

PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS ACOPLADOS PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTE INDUSTRIAL PARA FINS DE REÚSO

Rafael Barreto Almada

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Profª Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc

Profª Daniele Maia Bila, D.Sc

Profª Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc

Dr. Geraldo Andre Thurler Fontoura, D.Sc

Profº Luiz Alberto Cesar Teixeira, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

ALMADA, RAFAEL BARRETO

Processos físico-químicos acoplados para tratamento de efluente industrial para fins de reuso [Rio de Janeiro] 2008

XX, 141p 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Processos Físico-químicos
2. Tratamento de Efluente industrial
3. Reúso

I. COPPE/UFRJ III. Título (série)

A todos aqueles que amo e que foram essenciais para a conquista desta vitória: minha mãe, Zélia, meu pai, Luiz, minhas irmãs, Cristiane e Luciane, e demais familiares e amigos que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

As minhas orientadoras, Prof^a Márcia Dezotti e Daniele Maia Bila, por terem me recebido no grupo, pela amizade, apoio e toda atenção disponibilizada no trabalho.

Ao Professor Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., cuja contribuição foi fundamental para engrandecimento da qualidade desta pesquisa.

A todos os professores do PEQ-COPPE, principalmente, Enrique, Leda, Cristiano, Schimal, Lídia, Evaristo e Habert pelos ensinamentos além das disciplinas.

Aos amigos da Bayer, Geraldo Fontoura, Ofélia Mattos e ao pessoal da fabrica de CO, pela oportunidade de realizar o projeto.

Aos funcionários e técnicos do PEQ-COPPE, que diretamente ou indiretamente contribuíram para minha formação.

A todos os meus colegas de mestrado da turma de 2006, principalmente a Bárbara, Fabio, João Paulo, Karine, Bruno, Carlos Alberto e Paulo, obrigado pela amizade e auxílio em todas as horas difíceis. Jamais esquecerei de vocês.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Poluição das Águas – LabPol, principalmente, Luciana, Gustavo, Antonio, Daniele Santos, Hudson, Gelma, Aline Viero, Jardel, Rodrigo, Simone, Amanda, Alessandra, pela prestatividade, companheirismo e agradável convivência.

Aos meus familiares que souberam compreender minhas ausências e sempre foram um porto seguro na minha vida.

A CAPES pela bolsa de Mestrado.

A Bayer S.A. pelo suporte financeiro dado ao Projeto.

A Deus, pela capacidade e inspiração com que me proveu para a realização deste trabalho e por me mostrar que vale a pena viver e amar.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS ACOPLADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL PARA FINS DE REÚSO

Rafael Barreto Almada

Março/2008

Orientadoras: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Daniele Maia Bila

Programa: Engenharia Química

Esse trabalho avaliou a eficiência de processos físico-químicos no tratamento de um efluente para fins de reúso industrial. O efluente é proveniente de uma unidade de produção de monóxido de carbono (CO) com consumo de 4.300 L/h de água. O efluente possui cinzas de tamanho médio de partícula de 5,35 μm , turbidez de 15,2 NTU, 102,8 mg/L de SVT, 854 mg/L de SST, 13,3 mg/L de COT e 860,2 $\mu\text{S/cm}$ de condutividade, possui pH em torno de 8,6. As cinzas contêm um teor de alumínio na faixa de 6 a 8% (p/v). O efluente possui uma concentração de 12 mg/L de alumínio solúvel. Foram encontradas diferentes concentrações ($\mu\text{g/L}$) de HPA's no efluente. A remoção de sólidos grosseiros e suspensos (cinzas) foi realizada pelo processo de Coagulação/Floculação. Os coagulantes usados foram o Tanfloc SG e o Tanfloc SL e, como auxiliar na coagulação, polieletrólito aniônico, catiônico e não-iônico. Os pequenos sólidos em suspensão foram removidos por filtração rápida descendente com uso de filtro de areia de laboratório (FLA). Para remoção da DQO residual foi utilizado um meio filtrante empregando areia e carvão ativado. Utilizou-se carvão ativado granular (CAG) mineral e vegetal (proveniente da casca de coco). O teor de alumínio solúvel no efluente reduziu 22%. As remoções de SST, SVT e DQO foram, respectivamente, 90%, 80% e 50% para o processo acoplado utilizando o CAG mineral e com o CAG vegetal a remoção foi, respectivamente, em torno de 95%, 82% e 80%. Os HPAs foram completamente removidos por adsorção no CAG vegetal. Foi determinado o número de vezes que o efluente tratado poderá utilizado na unidade industrial através de monitoramento da condutividade. Os resultados mostram a viabilidade do reúso desse efluente tratado para fins industriais na mesma unidade onde é produzido utilizando apenas processos físico-químicos acoplados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE-UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science of Chemical Engineering (M.Sc.)

PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES FOR TREATMENT OF WASTEWATER AND
INDUSTRIAL WATER REUSE

Rafael Barreto Almada

March/2008

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Daniele Maia Bila

Department: Chemical Engineering

This work evaluated the efficiency of physical-chemical processes for the treatment of an industrial effluent and its reuse. The effluent is produced during the production of monoxide carbon (CO). Water consumption is 4,300 L/h. The wastewater contains ashes with average particle size of 5.77 μm , turbidity of 15,2 NTU, 102,8 mg/L of TVS, 854 mg/L of TSS, 13,3 mg/L of TOC, and conductivity of 860,2 $\mu\text{S/cm}$ and pH 8.6. The ashes contain aluminum in the range of 6 to 8% w/v and the liquid phase contains 12 mg/L of soluble aluminum. The effluent contains different concentrations ($\mu\text{g/L}$) of PAHs. The removal of suspended solids and organic material was evaluated by coagulation/flocculation. The coagulants used were Tanfloc SG and Tanfloc SL and flocculant aids (ionic, cationic and non-ionic polyelectrolytes). Suspended small particles were removed by fast filtration process. Filtration through a bed containing sand and granular activated carbon (GAC) was used to remove the chemical oxygen demand (COD). Soluble aluminum was removed 22%. Removals of TSS, TVS and COD were, respectively, 90%, 80% and 50% when mineral GAC was used and 95%, 82% and 80%, respectively, when vegetal GAC was employed. PAHs were completely removed by vegetal CAG. Determination of the possible number of cycles of treated effluent utilization in the industrial process where it is generated was performed through conductivity monitoring. The results obtained show the feasibility of the reuse of this industrial effluent applying only physical-chemical processes.

INDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II – OBJETIVO	04
CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 IMPORTÂNCIA DO CONTROLE DE POLUIÇÃO	06
3.2 REÚSO DE ÁGUA	07
3.2.1 Aspectos históricos	06
3.2.2 Conceito de reúso de água	08
3.2.3 Legislação sobre reúso no mundo	10
3.2.4 Legislação brasileira sobre reúso	12
3.2.5 O reúso de água no setor industrial	14
3.2.6 Reúso em cascata	18
3.2.6.1 Reúso parcial de efluentes	20
3.2.6.2 Mistura do efluente com água do sistema de abastecimento	21
3.2.7 Reúso de efluentes tratados	21
3.2.7.1 Reúso de efluentes após tratamento adicional	22
3.2.8 Estudo da viabilidade econômica do reúso	22
3.2.9 Estudo de casos	24
3.3 UNIDADE INDUSTRIAL GERADORA DO EFLUENTE ESTUDADO	28
3.3.1 Produtos Poliuretânicos	29
3.3.1.1 Unidade anilina	29
3.3.1.2 Unidade de poliuretanos multipropósitos (PU-M)	29
3.3.1.3 Unidade MDI	29
3.4 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS	32
3.4.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	32
3.4.1.1 Mecanismos de coagulação	34
3.4.1.2 Compressão da camada difusa	34
3.4.1.3 Adsorção e neutralização de carga	36
3.4.1.4 Varredura	36
3.4.1.5 Adsorção e formação de pontes	37
3.4.1.6 Coagulantes	37

3.4.1.7 Taninos	37
3.4.1.8 Aplicações do Tanfloc em efluente industrial	40
3.4.1.8 Auxiliares de coagulação	42
3.4.1.9 Interferentes no processo	42
3.4.1.10 Teste do Jarro	42
3.4.1.11 Potencial zeta	43
3.4.2 FILTRAÇÃO	43
3.4.2.1 Mecanismo da filtração	45
3.4.2.2 Lavagem do filtro	46
3.4.2.3 Filtração rápida descendente	47
3.4.2.4 Filtros de laboratório de areia (FLA)	47
3.4.3 ADSORÇÃO	48
3.4.3.1 Adsorventes	49
3.4.3.2 Adsorção em carvão ativado	50
3.4.3.3 Química superficial	53
3.5 HIDROCARBONETOS	54
3.5.1 Hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPA)	54
3.5.2 Fontes produtoras	55
3.5.3 Características físico-químicas	55
3.5.4 Genotoxicidade (mutagenicidade e carcinogenicidade)	56
3.5.5 Metabolismo dos HPAs	57
	55
	56
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 Efluente industrial	59
4.2 Ensaio de coagulação/floculação	61
4.2.1 Procedimento experimental	61
4.2.2 Ensaio de sedimentabilidade	63
4.2.3 Caracterização do lodo gerado no processo de coagulação/floculação	64
4.3 Ensaio de filtração	64
4.3.1 Descrições da unidade experimental	65
4.3.2 Procedimento de operação do filtro	65
4.4 Ensaio de adsorção	66

4.4.1 Carvão ativado em pó (CAP) mineral	67
4.4.2 Carvão ativado granulado (CAG) mineral	68
4.4.3 Carvão ativado granulado (CAG) vegetal	70
4.5 Ensaio de condutividade	71
4.6 Unidade experimental de tratamento Físico-Químico	73
4.7 Metodologia analítica	77
4.7.1 Turbidez	77
4.7.2 pH	77
4.7.3 Demanda química de oxigênio (DQO)	77
4.7.4 Carbono orgânico total dissolvido (COD)	78
4.7.5 Sólidos em suspensão totais e voláteis (SST e SSV)	78
4.7.6 Condutividade	78
4.7.7 Cloreto (Cl ⁻)	79
4.7.8 Sulfato (SO ₄ ⁼)	79
4.7.9 Teor de alumínio na solução e nas cinzas	79
4.7.10 Determinação de hidrocarbonetos extraíveis de petróleo (HEP)	80
4.7.11 Determinação de hidrocarbonetos leves – GEO	80
4.7.12 Determinação de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPA)	80
4.7.13 Diâmetro de partículas	81
4.7.14 Potencial zeta	81
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
5.1 Caracterização do efluente industrial	83
5.1.1 Concentração de alumínio no efluente	85
5.1.2 Diâmetro médio das cinzas	87
5.1.3 Potencial zeta	89
5.1.4 Determinação de hidrocarbonetos extraíveis de petróleo	91
5.1.5 Determinação de hidrocarbonetos leves	92
5.1.6 Determinação de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos	93
5.2 Caracterização da água de processo	94
5.3 Ensaio de coagulação/floculação	95
5.3.1 Ensaio de coagulação/floculação com Tanfloc SL	95
5.3.2 Ensaio de coagulação/floculação com Tanfloc SG	97
5.3.3 Ensaio de coagulação/floculação com diferentes	

polieletrólitos	99
5.3.4 Caracterização dos flocos da coagulação/floculação	103
5.4 Ensaio de sedimentabilidade	104
5.5 Ensaio de adsorção	104
5.3.1 Ensaio de adsorção em carvão ativado em pó (CAP) mineral	104
5.3.2 Ensaio de adsorção em carvão ativado granular (CAG) mineral	105
5.3.2 Ensaio de adsorção em carvão ativado granular (CAG) Vegetal	106
5.6 Filtração rápida descendente	108
5.7 Ensaio de filtração e adsorção	110
5.7.1 Ensaio de filtração e adsorção em CAG mineral	110
5.7.2 Ensaio de filtração e adsorção em CAG vegetal	110
5.8 Unidade de tratamento físico-químico	112
5.8.1 Teor de alumínio	114
5.8.2 Determinação de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos	115
5.8.3 Ensaio de condutividade	117
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	123
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
CAPÍTULO VIII - ANEXOS	133
8.1 Anexo I: Identificações químicas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ATSDR, 1995).	133
8.2 Anexo II: Condições experimentais dos ensaios realizados no teste de Jarro para a coagulação/floculação	137
8.3 Anexo III: Resultados experimentais dos ensaios realizados no teste de jarro para a coagulação/floculação	139

INDICE DE FIGURAS

Figura III.1: Índice percentual de escassez de recursos hídricos: projeção anual para o ano de 2000 (últimos dados disponíveis) dividido pela média anual de disponibilidade a longo prazo. Adaptado de BIXIO (2006).	08
Figura III.2: Formas potenciais de reúso de água (adaptado de HESPANHOL, 2002).	16
FIGURA III.3: Mapeamento de projetos de reúso de água na Europa, incluindo a sua dimensão e utilização (adaptado de BIXIO <i>et al</i> , 2006).	26
Figura III.4: Custo de métodos alternativos para aumentar o abastecimento de água na região árabe no ano de 1998). (adaptado de HAMODA, 2004).	27
Figura III.5: Fluxograma do Complexo Industrial da Bayer com suas principais fábricas.	29
Figura III.6: Fluxograma simplificado da Fábrica de CO.	31
Figura III.7: Esquema de uma unidade de coagulação/floculação	34
Figura III.8: Partícula Coloidal e a Dupla Camada Elétrica (DCE) (DI BERNARDO, 1993).	35
Figura III.9: Estrutura molecular do tanino	38
Figura III.10: Tanato quaternário de amônio	39
Figura III.11: Quelato produzido pelo tanato quaternário de amônio com alumínio.	40
Figura III.12: Diagrama esquemático dos filtros rápidos descendentes com dimensões em centímetros (RISSOLI, 2000).	46
Figura III.13: Esquema do filtro de laboratório de areia proposto por DI BERNARDO (2003).	47

Figura III.14: Esquema de corte de um carvão comum e ativado. (Extraído de ACTIVBRAS, 2007).	51
Figura III.15: Alguns grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.	54
Figura IV.1: Fluxograma do Processo de Oxidação do efluente com identificação do ponto de amostragem.	60
Figura IV.2: Fluxograma do Processo utilizado para o tratamento do efluente da fábrica de CO empregado no presente estudo.	60
Figura IV.3: Equipamento de Teste de Jarro Digimed, modelo módulo floculador Mf-01.	61
Figura IV.4: Ensaio de sedimentabilidade realizado após teste de jarro.	64
Figura IV.5: Esquema do filtro Laboratório de areia (FLA)	65
Figura IV.6: Perdas durante o processo de tratamento do efluente industrial.	71
Figura IV.7: Reator de 4,0L de coagulação/Floculação e sedimentação.	73
Figura IV.8: Filtro de laboratório com o leito de areia e carvão	74
Figura IV.9: Módulo de coagulação/floculação e Filtração.	74
Figura IV.10: Fluxograma geral dos procedimentos utilizados no trabalho	76
Figura V.1: Gráfico de distribuição de tamanho de partículas fornecido pelo equipamento Malvern.	88
Figura V.2: Gráfico com os resultados do Potencial Zeta fornecido pelo equipamento <i>Zetaprobe Operators</i> .	89
Figura V.3: Resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da <i>Analytical Solution</i> para análise cromatográfica de HEP.	91

Figura V.4: Resultados para remoção de turbidez no processo de coagulação floculação utilizando-se Tanfloc SL e diferentes tipos de polieletrólitos.	101
Figura V.5: Resultados para remoção de turbidez no processo de coagulação floculação utilizando-se Tanfloc SG e diferentes tipos de polieletrólitos.	102
Figura V.6: Foto dos flocos produzidos na coagulação/Floculação com (a) Tanfloc SL e polieletrólito aniônico (b) Tanfloc SL e polieletrólito não iônico (c) Tanfloc SG e polieletrólito aniônico (d) Tanfloc SG e polieletrólito não iônico. Fotos tiradas com microscópio óptico HUND-WETZLAR, modelo H-500 com aumento de 100x.	103
Figura V.7: Valores de DQO do efluente antes e após a adsorção em CAP mineral.	105
Figura V.8: Valores de DQO do efluente antes e após a adsorção em CAG mineral.	105
Figura V.9: Valores de DQO do efluente antes e depois da adsorção em CAG vegetal.	106
Figura V.10: Fotos de amostras de efluente antes e após do tratamento. (a) efluente bruto, (b) efluente após a coagulação/floculação, (c) Efluente após filtração com vazão de 24 mL/min, (d) Efluente após filtração com vazão de 136 mL/min e (e) Efluente após filtração com vazão de 400 mL/min.	108
Figura V.11: Resultados de remoção de turbidez (a), SST e SVT (b) na filtração rápida descendente para diferentes etapas e vazões.	109
Figura V.12: Remoções de turbidez (a) e DQO (b) com o FLA usando CAG vegetal.	111
Figura V.13: Fluxograma com as condições experimentais da unidade de tratamento físico-químico.	112

Figura V.14: Resultados da condutividade para diferentes diluições com água milli-Q: (a) 20%, (b) 30%, (c) 50%, (d) 70% e (e) 90%.	119
Figura V.15: Resultados de condutividade em função da diluição nos ensaios com água milli-Q (a) e água de abastecimento (b) da unidade industrial.	121
Figura V.16: Fluxograma proposto para o processo de tratamento e reúso.	122

INDICE DE TABELAS

Tabela III.1: Legislações, normas ou regulamentos específicos para o reúso de alguns países da União Européia (adaptado de BIXIO <i>et al</i> , 2006).	11
Tabela III.2: Principais opções para reúso de água na indústria.	15
Tabela III.3: Metodologias para avaliar a viabilidade de projetos de reutilização da água.	23
Tabela III.4: Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.	49
Tabela III.5: Níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas	55
Tabela III.6: Classificação USEPA para o potencial carcinogênico de HPA (ATSDR, 1995).	58
Tabela IV.1: Descrição dos coagulantes utilizados nos ensaios de coagulação/floculação.	62
Tabela IV.2: Descrição dos polieletrólitos utilizados nos ensaios de coagulação/floculação.	62
Tabela IV.3: Condições empregadas nos ensaios de coagulação/floculação	63
Tabela IV.4: Valores de vazão empregados nos ensaios de filtração.	66
Tabela IV.5: Condições experimentais dos testes de Coagulação/Floculação para produção do efluente que foi utilizado nos testes de adsorção.	66
Tabela IV.6: Condições experimentais do ensaio de adsorção.	67
Tabela IV.7: Condições Experimentais do Ensaio de adsorção com CAP.	68
Tabela IV.8: Especificações técnicas do carvão ativado granulado mineral.	69

Tabela IV.9: Condições dos ensaios de adsorção com CAG mineral.	69
Tabela IV.10: Especificações técnicas do carvão ativado granulado de casca de coco.	70
Tabela IV.11: Condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção com CAG vegetal.	70
Tabela IV.12: Amostras para análise da condutividade e suas respectivas diluições com água Milli-Q.	72
Tabela IV.13: Concentração das soluções de cloreto de sódio nas amostras dos ensaios de condutividade antes e após cada diluição.	72
Tabela IV.14: Parâmetros utilizados para o <i>background</i>	81
Tabela V.1: Caracterização do Efluente Industrial.	84
Tabela V.2: Valores do teor de alumínio solúvel presente no efluente em função de diferentes valores de pH.	85
Tabela V.3: Valores da concentração de alumínio nas cinzas em função de diferentes valores de pH.	86
Tabela V.4: Resultados da distribuição de tamanho de partículas do efluente bruto fornecido pelo equipamento Malvern.	87
Tabela V.5: Condições operacionais e resultados fornecidos pelo equipamento Malvern.	88
Tabela V.6: Resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da <i>Analytical Solution</i> para análise cromatográfica de hidrocarbonetos leves.	92
Tabela V.7: Concentrações de HPA presentes no efluente bruto	93

Tabela V.8: Caracterização da água de entrada no processo de lavagem do CO.	94
Tabela V.9: Melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL	96
Tabela V.10: Eficiência de remoção nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL.	97
Tabela V.11: Melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG.	98
Tabela V.12: Eficiência de remoção nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG.	98
Tabela V.13: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL e polieletrólito catiônico.	99
Tabela V.14: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG e polieletrólito catiônico.	100
Tabela V.15: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL e polieletrólito não iônico.	100
Tabela V.16: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG e polieletrólito não iônico.	101
Tabela V.17: Melhores condições experimentais obtidas no processo Coagulação Floculação.	103
Tabela V.18: Remoção da DQO do efluente após o período de agitação a após a adsorção em CAG.	107

Tabela V.19: Resultados experimentais dos ensaios de filtração no filtro de areia com diferentes vazões de alimentação.	108
Tabela V.20: Resultados obtidos no FLA com leite de CAG mineral.	110
Tabela V.21: Resultados experimentais da adsorção em CAG vegetal.	110
Tabela V.22: Resultados obtidos na unidade de tratamento físico-químico.	113
Tabela V.23: Reduções alcançadas no tratamento do efluente industrial na Unidade de tratamento Físico-Químico.	113
Tabela V.24: Redução do teor de alumínio do efluente industrial na unidade de tratamento físico-químico.	114
Tabela V.25: Concentrações de HPA encontradas no efluente industrial após as diferentes etapas de tratamento investigadas.	116
Tabela V.26: Valor máximo permitido de concentração de HPA segundo critérios do CONAMA 357/2005 para classificação dos corpos de água.	117
Tabela V.27: Resultados experimentais para condutividade nos ensaios com solução de NaCl.	118
Tabela V.28: Resultados Experimentais dos ensaios de condutividade com água bidestilada (milli-Q) e água de processo.	120
Tabela VIII.1: Identificações químicas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ATSDR, 1995).	134
Tabela VIII.2: Condições experimentais dos ensaios realizados no teste de Jarro para a coagulação/floculação	138
Tabela VIII.3: Resultados experimentais dos ensaios realizados no teste de jarro para a coagulação/floculação.	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas
ANA – Agência nacional das águas
ATSDR - *Agency for toxic substances and disease registry*
AWWA – *American water works association*
CAG –Carvão ativado granular
CAP – Carvão ativado em pó
CAPES – Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
CATA – Carvão antracito para tratamento de água
CNRH – Conselho nacional de recursos hídricos
COD – carbono orgânico dissolvido
CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente
COPPE – Coordenação dos programas de pós graduação em engenharia
COT – Carbono orgânico total
DCE – Dupla camada elétrica
DQO – Demanda química de oxigênio
EDTI – Estação de tratamento de despejos industriais
ESA – *Electrokinetic sonic amplitude*
ETE – Estação de tratamento de efluentes
FEEMA – Fundação estadual de engenharia do meio ambiente
FLA – Filtro de laboratório de areia
HEP – Hidrocarbonetos extraíveis do petróleo
HPA – Hidrocarboneto polinuclear aromático
HPAs – hidrocarbonetos polinucleares aromáticos
IARC – Agência internacional de pesquisa sobre o câncer
IPT – instituto de pesquisa tecnológica
IVL – índice volumétrico do lodo
LabPol – Laboratório de controle de poluição das águas
LD - Limite de detecção
LQ - Limite de quantificação
MDA – metileno difenilnilina
MDI – metileno difenilisocianato
MMA – Ministério do meio ambiente
N.D. – Não detectável

OG – óleos e graxas
OMS – Organização mundial de saúde
PAC – Programa de aceleração do crescimento
PEQ – Programa de engenharia química
PI - Ponto isoelétrico
PU – Poliuretanos
PURA – Programa de uso racional da água
PVC - policloreto de vinila
SABESP – Companhia de saneamento básico do estado de são Paulo
SDT – sólidos dissolvidos totais
SINGREH - Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SISNAMA – Sistema nacional do meio ambiente
SST – Sólidos em suspensão total
SVT – Sólidos voláteis totais
UFRJ – Universidade federal do rio de janeiro
UNDP – *United nations development programme*
USEPA – *United state environmental protection agency*
USP - Universidade de são Paulo
VMP – Valor máximo permitido

CAPÍTULO I

Introdução

A água é um insumo essencial à maioria das atividades econômicas e a gestão deste recurso natural é de suma importância na manutenção de sua oferta em termos de quantidade e qualidade. Atitudes proativas são fundamentais, pois, apesar da aparente abundância de recursos hídricos no Brasil, sua distribuição natural é irregular nas diferentes regiões do País. Foi pela carência de instrumentos de gestão que conflitos entre usuários se instalaram em algumas bacias hidrográficas brasileiras até o final do século XX, situação que está sendo revertida com a implementação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos - SINGREH. Trata-se de fato importante, uma vez que o cenário que se apresenta é o de crescimento urbano-industrial e agrícola com obras de desenvolvimento em todo o país estimulado pelo Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) anunciado pelo Presidente da República Luis Inácio Lula da Silva e que certamente será acompanhado pelo aumento da demanda por água.

O conjunto das atividades humanas, cada vez mais diversificado, associado ao crescimento demográfico, vem exigindo atenção maior às necessidades de uso de água para as mais diversas finalidades (HESPANHOL, 2003). Sendo o setor industrial um importante usuário de água, é fundamental que seu desenvolvimento se dê de forma sustentável, adotando práticas como o uso racional e eficiente da água.

A viabilidade de uma inserção competente do Brasil no disputado cenário da irreversível economia globalizada implica na conscientização da indústria quanto a uma substancial mudança nos processos de transformação, pela incorporação de práticas de produção mais limpa. No que se refere ao uso racional da água nas plantas industriais, será preciso investir em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, na implantação de sistemas de tratamento avançado de efluentes, em sistemas de conservação, em redução de perdas e no reúso da água. Isto levará a significativos ganhos ambientais, sociais e econômicos.

Conseqüentemente, a produção de água de boa qualidade, dentro dos padrões mundiais de potabilidade, torna-se cada vez mais onerosa, havendo uma priorização do abastecimento para consumo humano. Ao mesmo tempo, a adoção de tarifas escalonadas vem, gradualmente, tornando proibitivo o uso de água potável para processos industriais, face à cobrança pelo uso da água, que vem sendo implantada

pela Agência Nacional das Águas – ANA. O reúso de águas na indústria passa a se constituir, portanto, uma ferramenta de gestão fundamental para a sustentabilidade da produção industrial.

O reúso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Essa prática, atualmente muito discutida, posta em evidência e já utilizada em alguns países, inclusive no Brasil, é baseada no conceito de substituição de mananciais. Tal substituição é possível em função da qualidade requerida para um uso específico. Dessa forma, grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reúso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados) para atendimento das finalidades que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de qualidade requerido.

Em alguns casos poderá ser necessário desenvolver um programa de reúso de efluentes que considere a utilização de sistemas complementares de tratamento, cujo principal objetivo é possibilitar a redução da concentração de um contaminante específico. Nesta situação, em função da eficiência de remoção do contaminante de interesse, o potencial de reúso pode ser ampliado uma vez que é possível obter um efluente final que atenda aos requisitos de qualidade de outras atividades (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Caso o tratamento utilizado para a eliminação dos contaminantes de interesse possibilite altas remoções, pode-se obter um efluente tratado com características equivalentes à água de entrada no processo industrial. Assim, caso a eliminação ocorra é possível realizar o reúso de todo o efluente tratado, repondo apenas as perdas ocorridas durante as etapas de tratamento.

Esta situação tem conduzido muitas indústrias à busca por um novo modelo para o gerenciamento da água em seus processos, considerando novas opções e soluções que impliquem em autonomia no abastecimento de água e racionalização no seu consumo, onde o reúso se torna não apenas uma forma de garantir seu crescimento, mas até mesmo uma questão de sobrevivência.

O reúso de água torna-se alternativa importante nas questões ambientais referentes aos efluentes líquidos dos processos industriais, incorporando diversas técnicas de tratamento dependendo da variabilidade e complexidade de cada efluente industrial. Dentre as possibilidades de tratamento estão os processos físico-químicos.

Os métodos físico-químicos abrangem o acoplamento dos métodos físicos de tratamento, responsáveis pela remoção de sólidos flutuantes de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras; e os métodos químicos, responsáveis pela remoção de materiais coloidais, cor, turbidez,

odor, alcalinidade, acidez, metais pesados e óleos, entre outros parâmetros (BRAILE, 1993).

No tratamento físico-químico de efluentes industriais os processos de coagulação/floculação, filtração e adsorção são amplamente utilizados e podem tornar-se uma alternativa de baixo custo para implementação de um sistema de reúso industrial.

Este trabalho avaliou o acoplamento dos processos físico-químicos: coagulação/floculação, filtração e adsorção em carvão ativado. Foram investigadas as melhores condições de pH, dosagens de coagulante e auxiliar de coagulação, uso de filtros de areia e carvão ativado mineral e vegetal, eficiência de adsorvente, a remoção de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPAs), de alumínio solúvel, de turbidez, de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), de Sólidos em Suspensão Totais (SST) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

O efluente é proveniente de um processo de lavagem na produção de monóxido de carbono (CO) que consome uma vazão de 4.300 L/h de água. Foram encontradas diferentes concentrações ($\mu\text{g/L}$) de HPAs no efluente, tais como naftaleno, fenantreno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]antraceno, criseno, entre outros. A remoção de sólidos grosseiros a nível primário foi através do processo de Coagulação/Floculação. Os coagulantes usados foram o Tanfloc SG e SL e como auxiliar na coagulação utilizou-se polieletrólito aniônico, catiônico e não-iônico. Já os pequenos sólidos em suspensão foram removidos pelo processo de filtração baseado na filtração rápida descendente com uso do chamado filtro de laboratório de areia (FLA). Na remoção da DQO residual utilizou-se um meio filtrante empregando areia e carvão ativado. Utilizou-se carvão ativado granular (CAG) mineral e vegetal (proveniente da casca de coco).

O importante é que dentro dos processos físico-químicos foi privilegiado o uso de produtos naturais com alta biodegradabilidade e baixa toxicidade. Assim, a escolha do tanino como coagulante, que é um polímero orgânico catiônico de baixa massa molar, extraído da casca da acácia negra pertencente às florestas de Mimosa, do Rio Grande do Sul. É um produto não tóxico, já sendo muito utilizado por uma série de empresas e companhias de saneamento no tratamento de águas de abastecimento e pouco utilizado no tratamento de efluentes e no reúso industrial. Além do uso de carvão ativado proveniente de casca de coco, um produto nacional de baixo custo e que sua produção contribui na redução de resíduos sólidos, proveniente da alta quantidade de casca de coco gerada no país..

CAPÍTULO II

Objetivos

O trabalho desenvolvido nessa dissertação teve como objetivo geral o controle de poluição do efluente industrial proveniente de um processo de geração, purificação e filtração de monóxido de carbono (CO), avaliando o acoplamento de processos físico-químicos de coagulação/floculação, filtração e adsorção na remoção de cinzas e matéria orgânica para fins de reuso industrial.

Os objetivos específicos desse estudo foram:

- Avaliar o processo de coagulação/floculação na remoção de cinzas, definindo as melhores condições de pH, concentração do coagulante/floculante e auxiliar de coagulação;
- Avaliar o desempenho de diferentes coagulantes/floculantes e o uso de polieletrólitos catiônicos, aniônicos e não iônicos;
- Avaliar a concentração residual de alumínio no efluente, visando ao atendimento das condições de reuso e da legislação para lançamento de efluentes;
- Avaliar o uso de carvão granulado mineral e vegetal (proveniente da casca de coco) em leito de adsorção no processo de filtração;
- Avaliar a remoção de hidrocarbonetos pelo processo de adsorção em carvão ativado;
- Avaliar a remoção de HPA pelos processos físico-químicos empregados;
- Determinar quantos ciclos a água (efluente tratado) poderá ser reutilizada, além de uma estimativa da quantidade de água de processo que deverá ser incorporada ao processo em cada ciclo (*make-up*);

CAPÍTULO III

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os itens pertinentes a revisão bibliográfica dos principais tópicos no desenvolvimento do trabalho.

Inicialmente será apresentada a importância do controle de poluição, identificando que as reservas de água e os tipos de consumo: humano, agrícola e industrial associados a prioridade de utilização dos recursos hídricos e restrições ambientais, torna necessária a adoção de estratégias que visem a racionalizar a utilização dos recursos hídricos.

Após, é apresentada uma revisão associada ao reúso, identificando os principais aspectos históricos associado ao tema, os tipos de conceito de reúso de água, tipos e critérios de legislação mundial e brasileira sobre reúso, focando principalmente no reúso de água no setor industrial, que pode ser implementado de diferentes formas. Ao final, é realizado uma análise no estudo da viabilidade econômica do reúso e estudo de casos focado no setor industrial.

Em seguida, é realizada uma descrição da unidade de CO, que é a unidade foco do trabalho, na qual é gerado o efluente durante a etapa de purificação do monóxido de carbono. O efluente apresenta alta concentração de cinzas em suspensão. Para facilitar a descrição da unidade é utilizado um fluxograma simplificado da fábrica com seus respectivos processos.

Na seqüência, são apresentados os processos de tratamento físico-químico desenvolvidos na unidade para o tratamento do efluente e suas principais variantes, conceitos e importância. No tratamento físico-químico de efluentes industriais os processos de coagulação/floculação, filtração e adsorção são amplamente utilizados.

E, finalmente, são relatadas algumas informações sobre os hidrocarbonetos polinucleares aromáticos, que foram detectados em diferentes tipos e concentrações no efluente bruto da fábrica de CO. e, a partir da detecção destes compostos no efluente foi inserido no objetivo da pesquisa a remoção dos HPAs pela adsorção em carvão ativado.

3.1 Importância do Controle da Poluição

A limitação de reservas de água doce no planeta, o aumento da demanda de água para atender, principalmente, aos consumos humano, agrícola e industrial, a prioridade de utilização dos recursos hídricos disponíveis para abastecimento público e as restrições que vêm sendo impostas em relação ao lançamento de efluentes no meio ambiente, torna necessária a adoção de estratégias que visem a racionalizar a utilização dos recursos hídricos e mitigar os impactos negativos relativos à geração de efluentes pelas indústrias (HESPANHOL e GONÇALVES, 2004).

O problema do uso indiscriminado dos recursos hídricos é detectado nas grandes regiões urbanizadas do Brasil, como nas cidades do Rio de Janeiro e São Paulo, onde há grande demanda de água devido ao crescimento populacional e cujos recursos hídricos superficiais apresentam restrições de uso devido à poluição, resultante do lançamento de esgotos domésticos e despejos industriais.

Em função de condições de escassez em quantidade e qualidade, a água deixou de ser um bem sem valor econômico e passou a ter um alto valor agregado. Esse fato contribuiu para a adoção de um novo paradigma de gestão desse recurso ambiental, que compreende a utilização de instrumentos regulatórios e econômicos, como a cobrança pelo uso dos recursos hídricos.

A experiência em outros países mostra que a cobrança pelo uso de recursos hídricos, mais do que um instrumento para gerar receita, é indutora de mudanças pela economia da água, pela redução de perdas e da poluição e pela gestão com justiça ambiental. Isso porque se cobra de quem usa ou polui (HESPANHOL e GONÇALVES, 2004).

O instrumento da cobrança pelo uso de recursos hídricos constitui-se num incentivador ao reúso de água. O usuário que reutiliza suas águas reduz as vazões de captação e lançamento e conseqüentemente tem sua cobrança reduzida. Assim, quanto maior for o reúso, menor será a utilização de água dos mananciais e menor a cobrança.

Dependendo das vazões utilizadas, o montante de recursos economizados com a redução da cobrança de água em função do reúso pode cobrir os custos de instalação de um sistema de reúso de água na própria unidade industrial e, em médios ou longos prazos, pode ser um fator de produtividade e sustentabilidade nas indústrias brasileiras.

3.2 Reúso de água

3.2.1 Aspectos históricos

O reúso de água é praticado há muito tempo: as primeiras evidências de utilização de esgotos na agricultura são referidas à civilização de Minoam na Grécia (ASANO e LEVINE, 1998 *apud* MANCUSO, 2001).

Outra evidência importante da preocupação com a qualidade da água para usos mais nobres remontam a Roma antiga (97 a.C.) quando os operadores dos aquedutos romanos classificavam as águas transpostas em função de sua qualidade e abundância, atribuindo usos diferenciados para cada uma delas (SILVA *et al*,2003).

