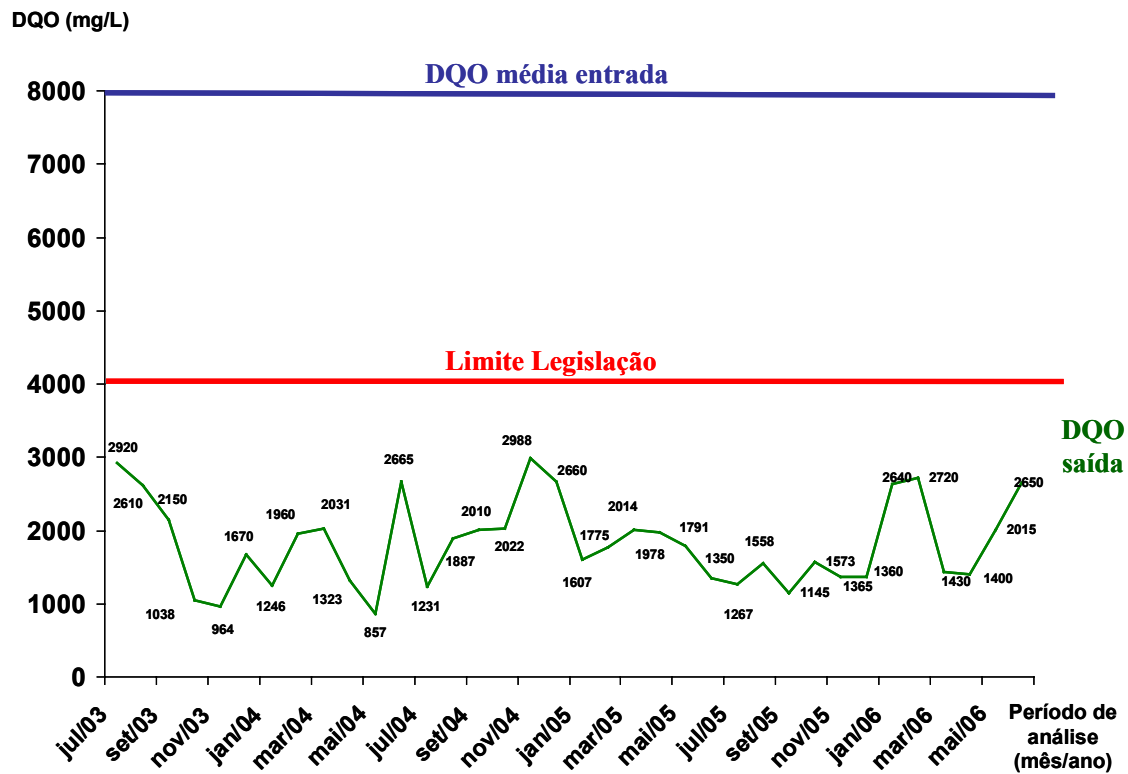


Figura 20 – Valores de DQO: históricos de entrada e saída do sistema de pré-tratamento e limite de legislação (FEEMA, 1991)

Com base nestes resultados, verifica-se que todas as correntes enviadas para o tratamento biológico estiveram de acordo com o permitido pela legislação ambiental estadual (FEEMA). Considerando que a média da DQO do efluente antes do pré-tratamento está em torno de 8.000 mg/L, verifica-se que a metodologia empregada consegue reduzir significativamente a DQO do efluente proveniente de uma indústria de defensivos agrícolas.

Alguns picos de valores de DQO constatados são justificados por: variações no processo, sazonalidade da produção e, em alguns casos, por ter sido realizado um único descarte de efluentes no mês (quando o volume é menor ou igual a 80 m³).

Para facilitar a verificação da eficácia da metodologia empregada, a Figura 21 apresenta a eficiência de remoção da DQO, considerando-se o valor médio de DQO antes do pré-tratamento de 8.000 mg/L e empregando-se a Equação 1 apresentada no item 5.4.3.2.

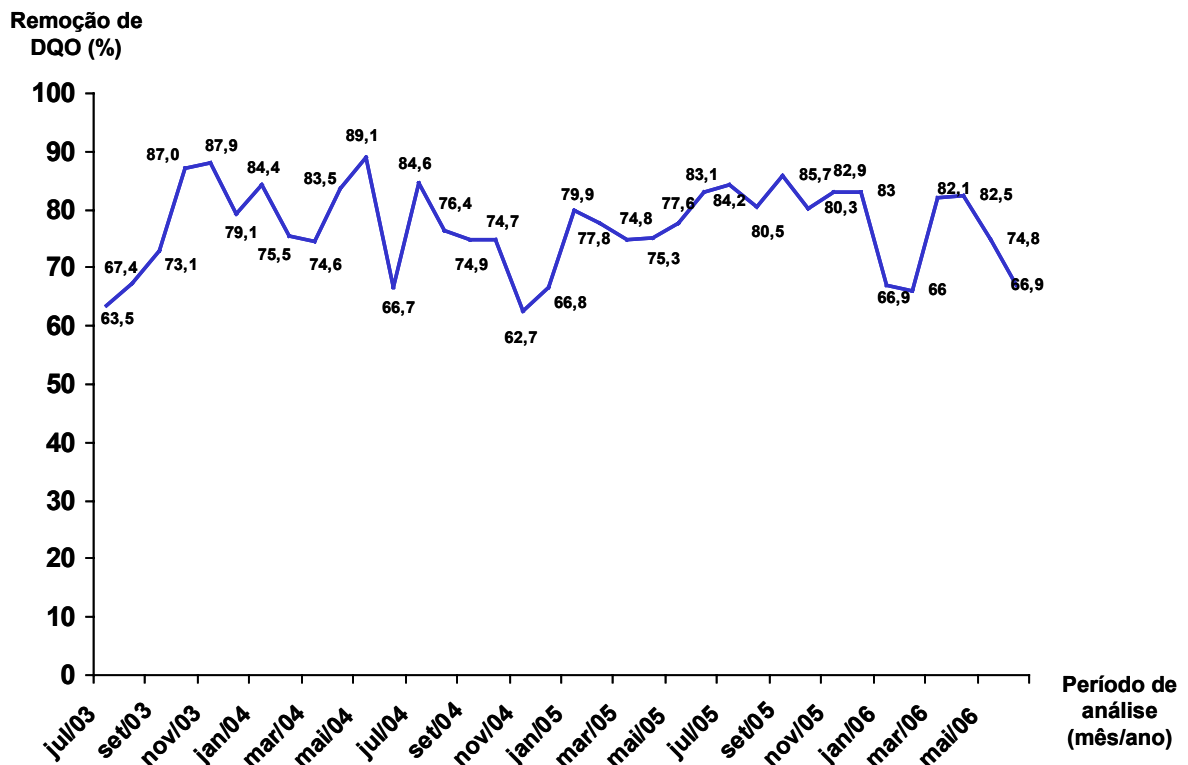


Figura 21 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO (%)

Os resultados da eficiência de remoção de DQO mostram que esta remoção varia entre 62,7% e 89,1%, com média de 77,1%. Desta forma verifica-se que a técnica de adsorção em carvão ativo é bastante eficaz para o pré-tratamento de efluentes provenientes da indústria de defensivos agrícolas.

Segundo Costa (2002), a adsorção em carvão ativo é um processo de grande aplicabilidade em vários setores industriais, podendo ser empregado no pré-tratamento de efluentes não-biodegradáveis, tornando-o mais adequado ao tratamento biológico. Muitas indústrias de defensivos agrícolas utilizam a adsorção em carvão ativo para a remoção de matéria orgânica dos efluentes gerados, antes do seu envio para o tratamento final em uma estação de tratamento biológico.

Com os resultados obtidos consegue-se comprovar que esta técnica, também é eficaz nesta unidade de Belford Roxo. Com valores relativamente altos de remoção da DQO, consegue-se enquadrar o valor da DQO final dentro do previsto na DZ-205 da FEEMA, antes do seu envio para o tratamento biológico final.

Porém há necessidade de se obter uma remoção de DQO ainda maior, pois a referida indústria pretende reutilizar o seu efluente após o pré-tratamento no processo. Para que isso ocorra, será necessário associar uma nova técnica à adsorção em carvão

ativo, que leve em consideração a existência de matéria orgânica na forma de sólidos suspensos e que vise remover os componentes de estrutura mais complexa, que não conseguem ser removidos pelo carvão ativo.

6.3.3. Monitoramento da Carga Orgânica

Na análise dos itens 6.3.1 e 6.3.2, observa-se que o volume de efluente tratado diminui ao longo dos anos e a sua DQO final é praticamente constante. Com base nesses dados do levantamento histórico, acompanhou-se também o comportamento dos valores da carga orgânica antes e após o pré-tratamento dos efluentes.

Os dados calculados para a carga orgânica de entrada, com base na equação apresentada no item 5.4.3.3, isto é, antes do seu pré-tratamento, encontram-se no gráfico da Figura 22.

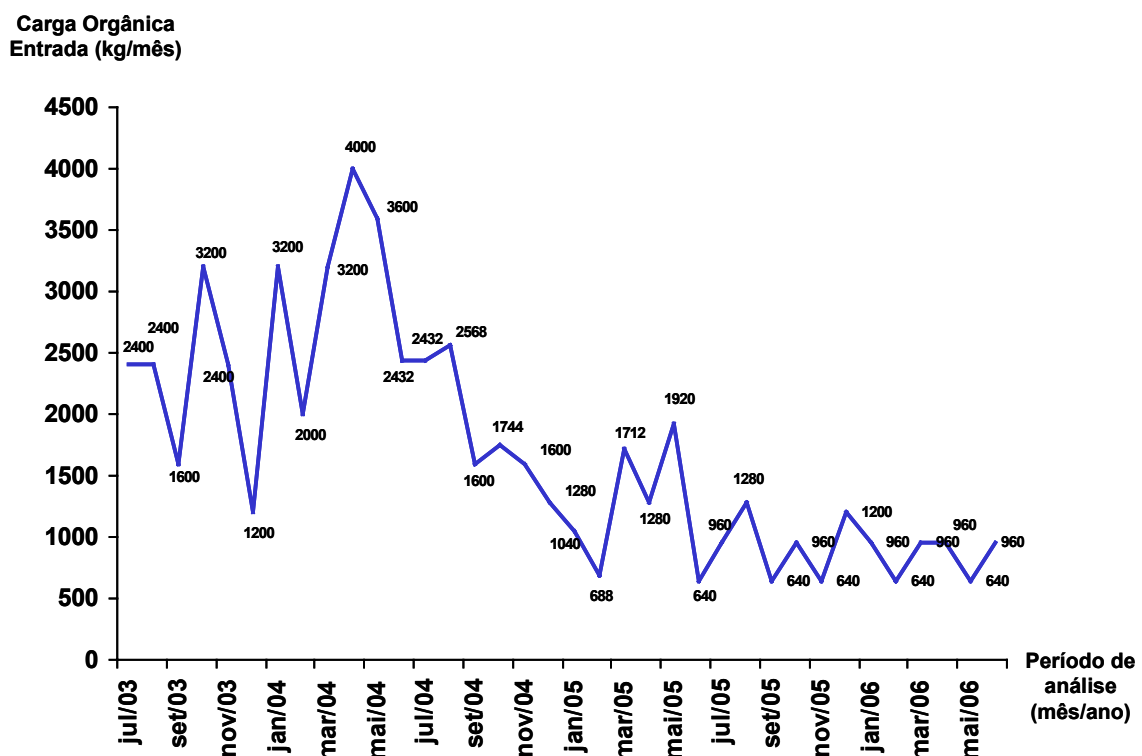


Figura 22 – Gráfico de monitoramento da carga orgânica antes do pré-tratamento de efluentes

Os dados calculados para a carga orgânica após o pré-tratamento, com base na equação apresentada no item 5.4.3.3, no gráfico da Figura 23.

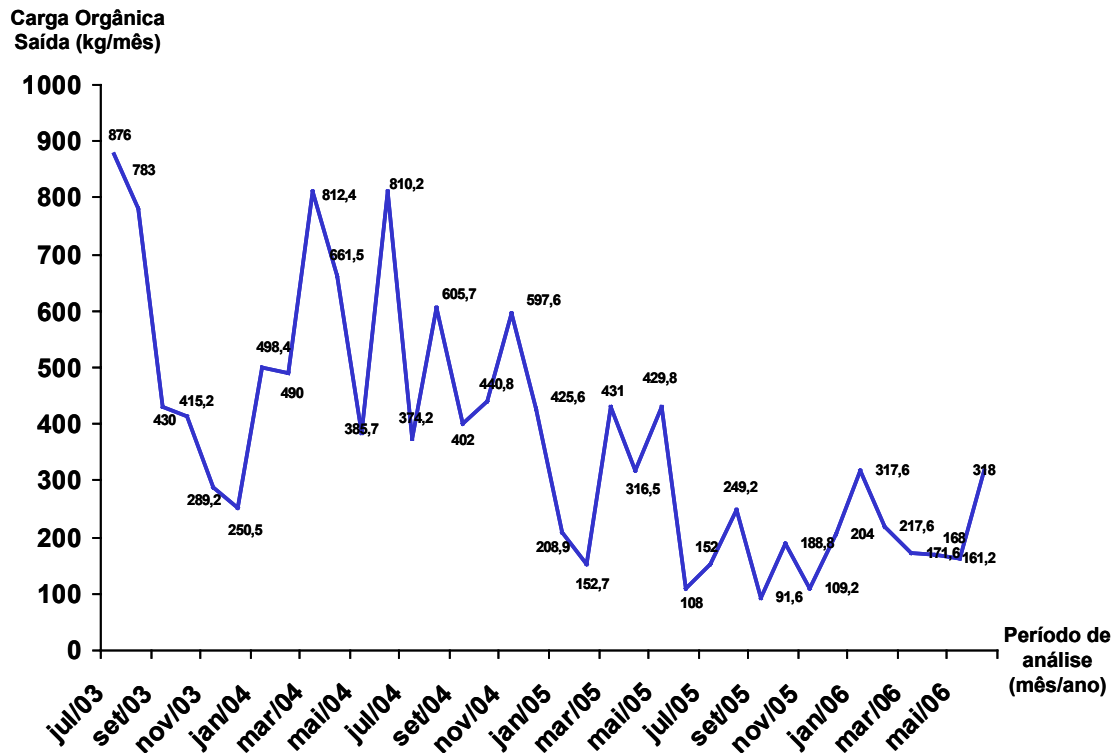


Figura 23 – Gráfico de monitoramento da carga orgânica após o pré-tratamento de efluentes

No Estado do Rio de Janeiro não existe uma legislação específica para o estabelecimento de limites para a carga orgânica. A legislação é aplicável somente para DQO de entrada e saída de uma estação de tratamento.

Com base nestes resultados, verifica-se que a carga orgânica antes e após o pré-tratamento vem diminuindo. Logo, as ações de minimização do volume de efluentes e reaproveitamento dos efluentes gerados reduzem significativamente a carga orgânica, não afetando na mesma proporção os valores da DQO. Este fato é um indicativo que as ações empreendidas não proporcionam somente a redução no volume de efluente gerado, mas também acarretam uma menor quantidade de contaminantes incorporados ao efluente.

Alguns picos de valores de carga orgânica podem ser justificados pelos mesmos motivos da DQO: variações no processo, sazonalidade da produção e em alguns casos ter sido realizado um único descarte no mês.

Para facilitar a verificação da eficácia da metodologia empregada, a Figura 24 apresenta a eficiência de remoção da carga orgânica.

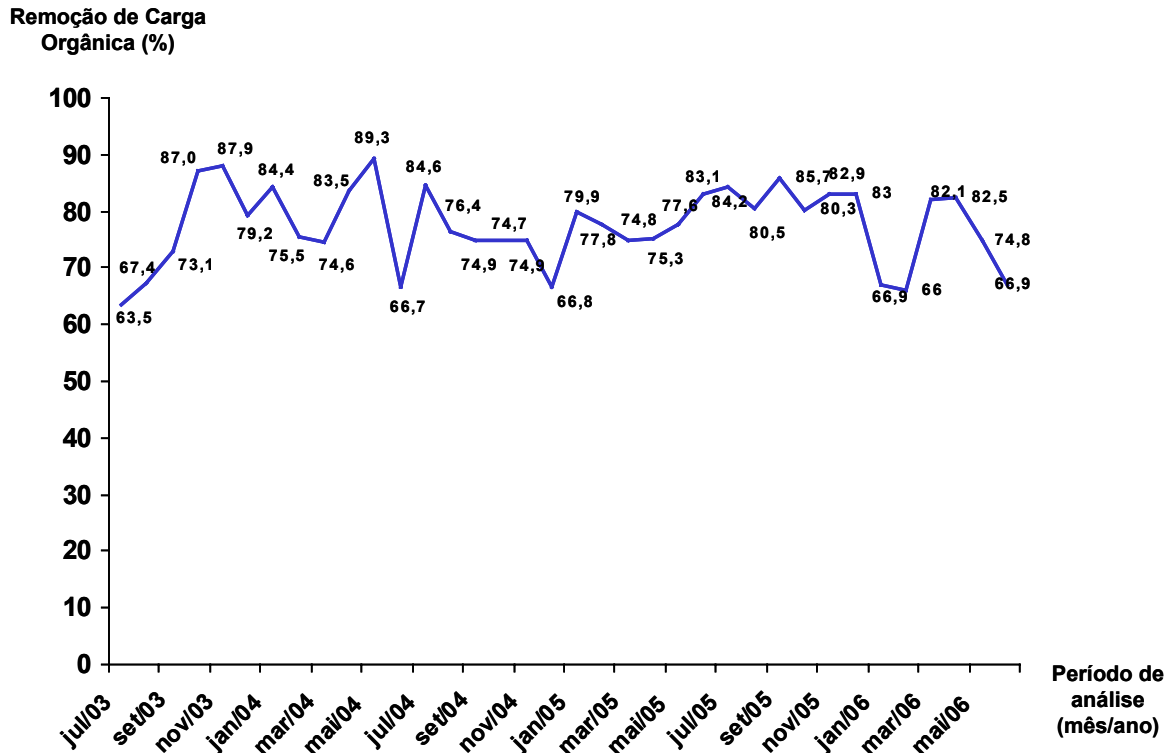


Figura 24 – Gráfico de monitoramento da remoção da carga orgânica (%)

Os resultados da eficiência de remoção da carga orgânica mostram que a remoção varia entre 63,5% e 89,3%, com média de 77,5%. Estes valores estão diretamente relacionados com a remoção de DQO (item 6.3.2), pois ambos os parâmetros expressam a quantidade de oxigênio para oxidar quimicamente os contaminantes presentes no efluente. Desta forma, verifica-se que a técnica de adsorção em carvão ativo para o pré-tratamento de efluentes provenientes de indústrias de defensivos agrícolas, em conjunto com as medidas organizacionais aplicadas para a redução da geração de efluentes na unidade industrial, são bastante eficazes na remoção da carga orgânica.