Em meados do século XIX, com a evolução dos grandes conglomerados urbanos e de sistemas de esgotamento sanitário que conduziam os esgotos para disposição em corpos de água, é que foram constatadas as primeiras evidências do reúso de águas para fins potáveis – no caso não planejado, ou seja, as comunidades que se instalavam à jusante destes centros urbanos consumiam águas que já teriam sido utilizadas. Este fato, associado à escassez de tecnologias para o tratamento de água e esgotos resultou nas catastróficas epidemias dos anos 1840 e 1850, como febre asiática e febre tifóide (ASANO e LEVINE, 1998 *apud* MANCUSO, 2001)

Na Europa, as duas últimas décadas testemunharam crescente escassez nos recursos hídricos, tanto em termos de qualidade da água, quanto em escassez e deterioração, o que levou muitos municípios a olhar para uma utilização mais eficiente dos recursos hídricos, incluindo uma ampla aceitação de práticas de reúso. Cerca da metade dos países europeus sofrem escassez de recursos hídricos, que é definido por um índice percentual, conforme é observado na Figura III.1. Com valores inferiores a 10%, este índice é considerado baixo. Para valores na faixa de 10-20% indica que a disponibilidade hídrica torna-se uma restrição ao desenvolvimento e que significativos investimentos são necessários para proporcionar um abastecimento adequado. Já para um estresse hídrico acima 20% é necessário que sejam realizados esforços para equilibrar a oferta e a procura de água e que sejam desenvolvidas ações para resolver conflitos entre usuários-consumidores (BIXIO *et al*, 2006).

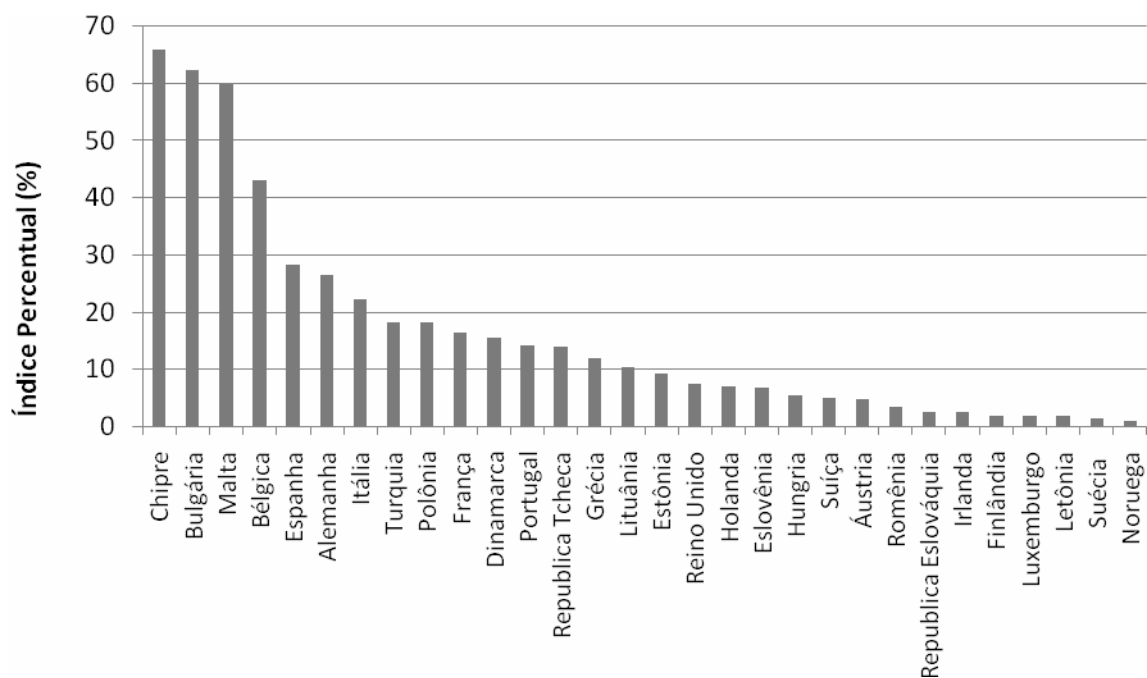


Figura III.1: Índice percentual de escassez de recursos hídricos: projeção anual de consumo para o ano de 2000 (últimos dados disponíveis) dividido pela média anual de disponibilidade à longo prazo. Adaptado de BIXIO *et al* (2006).

O conjunto das atividades humanas, cada vez mais diversificado, associado ao crescimento demográfico, vem exigindo mais atenção às necessidades de uso de água para as mais diversas finalidades (HESPANHOL, 2003).

Assim, é possível avaliar a possibilidade de reduções de custos nos tratamentos de água de abastecimento e redução na captação de água de rios através do aproveitamento ou reaproveitamento de água e efluentes e, desta forma, definir o uso em função da qualidade físico-química que dada amostra de água apresenta. Assim, surge o conceito de reúso de água que pode apresentar diferentes formas e conceitos.

3.2.2 Conceito de reúso de água

Em razão da crescente conscientização da limitação de água e sua inevitável escassez em um futuro muito próximo, se faz necessário à criação de alternativas que sejam possíveis para o consumo racional e sustentável da água, a fim de que seja preservada para as presentes e futuras gerações, pois a água, sem sombras de dúvidas, é um bem essencial à sobrevivência.

O reúso de água reduz a demanda sobre os mananciais devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior, para fins menos nobres. Esta prática, atualmente muito discutida e posta em evidência, já é utilizada em alguns

países. Isto é possível em função da qualidade do efluente disponível (tratado ou não), ser compatível com os requisitos exigidos para um uso específico (SILVA *et al*, 2003).

Embora o conceito de reúso de água seja conhecido há alguns anos, até pouco tempo, a possibilidade de utilizar uma água de qualidade inferior era mal interpretada por muitos profissionais e pela população de forma geral que não aceitavam esta prática. Só recentemente é que a filosofia do reúso de água conquistou adeptos e começa a se consolidar no Brasil com o surgimento das preocupações sobre a gestão e conservação dos recursos hídricos.

Além da necessidade de economia, a reciclagem e a reutilização aparecem como alternativas para o uso racional da água e é preciso entender os principais conceitos envolvidos nas técnicas e como são as definições dos métodos para diferentes autores e instituições.

Para LAVRADOR FILHO *apud* MANCUSO (2003), o reúso de água é o aproveitamento de águas previamente utilizadas, uma ou mais vezes, em alguma atividade humana, para suprir as necessidades de outros usos benéficos, inclusive o original. Pode ser direto ou indireto, bem como decorrer de ações planejadas ou não.

Quando o reúso ocorre para outro propósito, essa água é comercializada ou beneficia uma área distinta da originalmente prevista, o direito de propriedade original pode ser contestado se estiver prejudicando os direitos dos usuários da jusante, pois o novo uso torna-se sucessivo, diferindo do conceito de reúso para o bem público (FINK, 2002 *apud* SILVA *et al*, 2003).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) distingue três tipos de reúso (WHO, 1989):

- Reúso indireto, quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente de forma diluída, o que pode ser intencional quando decorrente de descargas planejadas a montante de um rio ou com recargas planejadas em aquíferos subterrâneos;
- Reúso direto, que é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos, obtenção água potável, etc.; e
- Reuso interno, que é o reutilização de água nas instalações industriais, para economizar água e controlar a poluição.

3.2.3 Legislação sobre reúso no mundo

Para atender ao processo de expansão e aceitação de práticas de reúso pelo mundo é preciso identificar os principais projetos e criação ou elaboração de legislação que se relacione diretamente às práticas de reúso.

Nos Estados Unidos não há regulamentação federal sobre o reúso, que passa a ser responsabilidade dos Estados. Os primeiros padrões para o reúso foram adotados no Estado da Califórnia, em 1918, para o uso em irrigação agrícola. Desde então, o Estado da Califórnia vem revendo seus padrões, acrescentando outros tipos de reúso possíveis e os tratamentos necessários. Em função da experiência adquirida e das pesquisas realizadas, foram agregados os conhecimentos das questões relativas às tecnologias de tratamento e de proteção à saúde pública.

Em 2000, o Estado da Califórnia revisou o *Water Recycling Criteria* (CALIFORNIA OFFICE OF ADMINISTRATIVE LAW, 2007), apresentando os usos e possibilidade de aplicação em função do tratamento previsto para os diversos efluentes (METCALF e EDDY, 1991).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - *US Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou em 1992 suas diretrizes a fim de propiciar um direcionamento adequado aos Estados que não possuíam regulamentação.

Até o presente momento, não há regulamentação para o reúso de águas no âmbito da Comunidade Européia. A única referência está no artigo 12 da Diretiva Européia sobre águas residuárias (DIRECTIVA 91/271/EEC) que diz: “As águas residuárias tratadas devem ser reusadas, sempre que for apropriado”. Essa Diretiva regulamenta o tratamento e descarga das águas residuais de efluentes urbanos, bem como o tratamento e descarga de certos setores industriais. A Diretiva estabelece requisitos relacionados com o dimensionamento e quantidade de sistemas coletores e qualidade dos efluentes finais tratados para o reúso.

Apesar da ausência de legislação específica para o reúso de água na União Européia, existem países membros ou regiões autônomas que possuem legislações, normas ou regulamentos específicos para o reúso, conforme apresentado na Tabela III.1 (BIXIO *et al*, 2006).

Tabela III.1: Legislações, normas ou regulamentos específicos para o reúso de alguns países da União Européia (adaptado de BIXIO *et al*, 2006).

País ou Região	Tipo de Critério	Comentários
Bélgica	“Aquafin” proposta pelo governo (2003)	Baseado nas orientações da agência de proteção ambiental australiana (<i>Australian EPA</i>).
Chipre (situado no mar Egeu oriental)	Normas provisórias (1997)	Estabelece critérios de qualidade de água para irrigação mais restrita que os da OMS.
França	Art. 24 do decreto 94/469-3 de 1994 e circular DGS/SDI.D./91/n.º 51	Ambos referem-se à reutilização da água para fins agrícolas. Essencialmente segue as normas da OMS, com a adição de restrições para técnicas de irrigação e distâncias entre lugares de irrigação, zonas residenciais e estradas.
Itália	Decreto 12/06/2003 n. 185 do Ministério do Meio ambiente italiano	Estabelece os requisitos de qualidade para as três categorias de reúso: agricultura, não potável urbano e industrial. Há a possibilidade de autoridades regionais aplicarem para alguns casos parâmetros e normas mais rigorosas.
Sicília, Emilia-Romagna e Puglia	Diretrizes	Estabelece uma proposta de padrões microbiológicos semelhante aos da regulação Californiana de Título 22 em Puglia e Emilia Romagna e das normas OMS para a Sicília
Espanha	Lei 29/1985, Lei das águas (Boletim oficial do estado nº 189, 08/08/85) Decreto Real 2473/1985	Em 1985, o governo indicou reutilização da água como uma possibilidade, mas não criou uma legislação específica. Um projeto de legislação tem sido produzido desde 1999, com um conjunto de padrões para 14 possíveis aplicações de água tratada.
Andaluzia e Catalunia	Diretrizes da autoridade regional de saúde	Estabelece orientações relativas às águas residuais e reciclagem, em especial para irrigação, com base em Orientações da OMS de 1989.

3.2.4 Legislação brasileira sobre reúso

O fundamento legal para a cobrança pelo uso da água no Brasil remonta ao Código Civil de 1916 quando foi estabelecido que a utilização dos bens públicos de uso comum pode ser gratuita ou retribuída, conforme as leis da União, dos Estados e dos Municípios, à cuja administração pertencerem. No mesmo sentido, o Código de Águas, Decreto – Lei nº 24.642/34 estabeleceu que o uso comum das águas pode ser gratuito ou retribuído, de acordo com as leis e os regulamentos da circunscrição administrativa a que pertencerem.

Posteriormente, a Lei nº 6.938/81, que estabeleceu a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, constituiu o Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA e instituiu o Cadastro de Defesa Ambiental. Essa lei incluiu a possibilidade de imposição ao poluidor da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados ao meio ambiente visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico sem degradação da qualidade ambiental e ao usuário a contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos.

Finalmente, a Lei nº 9.433/97 definiu a cobrança como um dos instrumentos de gestão dos recursos hídricos e a Lei nº 9.984/2000, que instituiu a Agência Nacional de Águas – ANA, atribuiu a esta Agência a competência para implementar, em articulação com os Comitês de Bacia Hidrográfica, a cobrança pelo uso dos recursos hídricos de domínio da União.

A Lei nº 9433/97 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e o Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH prevê que a União e os Estados podem cobrar sobre a água retirada dos rios e sobre o volume que lhe for devolvido sem tratamento adequado.

Dentre os instrumentos previstos pela Política Nacional de Recursos Hídricos, a cobrança pelo uso da água, materializando o princípio de usuário-pagador, talvez seja aquele que trará maior incentivo ao reúso de água como forma de minimização de passivo ambiental (FINK e SANTOS, 2003).

O Capítulo 21 da Agenda 21, dedicou importância especial ao reúso de água, recomendando a implementação de políticas de gestão dirigidas para o uso e reciclagem de efluentes. Segundo HESPANHOL (2002), embora não haja menção ao tema reúso na Política Nacional de Recursos Hídricos, existe uma vontade política direcionada para esta questão. Segundo a Conferência Interparlamentar sobre o desenvolvimento do meio ambiente, realizada em Brasília em dezembro de 1992, no parágrafo 64/B há recomendação de esforços a nível nacional para institucionalizar a

reciclagem e reúso de água, sempre que possível, promovendo o tratamento e a disposição de esgotos de modo a não poluir o meio ambiente.

Segundo TOMAZ (2002), apesar de nenhuma legislação até agora prever expressamente o reúso de água, é implícita sua disseminação. Quando se refere à falta de legislação para o reúso, não é propriamente para a utilização desta tecnologia para esse fim, pois se observa que as leis estabelecem para água de reúso em seus princípios de execução, os mesmos princípios e filosofia adotados para água de uma forma geral.

Segundo HESPANHOL (2002), como não existe experiência em reúso planejado e institucionalizado no Brasil, seria preciso implementar projetos pilotos, que forneceriam subsídios para o desenvolvimento de padrões e códigos de prática específicos. Uma vez concluída a fase experimental, as unidades pilotos transformariam em sistemas de demonstração, objetivando treinamento, pesquisa e o desenvolvimento do setor. O autor acredita que legalmente, caberia a Agência Nacional de Águas – ANA, a competência para implementar e administrar políticas brasileiras de reúso da água.

Nesse sentido, o Estado de São Paulo e a companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), em conjunto com a Universidade de São Paulo (USP) e o Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), desenvolveu o PURA (Programa de Uso Racional da Água), o qual foi efetivado pelo Governo do Estado de São Paulo, através do Decreto nº 45.805 de 15 de maio de 2001. Além de incentivar o uso racional e eficiente dos recursos hídricos, o PURA promove a busca por alternativas tecnológicas e implementação de programas de aproveitamento de água em regiões críticas.

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH estabeleceu na resolução nº. 54/2005 modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direito não potável de água e para efeito da resolução estabeleceu as seguintes modalidades de reúso não potável:

“I - reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;

II - reúso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;

III - reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;

IV - reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais;

V - reúso na aqüicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos”.

Já no artigo 2º da mesma resolução do CNRH, tem-se os seguintes conceitos adotado pela política nacional de recursos hídricos:

I - água residuária: esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não;

II - reúso de água: utilização de água residuária;

III - água de reúso: água residuária, que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização nas modalidades pretendidas;

IV - reúso direto de água: uso planejado de água de reúso, conduzida ao local de utilização, sem lançamento ou diluição prévia em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos;

V - produtor de água de reúso: pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, que produz água de reúso;

VI - distribuidor de água de reúso: pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, que distribui água de reúso; e

VII - usuário de água de reúso: pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, que utiliza água de reúso”.

Atualmente, fala-se muito no reúso de água servida ou água resultante do processo de tratamento de esgotos. Ocorre que, para a reutilização dessas águas, deve-se tomar uma série de providências e cuidados, bem como, atender as instruções contidas na Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 13969/97.

3.2.5 O reúso de água no setor industrial

Uma das atividades de grande potencial na reutilização de efluentes de ETE's é o setor industrial, afirma GIORDANI (2002), visto que várias fases dos processos produtivos podem aceitar água de menor qualidade sem comprometer o produto final.

A quantidade e a qualidade de água necessária ao desenvolvimento das diversas atividades consumidoras em uma indústria dependem de seu ramo de atividade e da sua capacidade de produção. O ramo de atividade industrial é que define as atividades desenvolvidas e que determina as características de qualidade da água a ser empregada (GONÇALVES & HESPANHOL, 2004).

Contudo, numa mesma indústria podem ser usadas águas com diferentes níveis de qualidade. Já o porte da indústria, relacionado à sua capacidade de produção, é que irá definir qual a quantidade de água necessária para cada uso.

De acordo com diversos especialistas na área, apresentados numa pesquisa realizada por MIERZWA (2002), as principais opções indicadas para reúso da água na indústria estão relatadas na Tabela III.2.

Tabela III.2: Principais opções para reúso de água na indústria

Referências citadas em MIERZWA (2002)	Indicação de uso
ASANO, 1991.	Refrigeração; Alimentação de caldeiras; Água de processo; Construção pesada.
CROOK, 1996.	Todas citadas em ASANO, 1991; Lavador de gases.
HESPANHOL, 1997.	Todas citadas em ASANO, 1991; Lavagem de pisos e peças; Irrigação de áreas verdes.
BEECKMAN, 1998.	Todas citadas em ASANO, 1991.
MUJERIEGO e ASANO, 1999.	Todas citadas em ASANO, 1991.

Fonte: MIERZWA, 2002.

As possibilidades e formas potenciais de reúso dependem, evidentemente, das características, condições e fatores locais, tais como: decisão política, esquemas institucionais, disponibilidade técnica e fatores econômicos, sociais e culturais. A Figura III.2 apresenta, esquematicamente, os tipos básicos de usos potenciais de esgotos e efluentes tratados, que podem ser implementado, tanto em áreas urbanas como em áreas rurais (HESPANHOL, 2002).

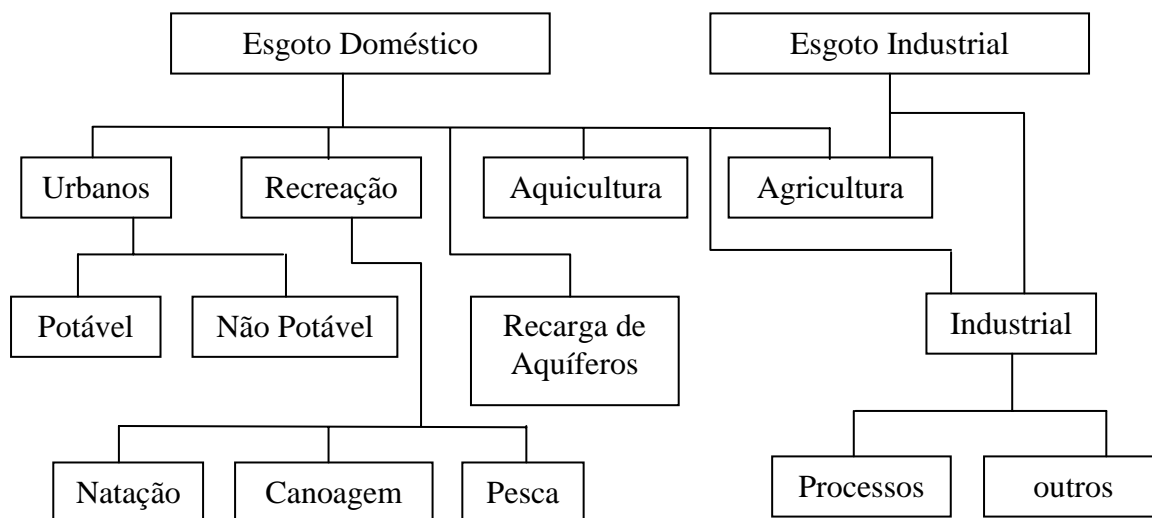


Figura III.2: Formas potenciais de reúso de água (adaptado de HESPANHOL, 2002).

Dentre as várias fases do processo produtivo em que existem possibilidades de reúso de efluentes de ETE's, os sistemas de resfriamento se constituem uma opção de grande potencial, pois, independente do tipo de produto a ser manufaturado, a qualidade da água requerida para o resfriamento é a mesma, ou seja, o processo de adequação do efluente ao uso seria o mesmo para todas as indústrias (GIORDANI, 2002).

No reúso para fins industriais, HESPANHOL (2003) sugere uma classificação arbitrária, conforme as possibilidades existentes no contexto interno e externo das indústrias:

- Reúso macroexterno: reúso de efluentes provenientes de estações de tratamento administradas por concessionárias ou de outra indústria;
- Reúso macrointerno: uso interno de efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades realizadas na própria indústria.

Dessa forma, este mesmo autor, considera que a prática de reúso macrointerno pode ser implementada de duas maneiras distintas:

- Reúso em cascata: o efluente originado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado em um processo subsequente, devido ao fato das

características do efluente disponível ser compatíveis com os padrões de qualidade da água a ser utilizada.

- Reúso de efluentes tratados: é o tipo de reúso mais amplamente discutido atualmente. Consiste na utilização de efluentes que foram submetidos a um processo de tratamento.

Dentro da dinâmica de redução na geração de resíduos e captação de água de abastecimento, o manual elaborado por GONÇALVES e HESPANHOL (2004) enfatiza a importância de ser priorizado o reúso em cascata, pois ao mesmo tempo em que o consumo de água é minimizado, o volume de efluente a ser tratado é reduzido.

No caso de efluentes industriais, onde as concentrações de contaminantes são geralmente altas, faz-se necessário, na maioria das vezes, um tratamento com avançada tecnologia para adequar o efluente ao uso. Mesmo assim, cabe observar que a elevação da concentração de contaminantes específicos é uma condição que limita o potencial de reúso e caso ela não seja devidamente considerada, poderá comprometer o desenvolvimento das atividades nas quais a água de reúso será aplicada. Esse tipo de preocupação é relevante, porque à medida que a demanda de água e a geração de efluentes são reduzidas, ocorre uma elevação na concentração de contaminantes no efluente remanescente, uma vez que a carga de contaminantes não se altera.

É, portanto, dentro deste contexto que DANTAS *apud* GIORDANI (2002) ressalta o cuidado o qual se deve ter com a qualidade da água em operações de reúso, a exemplo, nas torres de resfriamento industrial, onde se registra a ocorrência de vários problemas de degradação dos equipamentos que utilizam a água de pós-tratamento. Dentre esses problemas os quatro mais freqüentes citados por eles são:

- Incrustações: são depósitos salinos decorrentes da precipitação de sais quando sua concentração ultrapassa o limite da solubilidade. O cálcio em forma de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, ou fosfato de cálcio é o principal agente causador. As incrustações reduzem a eficiência das trocas de calor porque funcionam como um isolante térmico;
- Corrosão metálica: ocorre em materiais metálicos em contato com a água constituída de impurezas como sais ou gases dissolvidos, sólidos em suspensão e crescimento biológico. Quanto maior é a condutividade elétrica da

água, maior será a velocidade de corrosão. Seu tratamento básico consiste na aplicação de inibidores de corrosão, dispersantes e biocidas;

- Crescimento biológico: o ambiente úmido e morno, aliado aos nutrientes orgânicos presentes nos efluentes tratados, principalmente o nitrogênio e fósforo, favorecem o crescimento de microorganismos como algas, fungos e bactérias, que se instalam na superfície diminuindo ou bloqueando o fluxo da água. Utilizam-se substâncias químicas tóxicas (biocidas e biostáticos) para se evitar ou controlar o crescimento biológico desses microorganismos;
- Formação de *fouling*: é caracterizado pelo acúmulo de material orgânico ou inorgânico (oriundo de crescimento biológico): sólidos suspensos, lodo, produtos de corrosão e elementos inorgânicos. Controla-se o problema com a adição de dispersantes químicos para evitar a formação das partículas ou através da remoção por processos de filtração, principalmente de fósforo que reduz a concentração de contaminantes.

Independente da estratégia adotada para o reúso é de fundamental importância que a prática de reúso seja devidamente planejada, para obtenção de máximos benefícios integrados e para que seja sustentável ao longo do tempo da unidade industrial.

Assim, antes do início do reúso, é importante ter certeza que todos os fatores que possam influenciar a implementação desta técnica sejam contemplados em todas as etapas do processo.

3.2.6 Reúso em Cascata

Para que seja avaliado o potencial de reúso de água em cascata é necessário que se disponha dos dados referentes às características do efluente disponível e dos requisitos de qualidade de água no processo no qual se pretende fazer o reúso (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Em uma estimativa inicial, a caracterização completa do efluente seria muito onerosa, de modo que a estratégia a ser utilizada deve considerar, inicialmente, algum parâmetro crítico, ou então, parâmetros gerais que possam representar com segurança um determinado grupo de substâncias.

Como parâmetro indicador, pode-se lançar mão da condutividade elétrica ou da concentração de sais dissolvidos totais, que representam, com segurança, os compostos inorgânicos e a medida da demanda química de oxigênio, que pode ser

utilizada para representar as substâncias orgânicas. Além desses, a medida do pH, turbidez e cor também podem ser úteis no estágio inicial para a avaliação do potencial de reúso. Outro aspecto a ser considerado, refere-se à forma utilizada para o gerenciamento dos efluentes, principalmente no que diz respeito à coleta das amostras. Na maioria dos casos, os efluentes gerados nos processos industriais são coletados em tubulações ou sistemas centralizados de drenagem, podendo resultar na mistura entre os efluentes de diversas áreas e processos, dificultando a implementação do conceito de reúso em cascata (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Assim, para viabilizar o reúso em cascata deve-se realizar uma caracterização individual das diferentes vazões e ou correntes de efluentes, para que dessa forma seja possível avaliar o potencial deste tipo de reúso.

A identificação da atividade na qual o reúso em cascata será aplicado é outro fator tão importante quanto a identificação do efluente industrial com potencialidade para reúso. Acredita-se que deva existir uma relação direta entre a quantidade e qualidade do efluente disponível com a demanda e padrões de qualidade exigidos para a aplicação na atividade. Em algumas situações, a substituição total da água de abastecimento por efluentes pode não ser viável, e outro tipo de técnica de reúso pode ser alternativa, como por exemplo, os métodos de reúso parcial de efluentes e mistura do efluente com água do sistema de abastecimento, conforme será proposta desta dissertação.

Para aumentar a confiabilidade do sistema de reúso em cascata, principalmente quando as características do efluente podem sofrer variações significativas, recomenda-se a utilização de sistemas automatizados para o controle da qualidade da água de reúso, assim como deve ser prevista a utilização de água do sistema de abastecimento, de maneira a não colocar em risco a atividade desenvolvida (MANCUSO e SANTOS, 2003).

Qualquer que seja o método de reúso em cascata utilizado é necessário que seja feito o acompanhamento do desempenho da atividade na qual a água de reúso está sendo utilizada, de maneira a consolidar ou efetuar ajustes no processo e assim garantir o sucesso do programa de reúso (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

3.2.6.1 Reúso Parcial de Efluentes

Este tipo de reúso em cascata insere a possibilidade de utilização de apenas uma parte do efluente gerado por alguma atividade produtiva, conforme o nome já propõe. Pode ser um procedimento de grande utilidade em processos industriais que decorram com produção de efluente, onde as concentrações dos contaminantes variem em função do tempo.

Em muitos casos, a variação do contaminante pode diminuir em função do tempo como um processo de lavagem no qual há alimentação de água e descarte do efluente de forma contínua. Geralmente as indústrias que utilizam a produção em batelada possuem essas características no efluente, pois os reatores e tanques de mistura com elevadas capacidades de volume, após cada campanha de produção, devem ser lavados para viabilizar uma nova batelada. A água utilizada na lavagem promove a remoção e transporte de resíduos da produção anterior e, desta forma, ocorre redução nas concentrações de diversos parâmetros em função do tempo.

Há possibilidade de realizar um balanço de massa também nesta variante de reúso relacionando a concentração de um parâmetro específico e o tempo de lavagem. Geralmente, a redução num determinado parâmetro é acentuada no início do processo de lavagem até atingir um equilíbrio ou limite de remoção.

De uma forma geral o volume de efluente que será utilizado neste caso para reúso pode ser determinado na prática ou por meio de uma modelagem no sistema. Esta deve relacionar os balanços de massa e as vazões do processo.

3.2.6.2 Mistura do Efluente com Água do Sistema de Abastecimento

Em algumas situações, o efluente gerado em um processo qualquer pode apresentar características bastante próximas dos requisitos de qualidade da água exigidos para uma determinada aplicação, mas que ainda não são suficientes para possibilitar o reúso, ou então, a quantidade de efluente não é suficiente para atender à demanda exigida. Para estas condições pode-se promover a mistura do efluente gerado com a água proveniente do sistema de abastecimento, de maneira a adequar as características do efluente aos requisitos do processo (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Os principais benefícios e objetivos deste tipo de reúso em cascata de efluente é a possibilidade de redução na captação de água abastecimento e redução no efluente das concentrações de possíveis contaminantes aos processos. Esta técnica também permite a redução no volume de efluente que será produzido em cada processo.

Assim como nas outras técnicas de reúso o monitoramento de diversos parâmetros importantes aos processos industriais devem ser constantemente realizados para permitir que a água de reúso tenha qualidade constante em função do tempo de operação. Esta qualidade pode estar associada diretamente às variações nos volumes da relação efluente e água de abastecimento, que podem ser alteradas em função do monitoramento.

3.2.7 Reúso de Efluentes Tratados

As possibilidades de reutilizar um efluente gerado num processo dentro da própria indústria ou mesmo no próprio processo é uma questão importante na sustentabilidade de uma produção, ainda mais quando o reúso do efluente esteja associado a nenhum custo com tratamento anterior. Assim, quando o efluente pode ser utilizado com suas características físico-químicas sem alterações com tratamento ou ajuste de parâmetros com a qualidade deve ser uma prioridade no setor industrial.

Entretanto, quando não existe esta possibilidade de custo zero no tratamento devem ser escolhidos os melhores processos para que não sejam inseridos novos contaminantes no efluente ou que o tratamento torne-se oneroso na contabilidade das indústrias.

Assim como no reúso em cascata, a caracterização do efluente é importante na definição das aplicações para cada tipo de efluente, bem como o constante monitoramento dos processos de tratamento.

Um parâmetro que pode ser utilizado para monitoramento do tratamento de efluente é a concentração de sais dissolvidos totais (SDT), isto é justificado, pois esta concentração pode ser restritiva para o uso em algumas aplicações industriais, além de ser um parâmetro de difícil remoção nos processos convencionais de tratamento. Outro fator importante está associado ao aumento da concentração em função do tempo de reúso do efluente, pois à medida que o reúso é realizado há uma carga adicional de sais que é dissolvido no efluente principalmente devido ao processo de evaporação da água ou pela adição de compostos químicos.

O comportamento da concentração de sais dissolvidos pode ser observado com base em dados disponíveis da vazão de efluentes, perdas por evaporação e descarte de efluentes, diluições durante o processo de tratamento, incorporação de produtos químicos, entre outras diversas etapas inerentes ao tratamento. Caso haja possibilidade de obter todos os valores referentes às etapas é possível realizar um balanço de massa no sistema em função das frações de efluentes de entrada, saída e recirculado.

3.2.7.1 Reúso de efluentes após tratamento adicional

Em algumas situações é necessária apenas a redução de concentração de alguns contaminantes específicos e assim utiliza-se um programa de reúso com sistemas de tratamento complementares em função da eficiência de remoção do contaminante de interesse.

Caso o tratamento utilizado para a eliminação dos contaminantes de interesse possibilite altas remoções, pode-se obter um efluente tratado com características equivalentes à água de entrada no processo industrial. Assim, caso a eliminação ocorra é possível realizar o reúso de todo o efluente tratado, repondo apenas as perdas ocorridas durante as etapas de tratamento.

3.2.8 Estudo da Viabilidade Econômica do Reúso

O Estudo de viabilidade técnica e econômica deverá fornecer os subsídios necessários para a consolidação do Programa de Conservação e Reúso de Água e o planejamento das ações de implantação do mesmo, bem como para a imediata geração de economias, com baixos investimentos e períodos atrativos de retorno do investimento (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Diversas possibilidades para suprir a necessidade e reduzir o consumo de água num processo industrial podem ser desenvolvidas, entretanto a escolha da melhor forma muitas vezes pode ser realizada por uma análise crítica na viabilidade técnica e econômica, das quais serão geradas diretrizes, especificações, metodologias a serem respeitadas pelos diversos projetos. Independente da estratégia adotada na implantação de práticas de conservação deve ser considerada as adaptações e alterações que irão decorrer em função desta prática ressaltando que a limitação para a aplicação do reúso está diretamente relacionada com os custos envolvidos.

Uma confusão que geralmente se faz quando da avaliação econômica para a implantação da prática de reúso é considerar os custos associados ao sistema de tratamento de efluentes nesta avaliação, quando, na verdade, estes custos devem ser assumidos pela empresa independente da adoção ou não da prática de reúso. O que pode ocorrer é um investimento adicional para a implantação de sistemas avançados de tratamento de efluentes, em função da qualidade da água requerida para determinadas atividades.

Muitas metodologias têm sido utilizadas para análise de viabilidade de projetos de reúso de água (HERNÁNDEZ *et al*, 2006), algumas são apresentadas na Tabela III.3.

Tabela III.3: Metodologias para avaliar a viabilidade de projetos de reutilização da água.

Abordagens/Referências citadas em HERNÁNDEZ <i>et al</i> (2006)	Principais idéias
<p>ASANO <i>et al</i>, 1991 ASANO <i>et al</i>, 1998 ASANO <i>et al</i>, 2001 ASANO <i>et al</i>, 1996 ASANO <i>et AL</i>, 1999</p>	<p>Perspectivas de engenharia: Aplicável em países desenvolvidos Avaliar necessidades de tratamento das águas residuais; Verificar a demanda de água Estudo de mercado da água de reúso; Desenvolver uma análise técnica econômica das alternativas de reúso; Desenvolvimento de um plano de implementação em função de um planejamento financeiro.</p>
<p>Banco Mundial: KALBERMATTEN, <i>et al</i>, 1982. KALBERMATTEN, <i>et al</i>, 1994. MARINIO <i>et al</i>, 1999.</p>	<p>Perspectiva multidisciplinar e interdisciplinar: Aplicáveis nos países em desenvolvimento; Necessária coordenação entre especialistas de saúde, sociólogos e economistas.</p>
<p>STANDISH-LEE, 1997</p>	<p>Abordagem de ASANO é desenvolvida com maior ênfase ao social, jurídico e aspectos de mercado.</p>
<p>SEGUI, 2004</p>	<p>Baseado em contribuições anteriores; Engloba perspectivas globais incluindo técnica, social, econômica, financeira, ambiental e aspectos jurídicos.</p>

Fonte: Adaptado de HERNÁNDEZ *et al*, 2006

Geralmente a avaliação econômica do reúso é realizada em função do montante de recursos investidos e a futura economia de recurso em função do reúso. Nesta situação de análise a decisão depende de uma análise comparativa entre custos e benefícios diretamente relacionados à implantação da atividade ou projeto. Contudo, o reúso de um efluente industrial envolve benefícios ambientais

imensuráveis financeiramente, logo esta avaliação de custos e benefícios adquire outra dimensão difícil de ser contabilizada.

Com a crescente disseminação de conceitos sobre a prevenção da poluição, a gestão ambiental e a eco-eficiência, foram desenvolvidas novas ferramentas que visam incorporar os custos e benefícios menos prontamente quantificáveis a avaliação econômica tradicional (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Hernández *et al* (2006) estudaram a viabilidade de projetos de reúso através de uma abordagem econômica com a realização de cálculos específicos que analisam os aspectos internos como custo e benefícios e os aspectos externos em termos monetários, biofísico e social na definição da viabilidade de um projeto de reúso. Segundo eles, diversas análises são realizadas para viabilidade de reúso, entretanto elas são focadas apenas nas boas relações custo-benefício e somente são levados em consideração os custos internos (investimento, funcionamento e manutenção) e omitindo os benefícios e custos externos.

3.2.9 Estudo de casos

As experiências mundiais sobre a utilização de esgotos tratados para a agricultura irrigada e para a criação de peixes têm apresentados resultados convincentes em termos dos benefícios diretos (econômicos) e indiretos, tais como o incremento do nível nutricional e melhoria das condições de vida das populações mais pobres, pelo aumento da produção de alimentos e a redução de danos ambientais (HESPANHOL, 2003)

A FIAT, em sua planta industrial em Betim (MG), atingiu a marca de reaproveitamento de 92% dos 1,5 bilhões de litros de água usados continuamente na produção. Com o reúso, a empresa economiza a compra mensal de 1,3 bilhões de litros de águas (SILVA *et al*, 2003).

O parque temático *Hopi Hari* utiliza águas de reuso para irrigação, lavagem de pátios e, principalmente, para descarga sanitária. Possuem reservatórios de água de reúso e água potável (MANCUSO, 2002 apud SILVA *et al*, 2003)

Um caso clássico de reúso é o projeto implementado em Lima, Peru, pela *United Nations Development Programme* (UNDP), do *World Bank Integrated Resource Recovery Project*, e com assistência técnica alemã. Nesse empreendimento, peixes e camarões são criados em lagoas de estabilização de polimento (MANCUSO *et al*, 2003).

Um projeto de reúso implementado na China foi relatado no trabalho de PENG *et al* (1995), cujo estudo envolveu a implementação de um projeto pioneiro envolvendo estudos, concepção e construção de um projeto de tratamento e reúso de um efluente

com vazão de 8000-10000 m³/d composto por 40% de águas industriais e 60% de água residuais domésticas de residências (aproximadamente 50.000 habitantes). Neste projeto, um montante de 50% do efluente é reusado em lavagens, arrefecimento, controle de poluição do ar, lavagem de caldeiras, irrigação e construção civil. O tratamento do efluente ocorre por um processo biológico seguido de filtração em leito de areia e desinfecção. A prevista eliminação e eficiências de remoção de DQO, turbidez, coliformes totais foram atingidos pela planta. Os autores ainda desenvolveram uma análise de custos e identificaram um ganho financeiro de US\$ 34.000/ ano.

BIXIO *et al* (2006) realizaram um trabalho de revisão sobre as práticas de reúso de água e mapearam no continente europeu o uso de tecnologia de reutilização de água e aplicações de reúso. O trabalho foi baseado em dados da literatura com uma avaliação preliminar mais profunda dos números dos projetos de reúso de água e finalmente nas informações do International Conference on Integrated Concepts on Water Recycling, realizado em Wollongong na costa leste da Austrália no estado de Nova Gales do Sul, entre os dias 14 e 17 de fevereiro de 2005. A Figura III.3 apresenta o mapeamento feito pelos autores na Europa, incluindo a dimensão e utilização dos projetos de reúso.

As áreas de aplicação estão divididas em quatro categorias de uso: agricultura; indústria; urbanas, recreativas e ambientais, incluindo recarga de aquífero; e usos diversos onde ocorre combinações das alternativas já citadas. A dimensão dos projectos também é dividida em quatro classes: muito pequeno (menor que $4,54 \times 10^{-4}$ m³/ano), pequena ($4,54 \times 10^{-4} - 2,27 \times 10^{-3}$ m³/ano), médio ($2,27 \times 10^{-3} - 2,27 \times 10^{-2}$ m³/ano) e grandes (maior que $2,27 \times 10^{-2}$ m³/ano).

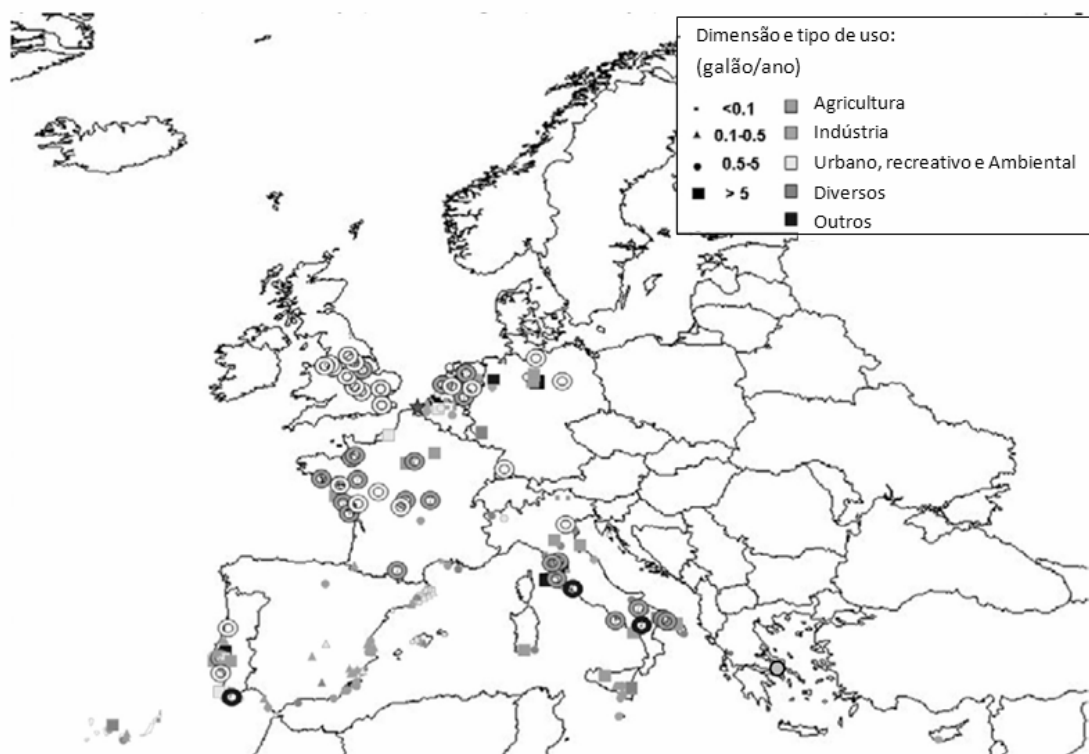


FIGURA III.3: Mapeamento de projetos de reúso de água na Europa, incluindo suas dimensão e utilização (adaptado de BIXIO *et al*, 2006).

HAMODA (2004) estudou os problemas de recursos hídricos dos países do leste, central, oeste e península da região árabe e investigou a possibilidade de reutilização de água com seus respectivos impactos. Nota-se que muitos dos recursos hídricos tidos como disponíveis não foram adequadamente investigados e estão envolvidos na estimativa de disponibilidade de água na região. Segundo o autor é extremamente difícil de determinar uma demanda de água da região árabe, que irá suportar satisfatoriamente o crescimento populacional e desenvolvimento econômico da região que se espera que venha a ser duplicado nos próximos 25 anos. No entanto, o trabalho desenvolvido tenta avaliar o potencial de reutilização da água como um mecanismo de preservação dos recursos hídricos dos países mediterrânicos. A reutilização de águas residuais tratadas teria maior impacto sobre o futuro das fontes de água utilizável do que qualquer uma das soluções tecnológicas disponíveis para aumentar o abastecimento de água nesta região do mundo, tais como, água salobra, água do mar ou gestão de recursos. Na Figura III.4 observam-se os custos dos métodos alternativos para suprir a demanda de água da região árabe. Como já é de conhecimento a reutilização da água na agricultura é justificada por razões

econômicas e agrônômicas, mas é preciso ter cuidado para minimizar os impactos ambientais adversos à saúde. No entanto, tecnologias adequadas de tratamento de águas residuais e sistemas de irrigação terão de ser desenvolvidas e testadas, a fim de promover a ampla utilização de águas residuais tratadas dentro da região árabe.

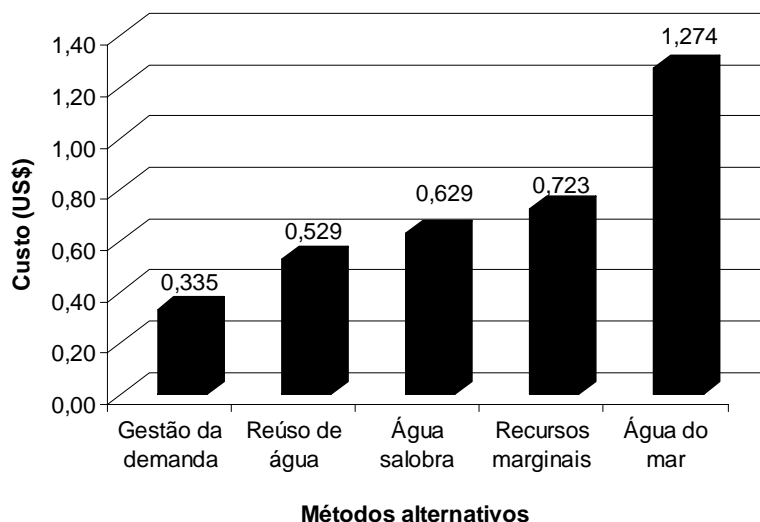


Figura III.4: Custo de métodos alternativos para aumentar o abastecimento de água na região árabe no ano de 1998). (adaptado de HAMODA, 2004)

CASANI *et al* (2005) estudaram os desafios e limitações do reúso de água na indústria alimentícia, onde existe um grande consumo de água, mas até agora têm ocorrido limitações na reutilização de água nos processos devido aos constrangimentos das legislações e preocupações em relação a potabilidade desta água de reúso. O trabalho desenvolvido por esses autores identifica que o consumo de água e o descarte de efluentes dessas indústrias podem ser consideravelmente minimizados através da reutilização da água. É importante salientar que em muitos casos, exige-se cuidadosa análise baseada numa profunda compreensão dos riscos envolvidos, a fim de evitar comprometer a segurança dos produtos alimentícios e, por conseqüência, a saúde dos consumidores. A implementação da reutilização da água nas práticas da indústria agro-alimentícia representa um grande desafio para empresas e autoridades da saúde pública em relação aos conhecimentos, competências técnicas e legislações, bem como, a verificação dos aspectos éticos associados aos procedimentos microbiologicamente seguros da reutilização da água nessas indústrias.

SARKAR *et al* (2006) estudaram a possibilidade de reúso de um efluente de uma indústria leiteira localizada na Índia. Os autores avaliaram o uso de processo de coagulação/floculação utilizando diferentes tipos de coagulante, como o Al_2SO_4 , FeCl_3 , PAC, Na-CMC, entre outros. Após este processo o efluente foi submetido ao processo de adsorção com Carvão ativado em pó (CAP) em dosagem de 0,5 e 2,0 g/L durante 90 min. Os efeitos combinados destas duas metodologias foram avaliados e a cor e o odor completamente removido após tratamento com o CAP. Em seguida realizaram um processo de osmose inversa para o tratamento e reúso do efluente, o qual apresentou característica comparável à água utilizada no processo de laticínio. A indústria leiteira foi escolhida pelos autores, pois consome uma grande quantidade de água para suas atividades.

3.3 Unidade Industrial

Fundado em 1863, o Grupo Bayer mundial oferece ao mercado uma ampla gama de produtos e serviços que abrange os campos da saúde, agricultura e polímeros. Possui atividades nos cinco continentes, com mais de 350 empresas e representações.

Desde 1896 no Brasil, o Grupo Bayer atua hoje nas divisões *Bayer HealthCare*, *Bayer CropScience* e *Bayer MaterialScience* que trabalham, respectivamente, nas áreas de saúde humana e animal, agricultura e materiais inovadores.

Inaugurou seu maior complexo industrial da América Latina em 1958, no município de Belford Roxo, no Estado do Rio de Janeiro, ocupando uma área de 2 milhões de metros quadrados. Nessas instalações, concentra diversas fábricas de duas áreas de produção da Bayer: a área de produtos poliuretânicos e a área de produtos fitossanitários.

Na Figura III.5 encontra-se um fluxograma do complexo industrial da Bayer com as principais áreas de produtos e suas principais fábricas.

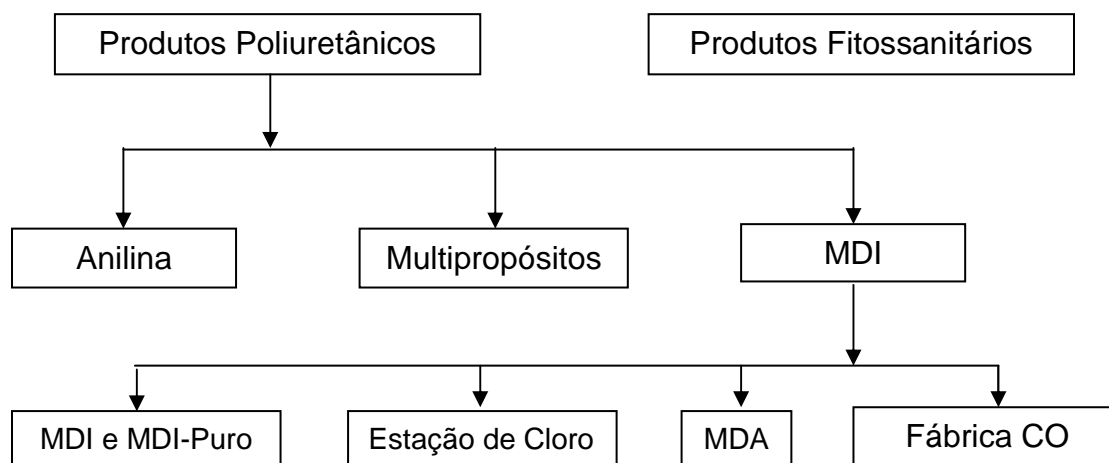


Figura III.5: Fluxograma do Complexo Industrial da Bayer com suas principais fábricas

3.3.1 Produtos Poliuretânicos

A área de produtos poliuretânicos é constituída por três unidades de fabricação.

3.3.1.1 Unidade Anilina

A planta de produção de óleo de anilina é composta das seguintes unidades produtivas: hidrogênio, monóxido de carbono, nitrobenzeno e anilina.

3.3.1.2 Unidade de Poliuretanos Multipropósitos (PU-M)

A unidade PU-M fabrica produtos para duas áreas de negócios da Bayer S.A: Poliuretanos (PU): polióis, polióis formulados e isocianatos modificados; e Tintas e Vernizes (LS): isocianatos alifáticos.

Nesta unidade é fabricada também uma linha de desemulsificantes específicos para a indústria do petróleo.

3.3.1.3 Unidade MDI

A produção MDI é composta pelas Unidades: MDI, MDI-Puro, Estação de Cloro, MDA e CO.

a) Unidades MDI e MDI-Puro

Os efluentes gasosos destas unidades são lavados em colunas de lavagem, sendo que a fase líquida contendo ácido clorídrico é reutilizada no sistema de absorção de ácido e a fase gasosa, livre de ácido clorídrico e fogsênio, são enviadas para a chaminé da Unidade MDI.

b) Estação de cloro

Os efluentes gasosos da estação de cloro são lavados em colunas de lavagem, sendo convertidos a hipoclorito de sódio, que é reutilizado no tratamento de águas do complexo industrial.

c) Unidade MDA

A mistura aquosa de efluentes é separada em duas torres de destilação, recuperando-se a anilina, que é retornada ao processo, e separando-se o metanol. Estes efluentes são resfriados e enviados para a estação de tratamento da Tribel.

Os efluentes gasosos da etapa de condensação são conduzidos a uma torre de lavagem de efluentes ácidos. Os efluentes gasosos das demais etapas do processo, bem como da área de tanques, são tratados em uma torre de lavagem de efluentes alcalinos e depois combinados com os efluentes gasosos oriundos da primeira torre, antes de seguirem para a chaminé. As águas de lavagem são combinadas no sistema de tratamentos de efluente da Unidade.

d) Unidade CO

O processo de produção de CO pode ser subdividido em geração, purificação (remoção de sólidos), dessulfurização, pré-secagem e secagem. Efluentes líquidos são gerados principalmente nas etapas de purificação e de dessulfurização. Na purificação utiliza-se água de processo para a remoção das cinzas e na dessulfurização uma solução de hidróxido de sódio é usada com o objetivo de absorver o gás sulfídrico, entre outros compostos sulfurosos.

Atualmente na fábrica, estes dois fluxos são encaminhados para um reator, onde ocorre a oxidação dos sulfetos a sulfato através de adição controlada de peróxido de hidrogênio. O sistema é monitorado automaticamente e são realizadas análises em laboratório para caracterização das correntes. Após este tratamento, o efluente líquido é enviado pelo biocanal até a estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da Tribel.

A função da fábrica de monóxido de carbono (CO) é produzi-lo para ser empregado na unidade do MDI (metileno difenilisocianato), que é produzido através da reação de MDA (metileno difenilanilina) com o fosgênio, gerando HCl como subproduto.

A unidade de CO é o foco deste trabalho e gera um efluente com alta concentração de partículas de cinzas em suspensão. Na Figura III.6 tem-se um fluxograma simplificado da fábrica com seus respectivos processos que compõem a formação do efluente industrial apresentados na forma de linhas tracejadas e os que compõem a produção de CO para uso na unidade do MDI apresentados na forma de linhas cheias.

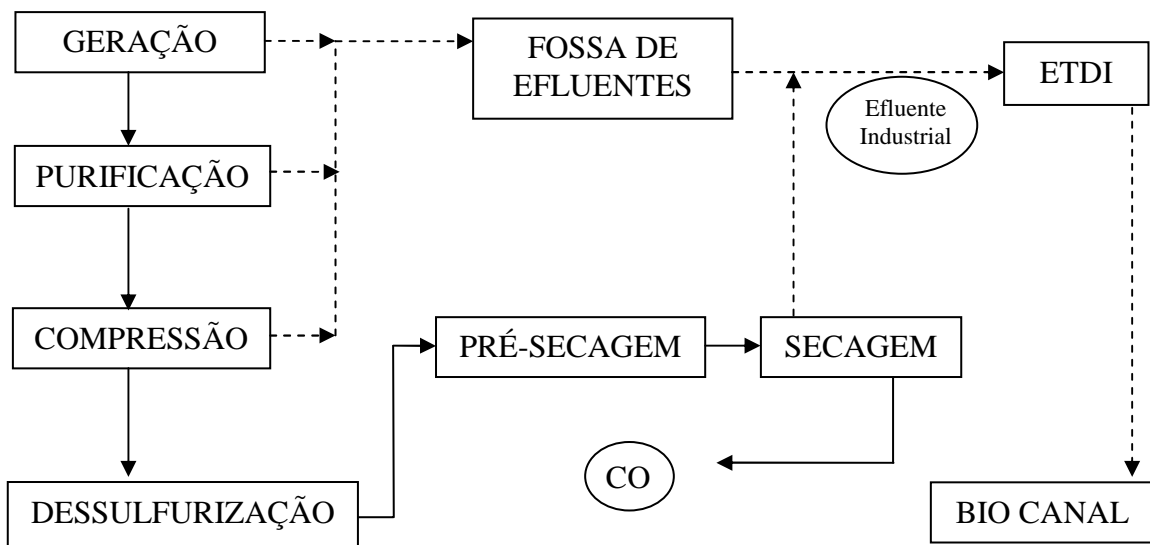


Figura III.6: Fluxograma simplificado da Fábrica de CO.

Na Figura III.6 observa-se o fluxograma simplificado da fábrica de CO que é constituído de diversas etapas até a produção do monóxido de carbono em condições para uso na fábrica do MDI. A fábrica é dividida em um sistema de baixa pressão, em torno de 15 mbar (geração e purificação) e alta pressão, em torno de 4bar (compressão, pré-secagem, secagem e dessulfuração).

O processo de geração inicia com a mistura de dióxido de carbono (CO₂) com oxigênio (O₂) nos misturadores estáticos com a função de pré mistura, esta segue para os geradores de CO onde é adicionado minério de coque rico em carbono que em contato com a mistura e em presença de faísca reage com base na equação química:



A primeira equação (III.1) é exotérmica e a segunda equação (III.2) é endotérmica, logo ocorre um equilíbrio termodinâmico favorável ao meio reacional. O CO₂ formado para produção do CO contribui com a redução da temperatura dos geradores, já que a segunda reação é endotérmica.

O coque é recebido a granel e armazenado num galpão, através de uma caçamba é colocado dentro de um silo onde passa por uma peneira vibratória que tem a função de retirar pequenas partículas. O coque é adicionado dentro do

compartimento reserva dos geradores, quando o nível de coque dentro do gerador está baixo é descarregado para dentro do gerador por uma válvula cônica.

O processo de purificação é o maior consumidor de água dentre os processos da Fábrica de CO, pois ele realiza a remoção de cinzas através do uso seqüencial de diferentes tipos de lavadores, separadores, exaustores e filtros que consomem em todo o processo de purificação uma vazão de 4.300 l/h de água.

O processo de purificação inicia com a saída do CO pelo topo dos geradores e segue para um lavador/separador, que é dividido em duas partes: na primeira recebe lavagem com água de entrada no processo para retirada das cinzas em torno de 500 L/h, na segunda parte recebe duas lavagens uma inferior e outra superior em torno de 500 L/h cada. Em seguida, o CO segue para o exaustor/lavador/misturador que recebe uma lavagem com 1400 L/h de água. Depois, no separador gás-líquido recebe a última lavagem com 300 L/h. Após este tratamento o CO segue para o filtro eletrostático, este filtro possui eletrodos que atrai as partículas sólidas vinda com os gases de CO. Os eletrodos ficam posicionados dentro de cilindro em formato hexagonal com paredes internas com cargas positivas. As cinzas que possuem cargas negativas iguais a dos eletrodos, se repelem em direção as paredes destes cilindros. A cada 8h é feita uma limpeza automática com vapor de água.

No último processo da purificação, o CO entra de forma ascendente no filtro com leito de argila expandida. Este filtro é lavado com água e vapor de água em contra fluxo à passagem do gás. Toda água utilizada na lavagem do gás é descartada para fossa de efluentes

3.4 Processos físico-químicos

Os métodos físico-químicos abrangem o acoplamento dos métodos físicos de tratamento, responsáveis pela remoção de sólidos flutuantes de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras; e os métodos químicos são responsáveis pela remoção de materiais coloidais, cor, turbidez, odor, alcalinidade, acidez, metais pesados e óleos, entre outros parâmetros (BRAILE, 1993).

No tratamento físico-químico de efluentes industriais os processos de coagulação/floculação, filtração e adsorção são amplamente utilizados.

3.4.1 Coagulação/Floculação

Em diversos efluentes é possível encontrar uma grande variedade de espécies químicas, microorganismos, substâncias que produzem cor e turbidez. Estes sólidos em suspensão ou dissolvidos, por possuírem carga superficial negativa, sofrem um

grau de repulsão muito grande, permanecendo no meio até que sejam criadas condições favoráveis para a sua remoção.

Um dos métodos mais comumente usados para a remoção de sólidos suspensos ou dissolvidos na água potável ou em efluentes é a adição de um coagulante e de auxiliares de floculação, tais como sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímeros de cadeia longa (AWWA, 2005).

A coagulação efetuada por eletrólitos resulta de dois fenômenos: o primeiro é essencialmente químico, o qual consiste nas reações do coagulante com a água e resulta na formação de espécies hidrolisadas com a carga positiva; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água.

A Figura III.7 baseada no esquema de EBERLING *et al* (2003) ilustra uma unidade clássica de coagulação/Floculação constituída de 3 etapas distintas antecedendo a filtração rápida, são elas:

- a) Mistura rápida: adição de produtos químicos (coagulante) e controladores de pH sob intensa agitação durante um curto espaço de tempo até atingir uma rápida homogeneização. A coagulação é iniciada tão logo as partículas entrem em contato com os aditivos.
- b) Mistura Lenta: a agitação moderada da água por um tempo maior promove a aproximação dos flocos através da atuação de forças atrativas de Van der Waals. A floculação auxilia no aumento da velocidade de sedimentação das partículas através do aumento do tamanho do floco.
- c) Sedimentação: os flocos formados adquirem dimensões e densidade que contribuem para sua sedimentação, separando-se da corrente de líquido que seguirá para o filtro de areia.

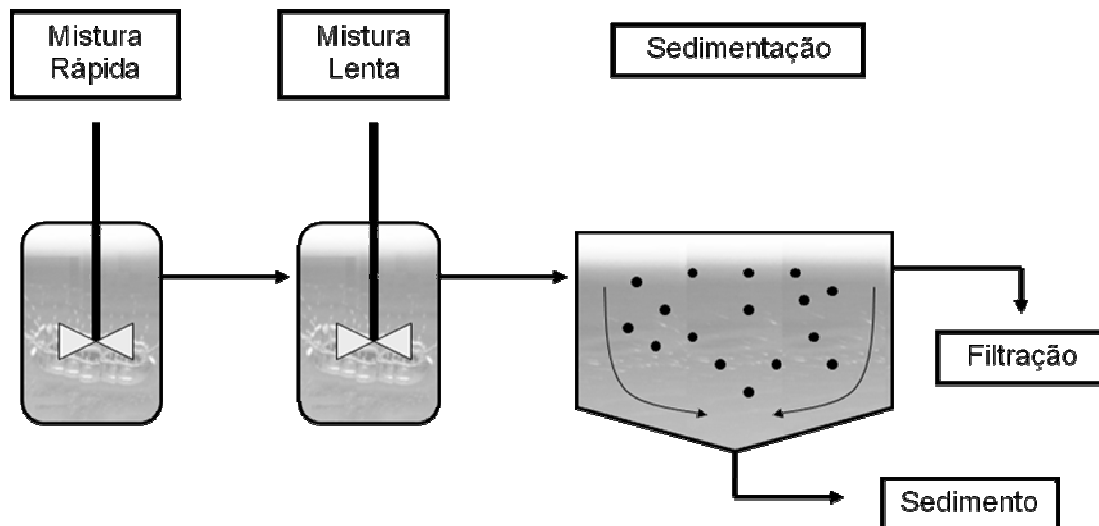


Figura III.7: Esquema de uma unidade de coagulação/floculação

3.4.1.1 Mecanismos de coagulação

A coagulação é a desestabilização da dispersão coloidal obtida pela redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produtos químicos seguido por agitação com o intuito de homogeneizar a mistura.

Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de carga; varredura; e adsorção e formação de pontes.

3.4.1.2 Compressão da camada difusa

A coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária. Em um sistema bifásico (sólido-líquido) onde existe uma grande quantidade de partículas coloidais, umas se aproximam das outras e chocam-se devido ao movimento contínuo e desordenado destas partículas (movimento browniano), permitindo uma interação entre as camadas difusas, fazendo com que ocorra atração devido à força de Van der Waals, e repulsão devido à força da dupla camada elétrica (DCE), como mostra a Figura III.8.

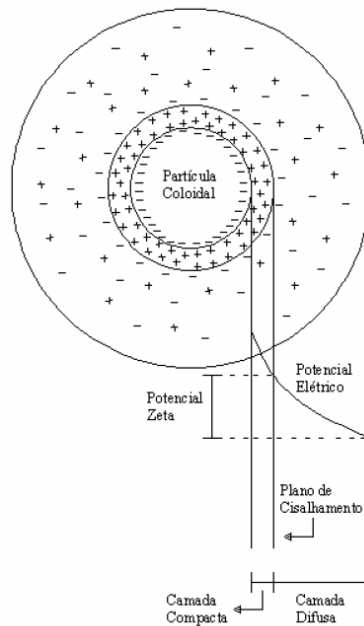


Figura III.8: Partícula Coloidal e a Dupla Camada Elétrica (DCE) (DI BERNARDO, 1993).

As forças de Van der Waals têm origem na interação de dipolos elétricos atômicos e moleculares, e a força da DCE tem sua origem na superfície das partículas sólidas, onde ocorre adsorção ou dessorção de íons entre a partícula sólida e a solução circundante. Essas forças de Van der Waals tendem a predominar e eliminam a estabilização eletrostática, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa. De fato, o que ocorre é que a elevação das concentrações de íons positivos e negativos da água aumenta o número de íons na camada difusa que, para se manter eletricamente neutra, contrai-se.

Segundo DI BERNARDO *et al* (2002) neste mecanismo de compressão da camada difusa não ocorre inversão da carga do colóides, isto é, as partículas não podem ser reestabilizadas por excesso de carga no meio, e a quantidade de eletrólitos necessária para a coagulação praticamente independe da concentração de colóides na água.

3.4.1.3 Adsorção e neutralização de carga

Após a adição de coagulante em dispersões coloidais, ocorrem interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente.

Algumas substâncias químicas são adsorvidas na superfície das partículas coloidais, por possuírem cargas contrárias, como por exemplo, os coagulantes catiônicos. Assim ocorre uma desestabilização de cargas que resulta num processo de neutralização de cargas da suspensão (efluente). A atração entre a superfície dos sólidos e as espécies adsorvidas (coagulantes) resulta de interações como reações de coordenação, ligações covalentes ou reações de troca iônica. A intensidade destas interações é superior aos efeitos eletrostáticos obtidos pela compressão da camada difusa.

Segundo DI BERNARDO *et al* (2002), as diferenças marcantes entre o mecanismo de compressão da camada difusa e o processo de adsorção e neutralização de cargas está na dosagem requerida para a desestabilização, que é inferior à compressão da camada difusa. Na adsorção e neutralização existe uma estequiometria entre a quantidade de coagulante necessária e a concentração de partículas e finalmente, um excesso de dosagem das espécies suscetíveis de serem adsorvidas pode inverter a carga superficial das partículas, provocando uma reestabilização. Segundo esse autor, o último mecanismo é de extrema importância para tecnologia de tratamento de efluentes que utilizam a coagulação/floculação seguida de uma filtração direta, pois não há necessidade de produção de flocos sedimentáveis, mas sim de partículas desestabilizadas que serão removidas pelo meio filtrante.

3.4.1.4 Varredura

O mecanismo de varredura possui esta denominação devido ao arraste das partículas para fora do arranjo cristalino durante a formação dos precipitados de hidróxidos amorfos. Geralmente, o mecanismo de varredura é mais efetivo que o de adsorção e neutralização de cargas. Isto ocorre pela alta taxa de agregação devido ao aumento da concentração de sólidos, visto que este mecanismo requer dosagens altas de coagulantes. Os precipitados dos hidróxidos tendem a formar uma estrutura aberta como uma peneira, com grande volume que garante alta probabilidade de captura de outras partículas.

Segundo DI BERNARDO *et al* (2002), conforme a quantidade de coagulante, o pH da mistura e a concentração de alguns tipos de íons presentes, poderá ocorrer a formação de precipitados como o hidróxido de alumínio Al(OH)_3 , hidróxido de ferro

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, e outros, dependendo do coagulante utilizado. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para esses precipitados.

3.4.1.5 Adsorção e formação de pontes

Este mecanismo é desenvolvido por intermédio da utilização de compostos orgânicos (polímeros), utilizados como coadjuvantes de coagulação. Diversos compostos naturais ou sintéticos são capazes de agir como coagulante por apresentarem grupos ionizáveis ao longo de suas grandes cadeias moleculares. Tais polímeros podem ser classificados como catiônicos, aniônicos ou não iônicos, dependendo da característica do grupo carregado que apresentem.

Colóides negativamente carregados podem ser desestabilizados, tanto por polímeros catiônicos, quanto por aniônicos ou não-iônicos. A teoria para explicar o comportamento dos polímeros como coagulantes considera que ocorre inicialmente a adsorção do polímero à superfície do colóide, seguida ou pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas pelo polímero (PAVANELLI, 2001).

3.4.1.6 Coagulantes

No processo de coagulação/floculação várias substâncias têm sido utilizadas como coagulantes e auxiliares de floculação, incluindo o sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, o cloreto férrico - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, o sulfato ferroso - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a cal hidratada - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (METCALF e EDDY, 1991).

Um aspecto negativo da aplicação de um sal metálico como coagulante/floculante no sistema de tratamento é a variação de pH do efluente tratado em função do consumo de alcalinidade do meio, requerendo a utilização de um alcalinizante (TANAC, 2002).

3.4.1.7 Taninos

Taninos são produtos polifenólicos extraídos principalmente das cascas de grandes árvores. Entretanto, somente algumas espécies são capazes de fornecer quantidades suficientes para comercialização, como o cerne do quebracho e a Acácia Negra, que é a mais plantada e apresenta maior rendimento por árvore e melhor qualidade do tanino. As plantações de Acácia Negra, no Rio Grande do Sul, são extremamente resistentes ao ataque de pragas e não precisam de uso de agroquímicos no seu cultivo. Como resultado, os produtos derivados do tanino extraído destas florestas não introduzem compostos agroquímicos quando usados nos processos de tratamento de água.

Os taninos podem ser divididos em dois grupos: os condensados, constituídos por unidades flavonóides com diferentes graus de condensação; e os hidrolisáveis, que são ésteres de um açúcar, usualmente a glicose (MONTEIRO, 2005).

Os taninos condensados ou proantocianidinas são polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo do fenilpropanol (MONTEIRO, 2005).

OZACAR e SENGIL (2003) comentaram que os vários estudos conduzidos sobre tratamento de água usando tanino revelavam que sua efetividade depende principalmente da estrutura química do tanino extraído da planta e do grau de modificações sofridas após extração.

O Tanfloc é um polímero orgânico catiônico de baixa massa molar, à base de taninos do tipo pirocatequínico extraídos da casca da Acácia Negra pertencente às florestas de Mimosa, do Rio Grande do Sul. É um produto não tóxico, já sendo utilizado por uma série de empresas e companhias de saneamento no tratamento de efluentes e de águas de abastecimento.

A Figura III.9 mostra a estrutura química básica do tanino (TANAC, 2002).

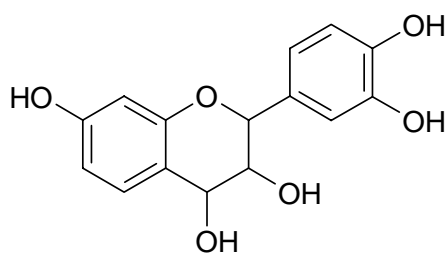


Figura III.9 – Estrutura molecular do tanino

Analisando a estrutura molecular do tanino na Figura III.9, observamos que este composto, que é extraído diretamente da acácia negra, não pode ser utilizado diretamente no tratamento de água, pois é uma espécie eletronicamente neutra. Dessa forma, é realizado um processo químico na TANAC, conhecido como reação de Mannich, para produção de uma espécie catiônica.

A reação de Mannich envolve a condensação de compostos contendo um grupo ácido com formaldeído e uma amina na presença de um ácido forte para formar uma base de Mannich (FERRAZ, 2004). O resultado desta reação é o tanato quaternário de amônio que é utilizado na coagulação/floculação. É possível visualizar a sua estrutura molecular na Figura III.10.

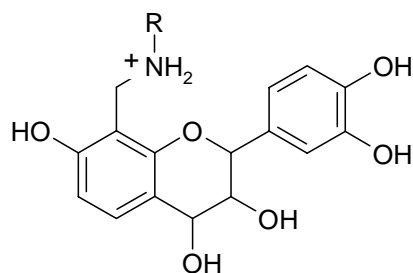


Figura III.10 - Tanato quaternário de amônio

Por serem fenólicos, os taninos são muito reativos quimicamente, formam pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares. Um mol de taninos pode ligar-se a doze mol de proteínas. Estes compostos são facilmente oxidáveis, tanto através de enzimas vegetais específicas quanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona o escurecimento de suas soluções (MELLO, 2001).

O tanino pode ser aplicado sozinho ou em combinação com outros agentes, como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Diferentemente desses sais, o tanino não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH de 4,5 a 8,0.

OZACAR e SENGIL (2003) avaliaram o desempenho de um tanino aniônico como auxiliar de coagulação, tendo o sulfato de alumínio como coagulante primário. Para isso, amostras de água com diversos valores de pH e turbidez foram preparadas, e os experimentos foram conduzidos através do teste de jarro. Foram comparadas as eficiências na remoção da turbidez das seguintes combinações: sulfato de alumínio+tanino aniônico, sulfato de alumínio+polieletrólito sintético aniônico e sulfato de alumínio sem auxiliar de coagulação. Embora a utilização do polieletrólito sintético tenha melhorado a eficiência na remoção da turbidez, comparada à obtida pela adição somente de coagulante, o tanino se mostrou ainda mais efetivo e reduziu significativamente a dosagem requerida do sulfato de alumínio. O tanino atua em sistemas contendo partículas coloidais, neutralizando suas cargas através da reação direta de sua “fração” catiônica e formando pontes entre estas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos e conseqüente sedimentação. Os flocos formados pelo tanino têm uma forma irregular, apresentando uma superfície relativa maior e propiciando maior área de contato, quando comparados aos flocos do sulfato de alumínio, que são esféricos.

Através da formação de um quelato é que o tanato quaternário de amônio elimina os íons Fe^{3+} e Al^{3+} presentes no efluente (TANAC, 2007). Um quelato é produzido quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um composto de coordenação (SKOG, 2007). O quelato

possivelmente produzido pelo tanato quaternário de amônio com os íons de alumínio em solução encontra-se na Figura III.11.

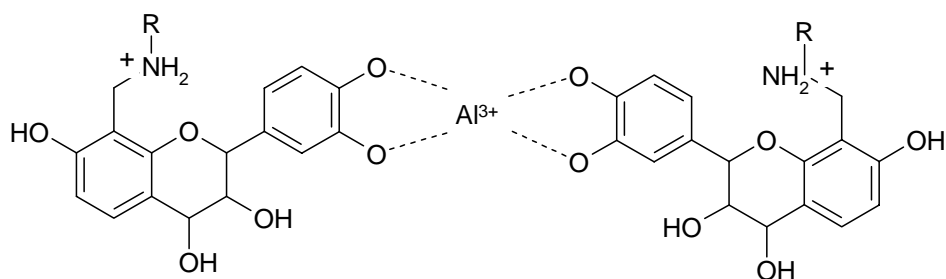


Figura III.11: Quelato produzido pelo tanato quaternário de amônio com alumínio.