6.3.4. Monitoramento da Toxicidade a Bactérias (CE_{50})

A avaliação da toxicidade aguda com bactérias bioluminescentes geneticamente modificadas (K70 PDB-101), foi realizada pelo método Microtox[®] no efluente após o pré-tratamento com carvão ativo.

A Figura 25 apresenta o gráfico com a variação média mensal da CE_{50} (%) no decorrer do tempo.

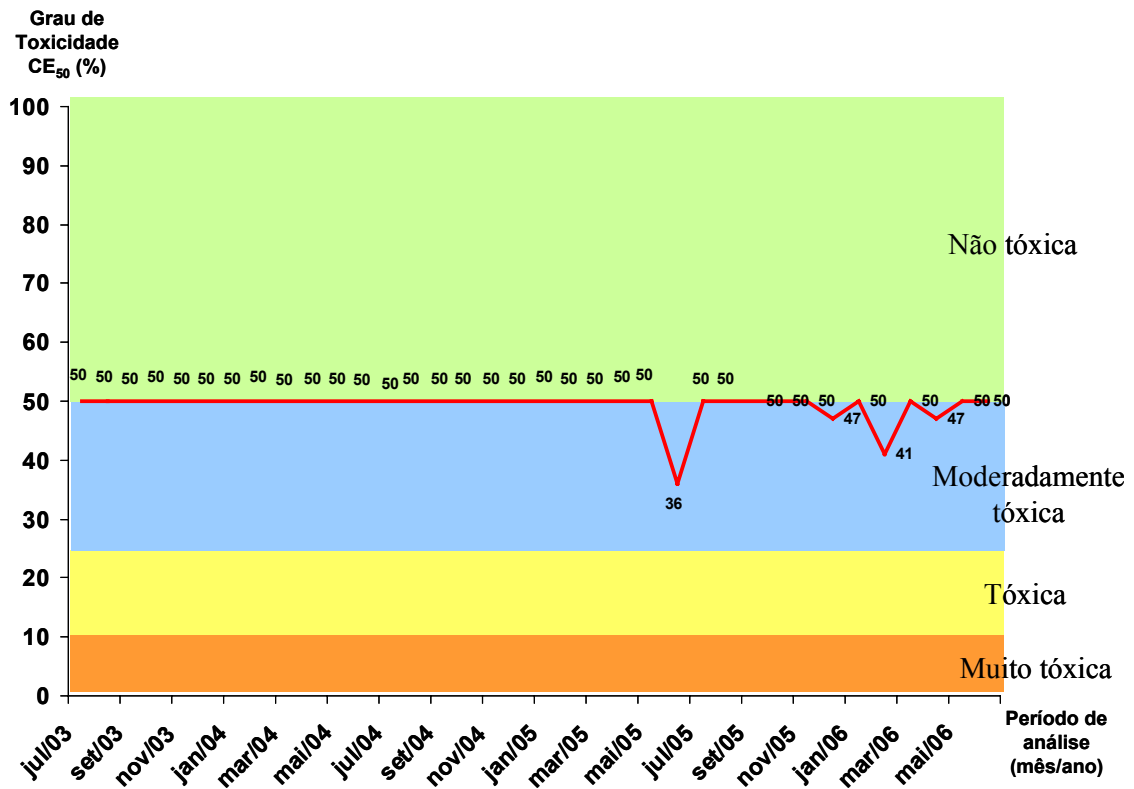


Figura 25 – Histórico de valores de toxicidade do efluente após o sistema de pré-tratamento e definições das faixas de diferentes graus de toxicidade

Com base nos resultados apresentados anteriormente para a toxicidade a bactérias, verifica-se que todos os descartes foram realizados de acordo com o que é recomendado para não afetar a eficiência do tratamento biológico final. Com isso, pode-se afirmar que a técnica de adsorção em carvão ativo é eficaz para a remoção da toxicidade do efluente gerado.

Segundo Silva *et al.* (2001), as cargas não tóxicas ($CE_{50} > 50\%$) e as cargas moderadamente tóxicas (CE_{50} : 25 – 50%) é que são ideais para o tratamento biológico na ETDI do Complexo Industrial de Belford Roxo, pois as demais cargas afetam ou inibem a atividade dos microrganismos presentes no lodo ativado.

Costa (2002) observou que a adsorção em carvão ativo é um processo de grande aplicabilidade em vários setores industriais, podendo ser empregado no pré-tratamento de efluentes tóxicos, pois pode reduzir a frequência de impactos causados pelas cargas tóxicas que chegam à estação de tratamento biológico de efluentes.

6.3.5. Consumo de Carvão Ativo

No período analisado neste levantamento, a média mensal do consumo de carvão ativo reside na faixa de 1.200 a 1.500 kg, sendo a variação função da quantidade tratada e das características do efluente a ser tratado.

Após o tratamento, o carvão ativo utilizado e impregnado é enviado para tratamento no Incinerador de Resíduos do Complexo Industrial de Belford Roxo. Não foram desenvolvidos até o momento estudos para a regeneração desse carvão ativo, em função da facilidade para a incineração do mesmo, esta pode ser inclusive uma sugestão para um estudo futuro.

A média de gastos mensais com o consumo de carvão ativo e sua posterior incineração fica em torno de US\$ 4.310,00.

6.4. Tratamento com Agente Coagulante / Floculante e Carvão Ativo

No presente tópico pretende-se analisar os resultados dos testes preliminares realizados com o agente coagulante / floculante, bem como os obtidos após a sua inclusão no processo de pré-tratamento de efluentes, em conjunto com a adsorção em carvão ativo.

Com base nesses resultados busca-se avaliar as características principais do efluente (DQO e toxicidade a bactérias) após o pré-tratamento e da eficácia da metodologia proposta empregada.

6.4.1. Testes de Coagulação / Floculação

Com o objetivo de reduzir o teor de matéria orgânica, sólidos em suspensão e, principalmente, a toxicidade do efluente, que é tratado por adsorção em carvão ativo antes do envio ao tratamento biológico, foram realizados testes de coagulação / floculação para se estudar a possibilidade da implantação desse processo no pré-tratamento de efluentes da unidade de produção de defensivos agrícolas.

Dois procedimentos podem ser utilizados em experimentos de laboratório para se estabelecer as condições adequadas para a coagulação eficiente do efluente, são eles: o "Jar Test" ou "Teste em Jarros", no qual o pH e a dosagem de coagulante são variados até se atingirem as condições ótimas de operação; e o controle do potencial zeta, no qual

o coagulante é adicionado até que se obtenha potencial zeta igual a zero (Eckenfelder Jr., 1989).

Nesse estudo adaptou-se o ensaio em “Jar Test”, utilizando-se provetas, de forma a determinar as melhores condições de pH, as concentrações dos agentes empregados, bem como, o melhor conjunto de coagulante e polieletrólito a ser utilizado no processo de coagulação / floculação. É importante destacar que os ensaios de “Jar Test” são empíricos e os resultados, geralmente, comparados em termos visuais ou medidas de turbidez do sobrenadante ou pela altura da camada de sólidos depositados.

Nos ensaios preliminares em escala de bancada foram testados três coagulantes comerciais diferentes em diversas concentrações: Panfloc AB 346 da Pan-Americana S/A e Vitalsac TCR e Vitalfloc P18 da Polivital S/A. Os três coagulantes testados são inorgânicos catiônicos pré-polimerizados a base de policloreto de alumínio (PAC). O grau de polimerização depende de vários fatores do processo de fabricação, em particular do número de hidroxilas na molécula. Os grupos hidroxila através de ligações de coordenação com os átomos de alumínio formam compostos polinucleares.

Os compostos pré-polimerizados, nos quais as cadeias de polímeros estão pré-formadas, exibem uma alta concentração de carga catiônica na unidade polimérica. Como o poder do coagulante aumenta exponencialmente com o aumento da carga, os coagulantes pré-polimerizados exibem um poder coagulante maior e a velocidade de formação de flocos é superior à dos coagulantes tradicionais não pré-polimerizados, garantindo aos flocos maior densidade.

Os coagulantes testados, conforme informações dos fabricantes, não alteram o pH do efluente tratado, e ainda possuem a propriedade de seqüestrar íons metálicos dissolvidos na água. Os fabricantes recomendam que nos ensaios realizados seja feita a variação da dosagem e o pH de coagulação do efluente, pois cada coagulante apresenta uma faixa ideal de pH e de dosagem para cada tipo de efluente.

O efluente utilizado nos testes preliminares foi gerado na produção de defensivos agrícolas da Bayer CropScience. Para os testes foram escolhidos efluentes com maior quantidade de sólidos suspensos totais, coloração e presença de óleo e solventes, identificados através de observação visual e com o auxílio dos operadores, que indicaram as correntes mais problemáticas para o pré-tratamento.

Foram realizados 45 ensaios preliminares de coagulação, para seleção do melhor coagulante através de observação visual. Nestes ensaios, procurou-se variar a concentração de cada produto testado, diluindo-o em água em concentrações que variam na faixa entre 0,1 e 6% v/v. Para cada coagulante foram realizados 15 ensaios em provetas de 1.000 mL, onde foram adicionados 1.000 mL de efluente e o coagulante em

diversas faixas de concentração. Após 24 horas de repouso, utilizou-se como critério de escolha do melhor coagulante a observação visual e a determinação do pH.

Após os testes de coagulação foram realizadas determinações do pH do sobrenadante de cada teste e verificou-se que não houve uma alteração significativa do pH nas amostras tratadas com os diferentes coagulantes. Os valores para o pH final oscilaram entre 6,8 a 7,2 e os valores para o pH inicial ficaram entre 6,5 e 7,5, o que evidencia que os coagulantes testados não alteram significativamente o pH do efluente, conforme informado pelos fornecedores dos mesmos.

De acordo com a observação visual realizada pelo laboratório de desenvolvimento da Bayer CropScience, o coagulante Vitalsac TCR não apresentou eficácia na remoção dos sólidos suspensos totais das amostras testadas. O coagulante Panfloc AB 346 apresentou uma boa eficiência na remoção dos sólidos, porém, quando comparado ao Vitalfloc P 18 verificou-se que removeu uma menor quantidade de sólidos. Sendo assim, o coagulante Vitalfloc P18 foi o que apresentou melhores resultados de poder coagulante e velocidade de formação dos flocos.

Realizou-se então a comparação visual entre os 15 testes realizados com o Vitalfloc P18, nas diferentes concentrações entre 0,1 e 6% v/v. Verificou-se que a melhor concentração para o tratamento do efluente em estudo foi 1% v/v, para o qual obteve-se uma maior quantidade e uma maior velocidade de formação de flocos.

Observou-se também que nenhum dos coagulantes testados foi eficaz na remoção de sólidos de amostras contendo traços de óleo e solvente, que dificultam o processo de coagulação / floculação. Para estes efluentes específicos identifica-se a necessidade de estudar uma alternativa para o pré-tratamento, podendo ser considerada uma sugestão de estudo futuro.

Tendo sido feita a seleção do coagulante (Vitalfloc P18 – 1% v/v), passou-se para os testes com o floculante comercial. Estes testes foram realizados no laboratório da Bayer CropScience em Portão (RS), em um reator de 4 L, conforme apresentado na Figura 26. Foram realizados 10 ensaios no reator com amostras da mistura de efluentes já tratadas no sistema atual, coagulante selecionado e floculante Vitalfloc Aniônico (polímero aniônico de baixa massa molar). Estes ensaios, com um tempo de repouso de 8 horas, indicaram que:

- as concentrações ótimas são: 1% v/v de Vitalfloc P18 e 0,05% v/v de Vitalfloc Aniônico, e
- é necessário ajustar, quando necessário, o pH da mistura para $7,0 \pm 0,2$ com cal hidratada ou soda cáustica.



Figura 26 – Fotos dos testes com Vitalfloc P18 e Vitalfloc Aniônico: (a) reator utilizado e (b) efluente clarificado

Através da observação visual dos testes realizados com o Vitalfloc P18 e o Vitalfloc Aniônico, observou-se que o efluente da Bayer CropScience é composto por uma grande quantidade de sólidos suspensos e que o par coagulante / floculante em questão, nas dosagens indicadas, consegue remover uma grande quantidade de sólidos, obtendo-se um clarificado de ótima qualidade. A utilização de coagulante / floculante nesse processo tem o objetivo de reduzir o teor de DQO e de sólidos em suspensão. A redução da DQO será discutida no item a seguir, no qual serão apresentados os resultados de remoção de DQO após a etapa de coagulação / floculação.

O pH do efluente deve ser levado em consideração na determinação da condição ótima de atuação de cada coagulante / floculante. O pH ideal geralmente fica na faixa de 6,8 a 7,2, o que foi verificado durante os testes realizados pelo laboratório de Portão e de acordo com as informações enviadas pelo fornecedor, com a determinação do pH ótimo de $7,0 \pm 0,2$.

Considerando a observação visual, Figura 26 (b), conseguiu-se uma boa remoção de sólidos, o que é um fator bastante relevante tendo em vista que os efluentes provenientes da produção de defensivos agrícolas da Bayer CropScience possuem alta concentração de sólidos suspensos totais, principalmente quando esse efluente é proveniente da produção de defensivos agrícolas sob a forma de pó ou granulados.

A utilização de coagulantes / floculantes proporciona maior eficiência na remoção desses sólidos em menor tempo de duração. A decantação natural desses sólidos ocorre de forma lenta, o que aumentava o tempo do processo de pré-tratamento e não se conseguia uma alta remoção desses sólidos. Concluiu-se então que a aplicação de um par coagulante / floculante é bastante benéfica ao processo na remoção de sólidos suspensos totais.

A remoção desses sólidos em etapa anterior à adsorção em carvão ativo no processo de pré-tratamento dos efluentes gerados é extremamente importante, pois proporciona um melhor rendimento da adsorção, evitando que esses sólidos interajam com a superfície interna do carvão ativo, provocando sua rápida saturação, bem como o entupimento do sistema.

6.4.2. Testes de Remoção de DQO e Toxicidade Aguda a Bactérias

Neste tópico serão apresentados os resultados de remoção de DQO obtidos nos testes realizados na estação de pré-tratamento da unidade de Portão, que apresenta configuração semelhante à proposta para o pré-tratamento na unidade de Belford Roxo, apresentada no item 5.3.

Os resultados da eficiência de remoção de DQO foram avaliados nas seguintes etapas: após a adição de Vitalfloc P18 (1% v/v) e Vitalfloc Aniônico (0,05% v/v) e após a adsorção em carvão ativo. Já a análise de toxicidade aguda a bactérias só foi realizada após a adsorção em carvão ativo.

6.4.2.1. Eficiência da Remoção de DQO após a aplicação de Vitalfloc P18 e Vitalfloc Aniônico

Após a determinação da melhor dosagem de Vitalfloc P18 e Vitalfloc Aniônico, realizou-se o teste com diversas amostras de efluente, para avaliação da remoção de DQO com a utilização deste par coagulante / floculante.

Após o período de decantação de 8 horas, foram realizadas análises de DQO nos sobrenadantes. Foram utilizadas amostras de diversos efluentes gerados pela fábrica. Os efluentes utilizados nos testes possuem uma faixa diversificada nos valores de DQO, pois são amostras isoladas, sem serem misturadas a outros efluentes para a obtenção do valor médio de DQO de entrada no pré-tratamento de 8.000 mg/L. Os resultados de DQO e de remoção de DQO encontram-se nos gráficos da Figuras 27 e 28, os quais expressam os resultados de 30 ensaios diferentes.