3.4.1.8 Aplicações do Tanfloc em efluente industrial

A TANAC S.A, responsável pela produção e comercialização do Tanfloc, disponibiliza diversos estudos de casos sobre a eficiência do uso destes coagulantes. (TANAC, 2007)

Entre os casos apresentados, a empresa cita o de um abatedouro de aves localizado no Sul do Brasil, com capacidade de abate de 150.000 frangos/dia e utilizava 19.600 kg/mês de sulfato de alumínio e 12.600 kg/mês de soda barrilha no sistema de flotação, com resultados satisfatórios em relação a custos e performance. O efluente apresentava vazão em torno de 50-70 m³/h, DQO em torno de 2912 mg O₂/L e óleos e graxas (OG) de 178 mg/L. Após o tratamento com o Tanfloc os valores de DQO e OG foram de 576 mgO₂/L e 20 mg/L, respectivamente, em comparação com os sais metálicos, que obtiveram os seguintes resultados: DQO 1029 mgO₂/L e OG 70 mg/L. Segundo a TANAC, a redução no custo do abatedouro com uso do Tanfloc na planta industrial foi em torno de 40,7% com racionalização de mão-de-obra, eliminação do uso de alcalinizantes, obtenção de lodo orgânico sem restrições de compostagem e redução no manuseio de produto químico.

Outro caso apresentado pela TANAC é de uma indústria de tintas, onde se tratava aproximadamente 30 m³/dia de efluente proveniente da limpeza dos tanques de preparo das tintas e de limpeza geral da fábrica. O efluente possuía DQO em torno de 6.200 mg/L e óleos e graxas em torno de 360 mg/L, além de alta viscosidade e presença de diversas substâncias emulsionadas. Vários coagulantes inorgânicos haviam sido testados (sulfato de alumínio, cloreto férrico, policloreto de alumínio), mas não obtiveram resultados satisfatórios, inclusive exigindo dosagem de alcalinizante para correção de pH após a adição dos mesmos. O Tanfloc foi avaliado com o objetivo de clarificar o efluente e romper as emulsões formadas, num tratamento primário. Os resultados foram remoção de DQO de 74,2%, ficando o efluente com DQO de 1600

mg/L e remoção de OG de 92,2%, restando apenas 28 mg/L. Após, os ensaios o Tanfloc passou a ser utilizado na planta industrial de tratamento e o efluente tratado foi reutilizado para lavagem de equipamentos e piso da fábrica.

Num outro estudo de caso, a TANAC apresenta o trabalho desenvolvido numa estação de tratamento de efluentes do complexo industrial de uma grande montadora de veículos, onde segundo eles, são tratados 1000 m³/dia de efluente. Este é formado a partir de três principais linhas: efluente oleoso, efluente de pintura e efluente industrial geral. Preparavam-se bateladas de 500 m³ misturando percentuais dos três tipos de efluentes. Ao final da mistura o efluente apresentou uma DQO de 3.600 mg/L e pH 6,8. Assim, o tratamento que era desenvolvido no tratamento deste efluente era a elevação do pH até 11,0 utilizando Ca(OH)₂ e posteriormente era dosado Al₂(SO₄)₂ até reduzir o pH em torno de 7,0. Ao final era dosado 5 ppm de polímero aniônico. Este procedimento proporcionava a remoção de 44,4 % de DQO (2000 mg/L). Ensaaios com Tanfloc foram realizados com o efluente sem alteração do pH e com adição de 2 ppm de polímero aniônico. A remoção de DQO foi de 70,8% (1050 mg/L). O estudo ainda fez uma análise de custos atribuindo ao somatório de Al₂(SO₄)₂, polímero, mão-de-obra e alcalinizante um custo de US\$ 0,36/m³ e ao Tanfloc e mão-de-obra (sem alcalinizante) um custo de US\$ 0,32/m³. Assim, o uso do Tanfloc proporcionou uma redução nos custos no total de 11,1%.

Numa empresa petroquímica com capacidade produtiva de 500.000 ton/ano de etileno, utilizavam-se 230 ton/ano de coagulante inorgânico metálico para reduzir a DQO e OG na estação de tratamento de efluentes. A aplicação do coagulante inorgânico apresentava custos e resultados satisfatórios, mas com alguma interferência no tratamento biológico, em função das variações de pH e conteúdo metálico agregado. O efluente apresentava vazão entre 320-330 m³/h, DQO de 1.025 mg/L e OG 176 mg/L. Foi desenvolvido um estudo comparativo entre o Tanfloc e o FeCl₃, onde foi utilizada dosagem de 15 ppm na forma líquida do primeiro coagulante e 60 ppm do segundo na forma em pó. Os resultados para o tratamento com o FeCl₃ foi de 434 mg/L de DQO e 21 mg/L de OG, já para o Tanfloc foi 415 mg/L de DQO e 20 mg/L de OG. Apesar da remoção de DQO ficar maior em 2% e OG em torno de 0,5% com uso do Tanfloc em relação ao coagulante inorgânico, outros benefícios do uso do Tanfloc foi elencado: redução de 69% no uso de produto químico, de 228 ton/ano para 71 ton/ano de coagulante, produção de lodo com maior biodegradabilidade e eliminação/redução da corrosão de equipamentos associados à aplicação.

3.4.1.8 Auxiliares de coagulação

Recentemente, polímeros de alta massa molar constituídos de longas cadeias carbônicas têm sido utilizados em substituição ao sulfato de alumínio e os polieletrólitos têm sido utilizados como auxiliares no processo de coagulação de sólidos em suspensão (EBELING *et al*, 2005).

Uma das vantagens da utilização dos polímeros é que são necessárias dosagens mais baixas e menores quantidades de lodo são produzidos. Além disso, a massa molar e a densidade de carga podem otimizar e auxiliar no desempenho da coagulação/floculação (EBELING *et al*, 2006).

Os polímeros ou polieletrólitos consistem em simples monômeros que polimerizados formam substâncias com alta massa molar, variando de 10⁴ a 10⁶ Da (METCALF e EDDY, 1991). Estes podem variar em massa molar, estrutura (linear ou ramificada), na quantidade, no tipo e na composição das cargas. A intensidade da carga depende do grau de ionização dos grupos funcionais, do grau de copolimerização e/ou da quantidade de grupos substituídos na estrutura do polímero.

3.4.1.9 Interferentes no processo

Diversos fatores interferem no processo de coagulação/floculação, dentre os quais se destacam o pH e a alcalinidade do efluente, o tipo de coagulante, a natureza das partículas coloidais, a distribuição de tamanho das partículas causadoras da turbidez e a uniformidade da aplicação dos produtos químicos. Dependendo do mecanismo de coagulação predominante, também tem relevância a condição da mistura, ou seja, o tempo e o gradiente de velocidade, relacionado com a intensidade de agitação do líquido necessário para garantir a adequada dispersão dos produtos químicos.

3.4.1.10 Teste do Jarro

O teste do Jarro (*Jar Test*) é ainda o ensaio mais largamente utilizado no controle e avaliação da coagulação/floculação. Esses ensaios devem reproduzir, da melhor maneira possível, as condições de projeto no que diz respeito ao tempo de mistura e velocidade de agitação. O equipamento do teste de Jarro pode realizar seis testes a um só tempo, o que possibilita uma comparação imediata e avaliação da melhor dosagem de coagulante e floculante a ser usada no processo de coagulação/floculação, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação, a qualidade do líquido clarificado e a quantidade de lodo que será gerado (DI BERNARDO, 2002).

3.4.1.11 Potencial Zeta

É uma medida de estabilidade de uma partícula e indica o potencial necessário para romper a película protetora de íons que rodeiam a partícula.

Do ponto de vista eletrostático, a coagulação é a redução do potencial zeta pela adição de íons específicos. A coagulação ocorre quando a adição de um eletrólito catiônico abaixa o potencial zeta, pois o eletrólito reduz as forças repulsivas permitindo que a ação das forças atrativas de Van der Waals promovam a aglutinação. As dosagens de eletrólitos dependem da concentração dos colóides (DI BERNARDO, 2002).

3.4.2 Filtração

Segundo PERRY (1999) o processo de filtração é a separação de uma mistura fluido-sólido alcançada pela passagem desta suspensão através de um material poroso, que permite o escoamento do líquido e retém as partículas sólidas, seja em sua superfície ou dentro de seus poros. Nos casos onde as dimensões médias dos sólidos suspensos são maiores que as dos poros, há o predomínio da filtração de ação superficial, também conhecida como filtração com formação de torta. Quando os sólidos vão sendo retidos durante a percolação do leito pelo fluido, o processo de filtração com ação de profundidade passa a predominar. Para ambos os casos, o fluxo de um líquido através de um meio poroso é governado pela lei de Darcy, que indica a proporcionalidade entre a queda de pressão no leito e a taxa de filtração, e cujo coeficiente de proporcionalidade é dependente da viscosidade do fluido e da resistência do meio ao escoamento.

O termo filtração é o utilizado para determinação da operação unitária e o filtro é o equipamento da operação unitária por onde é realizada a filtração. O filtro que permite que o líquido passe mantendo a maioria dos sólidos pode ser constituído de uma tela, tecido, papel ou um leito de material sólido. O líquido que passa através do filtro é denominado filtrado (PERRY, 1999).

De acordo com MANCUSO (2003), a filtração é um processo-chave na produção de efluente de alta qualidade, combinando mecanismos físicos e químicos de remoção de sólidos, sendo por isso normalmente usado como uma etapa final imediatamente antes da desinfecção e da disposição final ou reúso. O autor ainda reforça que o desempenho dos filtros está diretamente relacionado aos processos que os precedem, como a coagulação e a floculação, ou seja, que a eficiência da filtração depende, fundamentalmente, do tamanho e resistência dos flocos formados nas etapas anteriores.

A filtração é o processo mais importante na separação sólido-líquido no tratamento de águas residuais e de tratamento terciário. Nos últimos anos, devido à progressiva diminuição da qualidade da água e matérias-primas para cumprir rigorosas normas de qualidade da água potável, bem como endurecimento nas legislações sobre as concentrações de poluentes no tratamento de águas residuais, filtros estão sendo instalados na maioria das estações de tratamento de água de abastecimento e águas residuais (NGO, 1995).

Na filtração rápida com fluxo descendente, a camada filtrante pode ser constituída por uma única camada de areia, uma camada dupla antracito ou carvão ativado-areia.

A configuração do meio filtrante, em termos de número de camadas e granulometria, devem ser adequadas ao tipo de água ou efluente a ser tratado, a fim de proporcionar carreiras com duração desejada. Na filtração direta descendente, ao contrário do que ocorre na ascendente, é comum o uso de meios filtrantes com dupla ou tripla camada.

Segundo DI BERNARDO (2003) dentre as desvantagens deste tipo de filtração pode-se ter:

- Necessidade de controle mais rigoroso da dosagem de produtos químicos aplicados, principalmente quando não se tem a pré-coagulação;
- Dificuldades no tratamento de água bruta afetam rapidamente a carreira de filtração
- Tempo de detenção total da água no sistema relativamente curto para oxidação de substâncias orgânicas presentes no afluente;
- O tempo de detenção em todo o tratamento é bastante curto, necessitando de ação rápida nas mudanças de dosagens de produtos químicos durante a mudança da qualidade da água bruta;

Quando a velocidade com que a água atravessa o leito filtrante é baixa, o filtro é denominado filtro lento. Quando é elevada, é denominado filtro rápido. Um filtro rápido consiste de uma camada de areia, ou em alguns casos, de uma camada de um meio poroso mais grosso e denso colocado sobre a camada de areia, que vai permitir a filtração a taxas ainda mais elevadas (RICHTER, 1991).

3.4.2.1 Mecanismo da Filtração

Os mecanismos responsáveis pela remoção de partículas de dentro do meio poroso são extremamente complexos e influenciados principalmente pelas características físicas e químicas da partícula, da água ou efluente e do meio filtrante, pela taxa de filtração e pelo método de operação dos filtros (DI BERNARDO, 2003; RICHTER, 1991).

DI BERNARDO (2003) considera a filtração como o resultado de três mecanismos distintos: transporte, aderência e desprendimento. Segundo o mesmo autor os mecanismos de transporte são responsáveis por conduzir as partículas em suspensão para as proximidades da superfície dos coletores (areia ou outro material granular), as quais podem permanecer aderidas a estes por meio de forças superficiais, que resistem às forças de cisalhamento resultantes das características do escoamento ao longo do meio filtrante. Quando essas forças superam as forças de aderência, tem-se o desprendimento. Se a taxa de filtração, ou velocidade de aproximação, permanecer constante, a velocidade de escoamento nos poros, denominada velocidade intersticial, aumenta em decorrência das partículas retidas e causa o arrastamento das partículas para subcamadas inferiores (filtro descendente) do meio filtrante e surge na água filtrada, podendo ocasionar o fenômeno conhecido como transpasse.

Como as partículas inicialmente se depositam nos grãos limpos de areia, estes coletores são progressivamente cobertos pelas partículas retidas. Sob condições de interação partícula-partícula favoráveis (ausência de repulsão interpartícula) a taxa de deposição usualmente aumenta com o tempo. Isto é atribuído ao fato das partículas depositadas atuarem como coletores adicionais. Na filtração em meio poroso, este fenômeno é freqüentemente denominado de amadurecimento do filtro. Entretanto, sob condições desfavoráveis de interação partícula-partícula (presença de repulsão interpartícula), a interação das partículas coloidais com as partículas retidas sobre os grãos resulta no decréscimo da taxa de deposição (DIAS, 2004).

A filtração rápida de água coagulada ou floculada deve, preferencialmente, ser realizada com ação de profundidade, pois, caso contrário, poderá gerar carreiras de filtração curtas, com baixa produção efetiva de água (DI BERNARDO, 2003).

Na Figura III.12 é possível observar um diagrama esquemático dos filtros rápidos descendentes.

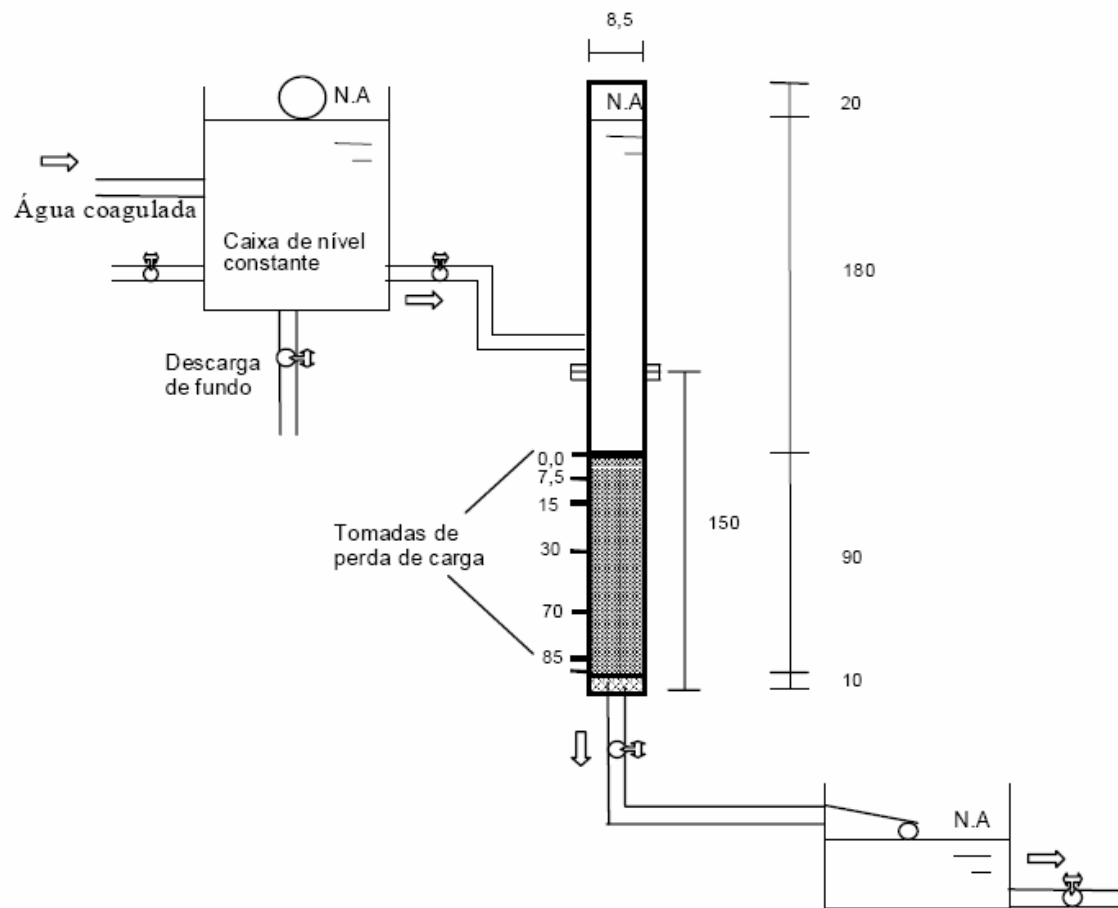


Figura III.12: Diagrama esquemático dos filtros rápidos descendentes com dimensões em centímetros (RISSOLI, 2000).

3.4.2.2 Lavagem do Filtro

Após certo tempo de funcionamento, há necessidade da lavagem do filtro, geralmente realizada pela introdução de água no sentido ascensional com velocidade relativamente alta para promover a fluidização parcial do meio granular com liberação de impurezas (DI BERNARDO, 2003).

Os filtros rápidos descendentes são lavados em contracorrente a fim de suspender os depósitos retidos, por meio da expansão do leito. Para possibilitar uma boa limpeza, esta expansão não poderá ser pequena, mas também não deverá ser muito grande. Expansões acima de 50% são indesejáveis porque reduzem o contato entre os grãos e facilitam a perda do material. Na prática, consideram-se expansões entre 25 e 50% como satisfatórias, sendo 40% um valor comum (DI BERNARDO, 2003).

3.4.2.3 Filtração Rápida Descendente

Os filtros rápidos descendentes são os mais utilizados em estações de tratamento de água. Nestes filtros a remoção de sólido ocorre nas camadas superiores do leito filtrante, produzindo uma perda de carga que aumenta rapidamente com o tempo. A utilização de camada dupla composta de areia e outro material poroso (por exemplo, antracito) permite aumentar consideravelmente a taxa de filtração pelo favorecimento do processo de filtração com ação de profundidade (RICHTER, 1991).

O método de operação dos filtros está relacionado ao sistema controle do nível e da taxa de filtração, e depende da maneira como a carga hidráulica é aplicada. Se a carga hidráulica disponível for mantida constante, a taxa de filtração será máxima no início da operação do filtro, quando o leito estiver limpo. A colmatação gradual no leito aumentará a resistência ao escoamento e, conseqüentemente, diminuirá a taxa de filtração (DI BERNARDO, 2003).

3.4.2.4 Filtros de laboratório de areia (FLA)

Para obter resultados mais representativos, recomenda-se que, em lugar do filtro de papel, seja utilizado o chamado filtro de laboratório de areia (FLA). Esse filtro pode ser confeccionado em acrílico (preferencialmente) ou em PVC. O filtro consiste de uma seção de tubo de 30 a 40 cm de comprimento, com diâmetro interno de 19 mm. Na parte inferior do tubo é acoplado uma saída de PVC dotado de uma tela e de dispositivo de saída, esquematizado na Figura III.13. Para utilizar esse tipo de filtro, é necessário adaptar ao aparelho de teste de jarro num sistema de suporte e drenagem dos filtros (DI BERNARDO, 2003).

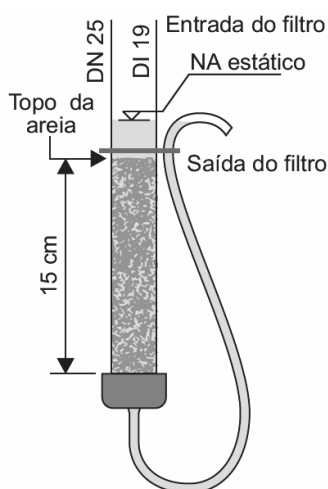


Figura III.13: Esquema do filtro de laboratório de areia proposto por DI BERNARDO (2003).

A granulometria da areia a ser selecionada será aquela que produzir água efluente do FLA com características mais próximas da água produzida no filtro em escala real, considerando as condições ótimas de dosagem no caso em que o Teste de Jarro é utilizado como acompanhamento operacional. É importante destacar que a granulometria da areia do FLA não necessariamente tem de ser similar à adotada no filtro em escala real, isso porque os mecanismos que atuam em cada situação são diferenciados em função da escala de tempo de operação dos filtros (DI BERNARDO, 2003).

3.4.3 Adsorção

Para a Engenharia Química, o fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acúmulo de uma substância sobre a superfície da outra (PERRY, 1999).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (CIOLA, 1981).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981).

Segundo ECKENFELDER (1989) a adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos refratários, ou metais pesados presentes em diversos tipos de efluentes, cuja remoção se torna difícil ou impossível por processos de tratamentos convencionais. O adsorvente mais comum no processo de tratamento de efluentes é o carvão ativado.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

As principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química estão apresentadas na Tabela III.4.

Tabela III.4: Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção = 2 - 6 Kcal/mol.	Calor de adsorção = 10-200 Kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: (COUTINHO *et al.*, 2001).

3.4.3.1 Adsorventes

Os adsorventes mais comuns incluem a sílica-gel, carvão ativado, alumina, zeólitas e argilas.

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, do adsorbato e as condições de adsorção (ANIA *et al.*, 2002).

As características dos adsorventes incluem:

- Área superficial;
- Distribuição do tamanho dos poros;
- Densidade;
- Tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

A natureza do adsorbato depende da:

- Polaridade;
- Hidrofobicidade;
- Tamanho da molécula;
- Solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção;
- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente.

3.4.3.2 Adsorção em carvão ativado

O termo “Carvão ativado” refere-se a uma forma de carvão que foi especialmente tratado para aumentar em várias vezes o número de poros, obtendo-se assim, um produto de grande área interna que pode variar de 500 até 1500 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, entre outros.

A partir da década de 70, a utilização do carvão ativado, tomou um grande impulso devido à forte pressão das autoridades sanitárias com a qualidade da água final distribuída à população, aliado à fixação de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos uma vez que, para algumas classes de compostos regulados, a simples adoção do tratamento do tipo convencional demonstrou não ser capaz de removê-los de forma eficiente (ACTIVBRAS, 2007).

O carvão ativado possui três tipos de poros: MICROPOROS, onde seu raio efetivo é menor que 20 (Å), e sua área superficial é perto de 95% da área total do carvão, sendo responsável pela adsorção de pequenas moléculas; MESOPOROS, onde seu raio efetivo está na faixa de 500-1000 (Å), sua área superficial é menor que 5% e adsorvem moléculas de tamanho médio; e MACROPOROS, raio efetivo de 5000-20000 (Å), e sua área superficial é de 0,5 a 2,0 m²/g, sendo responsável pela adsorção de moléculas grandes (TREJOS, 2001). O esquema de um corte de um carvão comum e ativado encontra-se na Figura III.14

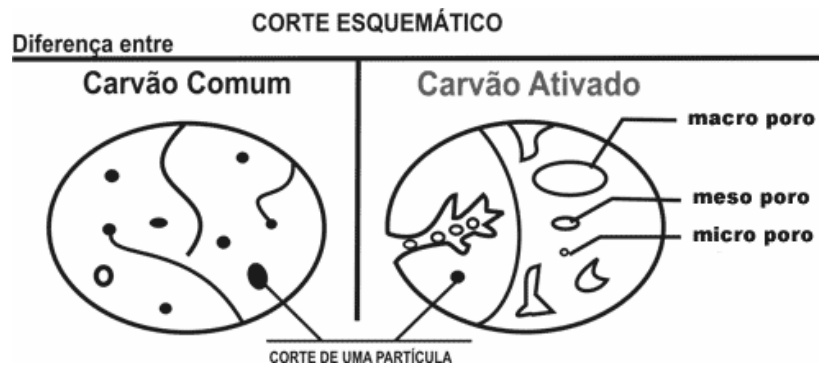


Figura III.14: Esquema de corte de um carvão comum e ativado. (Extraído de ACTIVBRAS, 2007)

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêsego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los. Os carvões ativados podem ser obtidos de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (CLAUDINO, 2003).

O processo de adsorção ocorre em três estágios: macrotransporte, microtransporte e sorção. Macrotransporte envolve o movimento do material orgânico através da água até a interface líquido-sólido por difusão. Microtransporte envolve a difusão do material orgânico através do sistema de macroporos do CAG até os sítios de adsorção nos microporos e do granulo de CAG. Quando a taxa de sorção é igual a taxa de desorção diz-se que o equilíbrio foi alcançado, e que a capacidade de adsorção do carvão foi esgotada (METCALF e EDDY, 1991).

O carvão ativado é amplamente utilizado nas plantas de tratamento de efluentes, tanto na forma granulada (CAG), o qual possui diâmetro maior que 0,1 mm, quanto na forma em pó (CAP), de diâmetro menor que 200 mesh (METCALF e EDDY, 1991). A forma granular é levemente mais cara do que a em pó, no entanto é de fácil manuseio, maior facilidade e economia de regeneração e apresenta ainda melhores propriedades quando empregada em sistemas de fluxo contínuo (BENEFIELD *et al*, 1982).

A adsorção em carvão ativado é mais freqüentemente empregada para remoção de constituintes orgânicos do efluente. Suas principais aplicações incluem a

remoção de substâncias não-biodegradáveis, tais como, compostos que produzem cor, a redução de constituintes orgânicos específicos, como fenóis, pesticidas e compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente pequenas (ADAMS *et al.*, 1981).

A maior parte dos rejeitos líquidos industriais é altamente complexa e variável quanto à adsorbabilidade dos compostos presentes. A estrutura molecular, a solubilidade e outros fatores afetam a adsorbabilidade conforme relata ADAMS *et al* (1981) e ECKENFELDER (1989):

- Um aumento da solubilidade do soluto no meio dispersante diminui a sua adsorbabilidade;
- Compostos com cadeias ramificadas são usualmente mais fáceis de adsorver do que os compostos com cadeias lineares. Um aumento no comprimento da cadeia diminui a solubilidade;
- Grupos substituintes afetam a adsorbabilidade, tais como: hidroxila e grupamentos amino, já os sulfônicos geralmente reduzem a adsorbabilidade. O grupamento nitro freqüentemente aumenta a adsorbabilidade;
- Geralmente, compostos fortemente ionizáveis são pobremente adsorvidos, sendo as moléculas não dissociáveis adsorvidas preferencialmente;
- Moléculas com baixa polaridade são mais solúveis que outras altamente polares.

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

A capacidade de adsorção é a eficiência apresentada pelo carvão em remover constituintes desejados do efluente, tais como: DQO, cor, fenóis, etc. Vários testes têm sido empregados para determinar a capacidade de adsorção do carvão. O número de fenol é usado como um índice da habilidade do carvão em remover compostos que conferem sabor e odor. O número de iodo é interpretado como a habilidade que o carvão ativado possui para adsorver compostos de baixa massa molar, enquanto que o número de melação está relacionado à habilidade do carvão em adsorver substâncias de alta massa molar (ECKENFELDER, 1989). Esses testes, também chamados de índices (fenol, iodo e melação) são muito importantes para se ter uma idéia da qualidade de carvão necessário 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 Freundlich é usualmente 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 acessíveis para adsorção são utilizados (ADAMS *et al*, 1981). Normalmente, existe uma diminuição 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 com apenas um composto. A magnitude da inibição devido à competição dos adsorvatos está relacionada com o tamanho das moléculas sendo adsorvidas, sua afinidade de adsorção, e sua concentração relativa (ECKENFELDER, 1989, METCALF e EDDY, 1991).

3.4.3.3 Química Superficial

A química superficial dos materiais carbônicos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (CASTILLA, 2000).

Assim, quando um sólido, tal como um material carbonoso, é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons p, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2000; BARTON *et al.*, 1997).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002). Os grupos funcionais podem ser vistos na Figura III.15.

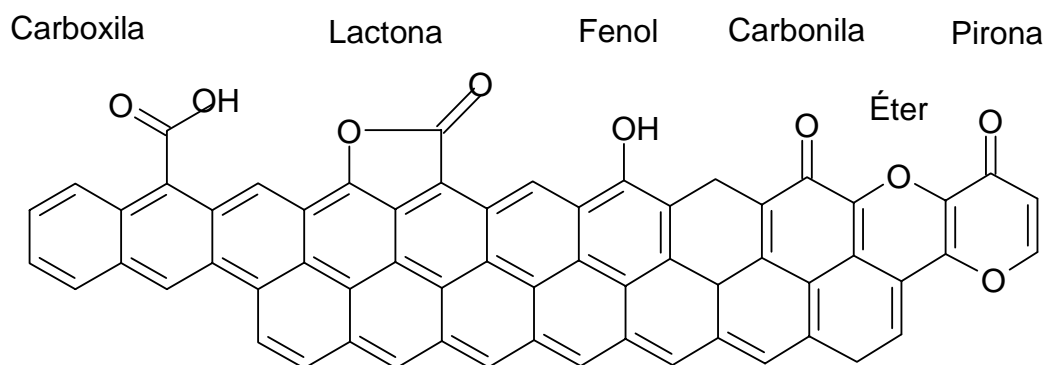


Figura III.15: Alguns grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.

Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato.

Os métodos para determinação dos grupos funcionais encontrados na superfície do carvão incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002).

3.5 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos que são constituídos por átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H), e são classificados da seguinte forma: cadeia aberta (alcanos, alcenos, alcinos) e cadeia fechada (cicloalcanos, cicloalcenos, cicloalcinos, aromáticos).

Dentre os hidrocarbonetos considerados substâncias perigosas encontram-se os hidrocarbonetos polinucleares aromáticos que possuem um poder carcinogênico em seres humanos (ATSDR,1995).

3.5.1 Hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrogenados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os sistemas ambientais: solo, água e ar.

3.5.2 Fontes produtoras

A presença de HPAs no meio ambiente está associada tanto a fontes naturais como a fontes antrópicas. As fontes naturais vão desde a atividade de bactérias, plantas e fungos até incêndios florestais e emissões vulcânicas. As principais fontes antrópicas são a queima de combustíveis fósseis, efluentes industriais, vazamentos de petróleo e incineração de lixo (ATSDR, 1995).

Os HPAs apresentam baixa solubilidade em água o que lhe confere um caráter hidrofóbico, tendendo a se acumular nas partículas finas e na matéria orgânica de sedimentos marinhos. A exposição aos HPAs, além dos efeitos carcinogênicos já mencionados, pode causar problemas na reprodução e no desenvolvimento fetal e danos às hemácias (ATSDR, 1995).

Estudos realizados na Inglaterra estimam que cerca de 54.000 toneladas destas substâncias contamine atualmente o ambiente no território do Reino Unido. Processos de combustão de matéria orgânica seriam responsáveis pela introdução de cerca de 1000 toneladas/ano, das quais os veículos motorizados responderiam por cerca de 80 toneladas/ano. Esta contribuição é mais significativa (>35%) nas grandes cidades (WILD, 1995; HARVEY, 1985 *apud* NETTO, 2000). Os níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas são mostrados na Tabela III.5.

Tabela III.5: Níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng/m ³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg/kg
Água	2,5 a 500 ng/L
Plantas	< 150 µg/Kg
Alimentos	0,1 a 20 µg/Kg

Fonte: ANGERER, 1997.

3.5.3 Características Físico-químicas

Algumas propriedades físico-químicas importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico de representantes do grupo dos HPAs são mostradas na tabela do Anexo I. Essas substâncias são pouco solúveis em água e, em geral, sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis. HPAs apresentam também, coeficientes de partição octanol/água superiores a 1000, mostrando uma grande afinidade lipofílica que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula.

Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, HPAs com massas molares menores são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor. O mesmo é observado com os valores da constante de Henry que diminuem com o aumento da massa molar dessas substâncias.

Como conseqüência dessas propriedades, na atmosfera, essas substâncias podem ser encontradas tanto na fase gasosa quanto adsorvida em material particulado. A concentração de cada componente em ambas as fases é função de sua volatilidade e de sua afinidade pelas superfícies das partículas atmosféricas.

O tempo de meia vida das substâncias de maior massa molar são relativamente elevados e indicam que sua degradação é lenta.

Em virtude de suas propriedades físico-químicas e da sua grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por essas substâncias é significativo. De fato, devido ao seu caráter lipofílico, os HPAs e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo (ATSDR, 1995).

A quantidade absorvida por inalação varia de acordo com o grau de contaminação atmosférica, que está diretamente relacionado com a urbanização, ao tráfego de veículos automotores (principalmente motores diesel) e com o tipo e a industrialização da área. Em ambientes fechados, a fumaça de cigarro e as fontes de aquecimento podem contribuir para o aumento dos níveis ambientais de HPAs. Alguns processos industriais também contribuem significativamente para o aumento da concentração atmosférica dessas substâncias (ATSDR, 1995).

3.5.4 Genotoxicidade (mutagenicidade e carcinogenicidade)

De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem (ATSDR, 1995).

A elevada taxa de mortalidade (cerca de 6,5 milhões de pessoas morrem de câncer anualmente) e o fato de que os tratamentos para estas doenças são dispendiosos, demorados e normalmente trazem muito sofrimento aos doentes, expõem claramente os benefícios potenciais que o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana a substâncias que possuam atividade carcinogênica/mutagênica podem trazer, particularmente quando se sabe que a grande maioria dos cânceres resulta de interações genéticas e ambientais, (PERERA, 1997 *apud* NETTO, 2000).

No caso dos HPAs e seus derivados, isto é feito geralmente através do monitoramento dos níveis ambientais destas substâncias, do conhecimento das suas

vias de penetração no organismo, de seu metabolismo, bem como da avaliação preventiva de seus efeitos biológicos. Vários componentes deste grupo são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA, tornando-se potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos. A evidência em humanos provém principalmente dos estudos de trabalhadores expostos a misturas que continham HPAs, como resultado do seu envolvimento em tais processos como produção de coque, refino de petróleo, produção de carvão ou gaseificação (ATSDR,1995).

Em todos os casos, a variabilidade da composição das misturas, a complexidade das amostras e as baixas concentrações que, em geral, são observadas, exigem a utilização de métodos analíticos altamente seletivos e de elevada sensibilidade (NETTO *et al*, 2000).

3.5.5 Metabolismo dos HPAs

Os HPAs quando presentes em organismos são metabolizados e podem se ligar ao DNA formando adutos. Estes adutos podem induzir erros de replicação os quais podem causar um tumor carcinogênico ou uma mutação genética. Conseqüentemente, a determinação de tais adutos é útil na avaliação do risco de desenvolvimento de câncer. Os HPAs não são mutagênicos diretos e necessitam sofrer ativação metabólica preliminar para se tornarem capazes de reagir com o DNA e outras macromoléculas (ATSDR,1995).

A USEPA avaliou o potencial carcinogênico de vários tipos de HPA e classificou os riscos carcinogênicos apresentados na Tabela III.6. Considerando que a atribuição da classificação D é referente a não classificação como carcinogênico para humanos e como B2 para provável compostos cancerígenos.

Tabela III.6: Classificação USEPA para o potencial carcinogênico de HPA (ATSDR, 1995)

HPA	Classificação EPA
Acenaftileno	D
Fluoreno	D
Fenantreno	D
Antraceno	D
Floranteno	D
Pireno	D
Benzo[a]antraceno	B2
Criseno	B2
Benzo[b]fluoranteno	B2
Benzo[k]fluoranteno	B2
Benzo[a]pireno	B2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	B2
Dibenzo[a,h]antraceno	B2
Benzo[ghi]perileno	D

NETTO *et al* (2000) apresentou aspectos do metabolismo humano e privilegiou a discussão das principais metodologias analíticas utilizadas para avaliação da exposição humana, procurando realçar a necessidade de maiores investimentos nesta área. Segundo os autores, várias técnicas, como por exemplo, os imunoenaios, são bastante promissoras e constituem áreas de pesquisa ainda pouco exploradas e ainda estimulam novas pesquisas mostrando a importância do tema que em conjunto com as limitações analíticas atualmente disponíveis justificam investimentos científicos.

CAPÍTULO IV

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e metodologias experimentais empregados neste trabalho.

4.1 Efluente industrial

O efluente industrial estudado é proveniente da Fábrica de CO, uma unidade do sistema de produção do MDI (metileno difenilsocianato), localizada no Complexo Industrial da Bayer em Belford Roxo, município do Estado do Rio de Janeiro.

O efluente é gerado na etapa de purificação do monóxido de carbono (CO), que é realizada através do uso seqüencial de diferentes tipos de lavadores, separadores, exaustores e filtros que consomem em todo o processo de purificação uma vazão de 4.300 L/h de água.

O efluente apresenta em sua composição uma grande quantidade de cinzas proveniente no processo de geração de CO, conforme já relatado.

A amostragem foi realizada através da coleta de amostras individuais ou discretas (“*grab samples*”). As amostras foram coletadas na saída da Fossa de Efluente na linha que segue para o tanque de oxidação.

A escolha do ponto de amostragem foi realizada após o estudo detalhado de toda a unidade industrial e detectado que o efluente final do processo de lavagem corresponde ao recolhido na fossa de efluente. Desta forma a coleta foi determinada na saída da fossa antes de seguir ao reator de oxidação. A Figura IV.1 apresenta um fluxograma simplificado do processo.