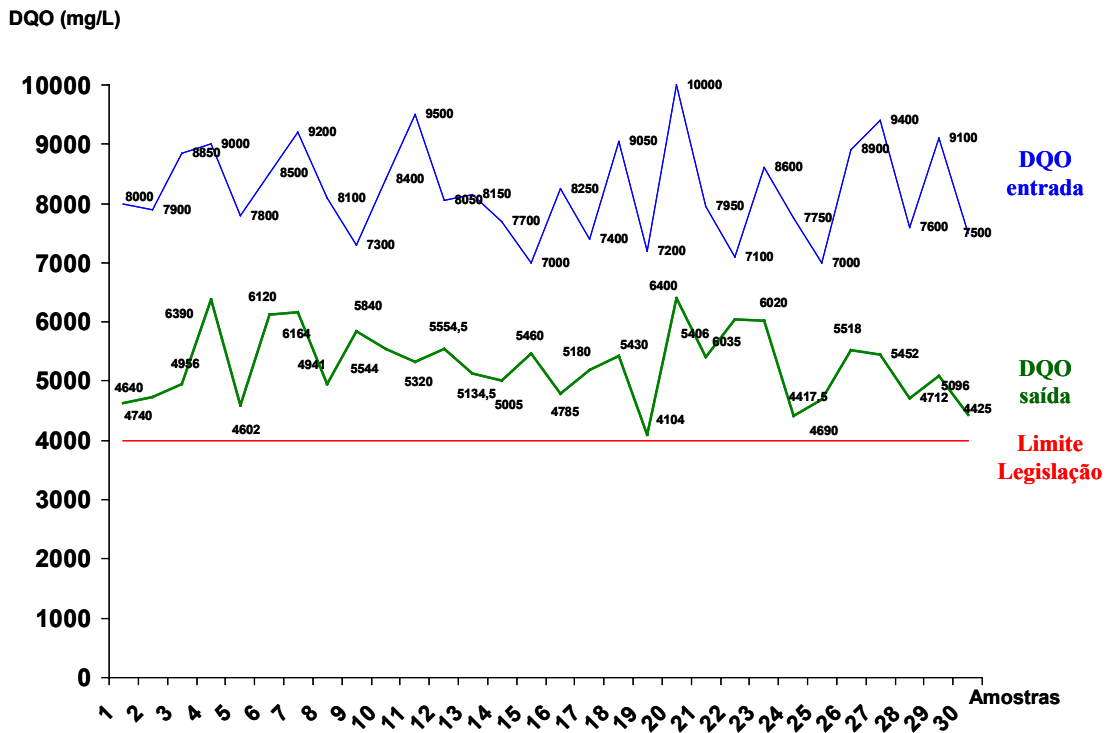


Figura 27 – Gráfico de monitoramento dos valores de DQO antes (entrada) e após (saída) a adição do par coagulante / floculante, bem como o limite estabelecido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1991)

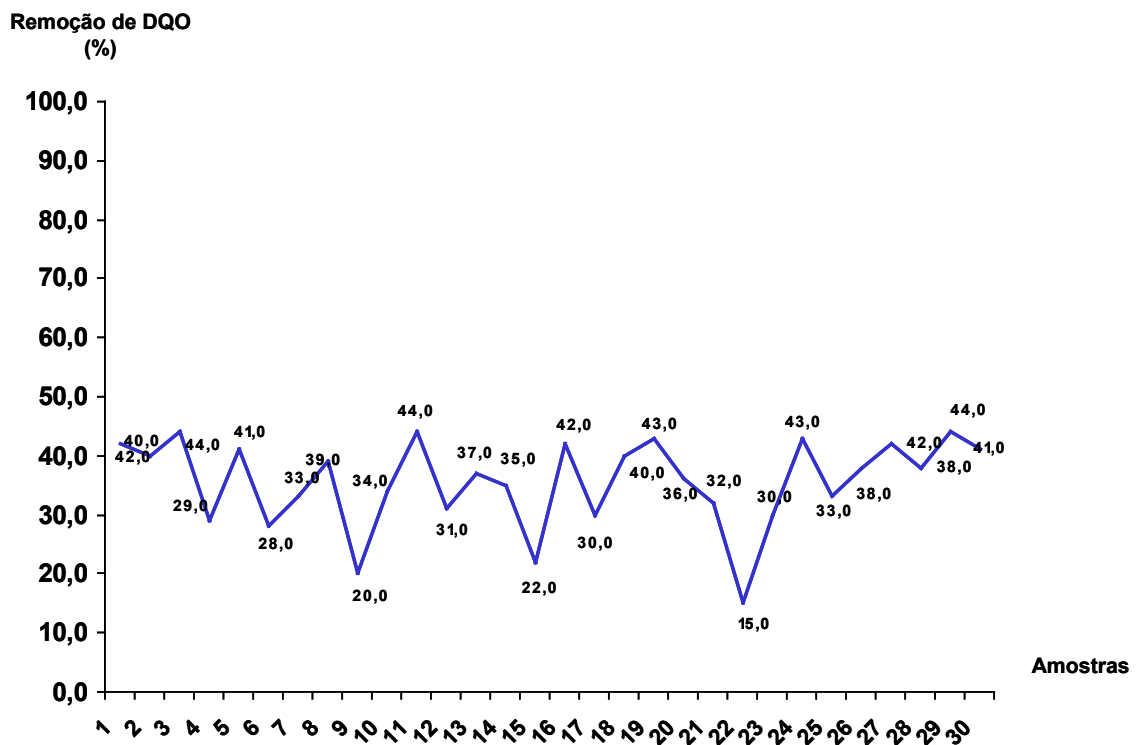


Figura 28 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO após a adição do par coagulante / floculante

Com base nestes resultados, verificou-se que a adição do par coagulante / floculante proporcionou remoção de DQO. Em função da variação da composição do efluente, a remoção de DQO oscilou entre 15 e 44%, com um valor médio de 36%. Isso mostra que uma parte da carga orgânica (DQO) encontra-se sob a forma de sólidos suspensos totais. Esse pré-tratamento físico-químico não foi suficiente para a adequação do efluente ao valor permitido pela legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro (4.000 mg/L) para envio para o tratamento biológico (FEEMA, 1991). Desta forma, ainda foi necessário o pré-tratamento por adsorção em carvão ativo para o enquadramento do efluente.

6.4.2.2. Eficiência da Remoção de DQO após a adsorção em carvão ativo

Após a coagulação / floculação, deu-se continuidade ao processo de pré-tratamento com a adsorção em carvão ativo. Após esta etapa, foram realizadas análises de DQO no efluente para verificar a eficiência na remoção de DQO no processo de pré-tratamento com coagulante / floculante e adsorção em carvão ativo. Os resultados de DQO e de remoção de DQO após a adsorção em carvão ativo encontram-se nos gráficos das Figuras 29 e 30.

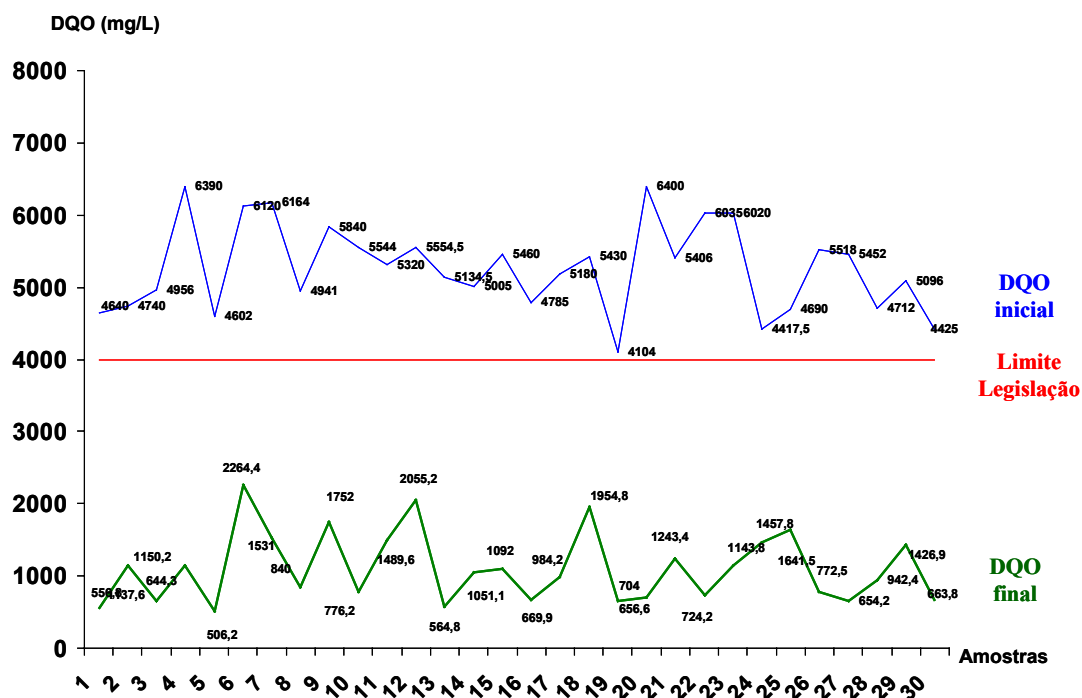


Figura 29 – Gráfico de monitoramento dos valores de DQO antes (inicial) e após (saída) a adsorção em carvão ativo, bem como o limite estabelecido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1991)

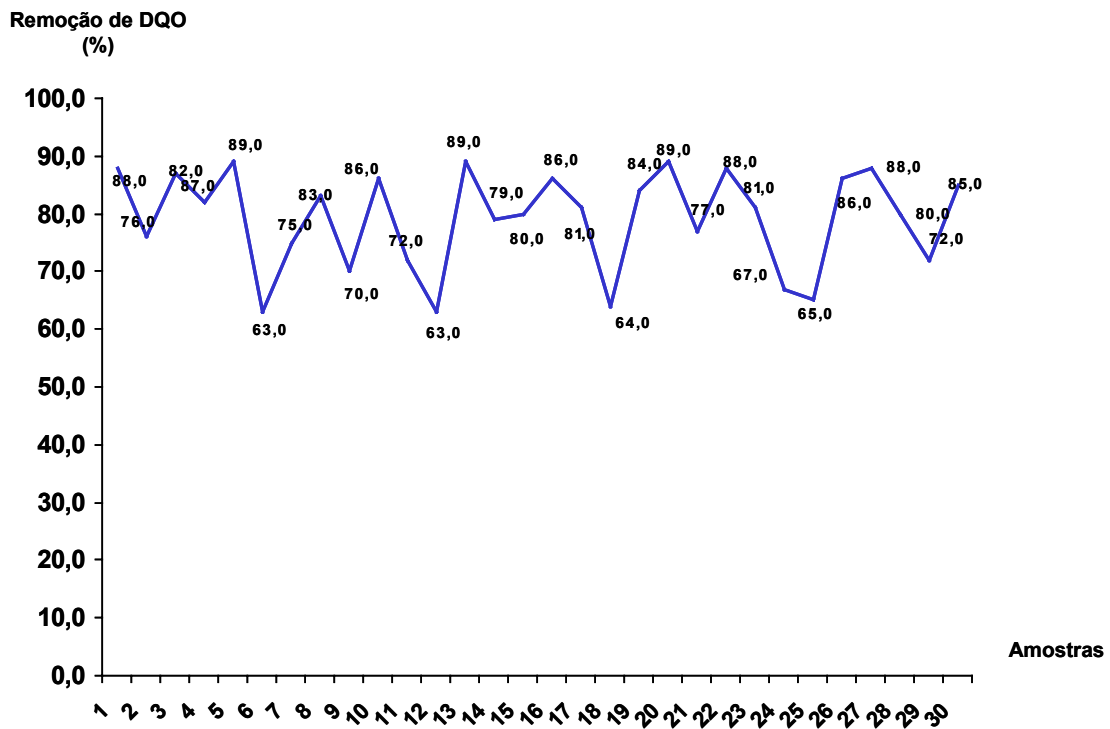


Figura 30 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO alcançado na etapa de adsorção em carvão ativo

Com base nestes resultados, constatou-se que todas as correntes a serem enviadas para o tratamento biológico estão de acordo com o permitido pela legislação ambiental estadual da FEEMA (1991).

Os resultados da eficiência de remoção de DQO decorrentes da etapa de adsorção em carvão ativo mostram que esta remoção variou entre 63 e 89%, com média de 79%, verificando-se então que a técnica é bastante eficaz.

Para facilitar a avaliação da eficiência do processo de pré-tratamento como um todo, abrangendo as etapas de coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo, os resultados de DQO e a remoção de DQO encontram-se nos gráficos das Figuras 31 e 32.

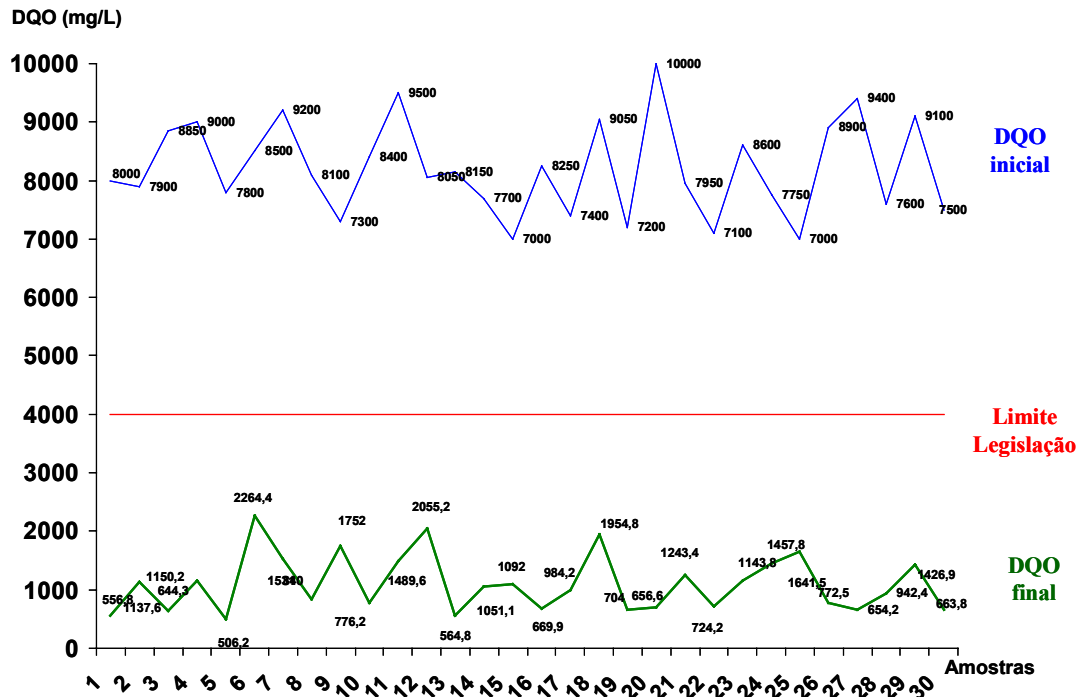


Figura 31 – Gráfico de monitoramento dos valores de DQO antes (inicial) e após (final) o tratamento com agente coagulante / floculante e adsorção em carvão ativo, bem como o limite estabelecido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1991)

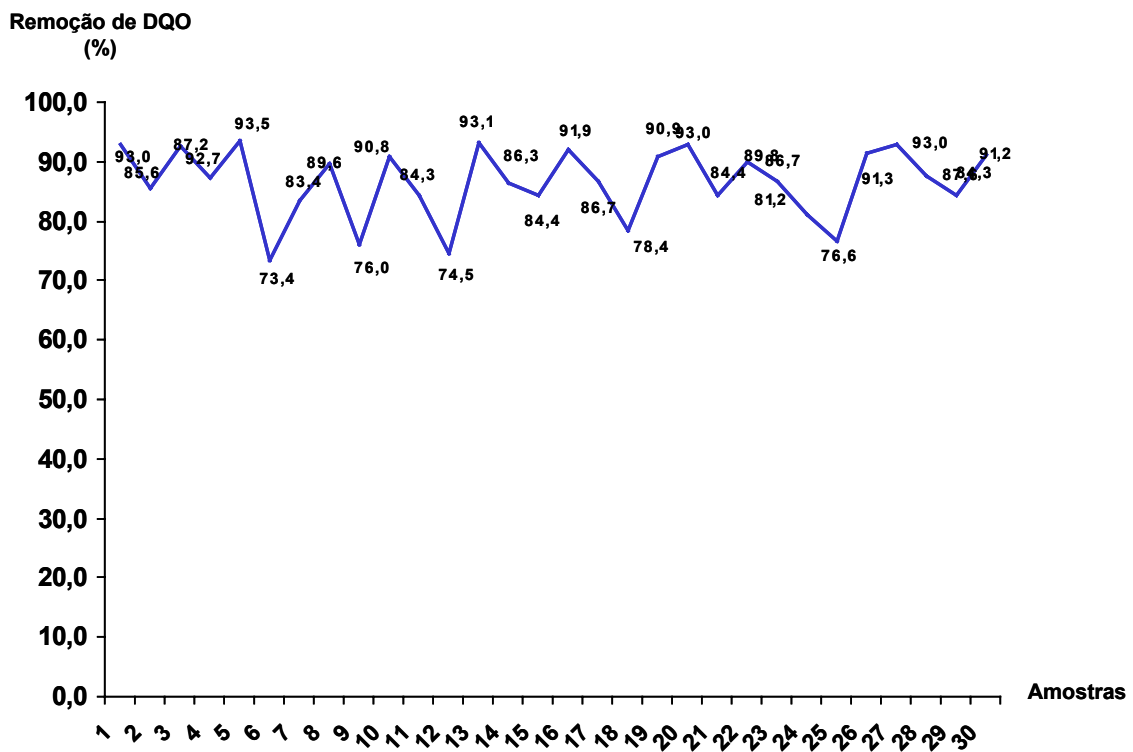


Figura 32 – Gráfico de monitoramento da remoção de DQO após tratamento com agente coagulante / floculante e adsorção em carvão ativo

Após a avaliação dos resultados obtidos, considerando-se todo o processo de pré-tratamento (coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo), verificou-se que todas as correntes a serem enviadas para o tratamento biológico estão de acordo com o limite estabelecido pela legislação (FEEMA, 1991). Constatou-se que o pré-tratamento proposto conseguiu reduzir bastante os resultados de DQO do efluente da indústria de defensivos agrícolas em estudo.

Os resultados da eficiência de remoção de DQO variam entre 73,4 e 93,5%, com média de 86,6%, comprovando-se que o tratamento proposto é bastante eficaz. Com a inclusão da etapa de coagulação / floculação, consegue-se obter um aumento na remoção de DQO em relação ao processo anterior, que oscilava entre 62,7 e 89,1%, com média de 77,1% (dados do período entre julho de 2003 e junho de 2006), conforme apresentado no item 6.3.2.

Segundo Kouras *et al.* (1995), a utilização de coagulantes e adsorção em carvão ativo, em etapas separadas ou conjuntas, aumenta a eficiência da remoção de DQO com uma conseqüente redução na quantidade de carvão ativo utilizada.

A coagulação / floculação na etapa anterior à adsorção em carvão ativo, permitiu a remoção dos defensivos agrícolas de menor solubilidade em água, com estruturas químicas mais complexas. Estes compostos com estrutura química mais complexa fazem com que o carvão ativo sature mais rápido, pois não permitem o acesso de outros compostos aos poros do carvão ativo. A remoção destes compostos antes da etapa de adsorção, aumenta a eficiência do processo através do aumento da capacidade de adsorção do carvão ativo, o que provoca uma redução na quantidade necessária de carvão ativo.

Com os resultados obtidos nos testes realizados em Portão, conseguiu-se comprovar que a associação do processo de coagulação / floculação à técnica de adsorção em carvão ativo também é eficaz para o tratamento dos efluentes gerados na produção de defensivos agrícolas de Belford Roxo.