O reator de oxidação é onde ocorre o processo de tratamento do efluente apenas para remoção de sulfetos. Neste reator ocorre a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ao efluente para que o mesmo, que possui uma concentração de sulfetos, sofra um processo de oxidação levando estes ânions a sulfatos.

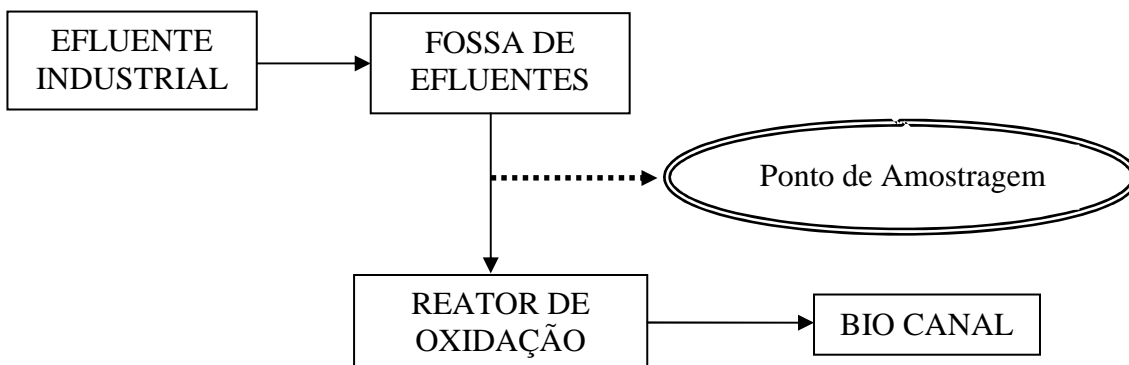


Figura IV.1: Fluxograma do Processo de Oxidação do efluente e com identificação do ponto de amostragem.

As amostras foram coletadas em bombonas de polietileno e preservadas à temperatura abaixo de 4°C (AWWA, 2006) num intervalo de 45 dias aproximadamente.

O efluente foi tratado neste estudo por diversos processos físico-químicos e o diagrama apresentado na Figura IV.2 mostra essa seqüência.

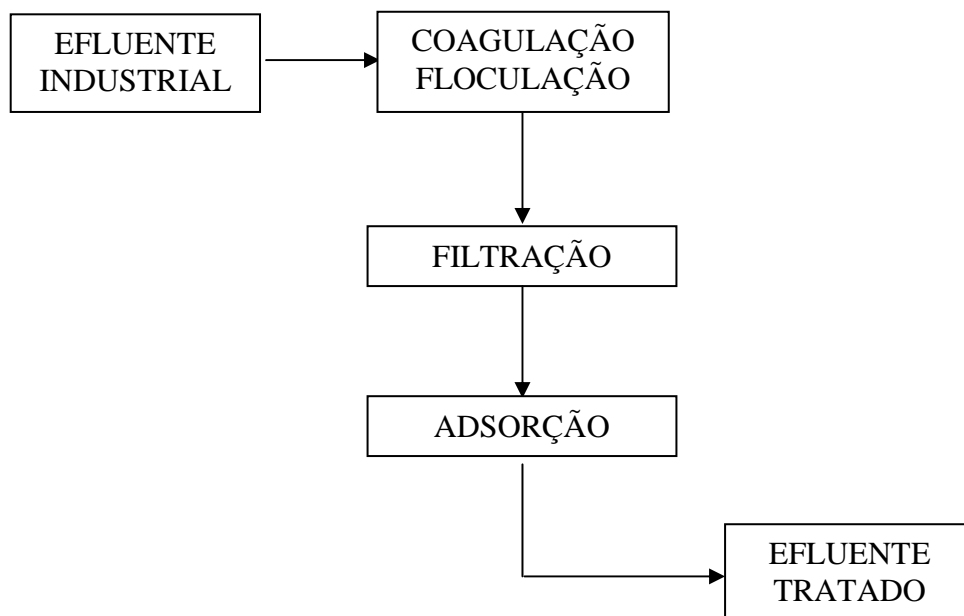


Figura IV.2: Fluxograma do Processo utilizado para o tratamento do efluente da fábrica de CO empregado no presente estudo.

4.2 Ensaios de coagulação/floculação

4.2.1 Procedimento experimental

Para definir as melhores condições dos ensaios de coagulação/Floculação foi utilizado o equipamento de teste de Jarro.

O equipamento de Teste de Jarros (*Jar Test*) da Digimed (modelo módulo floculador Mf-01), apresentado na Figura IV.3, pode realizar seis testes ao mesmo tempo. Dessa forma, é possível fazer uma comparação imediata e uma avaliação da melhor dosagem de coagulante e auxiliar de coagulação a ser usada no processo de coagulação/floculação, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação e a qualidade do líquido clarificado.



Figura IV.3: Equipamento de Teste de Jarro Digimed, modelo módulo floculador Mf-01

Os ensaios experimentais foram realizados com 6 (seis) amostras simultaneamente, em bécheres de 2 L de capacidade, com 1,0 L de efluente industrial. Variou-se o pH das amostras na faixa de 3,00 até 11,00. As correções dos valores de pH foram realizadas com auxílio de medidor de pH-Quimis.

Na primeira etapa, constituída pela adição de coagulante, foi utilizada 150 rpm de agitação por 5 min. Numa segunda etapa, com uma agitação lenta adicionou-se o floculante como auxiliar de coagulação. Nesta etapa usou-se uma agitação de 15 rpm por 15 min. Após este tempo desligou-se a agitação e deixou-se o efluente em decantação por 30 min.

Foram avaliados os seguintes parâmetros: turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), condutividade, carbono orgânico total dissolvido (COD), sólidos em suspensão totais e voláteis (SST e SSV). Determinou-se o conjunto de melhores condições de tratamento onde foram alcançadas as melhores remoções destes parâmetros associados com o menor consumo de produtos químicos e formação de flocos com boa resistência mecânica.

A eficiência de remoção dos parâmetros foi determinada de acordo com a Equação IV.1.

$$\eta = \left[\frac{(S)_i - (S)_f}{(S)_i} \right] * 100 \quad (IV.1),$$

Onde: $(S)_i$ é o parâmetro do efluente bruto
 $(S)_f$ é o parâmetro no líquido clarificado para cada ensaio.

Foram realizados 59 experimentos nos ensaios de coagulação/floculação. As condições experimentais estão apresentadas no Anexo II.

Foram investigados os coagulantes TANFLOC SG e TANFLOC SL, provenientes da TANAC S.A., uma descrição desses coagulantes está apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1: Descrição dos coagulantes utilizados nos ensaios de coagulação/floculação.

Nome do Produto	Descrição Química	Nome do Fabricante
Tanfloc SG	Tanino Catiônico	TANAC
Tanfloc SL	Tanino Catiônico	TANAC

Os auxiliares de coagulação são polieletrólitos aniônicos, catiônicos e não iônicos, utilizados com o objetivo de melhorar a formação de flocos no processo lento da coagulação/floculação. A Tabela IV.2 apresenta uma descrição dos polieletrólitos empregados.

Tabela IV.2: Descrição dos polieletrólitos utilizados nos ensaios de coagulação/floculação.

Nome do Produto	Descrição Química	Nome do Fabricante
Nalco 8110	Polímero Catiônico	Nalco Brasil Ltda
Nalco 8173	Polímero Aniônico	Nalco Brasil Ltda
Nalco 8170	Polímero Não iônico	Nalco Brasil Ltda

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados de acordo com as condições e variações de concentrações dos produtos químicos, conforme apresentado na Tabela IV.3. Foram preparadas soluções estoque dos coagulantes e dos polieletrólitos nas concentrações de 1 % p/p e 1000 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela IV.3: Condições empregadas nos ensaios de coagulação/floculação

Coagulantes	Tanfloc SG	Tanfloc SL
pH	3,0-11,0	3,0-11,0
Faixa de dosagens de coagulantes (mg L⁻¹)	5 - 50	5 - 50
Auxiliares de coagulação	Aniônico	Aniônico
	Catiônico	Catiônico
	Não iônico	Não iônico
Faixa de dosagens dos auxiliares de coagulação (mg L⁻¹)	0 – 5,0	0 – 5,0
Tempo de decantação (min)	30	30

Todos os ensaios e condições empregadas nos testes de coagulação/Floculação encontram-se descritos no Anexo II.

4.2.2 Ensaio de Sedimentabilidade

A sedimentabilidade do lodo é um atributo fundamental para o funcionamento adequado do processo de dimensionamento de tanques de coagulação/floculação. A sedimentabilidade pode ser avaliada através de ensaios realizados com auxílio de uma proveta de 1.000 mL e um cronômetro. O lodo formado na coagulação/floculação apresenta um tipo de sedimentação denominada zonal. Os sólidos sedimentam conjuntamente, formando uma interface nítida com o líquido clarificado e se a altura da interface (h) for medida ao longo do tempo (t), pode-se traçar a curva de variação de h versus t.

Nessa curva observam-se três regiões. A primeira refere-se à fase de velocidade de sedimentação constante. A tangente à curva $h=h(t)$ no instante inicial fornece a chamada Velocidade de Sedimentação Zonal (VSZ). Um valor elevado de VSZ indica um lodo com boas características de sedimentabilidade.

A medida do volume ocupado pelo lodo após 30 min de sedimentação (V30), expresso em mL, dividido pela massa de sólidos (em base seca) presente no teste,

expressa em gramas, fornece o índice de sedimentabilidade denominado Índice Volumétrico do Lodo (IVL).

A Figura IV.4 apresenta um dos ensaios realizados para determinar a velocidade de sedimentação zonal e IVL.

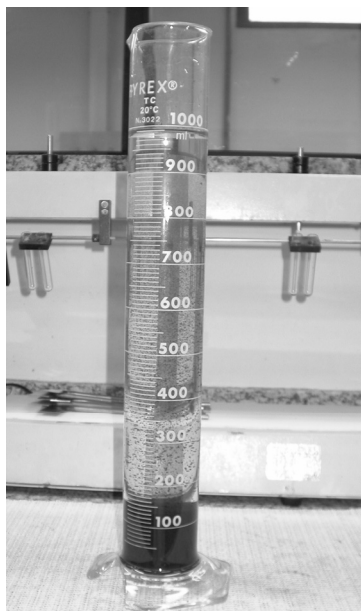


Figura IV.4: Ensaio de sedimentabilidade realizado após teste de jarro.

4.2.3 Caracterização do lodo gerado no processo de coagulação/floculação

Para a caracterização do lodo, o tamanho e a forma dos flocos formados no processo de coagulação/floculação foram analisados utilizando-se a microscopia óptica.

Uma amostra do lodo decantado proveniente do ensaio de coagulação/floculação foi coletada e colocada sobre uma lâmina e posteriormente coberta com uma lamínula. As observações foram realizadas utilizando-se um microscópio óptico com iluminação com contraste de fases HUND-WETZLAR, modelo H-500. As amostras foram observadas com aumento de 100x.

As fotos foram realizadas pelo acoplamento de uma máquina fotográfica da marca Nikon coolpix 45004.0 mega pixels 4X zoom.

4.3 Ensaio de Filtração

A filtração utilizada neste estudo consistiu na filtração rápida descendente, com ação de profundidade, as impurezas são retidas ao longo do meio filtrante, em

contraposição, à de ação superficial em que a retenção é significativa apenas no topo do meio filtrante.

4.3.1 Descrição da unidade experimental

Os ensaios foram realizados em filtro de laboratório de areia (FLA), constituído de uma coluna de vidro com 4,0 cm de diâmetro por 130 cm de comprimento, apresentado na Figura IV.5. No fundo do filtro foi instalada uma tela de aço inoxidável com abertura de aproximadamente 0,50 mm,

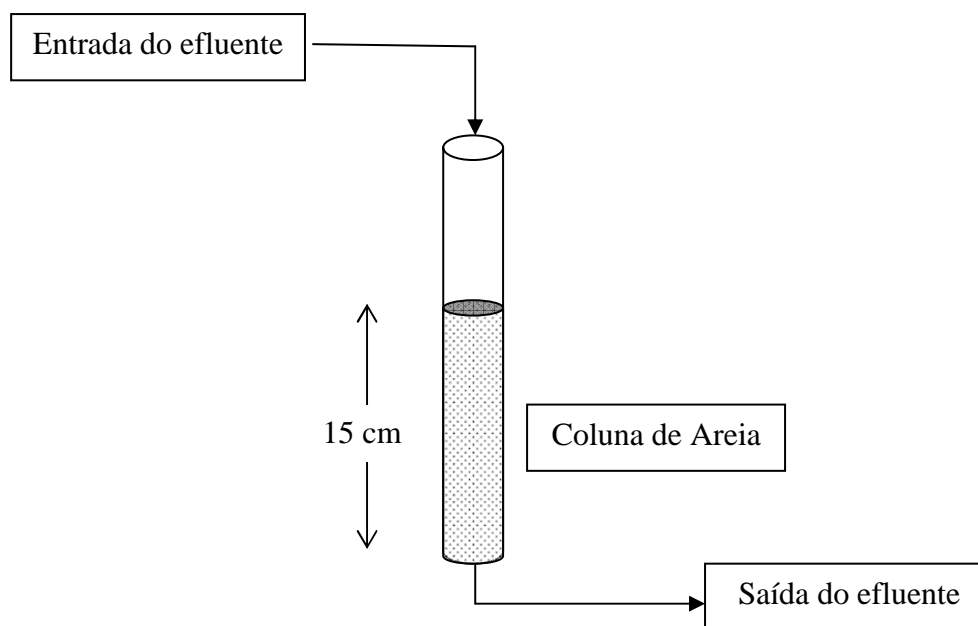


Figura IV.5. Esquema do filtro Laboratório de areia (FLA)

O leito filtrante foi construído com uma camada de 15 cm de areia com granulometria entre 0,841 e 1,84 mm, tendo como suporte uma tela de metal. A granulometria foi fornecida pelo fabricante da areia. A areia utilizada foi proveniente do fornecedor Mineração São João.

4.3.2 Procedimento de Operação do Filtro

O filtro foi operado em regime de batelada e carga constante. A condição de máxima compactação foi conseguida através de batidas suaves com um bastão na base do filtro e na parte superior do leito, até que não se percebesse alteração na altura do leito.

A fim de aumentar a eficiência de limpeza do leito, optou-se por iniciar o procedimento com a passagem de 2 litros de água destilada e em seguida 500 mL de água Milli-Q para não ocorrer aumento da carga orgânica causada pelos resíduos da areia ou do carvão.

A medida da vazão foi realizada em um único ponto, na saída do filtro. A vazão foi determinada com o auxílio de um cronômetro e uma proveta de 50 mL. Foram escolhidos diferentes valores aleatórios para fixar a vazão e observar os resultados experimentais. A Tabela IV.4 apresenta os valores de vazão empregados.

Tabela IV.4: Valores de vazão empregados nos ensaios de filtração.

Amostra	Vazão
Filtro I	24 mL/min
Filtro II	136 mL/min
Filtro III	400 mL/min

As amostras filtro I, II e III correspondem às diferentes condições de vazão de cada experimento e esta denominação foi utilizada para facilitar na determinação das melhores condições de trabalho.

4.4 Ensaios de adsorção

Para verificar qual seria o melhor adsorvente para ser utilizado no filtro, foram realizados ensaios de adsorção com o efluente obtido após o processo de coagulação/floculação. Foi utilizado o equipamento de teste de jarro Digimed, modelo módulo floculador Mf-01 e “Shaker” incubadora 430 RDB da nova ética.

O efluente inicialmente era submetido ao processo de coagulação/floculação, de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela IV.5.

Tabela IV.5: Condições experimentais dos testes de Coagulação/Floculação para produção do efluente que foi utilizado nos testes de adsorção.

Dosagens de coagulante (mg/L)	pH	Auxiliar de coagulação (mg/L)	Coagulação (rpm)	Floculação (rpm)	Tempo de decantação (min)
Tanfloc SL (30)	7,92	Não iônico (2,0)	150	15	30

Após a coagulação/floculação os ensaios de adsorção foram realizados de acordo com as condições apresentadas na Tabela IV.6.

Foram empregados dois tipos de carvão ativado granulado nos ensaios de adsorção, um mineral e outro vegetal para comparar a eficiência de ambos.

Tabela IV.6: Condições experimentais do ensaio de adsorção.

Tipo de carvão ativado	Agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	Concentração de carvão (mg/L⁻¹)
Pó mineral	100	15-120	0,0 - 20,0
Granular mineral	250	120	0,0 – 5,0
Granular vegetal	200	60	0,0 – 10,0

Os ensaios com o carvão ativado em pó (CAP) foram realizados no equipamento de teste de jarro Digimed, modelo módulo floculador Mf-01 e os ensaios com carvão ativado granular (CAG) mineral e vegetal foram realizados em erlenmeyer vedados no “Shaker” incubadora 430 RDB da Nova Ética em condições normais de pressão e temperatura. Esses dois equipamentos foram utilizados devido às diferentes velocidades de agitação. As velocidades para CAG mineral e vegetal foram maiores devido à característica do material e com o intuito de facilitar o contato entre os sólidos e a matéria orgânica presente no efluente.

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção para verificar a redução de matéria orgânica no efluente obtido após a coagulação/floculação. Depois de determinado o carvão que obteve melhores remoções de matéria orgânica do efluente foi realizado o teste no FLA na vazão determinada nos ensaios com o FLA para atuação do filtro.

Ao final do tratamento foram coletadas amostras para posterior avaliação do processo de adsorção. Essas amostras foram submetidas às seguintes análises: COD e DQO, para avaliar remoção de matéria orgânica pela adsorção. As amostras foram previamente filtradas em membrana de éster de celulose da Millipore, com diâmetro de poro médio de 0,45 µm, com auxílio de uma bomba a vácuo (Quimis).

4.4.1 Carvão ativado em pó (CAP) mineral

O carvão em pó utilizado para os ensaios de adsorção e no processo de filtração como leito do filtro foi da marca Norit USA.

Os ensaios foram realizados em condições experimentais de agitação de 100 rpm, variando-se os tempos de contato de 15 a 120 min e diferentes concentrações na faixa de 1,0 até 20,0 mg L⁻¹. As condições experimentais desenvolvidas nos diversos ensaios experimentais de adsorção estão descritas na Tabela IV.7.

Tabela IV.7: Condições experimentais do ensaio de adsorção com CAP.

Amostra	Descrição da amostra	Concentração Carvão (g/L)	Tempo Reacional (min)	Agitação (rpm)
1	Sem adição de CAP	0,0	15	100
2	Adsorção CAP	1,0	15	100
3	Adsorção CAP	2,0	15	100
4	Adsorção CAP	5,0	15	100
5	Adsorção CAP	10,0	15	100
6	Adsorção CAP	20,0	15	100
7	Sem adição de CAP	0,0	30	100
8	Adsorção CAP	1,0	30	100
9	Adsorção CAP	2,0	30	100
10	Adsorção CAP	5,0	30	100
11	Adsorção CAP	10,0	30	100
12	Adsorção CAP	20,0	30	100
13	Sem adição de CAP	0,0	60	100
14	Adsorção CAP	1,0	60	100
15	Adsorção CAP	2,0	60	100
16	Adsorção CAP	5,0	60	100
17	Adsorção CAP	10,0	60	100
18	Adsorção CAP	20,0	60	100
19	Sem adição de CAP	0,0	120	100
20	Adsorção CAP	1,0	120	100
21	Adsorção CAP	2,0	120	100
22	Adsorção CAP	5,0	120	100
23	Adsorção CAP	10,0	120	100
24	Adsorção CAP	20,0	120	100

4.4.2 Carvão Ativado Granulado (CAG) mineral

O CAG utilizado para os ensaios de adsorção e no processo de filtração como leito do filtro era do tipo C.A.T.A – Carvão antracito para tratamento de água fornecido pela CALGON.

As especificações do carvão ativado mineral encontram-se detalhadas na Tabela IV.8.

Tabela IV.8: Especificações técnicas do carvão ativado granulado mineral.

Especificação técnica	
Aspecto físico	Granular, preto, inodoro
Tamanho efetivo	0,9 a 1,1mm
Coeficiente de uniformidade	£ 1,7
Massa específica aparente	850 a 900 kg/m ³
Massa específica real	Maior que 1.400 kg/m ³
Dureza na escala de MOHS	2 a 3
Teor de carbono livre	> 80%
Solubilidade em ácido clorídrico	máxima de 5%
Solubilidade em hidróxido de sódio	máxima de 2%
Número de iodo:	870 mg/g

As condições experimentais dos ensaios de adsorção com o CAG mineral encontram-se descritas na Tabela IV.9.

Tabela IV.9: Condições dos ensaios de adsorção com CAG mineral.

Amostra	Descrição da amostra	Concentração Carvão (g/L)	Tempo Reacional (min)	Agitação (rpm)
1	Efluente Bruto	0,0	120	250
2	Efluente Bruto após o teste de jarro	0,0	120	250
3	Adsorção CAG	0,0	120	250
4	Adsorção CAG	1,0	120	250
5	Adsorção CAG	2,0	120	250
6	Adsorção CAG	3,0	120	250
7	Adsorção CAG	5,0	120	250

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção com o CAG mineral para verificar a redução de matéria orgânica no efluente após coagulação/floculação. Em seguida, foi avaliado o uso deste carvão nos testes no FLA na vazão determinada nos ensaios com o FLA para atuação do filtro. Nos ensaios com FLA foi utilizada a unidade experimental de tratamento físico-químico.

4.4.3 Carvão ativado Granulado (CAG) vegetal

O CAG vegetal (proveniente de casca de coco) utilizado para os ensaios de adsorção e no processo de filtração como leito do filtro foram fornecidos pela ACOSAN Areias, seixos e materiais filtrantes Ltda. Na Tabela IV.10 são apresentadas as especificações técnicas fornecidas pelo produtor.

Tabela IV.10: Especificações técnicas do carvão ativado granulado de casca de coco.

Especificação técnica	
Índice de iodo	900 mg/g mínimo
Área interna (BET)	1.000 m ² /g mínimo
Densidade	0,35 a 0,54
Teor de Umidade	8,0% máximo
Índice de Dureza	95% mínimo
Granulometria (mesh)	3x6, 6x10, 6x12, 8x16, 8x30, 12x24, 20x40, 12x25
Cinzas	Menos de 5% p/p
Cor	preta

As condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção encontram-se na Tabela IV.11.

Tabela IV.11: Condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção com CAG vegetal.

Código Amostra	Concentração de Carvão Vegetal (g/L)	Tempo Reacional (min)	Agitação (rpm)
1	0,0	60	200
2	2,0	60	200
3	5,0	60	200
4	10,0	60	200

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção com o CAG vegetal para verificar a redução de matéria orgânica no efluente obtido após a coagulação/floculação. Em seguida, foi avaliado o uso deste carvão nos testes no FLA na vazão determinada nos ensaios com o FLA (melhor desempenho do filtro). Nos ensaios com FLA foi utilizada a unidade experimental de tratamento Físico-Químico, nas condições relatadas a seguir.

4.5 Ensaio de Condutividade

Um dos parâmetros de controle do efluente após as seqüências de tratamento foi a condutividade, uma vez que esse parâmetro é de extrema importância no reúso de efluentes. Como o efluente final tratado sempre é obtido em menor volume do que o que entra na unidade industrial (devido às inevitáveis perdas durante o processo industrial e também durante as várias etapas de tratamento do efluente) sempre existe a necessidade de uma recarga de água na entrada do processo.

A Figura IV.6 apresenta um esquema resumido das perdas de água durante os processos de tratamento desenvolvido neste trabalho.

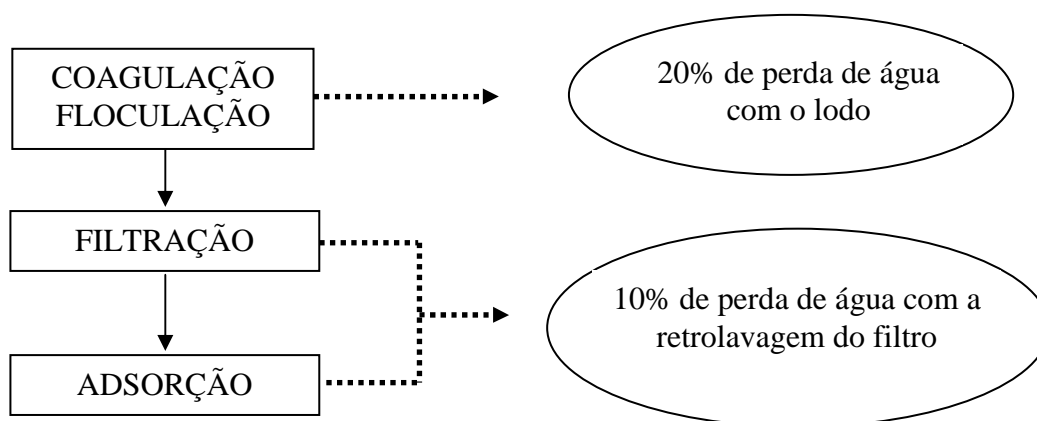


Figura IV.6: Perdas durante o processo de tratamento do efluente industrial

Em função destas perdas existentes no processo de tratamento proposto neste estudo é possível avaliar o quanto será necessário de *make-up* de água de abastecimento no processo industrial para reúso deste efluente.

Assim diversos ensaios para avaliação da condutividade no processo de diluição deste efluente foram realizados com o objetivo de avaliar a condutividade residual e seu comprometimento com a viabilidade do reúso industrial do efluente da fábrica de CO.

Como o efluente em questão apresenta uma condutividade residual, foram realizados experimentos com soluções aquosas contendo apenas NaCl no sentido de prever a condutividade do efluente tratado acrescido de água e que entrará o início do processo.

Os testes foram realizados através da adição de 1g de cloreto de sódio (NaCl) em um volume de 100 mL de água milli-Q e, em seguida, foi determinada a condutividade utilizando-se para isso um Condutivímetro Microprocessado digital da marca Quimis com faixa de 0,00 μ S a 19,99 mS.

Foram empregadas diversas diluições conforme apresentado na Tabela IV.12, e após cada diluição era medida a condutividade e adicionado novamente a mesma quantidade de NaCl, 1g, e medida novamente a condutividade. Os valores encontrados nas duas medidas era base para avaliar o comportamento dos valores de condutividade em função da concentração de sal.

Tabela IV.12: Amostras para análise da condutividade e suas respectivas diluições com água Milli-Q.

Amostra	Diluição (%)
1	20
2	35
3	50
4	70
5	90

Na Tabela IV.13 encontram-se descritas as concentrações das soluções de cloreto de sódio nas amostras dos ensaios de condutividade antes e após cada diluição.

Tabela IV.13: Concentração das soluções de cloreto de sódio nas amostras dos ensaios de condutividade antes e após cada diluição.

Amostras	Concentração de NaCl (mol/L)				
	20%	35%	50%	70%	90%
Adição de 1g NaCl	0,171	0,171	0,171	0,171	0,171
Diluição com água	0,137	0,111	0,085	0,051	0,017
Adição de 1g NaCl	0,280	0,243	0,214	0,186	0,173
Diluição com água	0,224	0,158	0,107	0,056	0,017
Adição de 1g NaCl	0,350	0,274	0,224	0,188	0,173
Diluição com água	0,280	0,178	0,112	0,056	0,017
Adição de 1g NaCl	0,395	0,287	0,227	0,188	0,173
Diluição com água	0,316	0,186	0,114	0,056	0,017
Adição de 1g NaCl	0,424	0,292	0,228	0,188	0,173
Diluição com água	0,510	0,361	0,285	0,227	0,188
Adição de 1g NaCl	0,579	0,405	0,313	0,239	0,190
Diluição com água	0,463	0,264	0,157	0,072	0,019

4.6 Unidade experimental de tratamento físico-químico

A unidade de tratamento físico-químico (Figura IV.9) foi constituída de um reator de 4 L para o processo de coagulação/floculação (Figura IV.7) e sedimentação, seguido de um processo de filtração, utilizando-se um filtro construído com uma coluna de vidro com 4 cm de diâmetro por 130 cm de comprimento com um leito de areia de 15 cm de altura e um leito de carvão ativado granular vegetal de 4 cm de altura (Figura IV.8). O filtro operou numa vazão de 136 mL/min.

Ao final do tratamento foram coletadas amostras na saída do filtro, para posterior avaliação de remoção dos seguintes parâmetros: turbidez, DQO, condutividade, COD, SST, SSV, teor residual de alumínio e presença de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos.

A unidade foi construída e operada no Laboratório de Controle de Poluição das Águas - LabPol, COPPE/UFRJ.



Figura IV.7 – Reator de 4,0L de coagulação/Floculação e sedimentação



Figura IV.8 – Filtro de laboratório com o leito de areia e carvão



Figura IV.9 - Módulo de coagulação/floculação e Filtração

A eficiência de remoção dos parâmetros foi determinada de acordo com a Equação IV.2.

$$\eta = \left[\frac{(S)_i - (S)_f}{(S)_i} \right] * 100 \quad (IV.2),$$

Onde: $(S)_i$ é o parâmetro do efluente bruto
 $(S)_f$ é o parâmetro do efluente tratado.

Na Figura IV.10 é apresentado um fluxograma detalhado sobre os procedimentos utilizados neste trabalho e os respectivos produtos testados.

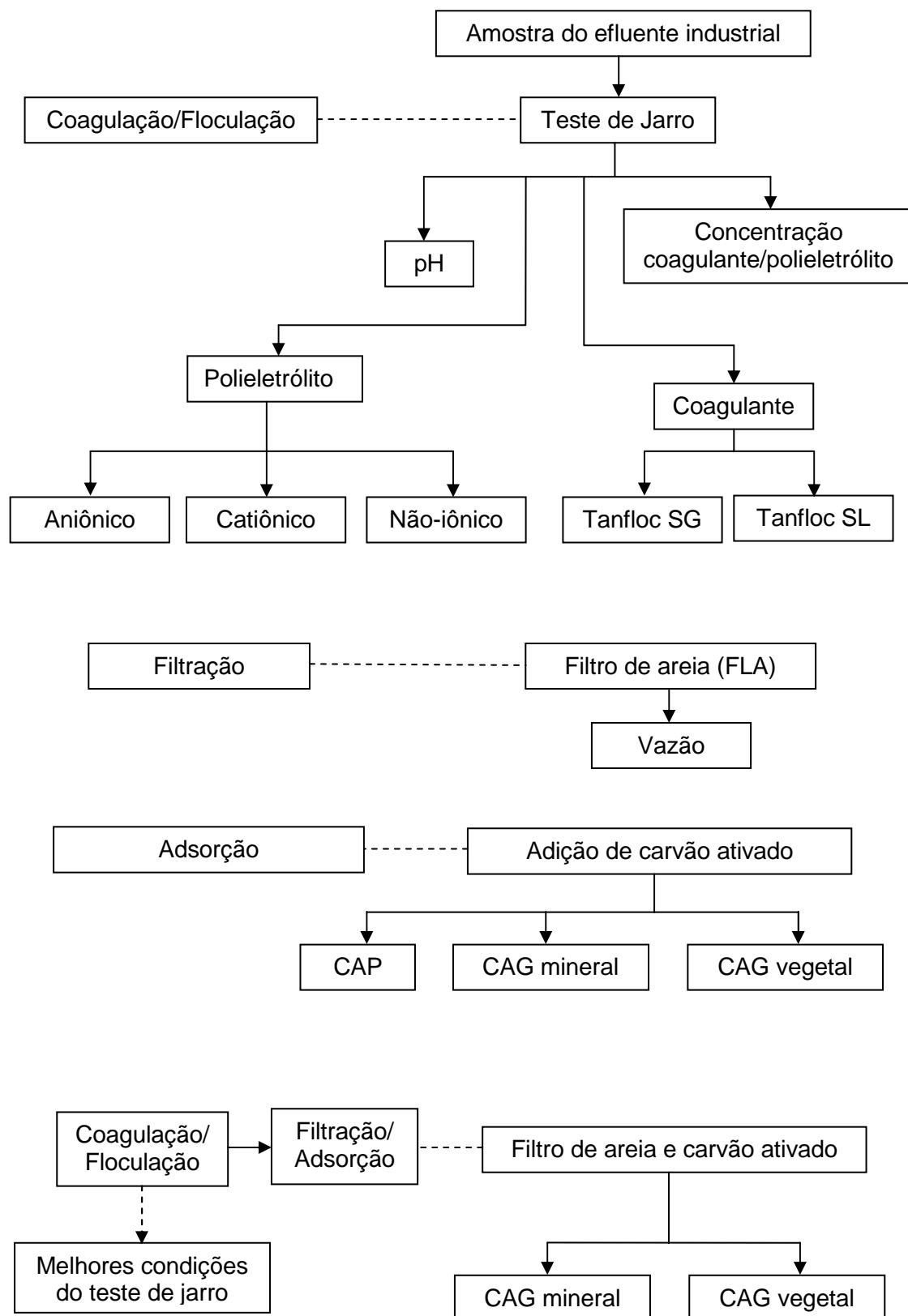


Figura IV.10 – Fluxograma geral dos procedimentos utilizados no trabalho

4.7 Metodologia analítica

4.7.1 Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada no turbidímetro Nefelométrico AP2000 da PoliControl, previamente calibrado conforme padrões de formazina. A turbidez é expressa em UTN (unidade de turbidez nefelométrica).

O método é baseado na comparação da intensidade da luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão de padrão referência. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez da amostra. A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Utilizando soluções padrão de formazina os resultados são expressos em NTU. Esta análise está de acordo com o método 2130 B (AWWA, 2005).

4.7.2 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH-Quimis, previamente calibrado com solução tampão de pH 7,0 e 4,0.

A membrana do eletrodo de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons H⁺; desenvolve-se entre os lados da membrana um potencial proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, que é medido em relação a um potencial de referência (dado por um eletrodo de calomelano saturado). O eletrodo de vidro e o eletrodo de referência podem ser combinados num só eletrodo.

4.7.3 Demanda Química de oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada através metodologia que utiliza um oxidante químico (dicromato de potássio) em meio ácido (H₂SO₄) em tubos de vidros. A Demanda Química de Oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente, por dicromato de potássio em solução ácida, os compostos presentes numa amostra. A oxidação é conduzida por duas horas em placas digestoras à temperatura de 150°C. Após esse período e a amostra chegar a temperatura ambiente é feita a leitura colorimétrica da solução.

As amostras coletadas foram previamente filtradas em membranas de éster celulose da Milipore (diâmetro de poro médio de 0,45 µm), para então proceder a determinação da DQO solúvel.

A DQO solúvel foi determinada por refluxo fechado, com base no método colorimétrico (APHA, 2006). Utilizou-se um Termo digestor da Policontrol e um espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2000. A DQO é expressa em mg de O₂/L.

Esta análise está de acordo com o método 2350 (AWWA, 2005).

4.7.4 Carbono Orgânico Total Dissolvido (COD)

O teor de carbono orgânico total dissolvido das amostras foi medido em um Analisador de COT Shimadzu modelo 5000 A.

O método é baseado na combustão catalítica a alta temperatura (680°C) seguida pela quantificação do CO₂ formado por um detector de infravermelho. Essa determinação fornece o CT (carbono total). No mesmo equipamento, empregando-se um outro sistema de oxidação, procede-se à oxidação do carbono inorgânico (CI). Por diferença (CT - CI) se obtém o teor de carbono orgânico (COT) da amostra. O COT é expresso, geralmente, em mg de C/L. (AWWA, 2005).

As amostras coletadas foram previamente filtradas em membranas de éster celulose da Milipore (diâmetro de poro médio de 0,45 µm), para então proceder a determinação do COD.

4.7.5 Sólidos em Suspensão Totais e Voláteis (SST e SSV)

As determinações de SST e SSV foram conduzidas de acordo com os métodos 2540C e 2540E, respectivamente, descritos pela AWWA (2005).

O SST foi determinado de acordo com o método 2540 D descrito pela APHA (2006). Filtrou-se a amostra em membrana de borossilicato, por meio de bomba de vácuo, Marca J/B modelo DV-42, deixando-se a membrana com amostra secar em estufa Fabbe-Primar modelo 219, por um período de 12 horas à temperatura de 105°C. Pesou-se o cadinho vazio, após a estufa, em balança analítica Ohaus modelo AS 200. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Esta análise está de acordo com o método 2540 D e E (AWWA, 2005).

4.7.6 Condutividade

A determinação da condutividade foi realizada utilizando-se um Condutímetro Microprocessado digital da marca Quimis com faixa de 0,00 µS a 19,99 mS.