Os resultados obtidos para a DQO de algumas amostras ainda não são suficientes para a reutilização do efluente após o pré-tratamento no processo produtivo da referida indústria. Observou-se, em muitos efluentes, a presença de óleo e solvente, que dificultam o processo de coagulação / floculação. Além disso, verificou-se uma grande concentração de defensivos agrícolas nos efluentes que são gerados, mesmo após a reutilização da primeira água de descontaminação dos equipamentos na partida seguinte.

6.4.2.3. Monitoramento da Toxicidade a Bactérias (CE₅₀)

A avaliação da toxicidade aguda a bactérias foi realizada para todas as 30 amostras testadas, após as duas etapas do pré-tratamento (coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo). Esta avaliação da toxicidade aguda com bactérias bioluminescentes geneticamente modificadas (K-70 PDB-101) foi realizada pelo método Microtox[®], conforme já foi comentado.

No gráfico da Figura 33 são apresentados os graus de toxicidade, com a respectiva CE₅₀ (%), para as amostras.

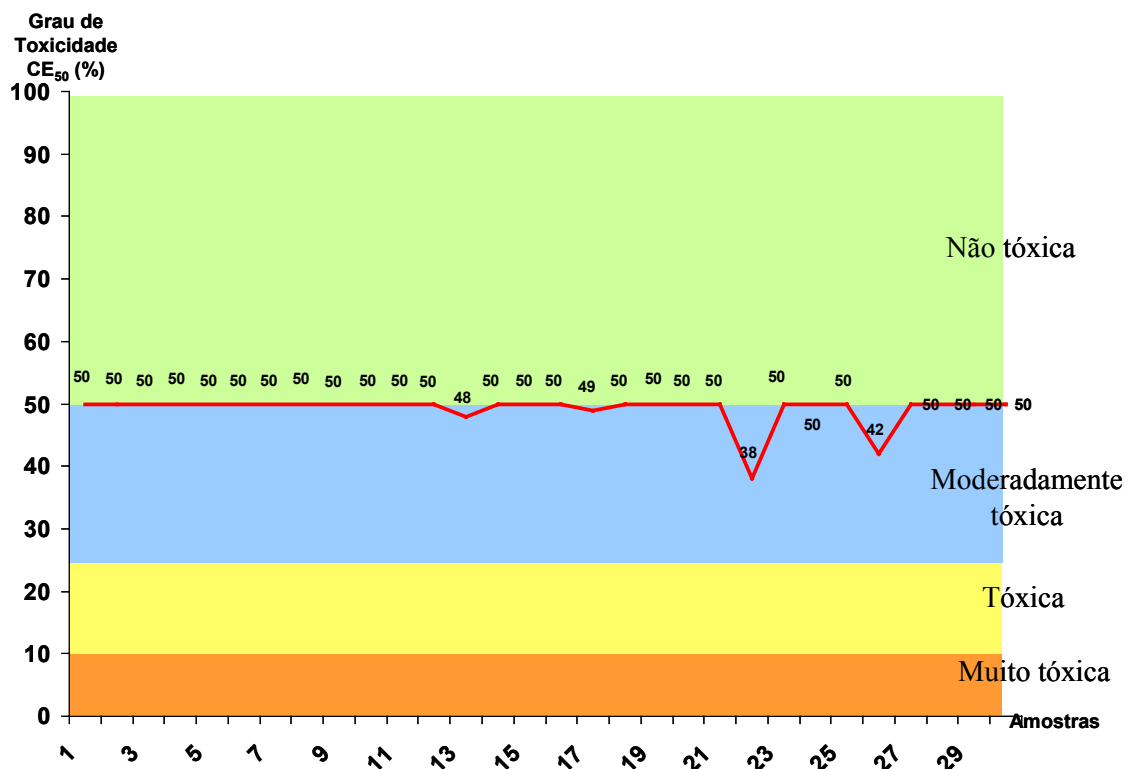


Figura 33 – Valores de toxicidade das amostras de efluente após a seqüência de pré-tratamento e definições das faixas de diferentes graus de toxicidade

Com base na avaliação dos resultados anteriores para a toxicidade a bactérias, verifica-se que todas as amostras de efluentes analisadas podem ser enviadas para o tratamento biológico final de acordo com o que é recomendado para não afetar a eficiência deste tratamento. Conforme determinado no estudo realizado por Silva *et al.* (2001), as cargas não tóxicas (CE₅₀ > 50%) e as cargas moderadamente tóxicas (CE₅₀ entre 25 e 50%) é que são ideais para o tratamento biológico na ETDI do Complexo Industrial de Belford Roxo, pois as demais cargas afetam ou inibem a atividade dos microrganismos presentes no lodo ativado.

Com isso, pode-se afirmar que a combinação da metodologia de coagulação / floculação com a adsorção em carvão ativo, também é eficaz para a remoção da toxicidade do efluente gerado. Os resultados obtidos para esse parâmetro já eram esperados como sendo satisfatórios, pois já se conseguia alcançar os resultados necessários para o tratamento biológico com a adsorção em carvão ativo. A etapa de coagulação / floculação, através da remoção dos compostos de estrutura química mais complexa, geralmente tóxicos, pode permitir a utilização de menor quantidade de carvão ativo para a redução da toxicidade do efluente.

6.4.2.4. Consumo de agente coagulante / floculante e carvão ativo

Com base nos estudos realizados, pode-se estimar que o consumo de coagulantes / floculantes para o tratamento de 200 m³ de efluentes é de, aproximadamente, 2.000 litros de Vitalfloc P18 e 100 litros de Vitalfloc Aniônico. Considerando-se que a maior geração de efluentes da unidade é de 300 m³/mês, tem-se um consumo mensal máximo de 3.000 litros de Vitalfloc P18 e 150 litros de Vitalfloc Aniônico.

Existe também o consumo eventual de soda cáustica para o ajuste do pH do efluente, de aproximadamente até 30 kg para cada 40 m³ de efluente, que corresponde a cada batelada inicial do tratamento. Considerando-se a pior condição de geração de efluentes (300 m³/mês), tem-se o consumo máximo de 225 kg de soda cáustica, porém essa quantidade pode ser menor em função do pH inicial do efluente em cada batelada do pré-tratamento. O ajuste do pH para o pré-tratamento só ocorre quando o efluente encontra-se fora do pH $7,0 \pm 0,2$, não sendo, então, necessário realizar sempre a adição da soda cáustica.

Antes da introdução da etapa de coagulação / floculação, a média mensal do consumo de carvão ativo encontrava-se na faixa de 1.200 a 1.500 kg, sendo a variação em função da quantidade tratada e das características do efluente a ser tratado. Com a introdução do pré-tratamento por coagulação / floculação, ter-se-á uma redução no consumo de carvão ativo, decorrente da otimização do processo. Entretanto, como este processo ainda está em fase de implantação, não se tem um valor conclusivo sobre a economia de carvão ativo. Atualmente, a unidade de tratamento de efluentes de Portão (RS), na qual este sistema se encontra em operação, obteve-se uma redução significativa do consumo de carvão ativo, de 600 - 900 kg/mês (para um volume mensal de tratamento de 100 a 150 m³) para 150 - 330 kg/mês (para um volume mensal de tratamento de 150 a 200 m³). Mantendo-se a proporcionalidade de escala produtiva entre as unidades de

Portão e Belford Roxo, estima-se para a unidade de Belford Roxo, cujo consumo atual é de 1.200 - 1.500 kg (para um volume mensal de tratamento de 200 a 250 m³), ter-se-á uma redução para 200 – 500 kg/mês.

A Tabela 12 apresenta os dados técnicos da técnica de pré-tratamento proposta no item 5.3, considerando-se a capacidade mensal de tratamento entre 200 e 300 m³.

Tabela 12 – Dados Técnicos Estação de Pré-Tratamento de Efluentes Proposta

Dados Técnicos da Estação de Pré-Tratamento de Efluentes	
Capacidade	200 – 300 m ³ /mês
Entrada	DQO = 8.000 mg/L
Saída	DQO < 2.300 mg/L e CE50 > 25%
Consumo de Carvão Ativo	200 - 500 kg/mês

A geração de resíduos sólidos desse processo, com 20% de umidade, para 200 m³ de efluentes tratados é de, aproximadamente, 360 kg de carvão ativo e 2.160 kg de outros sólidos. Para a pior condição de geração de efluentes (300 m³/mês) ter-se-ia a geração de 540 kg de carvão e 3.240 kg da formação de outros sólidos.

Após o tratamento, os sólidos gerados no processo e o carvão ativo utilizado e impregnado são enviados para tratamento no Incinerador de Resíduos do Complexo Industrial de Belford Roxo. Nesta nova seqüência de tratamento proposta não foram desenvolvidos estudos para a regeneração do carvão ativo, em função da facilidade para a incineração do mesmo no próprio local.

A média dos gastos mensais com o consumo de flocculantes, de soda cáustica e de carvão ativo e a incineração dos resíduos sólidos gerados fica em torno de US\$ 3.460,00, o que equivale a US\$17,30 / m³ de efluente tratado. A Tabela 13 contém um resumo dos dados médios mensais do pré-tratamento de 1 m³ do efluente em estudo.

Tabela 13 – Dados médios mensais do pré-tratamento de efluentes proposto

Componente	Quantidade para tratar 1 m ³ de efluente
Vitalfloc P18 (coagulante)	10 L
Vitalfloc Aniônico (floculante)	0,5 L
Carvão ativo	1,0 – 1,6 kg
Resíduo de coagulação / floculação gerado	10,8 kg
Resíduo de adsorção por carvão ativo	1,2 - 1,8 kg
Soda cáustica (se necessário)	0,75 kg

6.5. Comparação de Dados do Tratamento com Carvão Ativo e do Tratamento com Coagulantes / Floculantes e Carvão Ativo

Este item visa comparar alguns dados fornecidos pelo setor de projetos da Bayer CropScience e outros dados obtidos neste estudo, do processo de pré-tratamento utilizado atualmente (adsorção em carvão ativo) com a nova metodologia proposta (coagulantes / floculantes e adsorção em carvão ativo). A Tabela 14 apresenta a comparação desses dados.

Tabela 14 – Dados comparativos entre o processo de pré-tratamento atual e o processo de pré-tratamento proposto

Parâmetro	Processo Atual (carvão ativo)	Processo Proposto (coagulantes / floculantes + carvão ativo)
Capacidade mensal	200 – 250 m ³	200 – 300 m ³
DQO médio entrada	8.000 mg/L	8.000 mg/L
DQO saída	< 3.000 mg/L	< 2.300 mg/L
Remoção de DQO	62,7 – 89,1 %	73,4 – 93,5 %
Consumo mensal de carvão ativo	1.200 – 1.500 kg	200 – 500 kg
Consumo máximo de Vitalfloc P18	-	3.000 litros
Consumo máximo de Vitalfloc Aniônico	-	150 litros
Consumo máximo de soda cáustica	-	225 kg
Tempo de adição de carvão ativo (mês)	350 minutos	117 minutos
Número de bateladas (mês)	5 bateladas de 50 m ³	15 bateladas de 20 m ³
Tempo de homogeneização (bateladas – mês)	120 horas	104 horas
Número de paradas do filtro para limpeza (mês)	4 paradas	3 paradas
Tempo para limpeza do filtro (mês)	8 horas	6 horas
Gastos principais	carvão ativo + incineração	par coagulante / floculante + soda cáustica + carvão ativo + incineração
Total de gastos mensais	US\$ 4.310,00	US\$ 3.460,00

Com a nova proposta de tratamento pretende-se aprimorar o processo de pré-tratamento de efluentes da empresa em estudo em diversos aspectos, além da melhoria nas instalações atuais da estação. A nova estação de pré-tratamento estará preparada para tratar o volume máximo de geração de efluentes previsto de 300 m³/mês, que caracteriza a pior condição de operação da unidade industrial ou um pico de produção em função da sazonalidade. Este aumento de capacidade de tratamento mensal está relacionado com a redução do tempo de operação da estação, o que permite o tratamento de um maior número de bateladas de efluente por mês.

Com a capacidade mensal para tratar todos os efluentes que são gerados mensalmente na unidade, será evitado o problema de armazenamento de contêineres contendo efluentes para tratamento no mês seguinte, caracterizando a existência de um passivo ambiental. Assim tem-se a eliminação de problemas de logística para transporte e armazenamento desses contêineres.

Com base nos resultados apresentados neste Capítulo, verifica-se que o tratamento proposto conduz a uma maior eficiência na remoção de DQO, conseguindo-se obter índices de DQO inferiores ao processo em uso atualmente.

Com a introdução da etapa de coagulação / floculação antes da adsorção em carvão ativo, consegue-se reduzir o consumo de carvão ativo, já que os princípios ativos na forma de sólidos suspensos totais e de estruturas químicas mais complexas são removidos na primeira etapa do pré-tratamento dos efluentes.

Com a nova metodologia de tratamento e com os testes realizados na estação de pré-tratamento com configuração semelhante, na unidade da empresa em Portão, consegue-se aprimorar o processo, com redução significativa do tempo de operação. Em relação ao tempo de adição de carvão ativo consegue-se uma redução de 350 para 117 minutos no mês, o que equivale a uma redução de 66,5%. Em relação ao tempo mensal de homogeneização consegue-se uma redução de 120 para 104 horas, o que corresponde a uma redução de 13%. Em relação à limpeza do filtro consegue-se reduzir o número de aberturas do filtro o que proporciona uma redução no tempo de limpeza de 8 para 6 horas, o que equivale a uma redução de 25%.

Além da otimização do tempo de operação, a nova metodologia permite redução dos gastos mensais. No processo atual, com adsorção em carvão ativo, os principais gastos são com a compra de carvão ativo e a incineração dos resíduos sólidos gerados. Na metodologia proposta, os principais gastos são com a compra de coagulantes / floculantes, soda cáustica e carvão ativo e a incineração dos resíduos sólidos gerados. Consegue-se reduzir os gastos mensais de operação de US\$ 4.310,00 para US\$ 3.460,00, o que corresponde a uma redução de 19,7%.

Os custos de implantação da nova proposta de tratamento em Belford Roxo serão relativamente pequenos, pois muitos dos equipamentos serão reaproveitados do tratamento atual e alguns serão trazidos da unidade de Portão, que terá esta atividade de pré-tratamento de efluentes encerrada.

Com base nesse comparativo e nos resultados apresentados no decorrer deste Capítulo, verifica-se que a metodologia proposta para o pré-tratamento dos efluentes gerados por essa unidade industrial de produção de defensivos agrícolas é viável técnica, legal e economicamente.

7. Conclusões

Os efluentes gerados pelas indústrias de defensivos agrícolas apresentam algumas características (alta carga orgânica não-biodegradável e alta toxicidade eventual) que afetam ou inviabilizam o tratamento biológico final do efluente, técnica usualmente mais empregada no tratamento de efluentes industriais.

No levantamento histórico dos dados de operação do processo de pré-tratamento atual (adsorção em carvão ativo), verificou-se que ocorre uma remoção de DQO entre 62,7 e 89,1%, com média de 77,1%. Com os valores altos de remoção de DQO, consegue-se adequar o valor da DQO final dentro do limite estabelecido pela legislação (4.000 mg/L), antes do seu envio para o tratamento biológico final. Além disso, verificou-se que as ações de minimização do volume de efluentes gerados reduzem significativamente a carga orgânica do efluente antes e após o pré-tratamento. O acompanhamento dos valores de toxicidade a bactérias (CE_{50}) mostrou que todos os descartes de efluentes para o tratamento biológico foram realizados de acordo com o que é recomendado para não afetar o tratamento final. Então, pode-se afirmar que a técnica de adsorção em carvão ativo é eficaz na remoção de DQO e de toxicidade dos efluentes gerados por esta unidade.

Ao se avaliar o emprego de uma etapa de coagulação / floculação antes do processo com carvão ativo, constatou-se que esta etapa proporcionou uma remoção de DQO entre 15 e 44%, com média de 36%, o que indica que parte da carga orgânica não biodegradável (DQO) encontra-se sob a forma de sólidos suspensos totais. Esse pré-tratamento físico isolado não é suficiente para o enquadramento da DQO do efluente de acordo com legislação, sendo necessária a etapa posterior de adsorção em carvão ativo.

Os resultados de DQO após a nova proposta de pré-tratamento (coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo) mostram que todas as correntes a serem enviadas para o tratamento biológico estão de acordo com o limite estabelecido pela legislação. A remoção de DQO varia entre 73,4 e 93,5%, com média de 86,6%, o que indica que o pré-tratamento proposto consegue reduzir de forma satisfatória a DQO do efluente da indústria de defensivos agrícolas em estudo. A inclusão da etapa de coagulação / floculação permite um aumento na remoção de DQO em relação ao processo anterior, pois pode remover os defensivos agrícolas de menor solubilidade em água, com estruturas químicas mais complexas.

Como a adsorção é um fenômeno que depende, em boa medida, da área superficial e do volume dos poros, a remoção dos sólidos em etapa anterior favoreceu o aumento da capacidade de adsorção do carvão ativo. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas, e a área superficial disponível

limita a quantidade de material que pode ser adsorvido. Acredita-se que as estruturas químicas mais complexas ocasionavam uma saturação mais rápida do carvão ativo, porém com menor eficiência de adsorção.

Os resultados obtidos para a DQO de algumas amostras ainda não são suficientes para a reutilização do efluente após o pré-tratamento no processo produtivo da referida indústria, tendo em vista que ainda são resultados elevados para retornar ao processo produtivo, pois ocasionariam contaminação dos produtos fabricados. Em algumas amostras, os resultados de DQO são mais baixos e nessas amostras específicas seria possível a reutilização do efluente.

O tratamento proposto também possibilitou a redução da toxicidade a bactérias, o que indica que todos os efluentes analisados podem ser enviados para o tratamento biológico. Também permitiu o aprimoramento do processo de pré-tratamento de efluentes em diversos aspectos: redução do consumo de carvão ativo, redução do tempo de operação e redução de 19,7% nos custos operacionais.