A condutividade elétrica é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente. Quanto maior for a concentração de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água. O parâmetro condutividade elétrica não determina, especificamente, quais os íons que

estão presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais de resíduos industriais possibilitando avaliar o reúso do efluente. A condutividade elétrica da água pode variar de acordo com a temperatura e a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas. (AWWA, 2005)

4.7.7 Cloreto (Cl⁻)

Como o íon cloreto é muito reativo, além de alterar o equilíbrio do sistema, é potencializador da corrosão em tubulações e altera a potabilidade da água. O ânion cloreto (Cl⁻) foi determinado por métodos volumétricos. O método titulométrico utilizado foi o método de Mohr. O método de padronização foi feito titulando-se o nitrato de prata com solução-padrão de cloreto de sódio (padrão primário), usando solução de cromato de potássio como indicador. Os íons cloreto foram titulados com solução padronizada de nitrato de prata (AgNO₃), na presença de cromato de potássio (K₂CrO₄) como indicador.

Esta análise está de acordo com o método 4500 B (AWWA, 2005).

4.7.8 Sulfato (SO₄²⁻)

A determinação de sulfato foi realizada pelo método turbidimétrico que consiste na precipitação de íons sulfato como cristais de sulfato de bário (BaSO₄) em ácido acético com cloreto de bário (BaCl₂). A luz absorvida pela suspensão de sulfato de bário é medida em espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2000 e a concentração de sulfato foi determinada por comparação com uma curva padrão.

Esta análise está de acordo com o método 4500 E (AWWA, 2005).

4.7.9 Teor de Alumínio na solução e nas cinzas

Para as análises de teor de alumínio solúvel foram utilizadas as seguintes etapas de procedimento: filtração com membrana de 0,45 µm e análise com espectrofotometria com eriocromo-cianina.

Nas análises de alumínio total foram utilizadas as seguintes etapas de procedimento: digestão ácida seguida de análise de espectrofotometria com eriocromo-cianina.

Já para as análises de alumínio nas cinzas foram utilizados os seguintes procedimentos experimentais: filtração com membrana de 0,45µm, gravimetria, digestão ácida seguida de espectrofotometria com eriocromo-cianina.

A Espectrometria de Emissão Atômica é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais, em níveis de concentrações maiores

(porcentagem) e menores (ppm), em uma ampla variedade de amostras. O princípio fundamental da Espectrometria de Emissão Atômica consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. No plasma as amostras transportadas em forma de aerossol sofrem uma seqüência de processos físico-químicos: dessolvatação, vaporização, dissociação e ionização. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difratada pelas redes de difração). Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, pois são proporcionais à concentração do elemento.

As determinações finais da concentração de alumínio destas análises foram realizadas através de espectrometria de emissão de plasma com fonte de argônio pelo Laboratório de Análise Ambiental e Mineral do Instituto de Química da UFRJ.

4.7.10 Determinação de Hidrocarbonetos Extraíveis de Petróleo (HEP)

A determinação de HEP foi realizada por cromatografia gasosa no Agilent GC 6890N e MDS 5973N com Coluna DB-5MS (95% dimetil polisiloxano e 5% fenil-metil polisiloxano) com 30 metros, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária. Conforme o método de análise descrito em USEPA 8015B e Método de extração: USEPA 3510.

Essas análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise Ambiental da Analytical Solution.

4.7.11 Determinação de Hidrocarbonetos Leves – GEO

A determinação de GEO *head Space* foi realizada por cromatografia gasosa no Agilent GC 6890N e MDS 5973N com Coluna DB-5MS (95% dimetil polisiloxano e 5% fenil-metil polisiloxano) com 30 metros, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária. Conforme o método descrito em USEPA 3810 e Método de extração: USEPA 3510.

Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise Ambiental da Analytical Solution.

4.7.12 Determinação de Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos (HPA)

A determinação de HPA foi realizada por cromatografia gasosa no Agilent GC 6890N e MDS 5973N com Coluna DB-5MS (95% dimetil polisiloxano e 5% fenil-metil polisiloxano) com 30 metros, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária. Conforme o método de análise descrito em EPA 8270C e Método de extração: EPA 3510.

Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise Ambiental da *Analytical Solution*.

4.7.13 Diâmetro de partículas

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada por análise no equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para a determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,05 – 550µm.

4.7.14 Potencial Zeta

Foi utilizado o equipamento *ZetaProbe da Colloidal Dynamics* para obter medidas do potencial zeta pela técnica de espectroscopia eletroacústica nas cinzas presente no efluente. Este equipamento possui conjuntamente com o medidor de ESA (*Electrokinetic Sonic Amplitude*), um eletrodo para medida de pH, bem como um sistema de agitação contínua para manter a suspensão sempre homogênea. Foi necessária a calibração da sonda ESA com uma solução de α -dodecatungstosilicato de potássio ($K_4[Si-W_{12}O_{40}].18H_2O$). Esta solução produz um sinal ESA consistente e reprodutível dependente apenas da condutividade ($2,5 \text{ mS/cm} \pm 0,375$) do material.

O sensor de pH acoplado ao equipamento foi calibrado com soluções padrão de pH igual a 7, 4 e 10 anteriormente a cada medida.

Os parâmetros utilizados para os cálculos estão na Tabela IV.14.

Tabela IV.14: Parâmetros utilizados para o *background*

Partícula – Carbono (Grafite)	Densidade – 2,25 g/mL; Fração de volume – 1%; Constante dielétrica – 1000
Solvente – Água	Densidade – 1,00 g/mL; viscosidade – 89,04 cP; Constante dielétrica – 78.

As análises de determinação do potencial zeta foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação por Membranas - PAM, COPPE/UFRJ.

CAPÍTULO V

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização do efluente e da água de processo utilizada na Fábrica de CO da empresa Bayer, localizada em Belford Roxo/RJ. Para caracterização do efluente foram utilizados os seguintes parâmetros: pH, turbidez, COT, SST, DQO, diâmetro de partículas (cinzas), potencial zeta, condutividade, teor residual de alumínio e presença de hidrocarbonetos extraíveis de petróleo, hidrocarbonetos leves e hidrocarbonetos polinucleares aromáticos. Outro fator importante quando se deseja o reúso de efluente industrial tratado no próprio processo industrial em substituição a água de abastecimento é a necessidade de caracterização de água de entrada no processo, o que é realizado neste capítulo.

Após, são apresentados os resultados dos ensaios de coagulação/floculação para escolha das melhores condições na redução de sólidos em suspensão e obtenção do efluente clarificado. Estas condições estão diretamente relacionadas ao valor de pH do meio, concentração de coagulante (Tanfloc SG ou Tanfloc SL) e auxiliar de coagulação (aniônico, catiônico ou não-iônico). Esses resultados são discutidos neste capítulo, entretanto, no anexo III estão apresentados todos os resultados experimentais obtidos.

Em seguida, são relatados os experimentos para escolha do melhor adsorvente para ser utilizado como leito no filtro de areia para remoção da matéria orgânica residual do processo de coagulação/floculação. Foram realizados ensaios de adsorção com diferentes tipos de carvão ativado, em forma granular e em pó, e de diferentes origens, vegetal e mineral.

Na seqüência, são apresentados os resultados dos experimentos para determinação das condições de trabalho no filtro de areia de laboratório (FLA). Utilizando-se apenas o leito de areia foi determinada a vazão de trabalho do sistema em batelada em função da remoção de turbidez, SST e SVT. Também estão relatados os ensaios realizados no FLA para avaliação entre o carvão ativado granular vegetal e mineral no processo de filtração/adsorção.

E, finalmente, são relatados os resultados obtidos em toda unidade de tratamento físico-químico desenvolvida no laboratório para tratamento que abrange todas as etapas: coagulação/floculação, filtração e adsorção, avaliando a eficiência do sistema integrado de tratamento na remoção de diversos parâmetros e, principalmente, na redução da concentração de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPAs) e do teor de alumínio solúvel no efluente. Além disso, são descritos os ensaios de condutividade que levaram a possibilidade de utilização deste parâmetro no controle de poluição do efluente. A condutividade torna-se essencial na determinação do volume de purga e *make-up* de água de abastecimento no sistema de reúso proposto neste trabalho.

5.1 Caracterização do efluente industrial

Neste trabalho foi realizada a caracterização do efluente industrial levando em consideração os seguintes parâmetros na avaliação do tratamento através de processos físico-químicos: pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), condutividade, carbono orgânico total (COT), sólidos em suspensão totais e voláteis (SST e SSV).

Outros fatores importantes para avaliação do processo de coagulação/floculação foram analisados, como o diâmetro médio das cinzas presentes em suspensão no efluente e o potencial zeta da suspensão (importante no processo de neutralização de cargas para coagulação). Esses parâmetros quando bem determinados podem contribuir na escolha das melhores condições do processo de coagulação/floculação.

A Tabela V.1 apresenta a caracterização do efluente industrial utilizado nesse estudo. O valor médio foi calculado em função de todos os resultados encontrados nas diversas amostragens. O número de amostragem foi de 14 amostras correspondentes ao período de novembro de 2006 até setembro de 2007.

Tabela V.1: Caracterização do Efluente Industrial.

Parâmetros	Unidade	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio
pH		8,29	8,77	8,67
Turbidez Nefelométrica	NTU	13,7	18,6	15,2
SST	mg/L	525	996	854
SVT	mg/L	102	132	102,8
Diâmetro das cinzas	µm	4,93	5,77	5,35
DQO	mg/L	50,6	106	100,4
COT	mg/L	7,00	19,21	13,3
Condutividade	µS/cm	675	1140	860,2
Sulfato	mg/L	9,5	15,3	10,4
Cloreto	mg/L	18,4	23,2	20,2

Analisando a Tabela V.1 observa-se que o efluente apresenta uma elevada concentração de sólidos em suspensão (cinzas), proveniente do processo de purificação do monóxido de carbono (após a etapa de geração do CO). Esse efluente é produzido a partir da entrada de água de abastecimento em diferentes tipos de lavadores, exaustores e é formado no contato direto da água de entrada e o gás produzido. Assim, retém todas as cinzas da etapa de geração do gás.

Outra característica importante observada na Tabela V.1 é que o efluente possui baixa concentração de matéria orgânica, representada pelos baixos valores de DQO e COT, o que direciona para a possibilidade de sua remoção através de um processo de adsorção.

Os valores do pH do efluente encontram-se numa faixa de valores alcalinos, decorrentes das características das espécies presentes no efluente.

A condutividade é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água. Assim, a condutividade é um parâmetro relacionado diretamente com a concentração de espécies iônicas em solução.

O parâmetro condutividade elétrica não determina, especificamente, quais os íons que estão presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis avaliações de impactos ambientais, bem como revelar a presença excessiva de alguns poluentes e/ou sólidos dissolvidos.

Utiliza-se geralmente a medida da condutividade no controle de poluição de rios e lagoas para avaliar possíveis impactos ambientais ocasionados por lançamentos de resíduos industriais, por exemplo, oriundos de atividades de mineração e de esgotos (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

A condutividade elétrica da água pode variar de acordo com a temperatura e a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas. Em águas cujos valores de pH se encontram nas faixas extremas ($\text{pH} > 9$ ou $\text{pH} < 5$), em geral, os valores de condutividade são devidos apenas às altas concentrações de poucos íons em solução, dentre os quais os mais freqüentes são o H^+ e o OH^- (SKOG, 2007).

Outro fator importante na inserção do parâmetro condutividade na caracterização do efluente é a facilidade de medição direta, utilizando um equipamento de fácil manipulação e manutenção.

5.1.1 Concentração de alumínio no efluente

A concentração de alumínio solúvel foi determinada na amostra em pH original (aproximado para o valor 9,0), em pH 3,0 e 7,0 para se determinar se o alumínio pode ser desprendido das cinzas com a variação dos valores de pH do meio.

A distribuição de alumínio solúvel na solução e a concentração de sólidos em suspensão em função dos valores de pH estão apresentadas na Tabela V.2.

Tabela V.2: Valores do teor de alumínio solúvel presente no efluente em função de diferentes valores de pH.

Amostra	pH	Sólidos em Suspensão (cinza)	Total de Alumínio Solúvel
Efluente Bruto	3,0	184 mg/L	79 mg/L
Efluente Bruto	7,0	768 mg/L	12 mg/L
Efluente Bruto	9,0	848 mg/L	4,0 mg/l

Os resultados mostram que, quando o pH é reduzido, a concentração de alumínio na solução aumenta, provavelmente, devido à solubilização do alumínio presente nas cinzas. Desta forma, com a solubilização de alumínio ocorre aumento de Al^{3+} na solução. Já em valores de pH alcalino é notavelmente menor a concentração de alumínio solúvel, em torno de 95% menor que em pH ácido.

Os resultados experimentais encontrados para os resultados de concentração de alumínio nas cinzas e a concentração de sólidos em suspensão estão descritos na Tabela V.3.

Tabela V.3: Valores da concentração de alumínio nas cinzas em função de diferentes valores de pH.

Amostra	pH	Sólidos em Suspensão	Concentração de alumínio nas cinzas
Efluente Bruto	3,0	184 mg/L	45%
Efluente Bruto	7,0	768 mg/L	8%
Efluente Bruto	9,0	848 mg/L	6%

Na Tabela V.3 observa-se que com o aumento no valor do pH do efluente existe proporcionalmente um aumento na concentração de sólidos em suspensão que reflete na concentração de alumínio nas cinzas. Assim, em valores de pH alcalino o teor de alumínio nas cinzas encontra-se na faixa de 6% e, na redução do pH para valores ácidos, ocorre maior solubilização dos sólidos em suspensão e a baixa concentração de sólidos proporciona um aumento no teor de alumínio nas cinzas, ficando em torno dos 45%.

Em função unicamente desses dados sobre o comportamento das concentrações de alumínio solúvel e de alumínio nas cinzas seria possível supor que desenvolver os experimentos de coagulação/floculação em valores de pH alcalinos contribuiria nas seguintes condições:

- Menor concentração de diversos compostos químicos no efluente, pois com o aumento do valor de pH ocorre preferência destes permanecerem em suspensão com as cinzas;
- Menor concentração de Al^{3+} no efluente, contribuindo para o enquadramento do efluente aos padrões de lançamento;

Entretanto, as informações apresentadas na Tabela V.2 e V.3 foram somadas aos resultados encontrados nos ensaios de Teste de jarro realizados com variação de pH; para em função de diversos parâmetros definir o melhor valor de pH para trabalhar no tratamento desse efluente industrial.

5.1.2 Diâmetro médio das cinzas

A distribuição de tamanho médio de partícula é importante na definição das características dos sólidos na viabilidade do tratamento com o processo de coagulação/floculação. Os resultados encontram-se na Tabela V.4.

Tabela V.4: Resultados da distribuição de tamanho de partículas do efluente bruto fornecido pelo equipamento Malvern.

Diâmetro (μm)	Frequência (%)	Diâmetro (μm)	Frequência (%)	Diâmetro (μm)	Frequência (%)
0,05	0,00	1,24	12,12	30,53	95,12
0,06	0,01	1,44	13,16	35,56	97,08
0,07	0,04	1,68	14,72	41,43	98,54
0,08	0,09	1,95	16,97	48,27	99,52
0,09	0,18	2,28	20,11	56,23	100,00
0,11	0,33	2,65	24,25	65,51	100,00
0,13	0,59	3,09	29,44	76,32	100,00
0,15	0,99	3,60	35,57	88,91	100,00
0,17	1,58	4,19	42,40	103,58	100,00
0,20	2,39	4,88	49,54	120,67	100,00
0,23	3,42	5,69	56,59	140,58	100,00
0,27	4,64	6,63	63,15	163,77	100,00
0,31	5,94	7,72	68,94	190,80	100,00
0,36	7,19	9,00	73,81	222,28	100,00
0,42	8,29	10,48	77,68	258,95	100,00
0,49	9,19	12,21	80,72	301,68	100,00
0,58	9,87	14,22	83,25	351,46	100,00
0,67	10,34	16,57	85,58	409,45	100,00
0,78	10,64	19,31	87,93	477,01	100,00
0,91	11,00	22,49	90,36	555,71	100,00
1,06	11,46	26,20	92,82		

O equipamento ainda fornece em sua planilha as seguintes informações, descritas na Tabela V.5.

Tabela V.5: Condições operacionais e resultados fornecidos pelo equipamento Malvern.

Amostrador:	interno	Diâmetro (v, 0,1)	0,60 μm
Análise	polidispersa	Diâmetro (v, 0,5)	4,93 μm
Residual	0,953 %	Diâmetro (v, 0,9)	21,99 μm
Concentração	0,0066 % Volume	Diâmetro [4,3]	8,31 μm
Distribuição:	Volume	Diâmetro [3,2]	1,60 μm
Densidade	1,000 g/cm^3	Uniformidade	1,175
Espalhamento	4,33		

Analisando a Tabela V.5 é possível identificar que o diâmetro médio das partículas encontra-se em torno de 4,93 μm para as condições descritas.

Os valores foram plotados em um gráfico que se encontra na Figura V.1 para verificar a distribuição de tamanho de partícula.

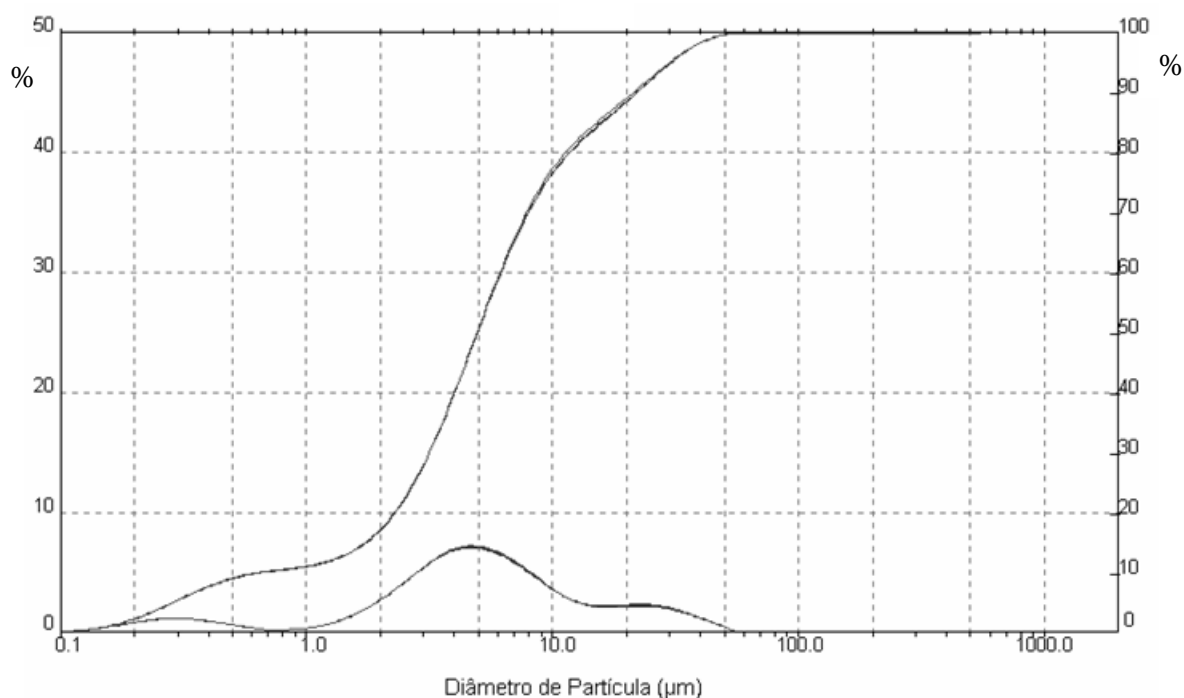


Figura V.1: Gráfico de distribuição de tamanho de partículas fornecido pelo equipamento Malvern.

5.1.3 Potencial Zeta

A determinação do potencial zeta facilita na caracterização das cargas das partículas presentes na suspensão estudada, pois no processo de coagulação ocorre a neutralização de cargas. Assim, a determinação do valor do potencial zeta ajuda a prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais submetidas ao processo de neutralização de cargas da coagulação/floculação.

Para neutralização de suspensões que possuem potencial zeta negativo é importante utilizar um coagulante que seja catiônico e contribua com o processo de neutralização de cargas. O conhecimento do potencial zeta pode ajudar a entender e controlar mais facilmente o comportamento de soluções coloidais.

Os resultados experimentais referentes aos valores da medição do potencial zeta pelo equipamento *Zetaprobe Operators* encontram-se graficamente descritos na Figura V.2.

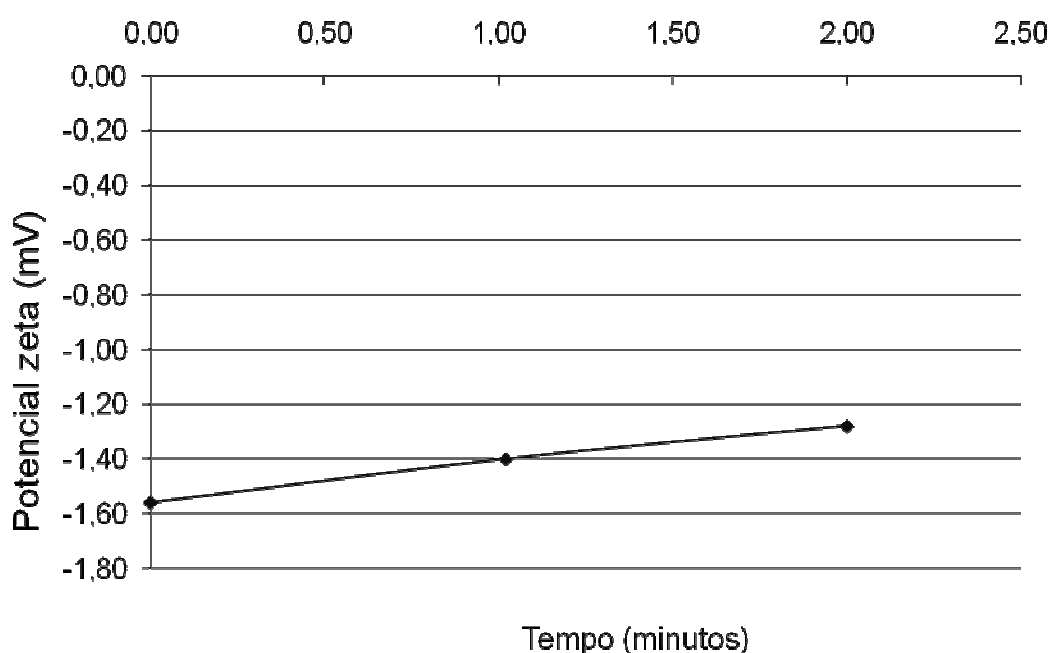


Figura V.2: Gráfico com os resultados do Potencial Zeta fornecido pelo equipamento *Zetaprobe Operators*.

O valor de potencial zeta médio encontrado está em torno de - 1,4 mV para as devidas condições de análise.

Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

Dependendo da carga do coagulante (eletrólito adicionado ao meio), estes potenciais diminuem com o aumento da concentração chegando a mudar de sinal. Isto ocorre devido à penetração dos íons de carga oposta a da fase dispersa na camada de adsorção pelas fortes interações eletrostáticas aliadas a alta capacidade de polarização destes íons. Estes íons podem neutralizar e até inverter a carga da superfície dos sólidos em suspensão.

Durante os testes com o equipamento *Zetaprobe Operators* foi estabelecida a necessidade de determinação do ponto isoelétrico (PI), um parâmetro importante na coagulação/floculação, onde ocorre a inversão dos sinais na camada de adsorção conhecida como camada dupla no sistema.

O equipamento *Zetaprobe Operators* também possui um sistema de titulação automática, que permite obter o ponto isoelétrico da suspensão variando o pH com adição de ácido e base para o ajuste. O ácido adotado é o HCl e a base é NaOH ambas na concentração de 1 mol/L. Este dispositivo permite também o controle do tempo de equilíbrio em cada adição de ácido ou base antes da medição, sendo utilizado o tempo de 60 segundos. Assim, dependendo do pH do meio o equipamento adiciona o ácido ou a base até a inversão do sinal do potencial zeta e este valor de pH é considerado o valor do ponto isoelétrico.

Entretanto, no processo de titulação, desenvolvido pelo equipamento para determinação do PI, não foi atingido à inversão do sinal do potencial zeta durante longos períodos de adição.

A causa principal deve estar associada a um problema encontrado no equipamento para titulação com ácido, o que levou apenas à possibilidade de titulação com o NaOH, entretanto como o pH do meio já era alcalino, foi adicionado inicialmente ácido para redução do valor do pH e posterior titulação pelo equipamento apenas com o hidróxido. Contudo, acredita-se que esta alteração no equilíbrio de cargas do sistema impossibilitou na determinação do PI do sistema.

A variação do pH do meio teoricamente deve promover uma diminuição do potencial zeta até a troca de cargas na superfície. Este efeito ocorre, pois há um aumento dos íons OH⁻, diminuindo a força repulsiva, contraindo a camada elétrica dupla e conseqüentemente diminuindo o potencial zeta.

5.1.4 Determinação de Hidrocarbonetos Extraíveis de Petróleo

Esses hidrocarbonetos possuem longa cadeia carbônica e são encontrados em efluentes principalmente provenientes de indústrias de petróleo.

Os resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da *Analytical Solution* para análise cromatográfica de HEP estão apresentados na Figura V.3.

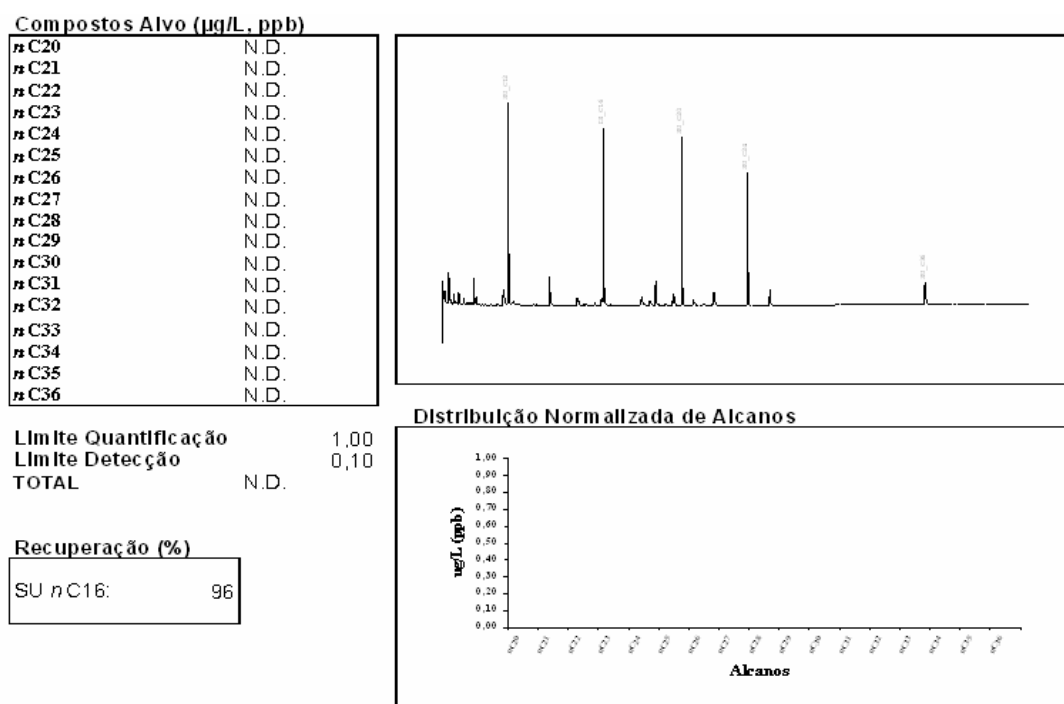


Figura V.3: Resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da *Analytical Solution* para análise cromatográfica de HEP.

Na Figura V.3 observa-se que os compostos alvos da análise são os hidrocarbonetos extraíveis de petróleo com cadeias alifáticas possuindo entre 20 e 36 carbonos. A análise possui grandeza de parte por bilhão, ou seja, $\mu\text{g/L}$ e para todos os hidrocarbonetos analisados o resultado foi “não detectável” (N.D.). É importante ressaltar que o limite de detecção do método (L.D.) é $0,10 \mu\text{g/L}$ e o limite de quantificação (L.Q.) é $1,00 \mu\text{g/L}$

Conforme atestado por laudo técnico liberado com os resultados, pode-se observar que o perfil cromatográfico não indica a presença de compostos provenientes de derivados de petróleo, como por exemplo, hidrocarbonetos extraíveis de petróleo.

5.1.5 Determinação de hidrocarbonetos leves

Os hidrocarbonetos leves, com cadeias entre 2 e 5 carbonos, são usados para fins combustíveis em geral e devido às propriedades físicas de seus componentes são volatilizados facilmente pelo simples movimento de agitação ou homogeneização do efluente.

Os resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da *Analytical Solution* para análise cromatográfica de hidrocarbonetos leves são apresentados na Tabela V.6.

Tabela V.6: Resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da *Analytical Solution* para análise cromatográfica de hidrocarbonetos leves.

Parâmetro	Unidade	Limite de detecção	Limite de quantificação	Efluente Bruto
Metano	mg/L	0,01	0,05	4,00
Etano	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Eteno	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Propano	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
propeno	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Isobutano	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Butano	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Butenos	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Isopentano	mg/L	0,01	0,05	Não detectado
Pentano	mg/L	0,01	0,05	Não detectado

Segundo os resultados experimentais apresentados na Tabela V.6 observa-se que somente existe no efluente uma quantidade de gás metano (CH_4) que possivelmente será eliminado durante todo o processo de coagulação/floculação pela simples homogeneização do efluente, pois o gás metano é facilmente volatilizado devido as suas características físico-químicas.

5.1.6 Determinação de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos

A Tabela V.7 apresenta os resultados experimentais fornecidos pelo laboratório da *Analytical Solution* para análise cromatográfica de HPA presentes no efluente bruto.

Tabela V.7: Concentrações de HPA presentes no efluente bruto

Hidrocarboneto	Unidade	Limite de detecção	Limite de quantificação	Concentração
Naftaleno	µg/L	0,01	0,010	1,462
Acenaftileno	µg/L	0,01	0,010	0,135
Acenafteno	µg/L	0,01	0,010	0,953
Fluoreno	µg/L	0,01	0,010	0,582
Fenantreno	µg/L	0,01	0,010	3,020
Antraceno	µg/L	0,01	0,010	0,702
Fluoranteno	µg/L	0,01	0,010	6,125
Pireno	µg/L	0,01	0,010	5,453
benzo[a]antraceno	µg/L	0,01	0,010	5,896
Criseno	µg/L	0,01	0,010	5,826
Benzo[b]fluoranteno	µg/L	0,01	0,010	8,059
benzo[k]fluoranteno	µg/L	0,01	0,010	2,390
benzo[a]pireno	µg/L	0,01	0,010	5,465
Indeno[1,2,3-cd]pireno	µg/L	0,01	0,010	2,109
Dibenzo[a,h]antraceno	µg/L	0,01	0,010	0,618
Benzo[ghi]perileno	µg/L	0,01	0,010	2,295

Os resultados apresentados na Tabela V.7 mostram que as maiores concentrações de hidrocarbonetos encontrados no efluente industrial da fábrica de CO são os polinucleares aromáticos (HPAs), que estão presentes em concentrações consideradas elevadas. Por exemplo, as maiores concentrações são respectivamente do benzo[b]fluoranteno, fluoranteno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, pireno, entre outros e as menores concentrações são para o acenafteno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoreno e acenaftileno.

A presença desses compostos no efluente caracteriza o mesmo com um alto poder cancerígeno quando em contato com a pele, visto que, em sua grande maioria esses compostos são absorvidos pelo contato.

5.2 Caracterização da água de processo

Um dos requisitos para o reúso de um efluente industrial é garantir que a qualidade final do efluente possuirá melhores ou iguais condições da água anteriormente utilizada, principalmente no reúso industrial de efluente tratado, para isso, é necessária a caracterização do efluente industrial e, principalmente, da água de entrada no processo.

Assim, uma forma de comparar a eficiência do tratamento é comparar as concentrações dos parâmetros no efluente final, após o tratamento, e estas concentrações na água de entrada no processo.

É importante perceber que a produção de um efluente final com baixos valores para todos os parâmetros pode ser inviável economicamente. Assim, o foco deve ser a produção de um efluente que atenda a legislação e possua características semelhantes daquela água na qual será reusado.

A caracterização da água de entrada atualmente utilizada no processo está apresentada Tabela V.8. O valor médio foi calculado pela média aritmética de todos os resultados encontrados nas diferentes amostras. Foram realizadas 05 amostragens.

Tabela V.8: Caracterização da água de entrada no processo de lavagem do CO.

Análise	Unidade	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio
pH		6,5	7,8	6,8
Turbidez Nefelométrica	NTU	1,0	2,5	2,2
SST	mg/L	15,0	43,2	29,2
SVT	mg/L	10,3	25,3	21,3
DQO	mg/L	15,0	20,1	17,6
COT	mg/L	7,9	12,2	8,6
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	150,0	190,0	172,2
Sulfato	mg/L	4,0	6,6	5,8
Cloreto	mg/L	12,0	18,4	14,2

Analisando os resultados experimentais apresentados na Tabela V.8 referentes a caracterização da água de entrada do processo de purificação do CO observa-se que a remoção de alguns parâmetros do efluente para equivalência físico-química com a água de entrada deve apresentar remoções em torno de 85% de turbidez, 35% para o COT, 96% de SST, 82% de DQO e 80% na condutividade. Estas remoções foram sugeridas com base nos resultados apresentados para os valores médios da caracterização do efluente industrial apresentados na Tabela V.1.

5.3 Ensaio de Coagulação/Floculação

Nos ensaios de coagulação/floculação obteve-se a remoção de sólidos grosseiros e suspensos a nível primário com a determinação das melhores condições para se obter o melhor efluente clarificado. Assim, obteve-se os melhores valores de pH, concentração de coagulante e de auxiliar de coagulação. Todos os experimentos realizados no teste de jarro com as devidas condições experimentais encontram-se apresentados no Anexo II.

Os ensaios com o teste de jarro foram realizados seguindo a seqüência: variação dos valores de pH do meio, variação na concentração de coagulante, variação na concentração de polieletrólito. Determinada as melhores condições, foram variados os coagulantes (Tanfloc SL e Tanfloc SG) e, em seguida, variado o tipo de polieletrólito (aniônico, catiônico e não-iônico).

As discussões realizadas nesse tópico e nos seqüenciais sobre a coagulação/floculação irão reportar aos resultados experimentais apresentados no Anexo III.

5.3.1 Ensaio de coagulação/floculação com Tanfloc SL

Nos resultados obtidos nos ensaios de coagulação/floculação empregando o coagulante Tanfloc SL e um polieletrólito aniônico variando os valores de pH, observou-se que os melhores resultados foram obtidos em valores alcalinos de pH. Esse resultado é de suma importância, uma vez que o pH do efluente bruto está numa faixa entre 8,00 e 9,00.

O experimento realizado em pH em torno de 5,08, alcançou uma redução da concentração de sólidos em suspensão em torno de 95% (resultado apresentado no Anexo III). Entretanto, mudanças nos valores de pH acarretam aumento de custos no tratamento e por isso, o pH do efluente bruto deve ser sempre privilegiado em detrimento da mudança das condições do meio.

Assim, com base nas informações anteriores sobre as concentrações de alumínio solúvel, alumínio nas cinzas e sólidos em suspensão em diferentes valores de pH do efluente, descritas nas Tabelas V.2 e V.3, somadas aos resultados obtidos no teste de jarro com variação do pH, foi escolhido o valor de pH original do efluente (em torno de 9,0) para conduzir todos os outros experimentos. Este valor alcalino foi utilizado nos demais testes com variação de concentração de coagulantes e auxiliar de coagulação, os polieletrólitos.

Dos resultados experimentais obtidos no teste de jarro com a variação na concentração de Tanfloc SL observou-se que os melhores resultados foram obtidos na

faixa de concentração de 10 a 30 mg/L. Entretanto, é importante observar que maiores concentrações de Tanfloc SL, em torno de 30 a 50 mg/L, ocorre formação de flocos maiores e estáveis. Contudo, o objetivo desse ensaio é avaliar a menor concentração de Tanfloc SL que renda uma boa eficiência no processo sem consumo excessivo de coagulante.

Em seguida foi avaliada a melhor concentração do polieletrólito aniônico para o processo, e observou-se que os melhores resultados foram obtidos com concentrações entre 0,5 e 2,0 mg/L de polieletrólito aniônico.

É interessante ressaltar que ao realizar o experimento sem a adição de polieletrólitos, conforme a análise de número 13 no Anexo III houve formação de flocos, entretanto estes não foram estáveis o suficiente para as seguintes etapas no processo (os flocos se quebravam com muita facilidade). Deve-se ressaltar que a estabilidade dos flocos é de grande importância no bom desempenho do processo de coagulação/floculação.

Dessa forma, nessa etapa inicial dos ensaios no teste de jarro para o processo de coagulação/floculação, foram selecionadas as melhores condições experimentais relatadas na Tabela V.9 para o Tanfloc SL.

Tabela V.9: Melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL

Dosagens de coagulante (mg/L)	pH	Auxiliar de coagulação (mg/L)	Coagulação (rpm)	Floculação (rpm)	Tempo de decantação (min)
Tanfloc SL 25	9,00	Aniônico 2,0	150	15	30

As eficiências de remoção encontradas nas condições descritas na Tabela V.9 encontram-se na Tabela V.10.

Tabela V.10: Eficiência de remoção nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL.

Parâmetro	Unidade	Eficiência na coagulação/Floculação (%)	Metas de eficiências de remoção (%)
Turbidez	NTU	89,2	85
SST	mg/L	92,8	96
SVT	mg/L	74,5	82
DQO	mg O ₂ /L	73,6	79
COT	mg/L	61,3	35
Condutividade	µS/cm	-9,3	80

Os valores de condutividade foram relativamente superiores aos encontrados inicialmente na amostra de efluente bruto, conforme apresentado no Anexo III. Entretanto, este aumento é creditado na adição de polieletrólito no efluente e não pela adição de coagulante no meio reacional. Este valor superior no parâmetro condutividade creditou à eficiência de remoção um valor negativo, conforme é observado na Tabela V.10.

Observa-se na Tabela V.10 que o processo de coagulação/floculação apresentou boa eficiência na remoção da turbidez e do SST (parâmetros relacionados diretamente com os sólidos em suspensão), com remoções em torno de 90%. A redução de DQO e SVT ficou em torno de 70 %. Comparando as metas de remoções estabelecidas através da análise da água de entrada no processo, ou seja, considerando que as reduções dos diversos parâmetros do efluente devem atingir valores próximos dos parâmetros para água de entrada no processo, foram definidas metas de eficiência, conforme é observado na Tabela V.10. Analisando a coluna das metas de eficiência observa-se que somente com o processo de coagulação/floculação é alcançado as metas para turbidez, e COT, para SST, SVT e DQO os valores de reduções são consideráveis, entretanto ainda inferiores aos valores das metas.

5.3.2 Ensaio de coagulação/floculação com Tanfloc SG

Em seguida, foi utilizado o Tanfloc SG no teste de jarro para determinar as melhores condições do processo e comparar sua eficiência em relação ao Tanfloc SL no processo de coagulação/floculação.

Observou-se que os resultados foram semelhantes em relação ao pH. O teste de jarro utilizando o Tanfloc SG apresentou uma melhor formação de flocos e uma maior redução dos parâmetros DQO, SST e turbidez em valores de pH alcalino, em

torno de 8,33 e 9,08 (correspondente as análises de número 22 e 23 da Tabela do Anexo III). Dessa forma, semelhante às deduções e discussões anteriores relativas ao Tanfloc SL, foi selecionado o valor do pH original do efluente para os novos ensaios com variação na concentração de Tanfloc SG e polieletrólito aniônico.

Conforme pode ser observado na Tabela do Anexo III, assim como na escolha das melhores concentrações do Tanfloc SG para o processo de coagulação-floculação os melhores resultados foram obtidos na faixa de concentração de 10 e 30 mg/L.

Entretanto, é importante observar que em maiores concentrações do coagulante ocorre formação de flocos maiores e estáveis. Assim, não basta apenas observar a remoção dos parâmetros na menor concentração do Tanfloc SG, mas também a estabilidade dos flocos formados.

As melhores concentrações do polieletrólito aniônico para o processo de coagulação-floculação estão na faixa entre 1,0 e 3,0 mg/L, referentes aos testes de número 31 ao 36 descritas na Tabela do anexo III.

Dessa forma, nessa etapa dos ensaios no teste de jarro para o processo de coagulação/floculação foram selecionadas as condições experimentais relatadas na Tabela V.11 para o Tanfloc SG.

Tabela V.11: Melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG.

Dosagens de coagulante (mg/L)	pH	Auxiliar de coagulação (mg/L)	Coagulação (rpm)	Floculação (rpm)	Tempo de decantação (min)
Tanfloc SG 30	7,92	Aniônico 2,0	150	15	30

As eficiências de remoção encontradas nas condições descritas na Tabela V.11 encontram-se na Tabela V.12.

Tabela V.12: Eficiência de remoção nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG.

Parâmetro	Unidade	Eficiência na coagulação/floculação (%)
Turbidez	NTU	85,4
SST	mg/L	94,7
SVT	mg/L	52,5
DQO	mg O ₂ /L	46,1
Condutividade	µS/cm	0,3

Conforme pode ser observado na Tabela V.12 as remoções da turbidez e de SST (parâmetros relacionados diretamente com os sólidos em suspensão), foram muito boas, com valores em torno de 85 e 95%, respectivamente. A redução de DQO e SVT ficou em torno de 50 %. Já a condutividade apresentou-se praticamente inalterados.

5.3.3 Ensaio de coagulação/floculação com diferentes polieletrólitos

A carga do polieletrólito neutraliza as cargas das partículas em suspensão. O polieletrólito catiônico, quando dissolvido no meio, adquire carga positiva e atua como um autêntico cátion. O aniônico, de maneira semelhante, adquire carga negativa e atua como ânion. O não-iônico é aquele que não se ioniza no meio.

As condições experimentais utilizando diferentes concentrações do polieletrólito catiônico para o Tanfloc SL estão descritas nas análises de número 48 a 53 da Tabela apresentada no Anexo II.

Nos resultados experimentais utilizando-se o polieletrólito catiônico são no Anexo III. Observou-se que os melhores resultados para remoção de sólidos, DQO e turbidez encontram-se na concentração de 1,0 e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico.

As eficiências de remoção obtidas nestes ensaios estão descritas na Tabela V.13.

Tabela V.13: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL e polieletrólito catiônico.

Parâmetro	Unidade	Eficiência na coagulação/Floculação (%)
Turbidez	NTU	91,7
SST	mg/L	98,2
SVT	mg/L	92,5
DQO	mg O ₂ /L	31,2
Condutividade	μS/cm	-26,4

As condições experimentais utilizando diferentes concentrações do polieletrólito catiônico para o Tanfloc SG são apresentadas nas análises de número 37 à 41 do Anexo II.

Observou-se que os melhores resultados de remoção da turbidez, sólidos e DQO foram utilizando 1mg/L de polieletrólito catiônico e são apresentados na Tabela V.14. Os resultados são apresentados no Anexo III.

Tabela V.14: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG e polieletrólito catiônico.

Parâmetro	Unidade	Eficiência na coagulação/Floculação (%)
Turbidez	NTU	90,0
SST	mg/L	97,1
SVT	mg/L	87,5
DQO	mg O ₂ /L	50,6
Condutividade	μS/cm	-25,2

Quando se utilizou o Tanfloc SL e o polieletrólito não iônico, os melhores resultados experimentais de remoção foram obtidos na faixa de concentração de 0,5 e 2,0 mg/L de polieletrólito não iônico. Como pode ser observar na Tabela V.15. A Tabela do Anexo II apresenta as condições experimentais utilizadas para o Tanfloc SL (54 a 59) e para o Tanfloc SG (42 a 47) e os respectivos resultados são apresentados na Tabela do Anexo III nas mesmas numerações.

Tabela V.15: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SL e polieletrólito não iônico.

Parâmetro	Unidade	Eficiência na coagulação/Floculação (%)
Turbidez	NTU	93,6
SST	mg/L	97,4
SVT	mg/L	77,5
DQO	mg O ₂ /L	50,6
Condutividade	μS/cm	-15,0

Para o Tanfloc SG e o polieletrólito não iônico, os melhores resultados experimentais foram obtidos utilizando uma concentração de 0,5 e 2,0 mg/L de polieletrólito não iônico. Os resultados são apresentados na Tabela V.16.

Tabela V.16: Eficiência de remoção de sólidos, turbidez, DQO e condutividade nas melhores condições experimentais para os ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG e polieletrólito não iônico.

Parâmetro	Unidade	Eficiência na coagulação/Floculação (%)
Turbidez	NTU	88,8
SST	mg/L	97,6
SVT	mg/L	85,0
DQO	mg O ₂ /L	38,5
Condutividade	μS/cm	22,0

A Figura V.4 apresenta os resultados de remoção da turbidez quando se utilizou o Tanfloc SL com os diferentes polieletrólitos avaliados.

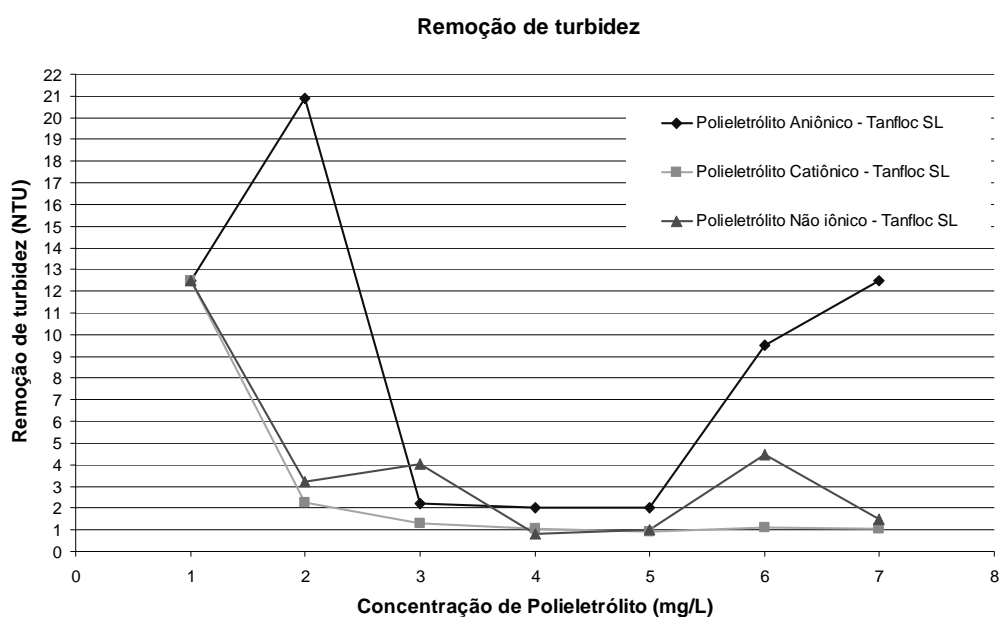


Figura V.4: Resultados de remoção de turbidez no processo de coagulação floculação utilizando-se Tanfloc SL e diferentes tipos de polieletrólitos.

Analisando a Figura V.4 observa-se que na faixa de concentração entre 3 e 5 mg/L dos polieletrólitos e utilizando-se como coagulante o Tanfloc SL ocorreu um comportamento semelhante para os polieletrólitos utilizados, apresentando remoções de turbidez na faixa de 90 %.

Já a Figura V.5 apresenta os resultados da coagulação/floculação utilizando-se como coagulante o Tanfloc SG e diferentes tipos de eletrólitos. A remoção da turbidez

foi maior na faixa de concentração entre 3 e 6,0 mg/L dos polieletrólitos, apresentando o processo as remoções na faixa de 80%.

Esses resultados são esperados para a etapa lenta do processo de coagulação/floculação, na qual o importante não é a neutralização de cargas que atua na formação de flocos e sim a aglutinação de pequenos flocos e formação de flocos com maior área superficial e tamanho que viabilize a sua sedimentação na etapa seguinte do processo. A formação de flocos maiores acelera o processo de compactação do lodo facilitando as etapas seguintes do tratamento.

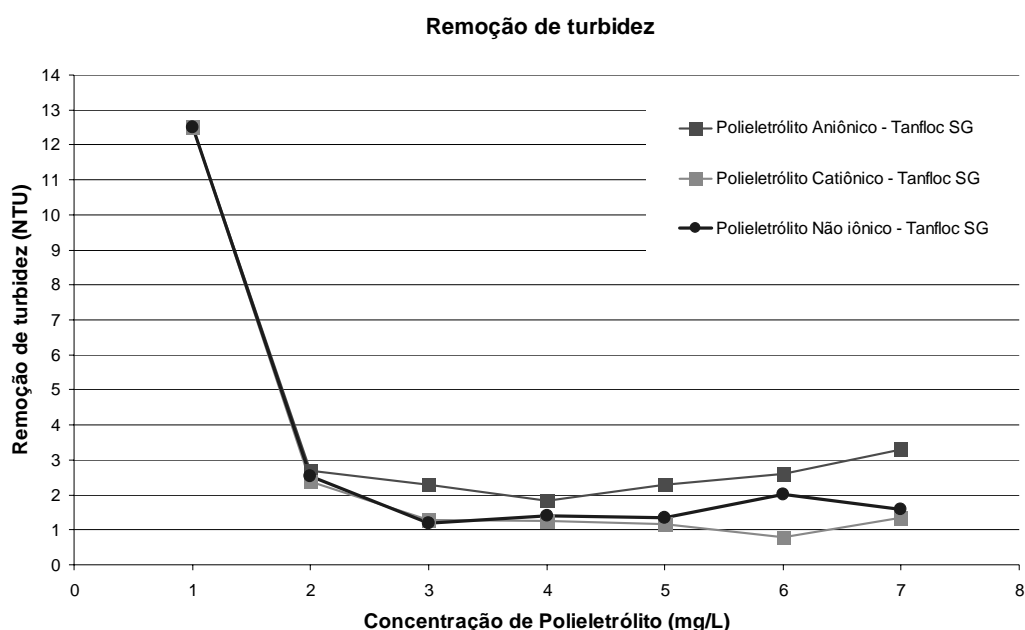


Figura V.5: Resultados para remoção de turbidez no processo de coagulação floculação utilizando-se Tanfloc SG e diferentes tipos de polieletrólitos.

A remoção de turbidez foi pouco afetada quando se utilizou o Tanfloc SG e diferentes polieletrólitos (catiônico, aniônico e não iônico). No caso do Tanfloc SL, usando uma concentração de polieletrólitos na faixa de 3 e 5 mg/L, a remoção da turbidez também foi pouco afetada. Esses resultados mostram que a carga da cadeia polimérica do polieletrólito não contribuiu para uma maior remoção da turbidez, visto que o processo de neutralização das cargas das cargas ocorreu na etapa rápida do processo, quando da adição do Tanfloc, que é um coagulante catiônico.

Dessa forma, as condições estabelecidas para as etapas na unidade de tratamento físico-químico são as descritas na Tabela V.17.

Tabela V.17: Melhores condições experimentais obtidas no processo Coagulação Floculação.

Dosagens de coagulante (mg/L)	pH	Auxiliar de coagulação (mg/L)	Coagulação (rpm)	Floculação (rpm)	Tempo de decantação (min)
Tanfloc SL 30	7,92	Não iônico 2,0	150	15	30

5.3.4 Caracterização dos flocos da coagulação/floculação

A Figura V.6 apresenta imagens dos flocos produzidos na coagulação/floculação com os coagulantes Tanfloc SL e Tanfloc SG e os polieletrólitos aniônicos e não iônico. Observa-se que os flocos produzidos pela coagulação com coagulantes a base de tanino têm forma irregular.

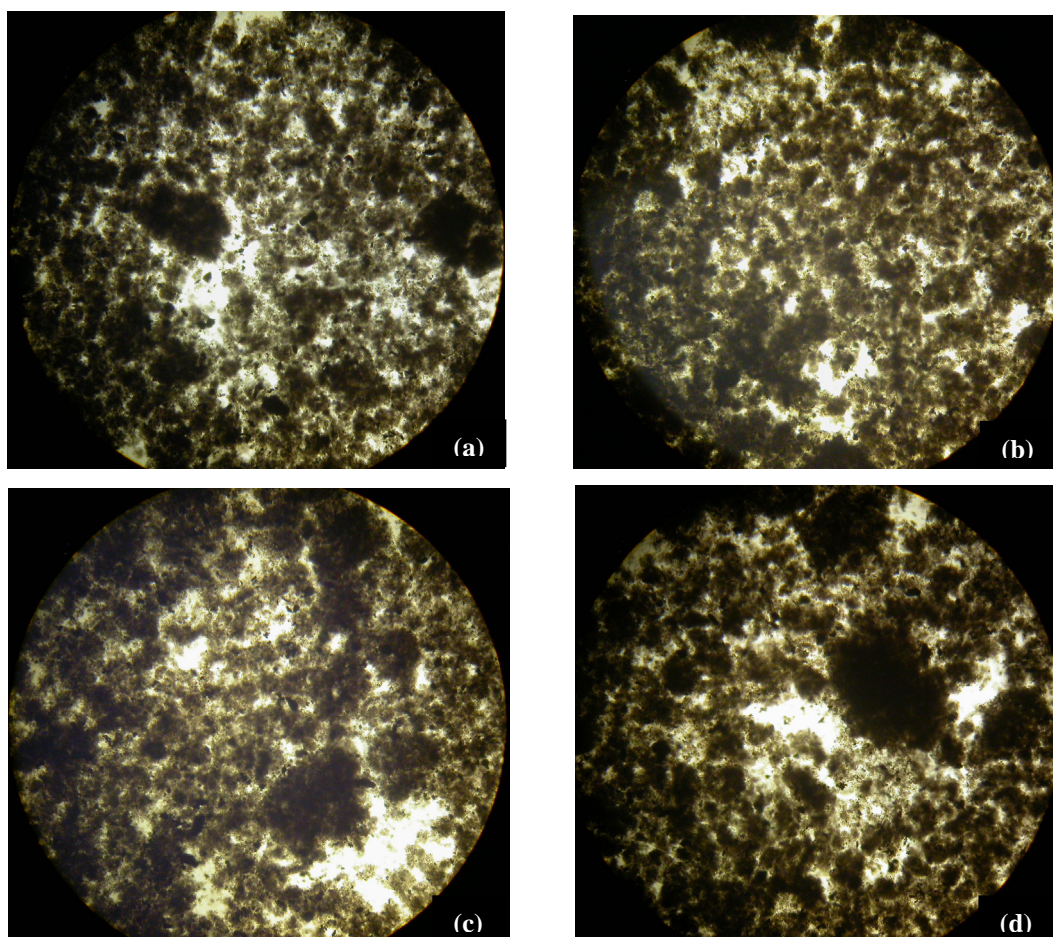


Figura V.6: Foto dos flocos produzidos na coagulação/Floculação com (a) Tanfloc SL e polieletrólito aniônico (b) Tanfloc SL e polieletrólito não iônico (c) Tanfloc SG e polieletrólito aniônico (d) Tanfloc SG e polieletrólito não iônico. Fotos tiradas com microscópio óptico HUND-WETZLAR, modelo H-500 com aumento de 100x.

Essa forma irregular é característica dos flocos formados por coagulantes à base de tanino e contribui no adensamento e compactação do lodo, bem como, na sedimentação na etapa seguinte.

5.4 Ensaio de Sedimentabilidade

Nos ensaios de coagulação/floculação, observou-se a ocorrência de pelo menos três tipos de partículas com natureza diferentes. Partículas formadas de aglomerados de flocos maiores que decantam muito rapidamente; partículas formadas de aglomerados menores que ainda apresentam decantação rápida, porém menor do que anterior; e as partículas finamente divididas que sedimentam lentamente e que ainda conferem turbidez ao clarificado. Observou-se que, no tempo de sedimentação de 30 minutos, tempo de decantação utilizado nesses ensaios, maior parte das partículas foram decantadas.

Observou-se a formação de flocos compactos e densos, que decantam rapidamente. Contudo, devido a variabilidade do tamanho dos flocos, foi observada a presença de sólidos suspensos no sobrenadante clarificado. Como é necessário o efluente clarificado para reúso, a remoção dessas partículas menores torna-se extremamente necessária.

Nos ensaios de sedimentabilidade como não foi possível observar uma interface entre os flocos e o líquido clarificado, não foi possível traçar a curva de sedimentabilidade.

5.5 Ensaio de Adsorção

5.3.1 Ensaio de Adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP) mineral

Para verificar qual seria o melhor adsorvente para ser utilizado, foram realizados ensaios de adsorção com o efluente obtido após o processo de coagulação.

Os resultados experimentais para adsorção em CAP mineral estão apresentados na Figura V.7.

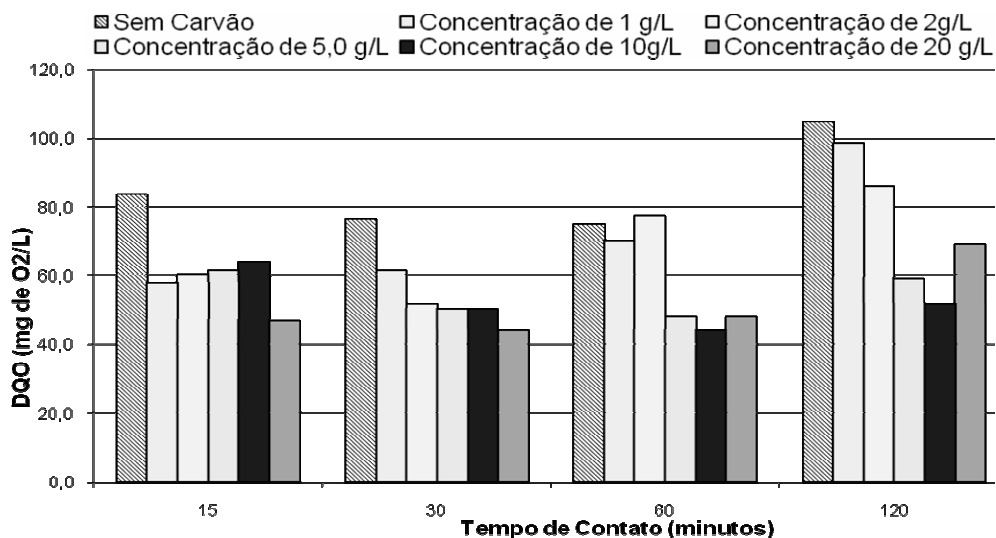


Figura V.7: Valores de DQO do efluente antes e após a adsorção em CAP mineral.

O CAP mineral em pó foi testado, entretanto sua aplicação em filtros não é recomendada devido a perda de carga que ocorre no sistema. Essa avaliação foi feita apenas para verificar quanto da DQO pode ser adsorvida por esse tipo de carvão.

5.3.2 Ensaios de Adsorção em Carvão Ativado Granular (CAG) mineral

Foram realizados experimentos utilizando-se o CAG de origem mineral.

Os resultados experimentais obtidos para remoção da DQO nos ensaios de adsorção em CAG mineral estão apresentados na Figura V.8.

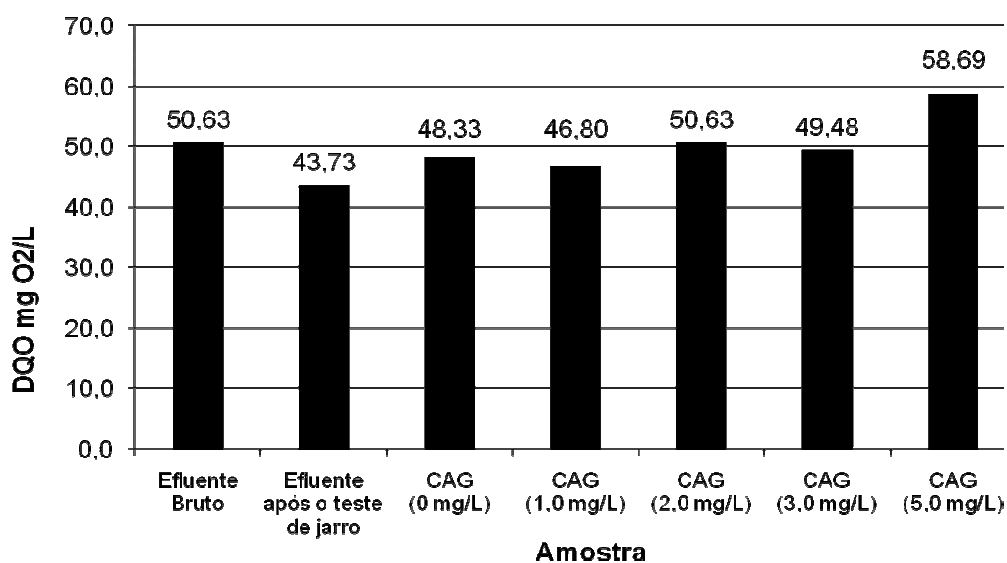


Figura V.8: Valores de DQO do efluente antes e após a adsorção em CAG mineral.

Pela Figura V.8 pode se observar que algumas amostras apresentaram um aumento da DQO. Provavelmente, esse carvão está liberando algumas substâncias orgânicas para a solução. Ou seja, as características deste tipo de carvão mineral não contribuíram na remoção de matéria presente nesse efluente.

5.3.2 Ensaio de Adsorção em Carvão Ativado Granular (CAG) Vegetal

Uma vez que não foram obtidos bons resultados como o CAG mineral, provavelmente devido à natureza do efluente, decidiu-se por realizar testes de adsorção com CAG vegetal (casca de côco).

Pela natureza da matéria-prima “Casca de Côco” e do processo utilizado, esse carvão contém uma vasta faixa de poros micro e de poros de tamanho médio, mantendo uma dureza excelente e elevado índice de resistência à abrasão, que torna o produto apto para ser usado em meios dinâmicos como nos filtros descloradores industriais, filtros recuperadores de solventes, filtros para tratamento de ar comprimido (na remoção do óleo do compressor), filtros para tratamento de água, efluentes e ar poluído, etc (ACOSAN, 2007).

A Figura V.9 apresenta os resultados dos ensaios de adsorção com CAG vegetal.

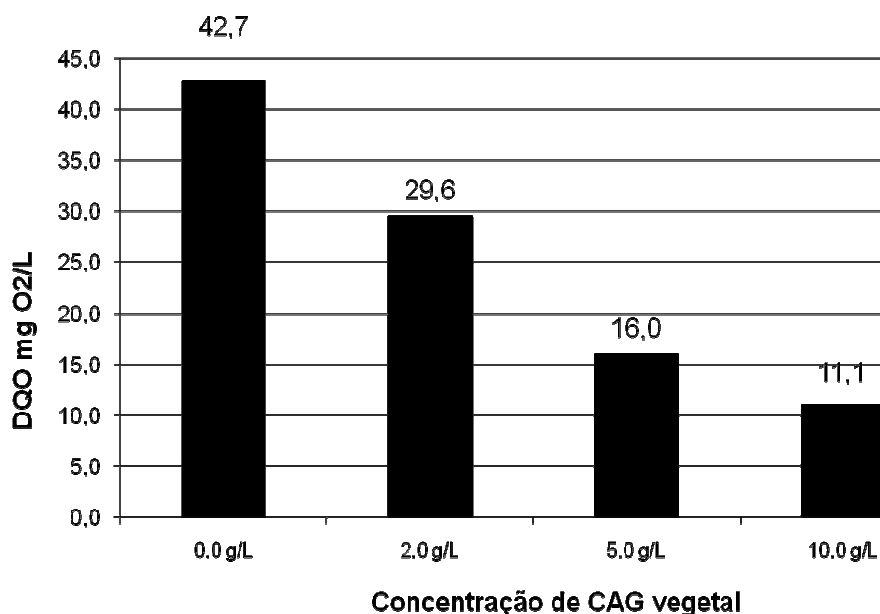


Figura V.9: Valores de DQO do efluente após processo de adsorção em CAG vegetal.

Na Figura V.9 observa-se o processo de adsorção de matéria orgânica é proporcional a quantidade de CAG vegetal e que diferentemente do CAG mineral a matéria orgânica foi adsorvida pelo carvão. Portanto, o CAG vegetal foi escolhido para ser utilizado na montagem do FLA, como parte constituinte do leito de carvão ativado.

É importante salientar que em todos os ensaios de adsorção houve a volatilização de parte da matéria orgânica presente no efluente, A Tabela V.18 mostra as remoções da DQO nas diferentes situações. Isso ocorre, provavelmente, devido as natureza da DQO do efluente, constituída em parte por hidrocarbonetos polinucleares aromáticos.

Tabela V.18: Remoção da DQO do efluente após o período de agitação a após a adsorção em CAG.

Amostra	Concentração de Carvão (g/L)	DQO (mg/L)	Eficiência na remoção de DQO (%)
Efluente Bruto	-	95,8	
Efluente sem adição de CAG e após o período de agitação	0,0	42,7	55,4
Efluente com CAG vegetal	2,0	29,6	69,2
Efluente com CAG vegetal	5,0	16,0	83,3
Efluente com CAG vegetal	10,0	11,1	88,4

Os resultados experimentais mostram que natureza da matéria orgânica presente é muito importante no processo de adsorção. Isso está relacionado com a química superficial dos materiais carbônicos, diretamente ligada ao conteúdo de heteroátomos (em muitos casos é o oxigênio) e grupos carbônicos superficiais, que facilitam nas interações intermoleculares, tais como ligação hidrogênio, dipolo induzido (forças de London) e dipolo permanente (força de Van der Walls).

Os grupamentos superficiais diferenciam dependendo das características e origens do carvão e dessa forma explica porque com o CAG mineral não remove a matéria orgânica do efluente e o CAG vegetal remove. No primeiro caso é possível que o aumento da DQO seja ocasionado por alguma solubilização de material adsorvido ao carvão. Já no segundo caso, a química superficial do CAG vegetal contribui com as interações intermoleculares com os HPA, por exemplo.

O CAG vegetal foi selecionado para ser utilizado no leito de adsorção do FLA após passagem do efluente pelo leito de areia.

5.6 Filtração rápida descendente

Os ensaios de filtração foram realizados com diferentes vazões de alimentação, os resultados são apresentados na Tabela V.19. Esses ensaios foram realizados apenas com o leito de areia. Foram avaliadas algumas vazões (baixa, média e alta) para observar o comportamento do FLA.

Tabela V.19: Resultados experimentais dos ensaios de filtração no filtro de areia com diferentes vazões de alimentação.

Amostra	DQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	SVT (mg/L)	Condutividade (μS/cm)	Turbidez (NTU)	pH
Efluente Bruto	95,8	765	90	641	7,34	9,02
Após Coagulação/Floculação	70,0	16	12	660	4,67	8,04
Vazão 1 - 24 mL/min	52,4	8	6	656	1,65	8,35
Vazão 2 - 136 mL/min	45,1	4	2	669	1,91	8,28
Vazão 3 - 400 mL/min	70,1	12	8	651	2,03	8,37

Observando a Tabela V.19 nota-se que, após o processo de filtração, houve boa remoção de sólidos em suspensão e turbidez.

Na Figura V.10 pode-se observar o aspecto de cada amostra. É possível verificar visualmente que ocorre pouca variação das amostras finais dos filtros, entretanto em relação ao efluente bruto é notável uma grande remoção de sólidos.

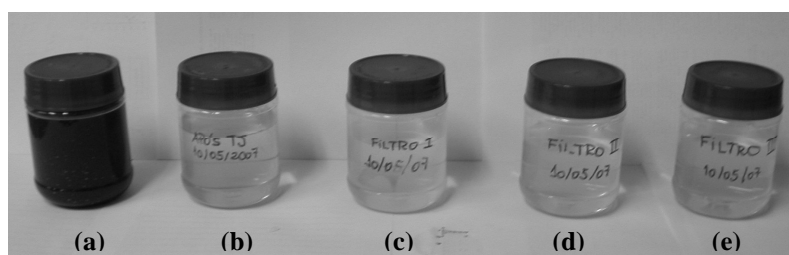


Figura V.10: Fotos de amostras de efluente antes e após do tratamento. (a) efluente bruto, (b) efluente após a coagulação/floculação, (c) Efluente após filtração com vazão de 24 mL/min, (d) Efluente após filtração com vazão de 136 mL/min e (e) Efluente após filtração com vazão de 400 mL/min.

O objetivo do filtro de areia é remover os pequenos sólidos que ainda permanecem em solução ao final do processo de coagulação/floculação e para tanto a

escolha da vazão deve estar diretamente relacionada à redução de turbidez, SST e SVT (Figura V.11).

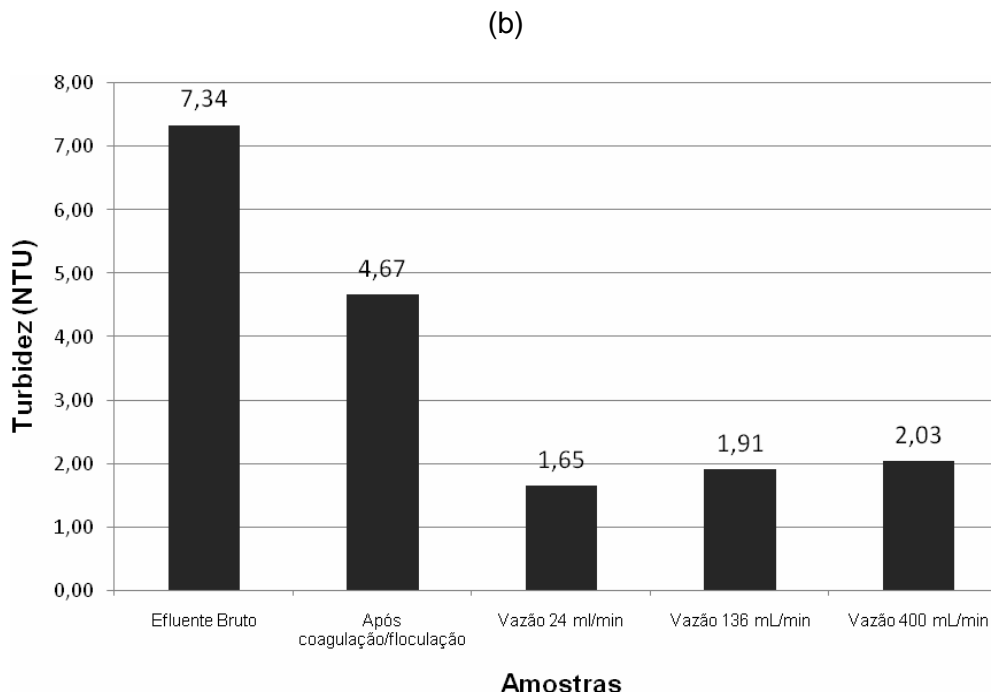
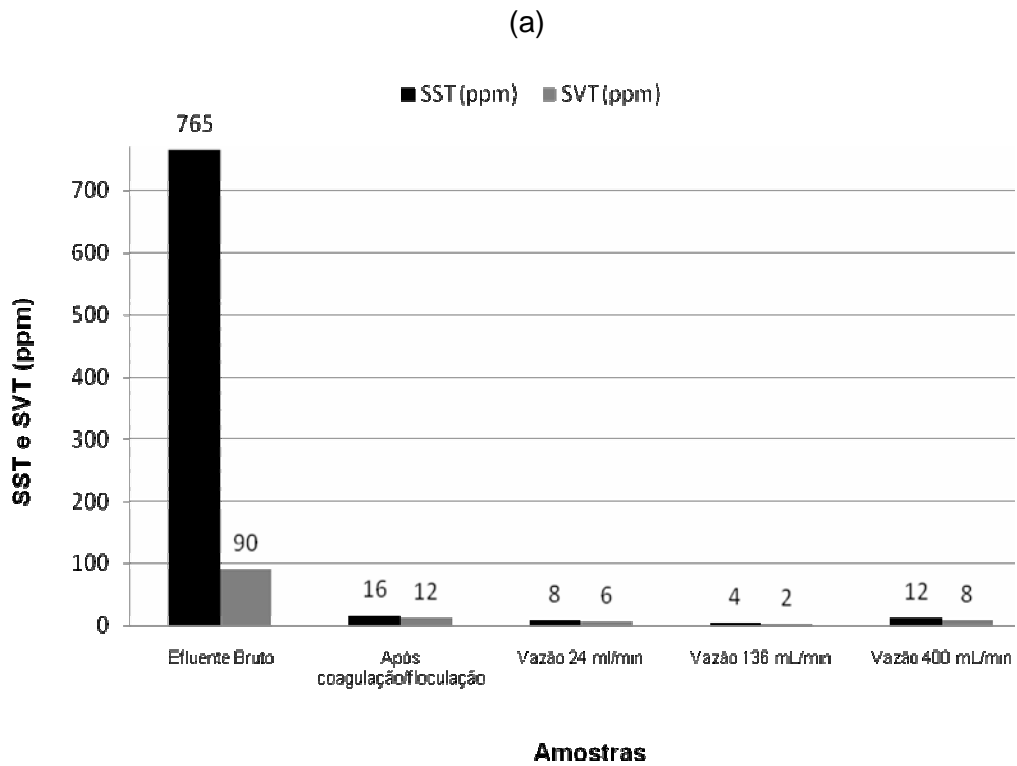


Figura V.11 – Resultados de remoção de turbidez (a), SST e SVT (b) na filtração rápida descendente para diferentes etapas e vazões.

Pelos resultados experimentais é possível observar que a vazão 2, de 136 mL/min, apresentou bons resultados de remoção de SST e SVT e foi a escolhida para os testes de filtração na Unidade de Tratamento Físico-Químico (areia + CAG vegetal).