8. Sugestões

Durante o estudo realizado foram observadas algumas oportunidades de melhoria para o pré-tratamento de efluentes da unidade em questão:

- Investigar a viabilidade técnica e econômica de redução de consumo e regeneração do carvão ativo utilizado no processo de pré-tratamento.
- Estudar uma alternativa para o pré-tratamento dos efluentes que possuem traços de óleo e solvente, pois a presença destes dificulta o processo de coagulação / floculação.
- Analisar alternativas para tratar as correntes menos críticas separadas das mais críticas, pois dessa forma pode-se tentar garantir uma maior reutilização do efluente tratado, desde que os limites da legislação sejam atendidos.
- Avaliar criticamente e otimizar o processo de reuso na unidade de produção de defensivos agrícolas, de forma a se estimular o reuso da corrente inicial de limpeza / descontaminação (com alta concentração de princípios ativos) na partida da próxima batelada do processo produtivo.

9. Referências Bibliográficas

ADAMS Jr., C.E.; FORD, D.L.; ECKENFELDER Jr., W.W. Development and Design of Operational Criteria for Wastewater Treatment. **Enviro Press**, v. 31, n. 10. p. 2655–2663, 1981.

AITKEN, M.D. Waste Treatment Applications of Enzymes: Opportunities and Obstacles. **Chemical Engineering Journal**, v. 52, p. 49-58, 1993.

ALLEMANE, H.; BOURBIGOT, M.M.; POTTER, T.L. Oxidation of Selected Pesticides by the Ozone / Hydrogen Peroxide System. **Ozone in Water and Wastewater Treatment**, v. 1, p. 41-59, 1993.

ANDREOLLI, C.V.; FERREIRA, A.C. Levantamento Quantitativo de Agrotóxicos como Base para a Definição de Indicadores de Monitoramento de Impacto Ambiental na Água. **Revista SANARE**, v. 10, n. 10, p 30-38, 1998.

ANDEF. **Manual de Uso Correto e Seguro de Produtos Fitossanitários / Agrotóxicos**. São Paulo, 2001.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. New York: WPCF, 1998.

AQUINO, S.F.; BLUNDI, C.E. A Importância o Uso do Carvão Ativado como Pré-Tratamento de Água Residuária Industrial. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1999. Rio de Janeiro. **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental** , 1999, p. 164-173.

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. **Chemosphere**, v. 60, p. 1600-1607, 2005

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. **Chemosphere**, v. 57, p. 755-762, 2004.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

BALL, B.R.; BRIX, K.V.; BRANCATO, M.S. Whole Effluent Toxicity Reduction by Ozone. **Environmental Progress**, v. 16, n. 2, p. 21-124, 1997.

BARBOSA, R.A. **Aplicação dos Ensaio de Toxicidade na Previsão do Impacto de Efluentes Líquidos em Corpos Hídricos Receptores** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000. Rio de Janeiro.

BAYER CROPSCIENCE LTDA. **Catálogo de Produtos**. Rio de Janeiro, 2005.

BENEFIELD, L.D.; JUDKINS, J.F.; WEAND, B.L. **Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment**. New Jersey: Prentice-Hall, 1982.

BINDER, D.M.; BOLLYKY, L.J. Ozone Removal of Herbicides in Drinking Water. **Ozone in Water and Wastewater Treatment**, v. 1, p. 16-27, 1993.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology** – Department Environmental Engineering Sciences – University of Florida, 1994. Florida.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. 18. ed. São Paulo: CETESB, 1993.

CAMMAROTA, M.C. **Tratamento Enzimático de Efluentes Industriais: Aplicação da Enzima *polifenol oxidase* na Remoção de Compostos Fenólicos** - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. Rio de Janeiro.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

COELHO, M.A.Z; CAMMAROTA, M.C. **Tratamento Enzimático de Efluentes Industriais** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Rio de Janeiro.

COSTA, F.C. **Avaliação do Processo de Lodos Ativados e Aplicação de Carvão Ativado para o Tratamento de um Efluente da Indústria Química**. Abril de 2002. f. 152. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002. Rio de Janeiro.

CROLL, B.T.; CHADWICK, B.; KNIGHT, B. The removal of atrazine and other herbicides from water using granular activated carbon. **Water Supply**, v. 10, p. 111-120, 1992.

ECKENFELDER Jr., W.W. **Industrial Water Pollution Control**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1989.

FARRÉ, M.; GARCÍA, M.J.; TIRAPU, L. Wastewater Toxicity Screening of Non-ionic Surfactants by Toxalert[®] and Microtox[®] Bioluminescence Inhibition Assays. **Analytica Chimica Acta**, v. 427, p. 181–189, 2001.

FIGUEIRA, M.E.M. **Über die Wasserdampfregeneration von Aktivkohle**. Agosto de 1987. f. 136. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Universität Kaiserslautern, 1987. Kaiserslautern.

FEEMA. **Manual do Meio Ambiente - Métodos**. Rio de Janeiro, 1983.

FEEMA. **Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, Norma Técnica NT-202 R.10**. Rio de Janeiro, 1986.

FEEMA. **Diretriz do Programa de Autocontrole de Efluentes Líquidos – Procon Água – DZ 941 R.7**. Rio de Janeiro, 1990.

FEEMA. **Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial – DZ 205 R.5**. Rio de Janeiro, 1991.

GIMENO, O.; PLUCINSKI, P.; KOLACZKOWSKI, S.T.; RIVAS, F.J.; ALVAREZ, P.M. Removal of the Herbicide MCPA by Commercial Activated Carbons: Equilibrium, Kinetics and Reversibility. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 42, n. 5, p. 1076-1086, 2003.

GOTTSCHALK, C.; JEKEL, M. Atrazine Oxidation in Drinking Water by Ozone and Hydrogen Peroxide. **Ozone in Water and Wastewater Treatment**, v. 1, p. 84-98, 1993

GRADY, C.P.; LIM, H.C. **Biological Wastewater Treatment – Teory and Applications**. New York: Marcel Dekker Inc., 1980.

GÜDE, H. Interactions Between Floc – Forming and Non – floc – Forming Bacterial Populations from Activated Sludge. **Curr. Microbiology**, v. 7, p. 347-350, 1982.

HEIJMAN, S.G.J.; HOPMAN, R. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. **Colloids and Surfaces**, v. 151, p. 303-310, 1999.

HERNANDEZ-ROMERO, A.H.; TOVILLA-HERNANDEZ, C.; MALO, E.A.; BELLO-MENDONZA, R. Water Quality and Presence of Pesticides in a Tropical Coast, Wetland in Southern Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, “in press”, 2004.

HENAO, S.; COREY, G. **Plaguicidas Organofosforados y Carbamicos**. São Paulo: Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud – Organización Panamericana de la Salud, São Paulo, v. 7, p. 194, 1986.

HOUK, V.S. The Genotoxicity of Industrial Waste and Effluents – a review. **Mutation Research**, v. 277, p. 91-138, 1992.

I.W.P.C.- THE INSTITUTE OF WATER POLLUTION CONTROL. **Activated Sludge**. London: Manuals of British Practice in Water Pollution Control, 1987.

KANNE, R.; RAST, H.G; SPRINGER, W. Analytik Bakterientoxischer Effekte mit Hilfe Genetisch Konstruierter Leuchtbakterien. **Fresenius Z Analytik Chem.**, v. 325, p. 136–139, 1986.

KARAM, L; NICELL, J.A. Potential Applications of Enzymes in Waste Treatment. **Journal of Chemistry Technology and Biotechnology**, v. 69, p. 141-153, 1997.

KOURAS, A.; ZOUBOULIS, A.; SAMARA, C.; KOUIMTZIS, T. Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine. **Chemosphere**, v. 30, n. 12, p. 2307-2315, 1995.

KOURAS, A.; ZOUBOULIS, A.; SAMARA, C.; KOUIMTZIS, T. Removal of pesticides from aqueous solution by combined physicochemical process – the behaviour of lindane. **Environmental Pollution**, v. 103, p. 193-202, 1998.

LARINI, L. **Toxicologia**. 3. ed. Brasil: Manole Ltda, 1997.

LIMA, A.A. **Efeito da Ozonização na Toxicidade e na Qualidade Final de um Efluente da Indústria Química**. Janeiro de 2002. f. 106. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002. Rio de Janeiro.

MACEDO, C.L.L. **Manual de Armazenamento de Produtos Fitossanitários**. São Paulo: Dow Elanco Indústria Ltda, 1995.

MATSUI, Y.; FUKUDA, Y.; INOUE, T.; MATSUSHITA, T. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. **Water Research**, v. 37, p. 4413-4424, 2003.

MEDEIROS, V.A. **Efeito da Salinidade no Processo de Lodos Ativados no Tratamento de um Efluente Industrial Complexo**. Outubro de 2004. f. 141. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. Rio de Janeiro.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**. 3. ed. USA: Mc Graw-Hill, 1991.

MOKRINI, A.; OUSSE, D.; ESPLUGAS, S.E. Oxidation of Aromatic Compounds with UV radia/ozone/hydrogen peroxide. **Water Science Technology**, v. 35, n. 4, p. 95-102, 1997.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

NUNES, J.A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 2. ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 1996.

OLLIS, D.F; PELIZZETTI, E.; SERPOONE, N. Destruction of Water Contaminants. **Environmental Science Technology**, v. 25, p. 1523 – 1529, 1991.

PAWLOWSKY, U. **Comparação de Tecnologias para Reciclagem de Águas Residuárias Tratadas em Indústrias de Café** – Universidade Federal do Paraná, 2002. Paraná.

PAWLOWSKY, U.; PATZA, M.G.; RODA, L.A. Tratabilidade de Efluentes de Produção de Pesticidas. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997. Foz do Iguaçu. **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 1997, p. 38-48.

RAMALHO, R.S. **Tratamiento de Aguas Residuales**. Barcelona: Editorial Reverte S.A., 1991.

REEMTSMA, T. Prospects of Toxicity – Directed Wastewater Analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 426, p. 279 – 287, 2001.

REEMTSMA, T.; PUTSCHEW, A.; JEKEL, M. Industrial Wastewater Analysis: a Toxicity – Directed Approach. **Waste Management**, v. 19, p. 181 – 188, 1999.

REIS, J.L.R. **Estudo da Biodegradabilidade do Efluente da Indústria de Borracha Sintética** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999. Rio de Janeiro.

RICHTER, C.A.; NETTO, J.M.A. **Desinfecção: Cloração e Outros Processos – Tratamento de Água – Tecnologia Atualizada**. 1.ed. São Paulo: Editora Blücher Ltda, 1998.

RÜEGG, E.F. **Impactos dos Agrotóxicos sobre o Ambiente, a Saúde e a Sociedade**. São Paulo: Editora Ícone, 2000.

SAXENA, J. In Vitro Test Systems for Mutagenicity Screening of Environmental Chemicals. **Revista de Microbiologia**, v. 15, p. 1 – 16, 1984.

SHER, M.L.; ARBUCKLE, W.B.; SHEIN, Z. Oxygen Uptake Rate Inhibition with PACT™ Sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. B73, p. 129-142, 2000.

SHRIEVE, R.N.; BRINK Jr., J.A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1997.

SILVA, F.B. **A ETDI do Complexo de Belford Roxo – Aspectos Técnicos e Operacionais**. Belford Roxo: Bayer, 2001.

SILVA, F.B. **Evolução da Estação de Tratamento de Resíduos Industriais do Parque Industrial de Belford Roxo – Bayer S.A. – Tribel S.A.** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002. Rio de Janeiro.

SILVA, F.B.; BUSTAMANTE, A.; ALONSO, L.M. **Análise de Toxicidade a Bactérias Luminescentes como Ferramentas no Controle Operacional da ETDI – FITABES**, 2001. João Pessoa.

STAHL, R.G. The Genetic Toxicology of Organic Compounds in Natural Water and Wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 22, p. 94-125, 1991.

TAYLOR, P.N.; LESTER, J.N. Rapid Extraction of Isoproturon and Diuron from Granular Activated Carbon. **Chemosphere**, v. 33, n. 7, p. 1227-1240, 1996.

TREJOS, A.W. **Carvão Ativado Granulado para Uso na Fase Líquida**. Paraná: Boletim Técnico Brasilac, v.8, 2001.

TRIBEL. **Determinação da Toxicidade Aguda de Substâncias Químicas e Efluentes Líquidos para Bactérias Luminescentes K70 PDB101**. Belford Roxo: Tribel S.A., 2002.

TRIBEL. **Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método Espectrofotométrico (DR/2010 HACH)**. Belford Roxo: Tribel S.A., 2005.

VARGAS, V.M.; TERRA, N.R., SOUZA, G.D. Técnicas Ecotoxicológicas Avançadas para Análise de Risco em Áreas de Impacto Ambiental. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000. Porto Alegre. **Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2000, v. 048.

VON SPERLING, M.V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Efluentes**. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

VON SPERLING, M.V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Lodos Ativados**. Minas Gerais - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 2000.

ZAGATTO, P.A. Ecotoxicologia e Desenvolvimento Sustentável: Perspectiva para o Século XXI. In: 5º ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, 2000. São Carlos. **Anais do 5º Encontro de Ecotoxicologia**, 2000.

Anexo I

Terminologias Utilizadas em Toxicidade

Efeito Agudo – Efeito deletério causado por agentes químicos a organismos vivos, que se manifesta rapidamente e severamente. Geralmente, esse efeito manifesta-se após curto período de exposição (0 a 96 horas).

Efeito Crônico – Efeito deletério causado por agentes químicos a organismos vivos, que geralmente manifesta-se após dias ou anos de exposição, dependendo do ciclo vital da espécie estudada.

Efeito Letal – Resposta a um estímulo em concentrações de um agente tóxico, que causa morte por ação direta.

Efeito sub-letal – Resposta a um estímulo, numa concentração de agente tóxico, que está abaixo do nível que causa a morte direta. Sua determinação deve ser realizada após obtenção dos resultados de toxicidade aguda.

Curva Concentração-Resposta – Curva que descreve a relação entre a concentração de um agente tóxico e a porcentagem de resposta de uma população de organismos num teste de toxicidade.

CL₅₀ (Concentração Letal Mediana) – Concentração do agente tóxico, que causa efeito agudo (toxicidade) a 50% dos organismos-teste, num determinado período de exposição, que pode variar de acordo com o organismo e as especificações do teste.

CE₅₀ (Concentração Efetiva Mediana) – Concentração do agente tóxico, que causa efeito agudo (exemplo: imobilidade) a 50% dos organismos-teste, num determinado período de exposição, que pode variar de acordo com o organismo e as especificações do teste.

CL₅₀ Incipiente – Concentração do agente tóxico, que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos-teste, num período de exposição suficientemente longo, para que o efeito agudo cesse.

LTM₅₀ (Limite de Tolerância Mediano) – Concentração do agente tóxico, onde 50% dos organismos-teste sobrevivem, num determinado período de exposição.

CENO (Concentração de Efeito Não Observado) – A maior concentração do agente tóxico, que não causa efeito deletério, estatisticamente significativo, na sobrevivência, no crescimento e na reprodução dos organismos-teste, num determinado período de exposição.

CEO (Concentração de Efeito Observado) – A menor concentração do agente tóxico, que causa efeito deletério, estatisticamente significativo, na sobrevivência, no crescimento e na reprodução dos organismos-teste, num determinado período de exposição.

Anexo II**Linhas de Produtos da Bayer CropScience Ltda**

As informações sobre as linhas de produção da Bayer CropScience foram obtidas através do catálogo de produtos da empresa e encontram-se disponíveis nas Tabelas 15 a 19.

Tabela 15 – Linha de Fungicidas da Bayer CropScience (Bayer CropScience Ltda, 2005)

Nome do Produto	Princípio Ativo	Classificação Toxicológica
Aliette	Fosetil	IV – Pouco Tóxico
Antracol 700 WP	Propinebe	II – Altamente Tóxico
Bayfidan EC	Triadimenol	II – Altamente Tóxico
Baysiston GR	Triadimenol + Dissulfoton	III – Medianamente Tóxico
Censor	Fenamidona	III – Medianamente Tóxico
Derosal 500 SC	Carbendazin	III – Medianamente Tóxico
Flint 500 WG	Trifloxistrobina	III – Medianamente Tóxico
Folicur 200 EC	Tebuconazole	III – Medianamente Tóxico
Folicur PM	Tebuconazole	III – Medianamente Tóxico
Mythos	Pyrimethanil	III – Medianamente Tóxico
Nativo	Trifloxistrobina + Tebuconazol	III – Medianamente Tóxico
Palisade	Fluquinconazole	III – Medianamente Tóxico
Positron Duo	Propinebe	III – Medianamente Tóxico
Previcur N	Cloridrato de Propamocarbe	IV – Pouco Tóxico
Rovral PM	Iprodione	IV – Pouco Tóxico
Rovral SC	Iprodione	IV – Pouco Tóxico
Sphere	Trifloxistrobina + Ciproconazol	I – Extremamente Tóxico
Sportak 450 CE	Prochloraz	I – Extremamente Tóxico
Stratego 250 EC	Trifloxistrobina + Propiconazol	II – Altamente Tóxico

Tabela 16 – Linha de Herbicidas da Bayer CropScience (Bayer CropScience Ltda, 2005)

Nome do Produto	Princípio Ativo	Classificação Toxicológica
Ametrex 500 SC	Ametrina	IV – Pouco Tóxico
Cention SC	Diuron	III – Medianamente Tóxico
Cobra	Lactofem	I – Extremamente Tóxico
Equip Plus	Foramsulfuron + Iodosulfurom-methyl-sodium	III – Medianamente Tóxico
Finale	Glufosinato de Amônio	III – Medianamente Tóxico
Hussar	Iodosulfurom Metílico	I – Extremamente Tóxico
Iloxan CE	Diclofope metílico	III – Medianamente Tóxico
Podium S	Fenoxaprop-p-etílico + Cletodim	II – Altamente Tóxico
Provence 750 WG	Isoxaflutole	III – Medianamente Tóxico
Ronstar 250 BR	Oxadiazona	II – Altamente Tóxico
Ronstar SC	Oxadiazona	II – Altamente Tóxico
Sencor 480	Metribuzin	IV – Pouco Tóxico
Starice	Fenoxaprop-p-etílico	II – Altamente Tóxico
Totril	Ioxinil octanoato	II – Altamente Tóxico
Whip S	Fenoxaprop-p-etílico	II – Altamente Tóxico

Tabela 17 – Linha de Inseticidas e Acaricidas da Bayer CropScience (Bayer CropScience Ltda, 2005)

Nome do Produto	Princípio Ativo	Classificação Toxicológica
Astro	Clorpirifos	III – Medianamente Tóxico
Bulldock 125 SC	Beta-ciflutrin	II – Altamente Tóxico
Caligur	Azociclotina	II – Altamente Tóxico
Certero	Triflumuron	IV – Pouco Tóxico
Confidor 700 WG	Imidacloprid	IV – Pouco Tóxico
Confidor S	Imidacloprid + Ciflutrin	IV – Pouco Tóxico
Connect	Imidacloprid + Beta-ciflutrin	II – Altamente Tóxico
Decis 25 CE	Deltametrina	III – Medianamente Tóxico
Decis Ultra 100 CE	Deltametrina	I – Extremamente Tóxico
Deltaphos EC	Deltametrina + Triazofós	I – Extremamente Tóxico
Elsan	Phenthoate	I – Extremamente Tóxico
Envidor	Espirodiclofeno	III – Medianamente Tóxico
Ethion 500	Etiona	II – Altamente Tóxico
Evidence	Imidacloprid	IV – Pouco Tóxico
Hostathion 400 BR	Triazophos	II – Altamente Tóxico
Larvin 800 WG	Tiodicarbe	II – Altamente Tóxico
Lebaycid 500	Fention	II – Altamente Tóxico
Premier	Imidacloprid	IV – Pouco Tóxico
Provado 200 SC	Imidacloprid	III – Medianamente Tóxico
Rufast 50 SC	Acrinatrina	IV – Pouco Tóxico
Sevin 480 SC	Carbaril	III – Medianamente Tóxico
Tamaron BR	Metamidofós	II – Altamente Tóxico
Temik 150	Aldicarbe	I – Extremamente Tóxico
Tracer	Espinorade	III – Medianamente Tóxico
Winner	Imidacloprid	III – Medianamente Tóxico

Tabela 18 – Outras Linhas da Bayer CropScience (Bayer CropScience Ltda, 2005)

Nome do Produto	Princípio Ativo	Classificação Toxicológica
Attach	Óleo Mineral	IV – Pouco Tóxico
Dropp Ultra SC	Tidiazurom + Diurom	IV – Pouco Tóxico
Ethrel	Etefom	III – Medianamente Tóxico
Ethrel 720	Etefom	II – Altamente Tóxico
Ethrel PA	Etefom	I – Extremamente Tóxico
Finish	Etefom + Ciclanilida	I – Extremamente Tóxico
Hoefix	Lauril éter sulfato de sódio	I – Extremamente Tóxico

Tabela 19 – Linha de Tratamento de Sementes da Bayer CropScience (Bayer CropScience Ltda, 2005)

Nome do Produto	Princípio Ativo	Classificação Toxicológica
Baytan SC	Triadimenol	III – Medianamente Tóxico
Derosal Plus	Carbendazim + Tiram	III – Medianamente Tóxico
Euparen M 500 WP	Tolifluanida	III – Medianamente Tóxico
Futur 300	Tiodicarbe	III – Medianamente Tóxico
Gaicho	Imidacloprid	IV – Pouco Tóxico
Gaicho FS	Imidacloprid	IV – Pouco Tóxico
Monceren PM	Pencicurom	IV – Pouco Tóxico
Monceren 250 SC	Pencicurom	II – Altamente Tóxico
Poncho	Clotianidina	III – Medianamente Tóxico
Semevin 350	Tiodicarbe	III – Medianamente Tóxico

Anexo III

Informações sobre os Princípios Ativos Utilizados nas Formulações da Bayer CropScience Ltda

As informações sobre os princípios ativos utilizados nas formulações da Bayer CropScience foram obtidas no catálogo de produtos da empresa e na FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos) de cada princípio ativo.

ACRINATRINA

A acrinatrina é muito tóxica para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 20 e sua estrutura química encontra-se na Figura 34.

Tabela 20 – Propriedades Físico-Químicas da Acrinatrina

Propriedades Físico-Químicas – Acrinatrina	
Forma	Pó
Cor	Incolor a marrom claro
Odor	Inodoro
Ponto de Fusão	80 - 82°C
Densidade	1.320 kg/m ³
Fórmula	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ NO ₅
No. CAS	103833-18-7

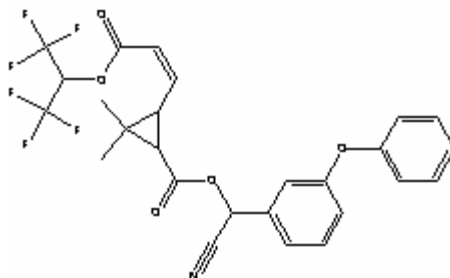


Figura 34 – Fórmula Estrutural da Acrinatrina

ALDICARBE

O aldicarbe é nocivo em contato com a pele e muito tóxico por ingestão. Tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 21 e sua estrutura química encontra-se na Figura 35.

Tabela 21 – Propriedades Físico-Químicas do Aldicarbe

Propriedades Físico-Químicas – Aldicarbe	
Forma	Sólido cristalino
Cor	Branco
Ponto de Fusão	99°C
Densidade	1.195 kg/m ³
Fórmula	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S
Massa molar	190,2598 g/mol
No. CAS	116-06-3

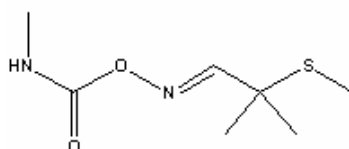


Figura 35 – Fórmula Estrutural do Aldicarbe

AMETRINA

A ametrina pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 22 e sua estrutura química encontra-se na Figura 36.

Tabela 22 – Propriedades Físico-Químicas da Ametrina

Propriedades Físico-Químicas – Ametrina	
Forma	Pó
Cor	Branco
Odor	Característico
Ponto de Fusão	84 - 86°C
Densidade	1.190 kg/m ³
Fórmula	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃
Massa Molar	416,303 g/mol
No. CAS	67375-30-8

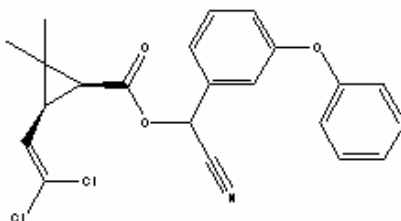


Figura 36 – Fórmula Estrutural da Ametrina

AZOCICLOTINA

A azociclotina é muito tóxica por inalação e tóxica por ingestão. Irritante ao sistema respiratório e à pele, com risco de sérios danos aos olhos. Muito tóxica aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 23 e sua estrutura química encontra-se na Figura 37.

Tabela 23 – Propriedades Físico-Químicas da Azociclotina

Propriedades Físico-Químicas – Azociclotina	
Forma	Pó
Cor	Incolor
Odor	Característico fraco
Ponto de Fusão	175°C
Densidade	1.335 kg/m ³
Fórmula	C ₂₀ H ₃₅ N ₂ Sn
Massa Molar	436,2066 g/mol
No. CAS	41083-11-8

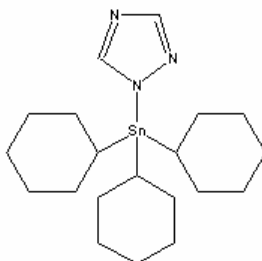


Figura 37 – Fórmula Estrutural da Azociclotina

CARBARYL

O carbaryl pode causar danos à saúde humana se ingerido. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 24 e sua estrutura química encontra-se na Figura 38.

Tabela 24 – Propriedades Físico-Químicas do Carbaryl

Propriedades Físico-Químicas – Carbaryl	
Forma	Pó cristalino
Cor	Incolor
Ponto de Fusão	138°C
Densidade	1.210 kg/m ³
Fórmula	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂
Massa Molar	201,2244 g/mol
No. CAS	63-25-2

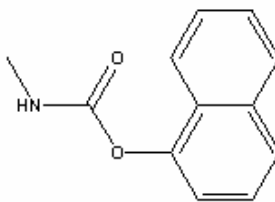


Figura 38 – Fórmula Estrutural do Carbaryl

CARBENDAZIN

O carbendazin pode causar infertilidade e danos genéticos hereditários, sendo prejudicial a mulheres em gestação, assim como sua prole. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 25 e sua estrutura química encontra-se na Figura 39.

Tabela 25 – Propriedades Físico-Químicas do Carbendazin

Propriedades Físico-Químicas – Carbendazin	
Forma	Pó cristalino
Cor	Pardo a cinza claro
Odor	Inodoro
Ponto de Fusão	> 295°C
Densidade	1.500 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂
No. CAS	10605-21-7

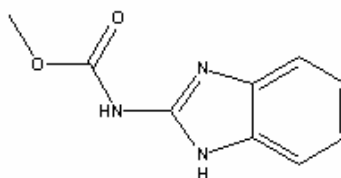


Figura 39 – Fórmula Estrutural do Carbendazin

CICLANILIDA

A ciclanilida pode causar danos à saúde humana se for ingerida. Tóxica aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 26 e sua estrutura química encontra-se na Figura 40.

Tabela 26 – Propriedades Físico-Químicas da Ciclanilida

Propriedades Físico-Químicas – Ciclanilida	
Forma	Pó
Cor	Branco
Ponto de Fusão	189,5 - 190°C
Densidade	1.470 kg/m ³
Fórmula	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ NO ₃
Massa Molar	274,103 g/mol
No. CAS	113136-77-9

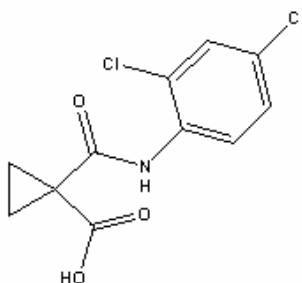


Figura 40 – Fórmula Estrutural da Ciclanilida

CIPROCONAZOLE

O ciproconazole é nocivo à saúde humana e ao meio ambiente.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 27 e sua estrutura química encontra-se na Figura 41.

Tabela 27 – Propriedades Físico-Químicas do Ciproconazole

Propriedades Físico-Químicas – Ciproconazole	
Forma	Pó cristalino
Cor	Bege a marrom
pH	7,0
Ponto de Fusão	106,2 – 106,9°C
Densidade	1.250 kg/m ³
Fórmula	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O
Massa Molar	291,7797 g/mol
No. CAS	94361-06-5

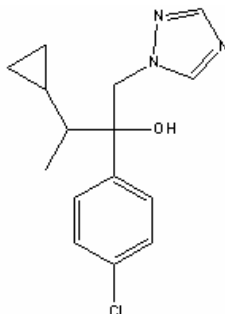


Figura 41 – Fórmula Estrutural do Ciproconazole

CLETODIM

O cletodim pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 28 e sua estrutura química encontra-se na Figura 42.

Tabela 28 – Propriedades Físico-Químicas do Cletodim

Propriedades Físico-Químicas – Cletodim	
Fórmula	C ₁₇ H ₂₆ C ₂ NO ₃ S
Massa Molar	359,9103 g/mol
No. CAS	991129-21-2

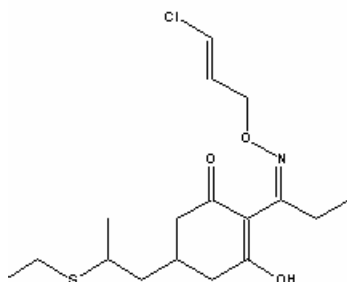


Figura 42 - Fórmula Estrutural do Cletodim

CLORIDRATO DE PROPAMOCARBE

O cloridrato de propamocarbe pode causar sensibilização em contato com a pele.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 29 e sua estrutura química encontra-se na Figura 43.

Tabela 29 – Propriedades Físico-Químicas do Cloridrato de Propamocarbe

Propriedades Físico-Químicas – Cloridrato de Propamocarbe	
Forma	Líquido
Cor	Incolor a amarelado
Odor	Fraco
pH	2,5 – 3,5
Ponto de Ebulição	120°C
Densidade	1.085 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₂₁ ClN ₂ O ₂
Massa Molar	224,7301 g/mol
No. CAS	25606-41-1

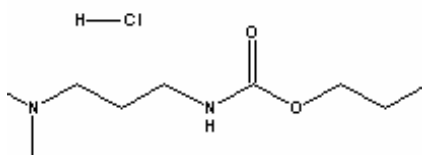


Figura 43 – Fórmula Estrutural do Cloridrato de Propamocarbe

CLORPÍRIFOS

O clorpirifos pode causar leve irritação ocular e cutânea. Muito perigoso ao meio ambiente.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 30 e sua estrutura química encontra-se na Figura 44.

Tabela 30 – Propriedades Físico-Químicas do Clorpirifos

Propriedades Físico-Químicas – Clorpirifos	
Forma	Sólido
Cor	Cristalino a branco
Ponto de Fusão	42 – 43,5°C
Densidade	1.398 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Massa Molar	350,5836 g/mol
No. CAS	2921-88-2

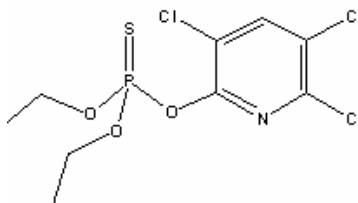


Figura 44 – Fórmula Estrutural do Clorpirifos

CLOTIANIDINA

A clotianidina pode ser fatal se ingerida e é moderadamente tóxica.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 31 e sua estrutura química encontra-se na Figura 45.

Tabela 31 – Propriedades Físico-Químicas da Clotianidina

Propriedades Físico-Químicas – Clotianidina	
Forma	Sólido cristalino
Cor	Branco a amarelo claro
pH	6,2
Ponto de Fusão	176 - 178°C
Densidade	1.610 kg/m ³
Fórmula	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
No. CAS	210880-92-5

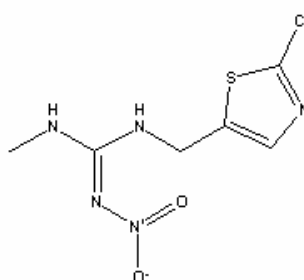


Figura 45 – Fórmula Estrutural da Clotianidina

CYFLUTHRIN / BETA-CYFLUTHRIN

O cyfluthrin é muito tóxico por ingestão e tóxico por inalação. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo ao ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 32 e sua estrutura química encontra-se na Figura 46.

Tabela 32 – Propriedades Físico-Químicas do Cyfluthrin

Propriedades Físico-Químicas – Cyfluthrin	
Forma	Óleo viscoso contendo cristais
Cor	Castanho
Odor	Pouco característico
Densidade	1.280 kg/m ³
Fórmula	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃
Massa Molar	434,2935 g/mol
No. CAS	68359-37-5

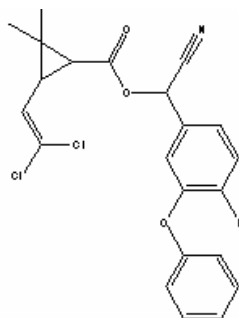


Figura 46 – Fórmula Estrutural do Cyfluthrin

DELTAMETRINA

A deltametrina é tóxica por inalação e por ingestão. Tóxica para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 33 e sua estrutura química encontra-se na Figura 47.

Tabela 33 – Propriedades Físico-Químicas da Deltametrina

Propriedades Físico-Químicas – Deltametrina	
Forma	Pó cristalino
Cor	Branco a bege
Odor	Inodoro
pH	5,9
Ponto de Fusão	98 – 102°C
Fórmula	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$
Massa Molar	505,205 g/mol
No. CAS	52918-63-5

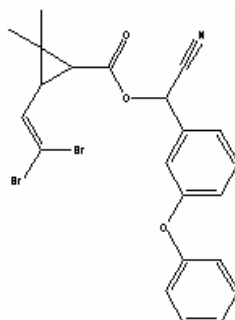


Figura 47 – Fórmula Estrutural da Deltametrina

DICLOFOPE METÁLICO

O diclofope metílico pode oferecer risco à saúde humana e ao meio ambiente. Nocivo por ingestão e pode causar sensibilização em contato com a pele. Muito tóxico para organismos aquáticos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 34 e sua estrutura química encontra-se na Figura 48.

Tabela 34 – Propriedades Físico-Químicas do Diclofope Metílico

Propriedades Físico-Químicas – Diclofope Metílico	
Forma	Sólido
Cor	Marrom
Odor	Inodoro
Ponto de Fusão	34 - 41°C
Densidade	1.300 kg/m ³
Fórmula	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₄
Massa Molar	341,1902 g/mol
No. CAS	51338-27-3

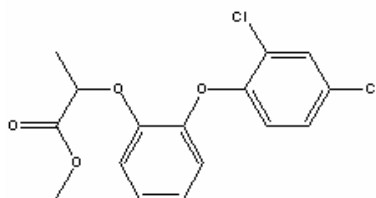


Figura 48 – Fórmula Estrutural do Diclofope Metílico

DISSULFOTON

O dissulfoton pode causar danos à saúde se ingerido, inalado ou absorvido através da pele. Tóxico para os organismos aquáticos

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 35 e sua estrutura química encontra-se na Figura 49.

Tabela 35 – Propriedades Físico-Químicas do Dissulfoton

Propriedades Físico-Químicas – Dissulfoton	
Forma	Líquido
Cor	Incolor a amarelo claro
Odor	De enxofre
Ponto de Ebulição	62°C
Densidade	1.140 kg/m ³
Formula	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₃
Massa Molar	274,39 g/mol
No. CAS	298-04-4

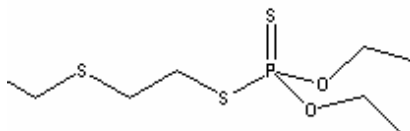


Figura 49 – Fórmula Estrutural do Dissulfoton

DIURON

O diuron pode causar danos à saúde humana se ingerido, inalado ou absorvido através da pele. Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 36 e sua estrutura química encontra-se na Figura 50.

Tabela 36 – Propriedades Físico-Químicas do Diuron

Propriedades Físico-Químicas – Diuron	
Forma	Pó cristalino
Cor	Branco acinzentado
Odor	Praticamente inodoro
Ponto de Fusão	154 - 159°C
Densidade	1.490 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Massa Molar	233,0968 g/mol
No. CAS	330-54-1

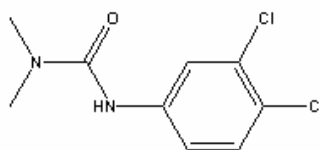


Figura 50 – Fórmula Estrutural do Diuron

ESPIRODICLOFENO

O espirodiclofeno pode causar sensibilização em contato com a pele.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 37 e sua estrutura química encontra-se na Figura 51.

Tabela 37 – Propriedades Físico-Químicas do Espirodiclofeno

Propriedades Físico-Químicas – Espirodiclofeno	
Forma	Sólido
Cor	Incolor a marrom claro
Odor	Característico fraco
pH	4,2
Ponto de Fusão	94 - 95°C
Densidade	1.290 kg/m ³
No. CAS	148477-71-8

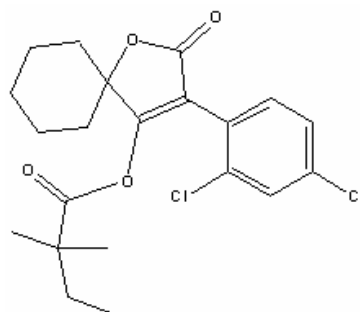


Figura 51 – Fórmula Estrutural do Espirodiclofeno

ETEFOM

O etefom é nocivo à saúde humana, ao meio ambiente e aos organismos aquáticos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 38 e sua estrutura química encontra-se na Figura 52.

Tabela 38 – Propriedades Físico-Químicas do Etefom

Propriedades Físico-Químicas – Etefom	
Forma	Líquido viscoso
Cor	Incolor a marrom claro
pH	10,8
Densidade	1.395 kg/m ³
Fórmula	C ₂ H ₆ ClO ₃ P
Massa Molar	144,4944 g/mol
No. CAS	16672-87-0

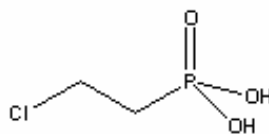


Figura 52 – Fórmula Estrutural do Etefom

ETIONA

A etiona é tóxica se ingerida e nociva por contato com a pele. Muito tóxica para organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo em ambientes aquáticos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 39 e sua estrutura química encontra-se na Figura 53.

Tabela 39 – Propriedades Físico-Químicas da Etiona

Propriedades Físico-Químicas - Etiona	
Forma	Líquido oleoso
Cor	Amarelo claro
Ponto de Ebulição	164 - 165°C
Densidade	1.220 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄
Massa Molar	384,4579 g/mol
No. CAS	563-12-2

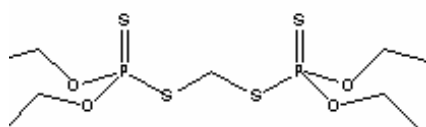


Figura 53 – Fórmula Estrutural da Etiona

FENAMIDONA

A fenamidona pode causar danos severos aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 40.

Tabela 40 – Propriedades Físico-Químicas da Fenamidona

Propriedades Físico-Químicas – Fenamidona	
Forma	Pó
Cor	Bege
Ponto de Fusão	138°C
Densidade	1.293 kg/m ³
No. CAS	161326-34-7

FENOXAPROP-P-ETÍLICO

O fenoxaprop-p-etílico pode causar sensibilização em contato com a pele e é muito tóxico aos organismos aquáticos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 41 e sua estrutura química encontra-se na Figura 54.

Tabela 41 – Propriedades Físico-Químicas do Fenoxaprop-p-etílico

Propriedades Físico-Químicas – Fenoxaprop-p-etílico	
Forma	Sólido
Cor	Bege a marrom
Odor	Levemente aromático
pH	3,0 – 5,0
Ponto de Fusão	84 - 87°C
Fórmula	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₅
Massa Molar	361,7811 g/mol
No. CAS	66441-23-4

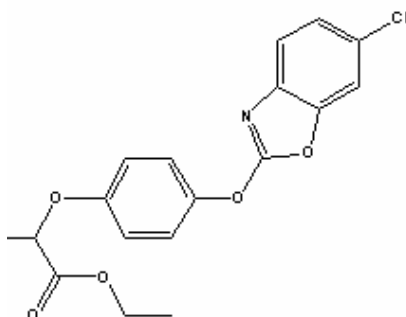


Figura 54 – Fórmula Estrutural do Fenoxaprop-p-etílico

FENTION

O fention é tóxico por inalação e pode causar sérios danos à saúde se for ingerido. Pode causar danos em contato com a pele e com os olhos. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 42 e sua estrutura química encontra-se na Figura 55.

Tabela 42 – Propriedades Físico-Químicas do Fention

Propriedades Físico-Químicas – Fention	
Forma	Líquido oleoso
Cor	Amarelo claro
Odor	De mercaptanas
Ponto de Ebulição	87°C
Densidade	1.250 kg/m ³
Formula	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂
Massa Molar	278,3205 g/mol
No. CAS	55-38-9

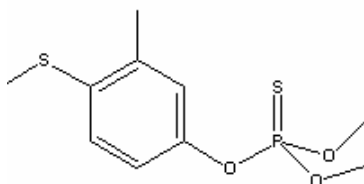


Figura 55 – Fórmula Estrutural do Fention

FLUQUINCONAZOLE

O fluquinconazole é tóxico por inalação e por ingestão. Nocivo em contato com a pele. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 43 e sua estrutura química encontra-se na Figura 56.

Tabela 43 – Propriedades Físico-Químicas do Fluquinconazole

Propriedades Físico-Químicas – Fluquinconazole	
Forma	Pó
Cor	Cinza
Odor	Característico
pH	5,9
Ponto de Fusão	184 - 193°C
Densidade	1.580 kg/m ³
Fórmula	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O
Massa Molar	376,1765 g/mol
No. CAS	136426-54-5

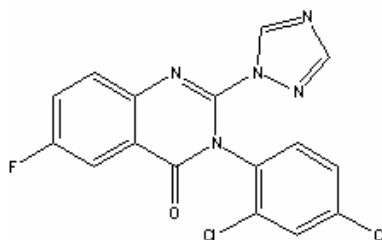


Figura 56 – Fórmula Estrutural do Fluquinconazole

FORAMSULFURON

O foramsulfurom é nocivo aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 44.

Tabela 44 – Propriedades Físico-Químicas do Foramsulfuron

Propriedades Físico-Químicas – Foramsulfuron	
Forma	Pó
Cor	Bege
Odor	Característico fraco
pH	4,5
Ponto de Fusão	199,5°C
Densidade	1.440 kg/m ³
No. CAS	173159-57-4

GLUFOSINATO DE AMÔNIO

O glufosinato de amônio pode causar danos à saúde humana se inalado, ingerido ou absorvido através da pele.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 45 e sua estrutura química encontra-se na Figura 57.

Tabela 45 – Propriedades Físico-Químicas do Glufosinato de Amônio

Propriedades Físico-Químicas – Glufosinato de Amônio	
Forma	Líquido
Cor	Amarelo claro
Odor	Pungente fraco
pH	5,5 – 6,5
Densidade	1.200 kg/m ³
Formula	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂
Massa Molar	278,3205 g/mol
No. CAS	55-38-9

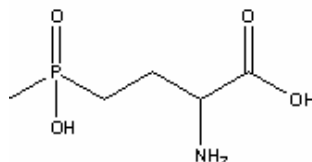


Figura 57 – Fórmula Estrutural do Glufosinato de Amônio

IMIDACLOPRID

O imidacloprid é nocivo à saúde humana e ao meio ambiente.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 46 e sua estrutura química encontra-se na Figura 58.

Tabela 46 – Propriedades Físico-Químicas do Imidacloprid

Propriedades Físico-Químicas – Imidacloprid	
Forma	Pó
Cor	Bege
Odor	Característico fraco
Ponto de Fusão	144°C
Densidade	1.410 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂
Massa Molar	255,6633 g/mol
No. CAS	138261-41-3

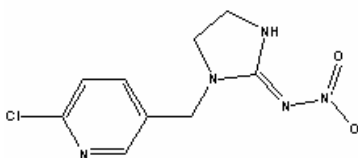


Figura 58 – Fórmula Estrutural do Imidacloprid

IODOSULFUROM METÍLICO DE SÓDIO

O iodosulfurom metílico de sódio é uma substância muito tóxica aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 47.

Tabela 47 – Propriedades Físico-Químicas do Iodosulfurom metílico de sódio

Propriedades Físico-Químicas – Iodosulfurom metílico de sódio	
Forma	Pó
Cor	Bege claro
Odor	Inodoro
Ponto de Fusão	148 - 155°C
Densidade	1.760 kg/m ³
No. CAS	144550-36-7

IOXINIL OCTANOATO

O ioxinil octanoato é irritante para os olhos e pode causar sensibilização pelo contato com a pele. Pode ser nocivo durante a gestação e causar deformidades fetais.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 48 e sua estrutura química encontra-se na Figura 59.

Tabela 48 – Propriedades Físico-Químicas do Ioxinil Octanoato

Propriedades Físico-Químicas – Ioxinil Octanoato	
Forma	Sólido cristalino
Cor	Marrom claro a escuro
Ponto de Fusão	54 - 58°C
Densidade	1.810 kg/m ³
Fórmula	C ₇ H ₃ I ₂ NO
Massa Molar	370,9158 g/mol
No. CAS	1689-83-4

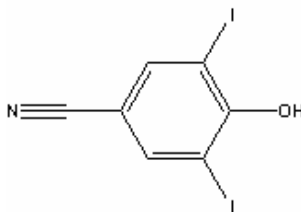


Figura 59 – Fórmula Estrutural do Ioxinil Octanoato

IPRODIONE

O iprodione é muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 49 e sua estrutura química encontra-se na Figura 60.

Tabela 49 – Propriedades Físico-Químicas do Iprodione

Propriedades Físico-Químicas - Iprodione	
Forma	Pó fino
Cor	Branco a amarelo
Ponto de Fusão	128 - 136°C
Fórmula	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃
Massa Molar	330,17 g/mol
No. CAS	36734-19-7

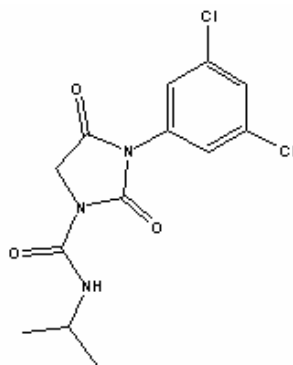


Figura 60 – Fórmula Estrutural do Iprodione

ISOXAFLUTOLE

O isoxaflutole é muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 50.

Tabela 50 – Propriedades Físico-Químicas do Isoxaflutole

Propriedades Físico-Químicas – Isoxaflutole	
Forma	Pó
Cor	Branco a amarelo
pH	4,6
Ponto de Fusão	135 - 136°C
Densidade	1.419 kg/m ³
No. CAS	141112-29-0

LACTOFEN

O lactofen pode causar sérios danos aos olhos. Tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 51 e sua estrutura química encontra-se na Figura 61.

Tabela 51 – Propriedades Físico-Químicas do Lactofen

Propriedades Físico-Químicas - Lactofen	
Forma	Líquido
Cor	Marrom escuro
Odor	Aromático
pH	5,0 – 6,0
Ponto de Fulgor	41°C
Densidade	1.003 kg/m ³
Fórmula	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇
Massa Molar	461,7782 g/mol
No. CAS	83513-60-4

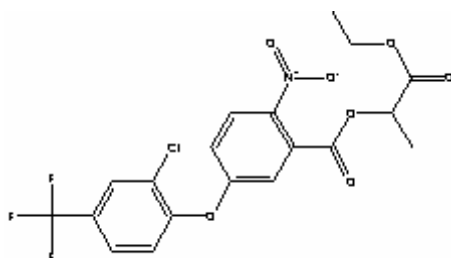


Figura 61 – Fórmula Estrutural do Lactofen

LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO

O lauril éter sulfato de sódio é uma substância altamente inflamável. Pode causar danos à saúde se ingerido ou em contato com a pele. Irritante aos olhos, ao sistema respiratório e à pele.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 52.

Tabela 52 – Propriedades Físico-Químicas do Lauril Éter Sulfato de Sódio

Propriedades Físico-Químicas – Lauril Éter Sulfato de Sódio	
Forma	Pó
Cor	Branco
Odor	Inodoro
pH	6,0 – 9,0
Ponto de Fusão	204 - 207°C
Densidade	400 - 600 kg/m ³
Fórmula	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₂ ONa
Massa Molar	288,38 g/mol
No. CAS	151-21-3

METAMIDOFÓS

O metamidofós é uma substância nociva à saúde humana e ao meio ambiente. Muito tóxico por ingestão. Tóxico em contato com a pele e irritante para os olhos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 53 e sua estrutura química encontra-se na Figura 62.

Tabela 53 – Propriedades Físico-Químicas do Metamidofós

Propriedades Físico-Químicas - Metamidofós	
Forma	Líquido ou pasta cristalina
Cor	Incolor a amarelado
Odor	De mercaptana
Ponto de Fusão	45°C
Ponto de Fulgor	66°C
Densidade	1.270 kg/m ³
Fórmula	C ₂ H ₈ NO ₂ PS
Massa Molar	141,125 g/mol
No. CAS	10265-92-6

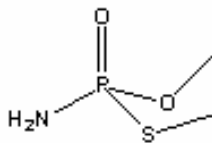


Figura 62 – Fórmula Estrutural do Metamidofós

METRIBUZIN

O metribuzin pode causar danos à saúde humana se inalado, ingerido ou absorvido através da pele.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 54 e sua estrutura química encontra-se na Figura 63.

Tabela 54 – Propriedades Físico-Químicas do Metribuzin

Propriedades Físico-Químicas – Metribuzin	
Forma	Sólido
Cor	Branco a cinza claro
Odor	Pungente
pH	5,5
Ponto de Fusão	125°C
Formula	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
Massa Molar	214,2848 g/mol
No. CAS	21087-64-9

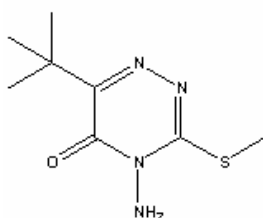


Figura 63 – Fórmula Estrutural do Metribuzin

OXADIAZONA

A oxadiazona pode causar danos à saúde humana se for ingerida.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 55 e sua estrutura química encontra-se na Figura 64.

Tabela 55 – Propriedades Físico-Químicas da Oxadiazona

Propriedades Físico-Químicas – Oxadiazona	
Forma	Sólido
Cor	Marrom
Odor	Amínico
Ponto de Fusão	88 -90°C
Fórmula	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃
Massa Molar	345,2248 g/mol
No. CAS	19666-30-9

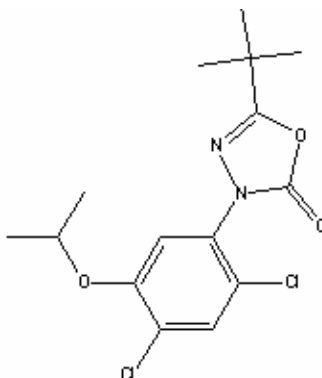


Figura 64 – Fórmula Estrutural da Oxadiazona

PENCICUROM

O pencicuirom não apresenta riscos para a saúde humana e para o meio ambiente.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 56 e sua estrutura química encontra-se na Figura 65.

Tabela 56 – Propriedades Físico-Químicas do Pencicuirom

Propriedades Físico-Químicas - Pencicuirom	
Forma	Pó
Cor	Incolor
Odor	Inodoro
Ponto de Fusão	125 - 130°C
Fórmula	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O
Massa Molar	328,8407 g/mol
No. CAS	66063-05-6

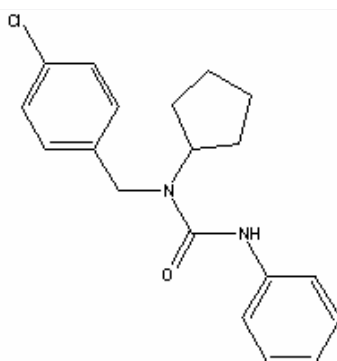


Figura 65 – Fórmula Estrutural do Pencicuirom

PHENTOATE

O phentoate pode causar leve irritação aos olhos e à pele. É um produto muito perigoso para o meio ambiente, sendo altamente tóxico aos microcrustáceos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 57 e sua estrutura química encontra-se na Figura 66.

Tabela 57 – Propriedades Físico-Químicas do Phentoate

Propriedades Físico-Químicas - Phentoate	
Forma	Sólido
Ponto de Fusão	17 - 18°C
Fórmula	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂
Massa Molar	320,3577 g/mol
No. CAS	2597-03-7

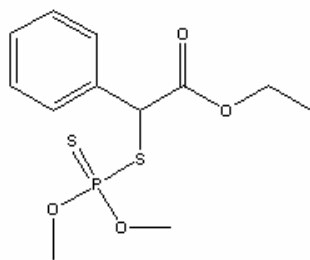


Figura 66 – Fórmula Estrutural do Phentoate

PROCHLORAZ

O prochloraz pode causar danos se for ingerido. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 58 e sua estrutura química encontra-se na Figura 67.

Tabela 58 – Propriedades Físico-Químicas do Prochloraz

Propriedades Físico-Químicas – Prochloraz	
Forma	Sólido
Cor	Marrom claro
Odor	Característico
Ponto de Fusão	46,5 – 49,3°C
Densidade	1.420 kg/m ³
Formula	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂
Massa Molar	376,6693 g/mol
No. CAS	67747-09-5

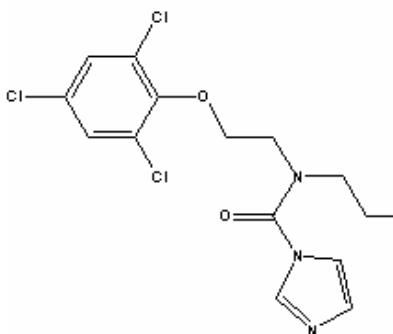


Figura 67 – Fórmula Estrutural do Prochloraz

PROPICONAZOLE

O propiconazole causa danos à saúde se ingerido e pode causar sensibilização em contato com a pele. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 59 e sua estrutura química encontra-se na Figura 68.

Tabela 59 – Propriedades Físico-Químicas do Propiconazole

Propriedades Físico-Químicas - Propiconazole	
Forma	Líquido
Cor	Amarelo
Odor	Característico
Ponto de Ebulição	180°C
Fórmula	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$
Massa Molar	342,2242 g/mol
No. CAS	60207-90-1

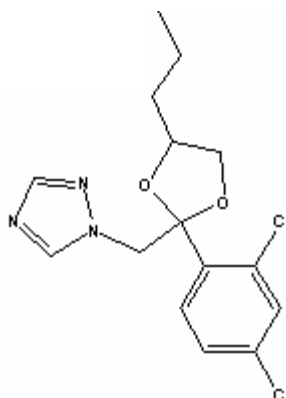


Figura 68 – Fórmula Estrutural do Propiconazole

PROPINEBE

O propinebe é perigoso por inalação e pode causar sensibilização em contato com a pele. Perigo de lesões sérias à saúde por exposição prolongada se ingerido. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 60 e sua estrutura química encontra-se na Figura 69.

Tabela 60 – Propriedades Físico-Químicas do Propinebe

Propriedades Físico-Químicas - Propinebe	
Forma	Pó
Cor	Branco a amarelado
Odor	Fraco, odor específico
Ponto de Fusão	130°C
Fórmula	C ₅ H ₇ NS ₄ Zn
Massa Molar	274,747 g/mol
No. CAS	9016-72-2

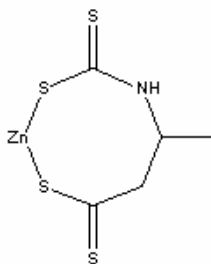


Figura 69 – Fórmula Estrutural do Propinebe

PYRIMETHANIL

O pyrimethanil é tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 61 e sua estrutura química encontra-se na Figura 70.

Tabela 61 – Propriedades Físico-Químicas do Pyrimethanil

Propriedades Físico-Químicas - Pyrimethanil	
Forma	Pó
Cor	Branco a bege claro
Odor	Praticamente inodoro
Ponto de Fusão	96°C
Fórmula	C ₁₂ H ₁₃ N ₃
Massa Molar	199,2548 g/mol
No. CAS	53112-28-0

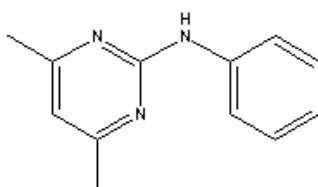


Figura 70 – Fórmula Estrutural do Pyrimethanil

TEBUCONAZOLE

O tebuconazole pode causar danos à saúde humana se for ingerido. Tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 62 e sua estrutura química encontra-se na Figura 71.

Tabela 62 – Propriedades Físico-Químicas do Tebuconazole

Propriedades Físico-Químicas – Tebuconazole	
Forma	Sólido
Cor	Branco a Bege
Odor	Característico fraco
pH	6,0
Ponto de Fusão	105°C
Densidade	1.250 kg/m ³
Fórmula	C ₁₂ H ₂₂ ClN ₃ O
Massa Molar	307,8223 g/mol
No. CAS	107534-96-3

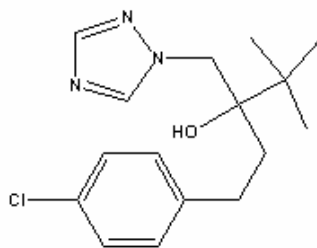


Figura 71 – Fórmula Estrutural do Tebuconazole

TIDIAZURON

O tidiazuron é uma substância altamente inflamável e que apresenta riscos ao meio ambiente. Tóxico para os organismos aquáticos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 63 e sua estrutura química encontra-se na Figura 72.

Tabela 63 – Propriedades Físico-Químicas do Tidiazuron

Propriedades Físico-Químicas - Tidiazuron	
Forma	Pó
Cor	Branco
Odor	Quase inodoro
pH	5,0 – 7,0
Ponto de Fusão	213°C
Densidade	270 kg/m ³
Fórmula	C ₉ H ₈ N ₄ OS
Massa Molar	220,2484 g/mol
No. CAS	51707-55-2

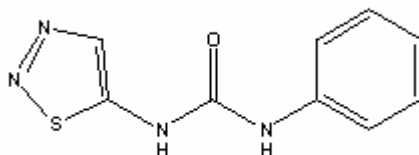


Figura 72 - Fórmula Estrutural do Tidiazuron

TIODICARBE

O tiodicarbe é uma substância tóxica por inalação e por ingestão. Sensibilizante por contato com a pele. Tóxico para os organismos aquáticos.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 64 e sua estrutura química encontra-se na Figura 73.

Tabela 64 – Propriedades Físico-Químicas do Tiodicarbe

Propriedades Físico-Químicas - Tiodicarbe	
Forma	Sólido cristalino
Cor	Bege
Odor	Característico de enxofre
pH	5,8 – 6,4
Ponto de Fusão	168 - 172°C
Densidade	1.270 – 1.480 kg/m ³
Fórmula	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃
Massa Molar	354,4566 g/mol
No. CAS	59669-26-0

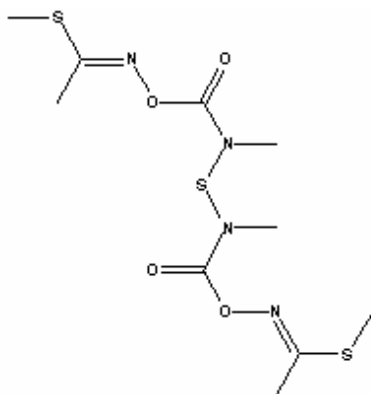


Figura 73 – Fórmula estrutural do Tiodicarbe

TIRAM

O tiram pode causar danos se for inalado e ingerido, é irritante aos olhos e à pele e pode causar sensibilização em contato com a pele.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 65 e sua estrutura química encontra-se na Figura 74.

Tabela 65 – Propriedades Físico-Químicas do Tiram

Propriedades Físico-Químicas - Tiram	
Forma	Líquido
Ponto de Ebulição	129°C
Densidade	1.200 kg/m ³
Fórmula	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄
Massa Molar	240,4142 g/mol
No. CAS	137-26-8

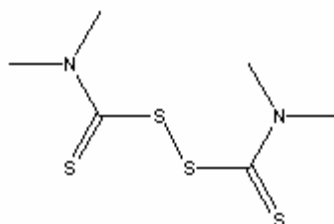


Figura 74 – Fórmula Estrutural do Tiram

TOLIFLUANIDA

A tolifluanida é uma substância tóxica por inalação. Irritante aos olhos, ao sistema respiratório e à pele. Pode causar sensibilização pelo contato com a pele. Muito tóxica aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 66 e sua estrutura química encontra-se na Figura 75.

Tabela 66 – Propriedades Físico-Químicas da Tolifluanida

Propriedades Físico-Químicas - Tolifluanida	
Forma	Pó Cristalino
Cor	Branco
Odor	Fraco, específico
pH	9,0 – 11,0
Ponto de Fusão	93°C
Densidade	1.520 kg/m ³
Fórmula	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂
Massa Molar	347,2493 g/mol
No. CAS	731-27-1

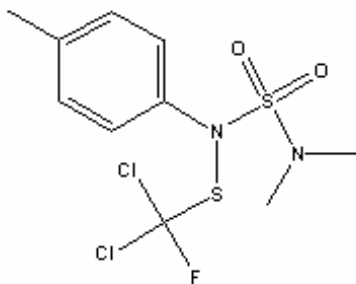


Figura 75 – Fórmula Estrutural da Tolifluanida

TRIADIMENOL

O triadimenol é uma substância tóxica e nociva por inalação. Nocivo aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 67 e sua estrutura química encontra-se na Figura 76.

Tabela 67 – Propriedades Físico-Químicas do Triadimenol

Propriedades Físico-Químicas - Triadimenol	
Forma	Pó
Cor	Branco
Odor	Fenólico
Ponto de Fusão	110°C
Densidade	< 1.300 kg/m ³
Fórmula	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂
Massa Molar	295,7681 g/mol
No. CAS	55219-65-3

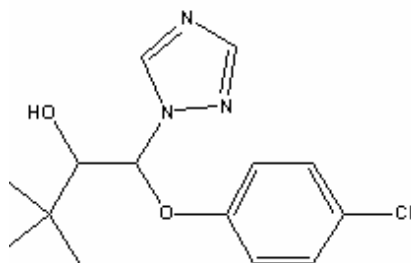


Figura 76 – Fórmula Estrutural do Triadimenol

TRIAZOFÓS

O triazofós é uma substância nociva quando em contato com a pele. Irritante aos olhos. Tóxico por inalação e por ingestão. Muito tóxico aos organismos aquáticos podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 68 e sua estrutura química encontra-se na Figura 77.

Tabela 68 – Propriedades Físico-Químicas do Triazofós

Propriedades Físico-Químicas - Triazofós	
Forma	Líquido
Cor	Marrom
Odor	Característico
pH	1,8 – 3,8
Densidade	1.150 kg/m ³
Fórmula	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS
Massa Molar	313,3105 g/mol
No. CAS	24017-47-8

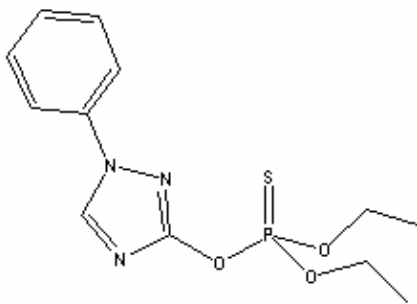


Figura 77 – Fórmula Estrutural do Triazofós

TRIFLOXISTROBINA

A trifloxistrobina pode causar sensibilização em contato com a pele. Tóxica para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 69.

Tabela 69 – Propriedades Físico-Químicas da Trifloxistrobina

Propriedades Físico-Químicas – Trifloxistrobina	
Forma	Sólido cristalino
Cor	Branco a cinza
Odor	Característico fraco
pH	7,7
Ponto de Fusão	72,9°C
Densidade	1.360 kg/m ³
No. CAS	141517-21-7

TRIFLUMURON

O triflumuron pode causar danos à saúde humana se for ingerido, inalado ou absorvido através da pele. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 70 e sua estrutura química encontra-se na Figura 78.

Tabela 70 – Propriedades Físico-Químicas do Triflumuron

Propriedades Físico-Químicas – Triflumuron	
Forma	Pó
Cor	Incolor
Ponto de Fusão	180°C
Densidade	1.551 kg/m ³
Fórmula	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃
Massa Molar	358,7038 g/mol
No. CAS	64628-44-0

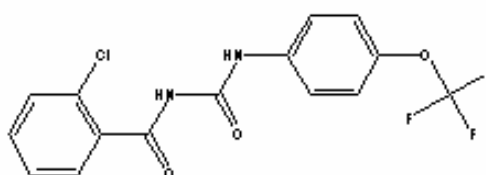


Figura 78 – Fórmula Estrutural do Triflumuron

Anexo IV

Dados Técnicos dos Equipamentos do Pré-Tratamento de Efluentes

Tanques B01 e B02:

- Denominação: Tanque vertical
- Volume: 60 m³
- Diâmetro: 3.800 mm
- Altura cilíndrica: 4.715 mm
- Temperatura de projeto: 60°C
- Temperatura de operação: 30°C
- Material: PRFV (Plástico reforçado com fibra de vidro)

Tanque B03:

- Denominação: Tanque vertical
- Volume: 1 m³
- Temperatura de projeto: 60°C
- Temperatura de operação: 30°C
- Material: PP (Polipropileno)

Tanque B04:

- Denominação: Tanque vertical
- Volume: 60 m³
- Diâmetro: 3.800 mm
- Altura cilíndrica: 4.715 mm
- Temperatura de projeto: 60°C
- Temperatura de operação: 30°C
- Material: PRFV (Plástico reforçado com fibra de vidro)

Reator R01:

- Denominação: Tanque vertical
- Volume: 15 m³
- Diâmetro: 2.530 mm
- Altura cilíndrica: 3.630 mm
- Temperatura de projeto: 60°C
- Temperatura de operação: 30°C

- Material: PRFV (Plástico reforçado com fibra de vidro)

Reator R02:

- Denominação: Tanque vertical
- Volume: 20 m³
- Diâmetro: 2.500 mm
- Altura cilíndrica: 4.730 mm
- Temperatura de projeto: 60°C
- Temperatura de operação: 30°C
- Material: PRFV (Plástico reforçado com fibra de vidro)

Agitador de R01:

- Tipo: Vertical de turbina radial (1,5 c.v., 58 rpm)
- Material: Aço inox 304
- Vedação: Preme-gaxetas
- Impelidor: Turbina radial

Agitador de R02:

- Tipo: Vertical de hélice ativa (10 c.v., 88 rpm)
- Material: Aço inox 304
- Vedação: Preme-gaxetas
- Impelidor: 2 hélices ativas de alto rendimento

Moega B05:

- Tipo: Moega de alimentação de carvão ativo
- Material: Aço inox 304

Filtro F01:

- Tipo: Filtro cesto
- Descrição: Cesto constituído de furos
- Função: Captar os sólidos mais grosseiros antes do início do processo de tratamento
- Bocais de entrada e saída: DN 50
- Comprimento: 250 mm
- Altura: 300 mm
- Material: Aço inox 304

Filtro F03:

- Tipo: Filtro prensa de placas
- Bocais de entrada e saída: DN 80
- Comprimento: 1.195 mm
- Altura: 1.195 mm
- Material: Aço carbono

Bomba P01:

- Tipo: Bomba centrífuga
- Serviço: Descarregamento de container no R01
- Produto: Efluente a temperatura ambiente ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1 \text{ cP}$, $P_v = 0,04 \text{ bar}$)
- Fabricante: WEG
- Vazão: $12 \text{ m}^3/\text{h}$
- Altura manométrica: 8,0 mcl
- Pressão diferencial: 0,8 bar
- Temperatura: 30°C
- Vedação: Selo mecânico
- Material: PP (Polipropileno)

Bomba P02:

- Tipo: Bomba de cavidades progressivas, tipo Nemo
- Serviço: Transferência de produto do R01 para B04
- Produto: Efluente com floculante a temperatura ambiente ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1 \text{ cP}$, $P_v = 0,04 \text{ bar}$)
- Fabricante: Netzsch
- Vazão: $30 \text{ m}^3/\text{h}$
- Temperatura: 30°C
- Material: Aço Inox 304 / Viton

Bomba P04:

- Tipo: Bomba de cavidades progressivas, tipo Nemo
- Serviço: Transferência de produto do R02 ou B04 para F03
- Produto: Efluente com carvão ativo a temperatura ambiente ou efluente com floculante a temperatura ambiente ($\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1 \text{ cP}$, $P_v = 0,04 \text{ bar}$)
- Fabricante: WEG

- Vazão: 8 m³/h
- Altura manométrica: 35 mcl
- Pressão diferencial: 4,0 bar
- Temperatura: 30°C
- Material: Aço Inox 304 / Viton

Bomba P05:

- Tipo: Bomba centrífuga
- Serviço: Transferência de produto de B03 para B01 / B02 / B04 / R02
- Produto: Efluente tratado a temperatura ambiente ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1 \text{ cP}$, $P_v = 0,04 \text{ bar}$)
- Vazão: 8 m³/h
- Temperatura: 30°C
- Material: Aço Inox 304 / Viton

Bomba P06:

- Tipo: Bomba centrífuga
- Serviço: Transferência de produto de B01 ou B02 para R02
- Produto: Efluente tratado a temperatura ambiente ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1 \text{ cP}$, $P_v = 0,04 \text{ bar}$)
- Fabricante: WEG
- Vazão: 30 m³/h
- Altura manométrica: 7,0 mcl
- Pressão diferencial: 4,0 bar
- Temperatura: 30°C
- Vedação: selo mecânico simples
- Material: PP (Polipropileno)

AnexoV

Exemplo de Determinação da CE_{50} em testes com bactérias luminescentes, 15 minutos (Lima, 2002).

Tabela 71 – Exemplo de dados de um teste de toxicidade (Microtox) (Lima, 2002)

Parâmetro	Valor			
Fator de Diluição	2	4	8	16
Concentração do Efluente no Teste (%)	50	25	12,5	6,25
Inibição (%)	73	60	36	17

Com os dados da Tabela 71, pode-se plotar uma curva (Figura 79), para obter o valor da concentração do efluente que inibe em 50% a emissão de luz.

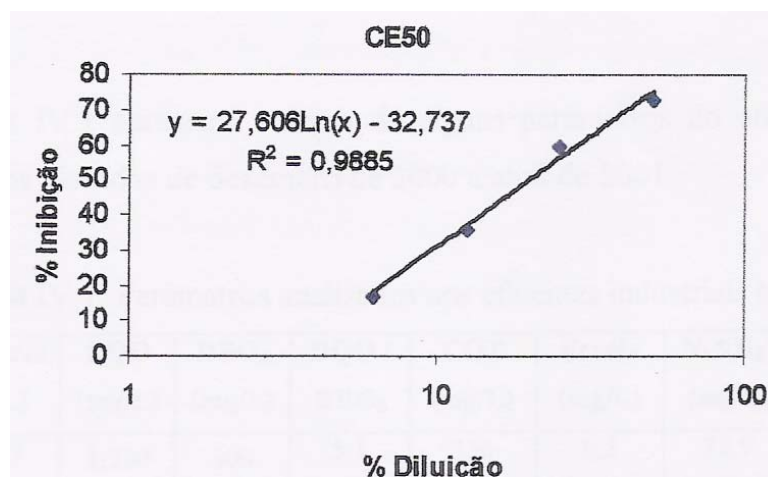


Figura 79 – Exemplo da curva de inibição em função da diluição da amostra para cálculo da CE_{50}

Substituindo-se o valor de y por 50%, calcula-se o valor do percentual de diluição, obtendo-se assim, conforme o exemplo dado, uma CE_{50} de 20%, ou seja, 20% de efluente mais 80% de água inibem em 50% a emissão de luz produzida pelas bactérias do teste.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)