5.7 Ensaios de filtração e adsorção

5.7.1 Ensaios de filtração e adsorção em CAG mineral

Após a escolha da vazão de alimentação do filtro foram realizados os experimentos utilizando o FLA, que continha um leito de areia seguido por um leito com CAG mineral. Foi investigada a remoção de sólidos em suspensão e matéria orgânica.

Os resultados obtidos no FLA com leito de CAG mineral estão apresentados na Tabela V.20.

Tabela V.20: Resultados obtidos no FLA com leito de CAG mineral.

Amostra	DQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	SVT (mg/L)	Condutividade (μS/cm)	Turbidez (NTU)	pH
Efluente Bruto	95,80	765	90	641	7,34	9,02
Após coagulação/floculação	70,0	16	12	660	4,67	8,04
Vazão 2 - 136 mL/min)	52,40	8	4	677	1,00	8,18

Os resultados mostraram que uma boa eficiência foi alcançada com o FLA, principalmente na remoção da matéria orgânica.

5.7.2 Ensaios de filtração e adsorção em CAG vegetal

Os resultados para o FLA com leito de CAG vegetal encontram-se na Tabela V.21. Vale ressaltar que os ensaios de adsorção em CAG vegetal apresentaram melhores resultados na redução de matéria orgânica do efluente do que os ensaios de adsorção em CAG mineral.

Tabela V.21: Resultados experimentais da adsorção em CAG vegetal.

Amostra	DQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	SVT (mg/L)	Condutividade (μS/cm)	Turbidez (NTU)	pH
Efluente Bruto	95,80	765	90	641	7,34	9,02
Após coagulação/floculação	70,0	16	12	660	4,67	8,04
Vazão 2 - 136 mL/min	16,92	30	20	773	0,89	9,06

Os resultados obtidos usando o FLA com CAG vegetal mostraram uma melhor eficiência, principalmente na remoção de matéria orgânica. As remoções de DQO e turbidez são apresentadas na Figura V.12.

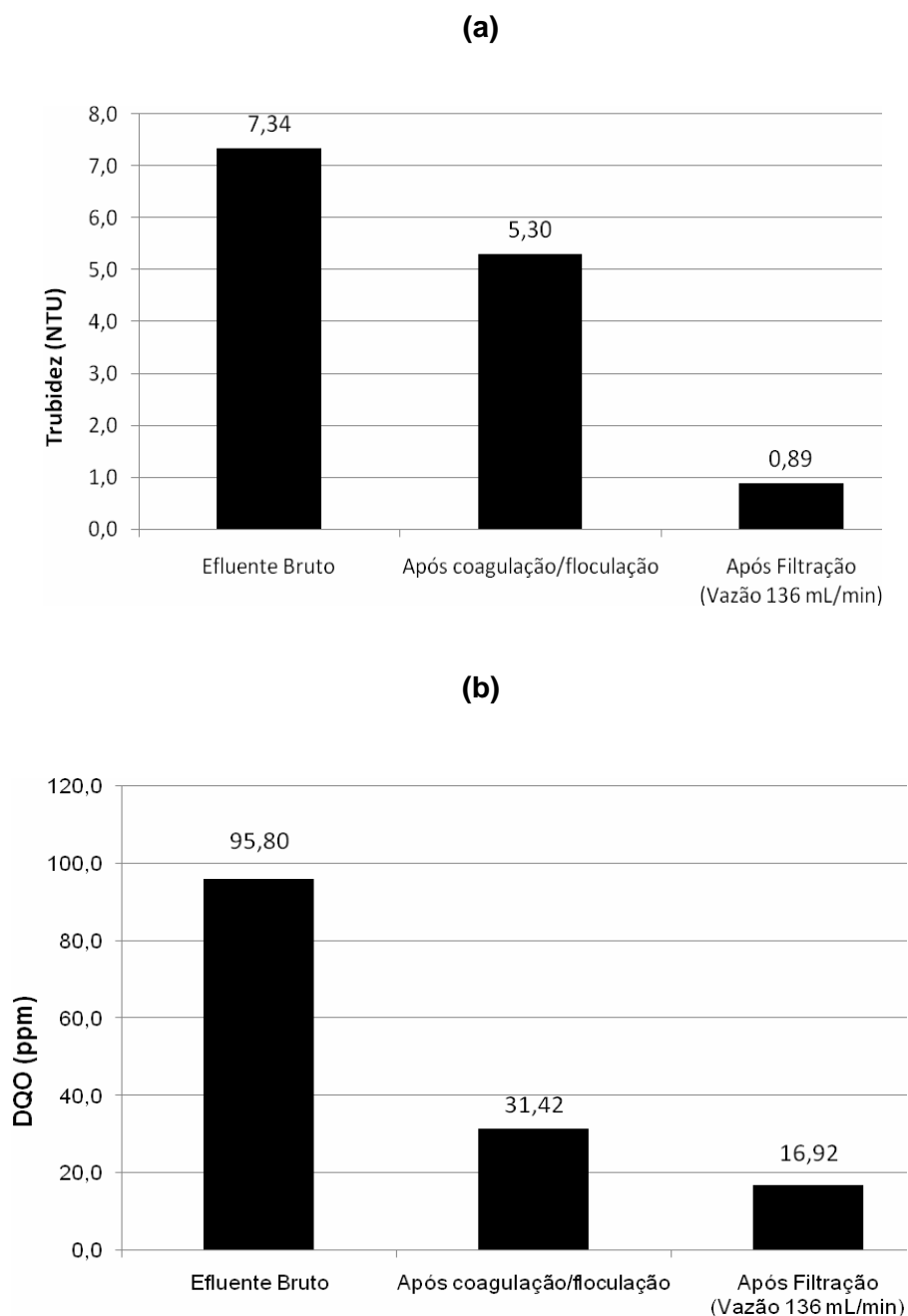


Figura V.12 – Remoções de turbidez (a) e DQO (b) com o FLA usando CAG vegetal.

Assim, baseado nos resultados experimentais, foram determinadas as condições de trabalho do processo de filtração da Unidade de Tratamento Físico-Químico, cuja vazão investigada foi de 136 mL/min, com leito de areia seguido de leito de CAG vegetal.

5.8 Unidade de tratamento Físico-químico

A unidade de tratamento físico-químico foi construída com base nos resultados experimentais dos ensaios de coagulação/floculação, de adsorção e nos ensaios com o FLA. As melhores condições de remoção de sólidos suspensos e solúveis, turbidez e DQO foram escolhidas para serem implementadas da unidade de tratamento físico-químico (condições apresentadas na Figura V.13).

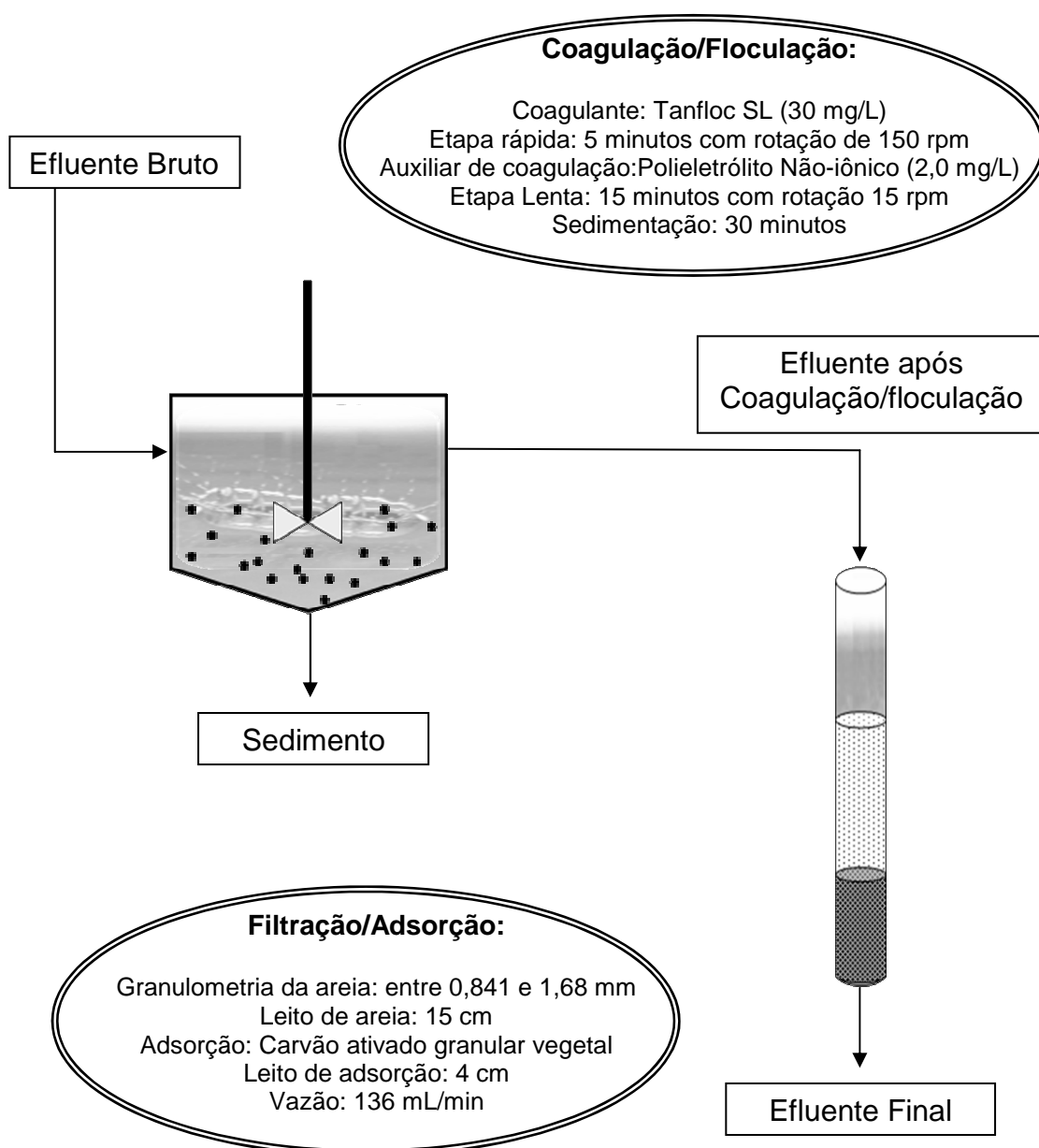


Figura V.13. Fluxograma com as condições experimentais da unidade de tratamento físico-químico.

Os resultados referentes à unidade de tratamento físico-químico encontram-se na Tabela V.22.

Tabela V.22: Resultados obtidos na unidade de tratamento físico-químico.

Parâmetro	Valor médio		
	Efluente Bruto	Efluente após Coagulação/floculação	Efluente final
pH	8,67	8,69	8,07
Turbidez Nefelométrica (NTU)	15,2	4,41	0,81
SST (mg/L)	854	60	27
SVT (mg/L)	102,8	34	20
DQO (mg O ₂ /L)	100,4	45,1	26,6
COT (mg C/L)	13,3	10,6	4,5
Condutividade (µS/cm)	860,2	693	643
Sulfato (mg/L)	10,4	5,2	4,1
Cloreto (mg/L)	20,2	12,6	10,5

A Tabela V.23 apresenta as eficiências de remoção alcançadas na unidade de tratamento físico-químico no efluente industrial investigado.

Tabela V.23: Reduções alcançadas no tratamento do efluente industrial na Unidade de tratamento Físico-Químico.

Parâmetro	Eficiência na coagulação/Floculação (%)	Eficiência do processo global (%)	Metas de eficiências na remoção (%)
Turbidez Nefelométrica (NTU)	71,0	94,7	85
SST (mg/L)	93,0	96,8	96
SVT (mg/L)	66,9	80,5	79
DQO (mg O ₂ /L)	55,1	73,5	82
COT (mg C/L)	20,3	66,2	35
Condutividade (µS/cm)	19,4	25,2	80
Sulfato (mg/L)	50,0	60,6	44
Cloreto (mg/L)	37,6	48,0	30

Os resultados apresentados na Tabela V.23 mostram a eficiência do tratamento físico-químico com redução significativa de turbidez em torno 95%, DQO na faixa de 70%, SST próximo a 97% e SVT aproximadamente 80%. A redução de condutividade apresentou valores em torno de 25% para esta unidade físico-química. Comparando os resultados do processo global de tratamento da unidade físico-química com as metas estabelecidas para o tratamento do efluente, observa-se que as metas para turbidez, SST, SVT, COT e concentração de sulfato e cloreto foram alcançadas, contudo, a redução de DQO foi próxima do valor desejado, considerado um bom resultado.

5.8.1 Teor de alumínio

A Tabela V.24 apresenta as eficiências de redução do teor de alumínio alcançadas no tratamento do efluente industrial na unidade de tratamento físico-químico.

Tabela V.24: Redução do teor de alumínio do efluente industrial na unidade de tratamento físico-químico.

Amostras			
Parâmetros	Unidade	Efluente Bruto	Efluente tratado
Alumínio Solúvel	µg Al/L	55	12
Alumínio Total	µg Al/L	550	510

Observando a Tabela V.24 com os resultados do teor de alumínio no efluente bruto e tratado percebemos que ocorreu uma redução na concentração de alumínio solúvel e total. Estas reduções ocorreram, principalmente, durante o processo de coagulação/floculação. Para o alumínio solúvel ocorreu remoção em torno de 78,2% e no alumínio total foi de 7,2%.

De acordo com as legislações, observa-se que na Resolução n.º 357 de 2005 do CONAMA não existe nenhum valor de critério de padrões de lançamento para concentração de alumínio de efluente industrial em corpos d'água. Entretanto, a nível estadual a FEEMA possui a NT 202 R10 que define como critério de padrão de lançamento o valor de 3000 µg Al/L, que é um valor muito superior ao encontrado no efluente final. Com base nestas informações, o efluente industrial caso fosse lançado após o tratamento num corpo d'água, em relação aos critérios de padrões de lançamento de concentração de alumínio, atenderia às respectivas legislações do Estado do Rio de Janeiro.

Contudo, não existe nenhuma legislação que caracteriza padrões limites de concentração de alumínio que impossibilite o reúso industrial. Como o reúso proposto é dentro do próprio processo industrial, essa concentração final de alumínio não é um problema ao processo, visto que o tratamento proposto confere altas remoções de alumínio solúvel na etapa de coagulação/floculação. Assim, mesmo que ocorra aumento de concentração de alumínio com reúso, sempre haverá altas remoções na coagulação/floculação.

Essas altas remoções de alumínio no processo de coagulação/floculação é devido às características do coagulante à base de taninos, que em sua composição possuem o tanato quaternário de amônio que forma quelatos com os íons Fe^{3+} e Al^{3+} presentes no efluente.

5.8.2 Determinação de Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos

Em termos de remoção de HPA, os resultados obtidos foram bons na etapa de coagulação/floculação e foram excelentes após a filtração e adsorção, conforme é descrito na Tabela V.25.

Tabela V.25: Concentrações de HPA encontradas no efluente industrial após as diferentes etapas de tratamento investigada.

Hidrocarboneto	L.D.	L.Q.	Concentração (mg/L)		
			Efluente bruto	Efluente após Coag./floc.	Efluente após o Filtro de areia e CAG vegetal
Naftaleno	0,01	0,010	1,462	0,87	Não Detectado
Acenaftileno	0,01	0,010	0,135	0,11	Não Detectado
Acenafteno	0,01	0,010	0,953	0,71	Não Detectado
Fluoreno	0,01	0,010	0,582	0,39	Não Detectado
Fenantreno	0,01	0,010	3,020	1,67	Não Detectado
Antraceno	0,01	0,010	0,702	0,27	Não Detectado
Fluoranteno	0,01	0,010	6,125	1,03	Não Detectado
Pireno	0,01	0,010	5,453	0,75	Não Detectado
benzo[a]antraceno	0,01	0,010	5,896	0,07	Não Detectado
Criseno	0,01	0,010	5,826	0,06	Não Detectado
Benzo[b]fluoranteno	0,01	0,010	8,059	0,03	Não Detectado
benzo[k]fluoranteno	0,01	0,010	2,390	0,02	Não Detectado
benzo[a]pireno	0,01	0,010	5,465	0,02	Não Detectado
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,01	0,010	2,109	0,01	Não Detectado
Dibenzo[a,h]antraceno	0,01	0,010	0,618	ND	Não Detectado
Benzo[ghi]perileno	0,01	0,010	2,295	0,01	Não Detectado

Observações: L.Q. – limite de quantificação do método e L.D. – limite de detecção do método

Conforme se observa na Tabela V.25 foi obtida remoção total dos HPAs utilizando CAG vegetal, abaixo do limite de detecção do método que é de 0,01 µg/L.

Não existe nenhuma legislação que caracteriza padrões limites de concentração de HPAs que impossibilite o reúso. Como o reúso proposto é dentro do próprio processo industrial e estas remoções foram totais para estes hidrocarbonetos durante o processo de tratamento físico-químico, esses compostos não são considerados um impedimento ao reúso industrial deste efluente tratado.

Apesar da legislação brasileira não definir padrões de critérios de lançamento de efluente industrial para as concentrações de HPA, há recomendações da Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) ligada à OMS que define um limite de 0,2 µg/L para concentração de HPA em águas. A USEPA recomenda igualmente concentração máxima de HPA no limite de 0,2 µg/L. O CONAMA 357/2005 só identifica possíveis presenças de HPA em corpos d'água para: benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno conforme valores na Tabela V.26.

Tabela V.26: Valor máximo permitido de concentração de HPA segundo critérios do CONAMA 357/2005 para classificação dos corpos de água.

Classe	Valor máximo Permitido (VMP)
Classe 1 – água doces	0,05 µg/L ou 0,018 µg/L
Classe 2 – água doces	0,05 µg/L ou 0,018 µg/L
Classe 3 – águas doces	0,7 µg/L benzo[a]pireno
Classe 1- águas salinas	0,018 µg/L
Classe 2 – águas salinas	Não possui
Classe 2 – águas salinas	Não possui

Pela norma NT-202 R10 da FEEMA, não existe padrões de lançamento para HPA, somente possui para hidrocarbonetos alifáticos que é de 0,1 mg/L.

Pelos resultados apresentados, o efluente encontra-se dentro dos padrões de lançamento de efluentes proposto pela legislação brasileira.

5.8.3 Ensaio de Condutividade

O processo industrial utilizado na fábrica de CO e o tratamento físico-químico proposto nesse trabalho apresentam em suas etapas algumas perdas inevitáveis de água (ou efluente) no processo. Essas perdas devem ser levadas em consideração no processo de reuso, exatamente para que haja uma reposição em volume proporcional às perdas através de adição de volume de água de abastecimento.

Assim, diversos ensaios para avaliação da condutividade no processo de diluição deste efluente foram realizados com o objetivo de avaliar a condutividade residual e seu comprometimento com a viabilidade do reuso industrial do efluente da fábrica de CO.

Como o efluente em questão apresenta uma condutividade residual, foram realizados experimentos com soluções aquosas contendo apenas NaCl no sentido de prever a condutividade após um processo de diluição em diferentes proporções.

Na Tabela V.27 estão descritos os resultados obtidos para condutividade nos ensaios com o cloreto de sódio.

Tabela V.27: Resultados experimentais para condutividade nos ensaios com solução de NaCl.

Amostras	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)				
	20%	35%	50%	70%	90%
Água milli-Q	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04
Adição de 1g NaCl	22607	21514	21292	25706	24987
Diluição com água	18282	14300	11343	8481	3059
Adição de 1g NaCl	30361	29500	29467	27717	23597
Diluição com água	28571	21948	16847	9767	2659
Adição de 1g NaCl	30709	31188	30011	27990	23265
Diluição com água	30684	26267	18297	9940	3165
Adição de 1g NaCl	30859	30248	30363	28851	24211
Diluição com água	30805	29813	19964	9723	2755
Adição de 1g NaCl	30861	31611	30484	29201	24357
Diluição com água	30816	30172	20846	10713	3501
Adição de 1g NaCl	30864	30734	30424	28736	24357
Diluição com água	30807	29817	20531	9721	3048

Na Tabela V.27 percebe-se que o processo de diluição, bem como a adição de mesma massa de NaCl, sempre possibilita que ocorra um valor limite de condutividade. Isto pode ser observado com melhor propriedade nos gráficos da Figura V.14.

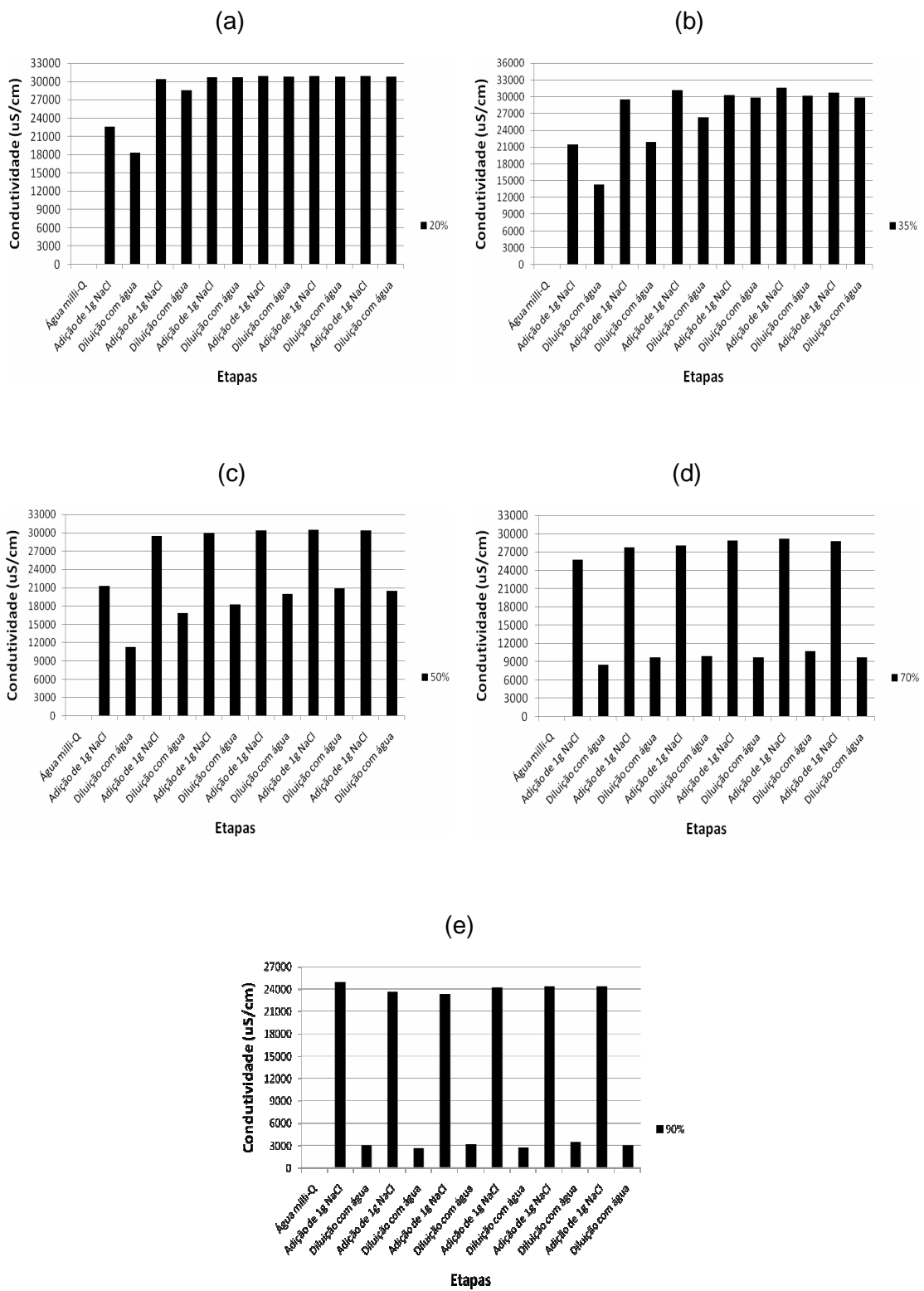


Figura V.14: Resultados da condutividade para diferentes diluições com água milli-Q: (a) 20%, (b) 30%, (c) 50%, (d) 70% e (e) 90%.

Os resultados apresentados na Figura V.18 mostram que a condutividade é um parâmetro importante no reúso de um efluente e permanece num limite máximo frente à adição de mesma quantidade da substância química (no caso, o NaCl) ou frente a diluições.

Assim, é possível prever que se durante o processo de tratamento na unidade físico-química a condutividade permanecer constante, poderá ser reduzida quando a adição de água de abastecimento for realizada.

Assim, novos ensaios foram desenvolvidos para avaliar o valor limite da condutividade para o efluente que for submetido a diferentes diluições com a água de entrada no processo da fábrica de CO, ou seja, relacionar o quanto ocorre de redução no valor da condutividade em função do volume de água utilizada no processo de diluição do efluente.

Na Tabela V.28 estão descritos os valores de condutividade para os ensaios com o efluente tratado na unidade físico-química e as respectivas diluições com água milli-Q e água de abastecimento no processo da fábrica de CO.

Tabela V.28: Resultados Experimentais dos ensaios de condutividade com água bidestilada (milli-Q) e água de processo.

Amostras	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	
	Água entrada no processo	Água Milli-Q
Água	175,8	1,04
90 % de água + 10% de efluente tratado	249	62,6
70% de água + 30% de efluente tratado	324	185,6
50% de água + 50% de efluente tratado	407	327
35% de água + 65% de efluente tratado	468	422
20% de água + 80% de efluente tratado	530	501
Efluente Tratado	643	643

Os resultados apresentados na Tabela V.28 mostram que as reduções no valor da condutividade foram proporcionais ao volumes de diluição de água milli-Q e água de entrada no processo.

Para melhor visualização os resultados da Tabela V.28 foram plotados nos gráficos apresentados na Figura V.15.

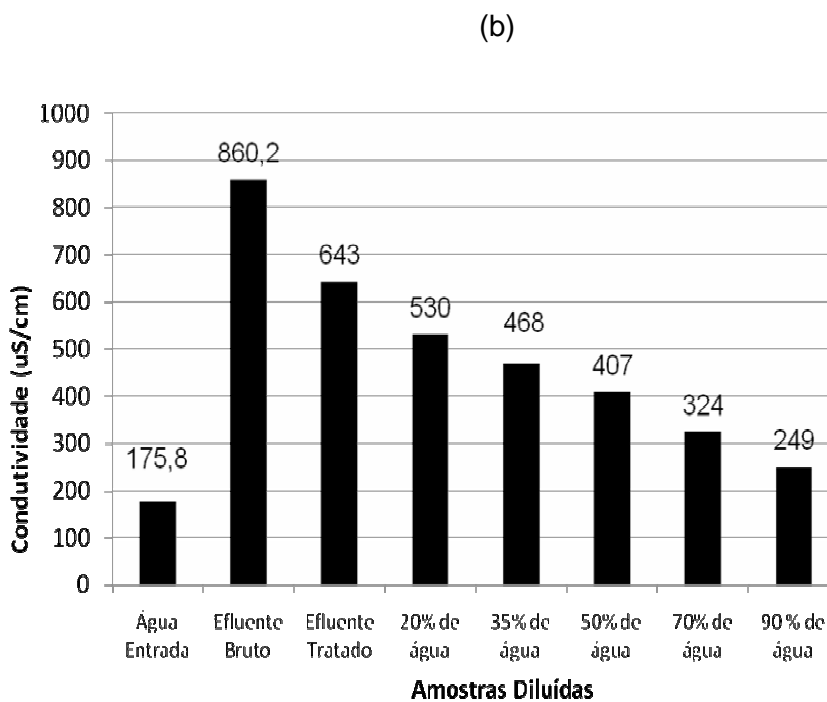
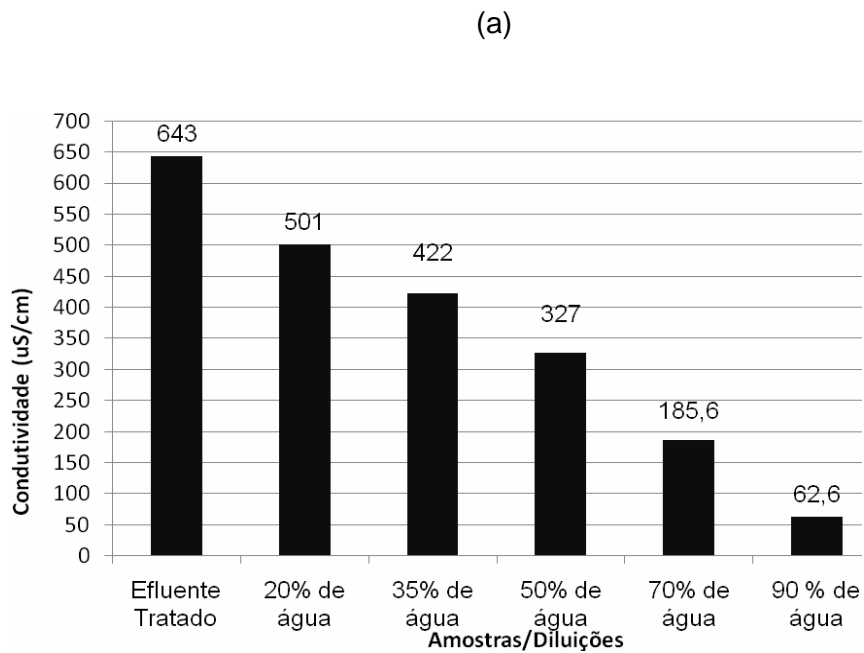


Figura V.15: Resultados de condutividade em função da diluição nos ensaios com água milli-Q (a) e água de abastecimento (b) da unidade industrial.

Esses resultados comprovam que a condutividade é um parâmetro importante no reúso do efluente e pode ser utilizado no controle de reúso do efluente.

Nesse trabalho foi proposto o fluxograma da Figura V.16 como processo de tratamento, onde será realizado um controle do ciclo de reúso através do valor de

condutividade do efluente. As percentagens de água descritas no fluxograma são referentes às perdas e adição de água no processo total.

Durante os ensaios de coagulação/floculação foi determinado o volume de efluente associado ao lodo produzido. Esse volume de efluente segue com o lodo gerado na coagulação/floculação e pode ser considerado como uma etapa de perda de efluente. Assim, em média ocorreu uma perda de 20% no volume total do reator de sedimentação.

Durante o processo de retrolavagem do filtro ocorrerá uma perda em média de 10% de efluente, valor este que é bem próximo do valor de perdas do sistema de lavagem utilizado na fábrica de CO (DI BERNARDO, 2003).

Analisando o processo de purificação da fábrica de CO acredita-se que ocorra nos lavadores, separadores, exaustores, filtro eletrostático e no filtro com leito de argila expandida um perda de água inevitável e inerente ao processo em torno de 10% de água de processo. Esta perda é inerente ao processo e deve ser compensada no reúso.

O volume de água de reposição ou diluição, conhecido amplamente como *Make Up* foi definido a partir das perdas ocorridas nos processos de purificação de CO e no tratamento do efluente e levando em consideração os ensaios de condutividade pela adição de água de entrada e redução dos valores de condutividade. O valor médio para diluição da água de reúso foi determinado após a realização dos ensaios de condutividade.

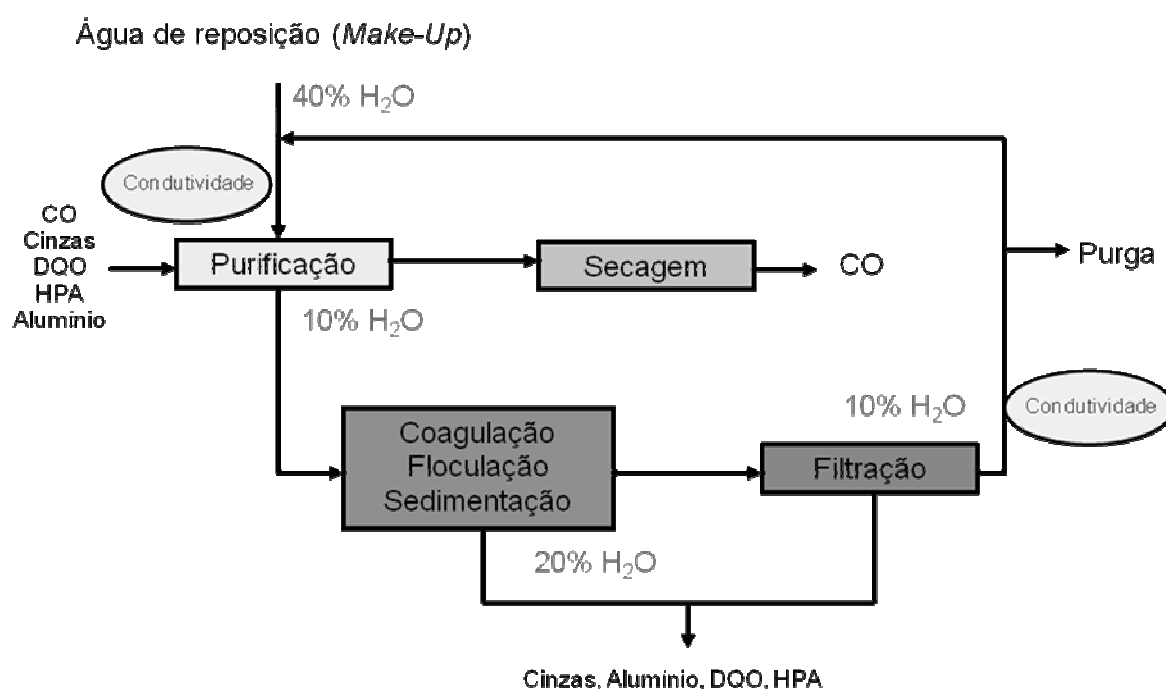


Figura V.16: Fluxograma proposto para o processo de tratamento e reúso.

Na Figura V.16 está descrito no processo de tratamento físico-químico, os dois pontos propostos por este estudo para determinação da condutividade no processo de tratamento. A determinação deve ser na entrada e ao final do tratamento do efluente, após o processo de filtração e adsorção. Estes pontos determinarão a necessidade de purga e *make-up* de maiores volumes de água.

Na unidade de tratamento físico-químico será utilizada a condutividade como um parâmetro de controle no processo, que definirá necessidades de purga ou mesmo de aumento na diluição através do *Make-Up*.

Não existem padrões específicos para determinação de condutividade que possibilite o reúso, entretanto, acredita-se que a água utilizada no reúso deve apresentar características físico-químicas similares aquela a qual será reduzida a demanda em função do reúso. Desta forma, em função das perdas de água no processo de produção de CO e no tratamento do efluente, propõe-se uma diluição (*make-up*) no efluente tratado de 40% com água de entrada no processo. Esta diluição é para a reposição das perdas de água e para a redução no valor da condutividade, bem como diluição de demais parâmetros presentes no efluente. Assim, com um *make-up* de 40% de água estima-se que é possível obter uma redução em torno de 30% no valor da condutividade como resultados observados nos ensaios de condutividade com o efluente tratado e amostra de água de entrada da fábrica de CO. Quando o ensaio foi realizado com 50% de diluição no efluente tratado com água de entrada da fábrica de CO ocorreu redução no valor da condutividade em torno de 36%.

É importante destacar que de forma similar aos resultados de condutividade com um padrão de cloreto de sódio, acredita-se que o valor da condutividade no processo de purificação do monóxido de carbono na fábrica de CO atingirá um patamar máximo, que será o limite para o valor da condutividade em função da estequiometria do processo industrial. Poderá ocorrer alguma variabilidade característica de efluente industrial, contudo, estas variações estarão sendo controladas pelo valor na condutividade, podendo ocorrer alterações no *Make-Up* em função de ajuste nos procedimentos operacionais.

Os resultados mostram a viabilidade do reúso para fins industriais do efluente em estudo utilizando apenas processos físico-químicos acoplados.

CAPÍTULO VI

Conclusões

O reúso do efluente da Fábrica de CO se mostrou uma alternativa viável a redução no consumo de água de abastecimento pelo processo industrial na fábrica de CO.

Dentre as possibilidades de tratamento estão os processos físico-químicos.

O processo de coagulação/floculação apresentou uma excelente remoção de sólidos suspensos, em torno de 90%, e sólidos suspensos voláteis, em torno de 70%. As remoções dos valores de DQO pela coagulação/floculação foram em torno de 50%, que pode ser considerada como uma remoção excelente, pois o objetivo desse processo foi apenas a remoção de cinzas.

O processo de coagulação utilizando coagulantes à base de taninos, um produto natural e biodegradável, pode facilitar um processo biológico para digestão desse lodo, uma vez que o lodo contém matéria orgânica. No entanto, especificamente para esse caso, deve se ter uma atenção especial, pois o lodo produzido apresenta uma alta concentração de alumínio.

A redução de hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (HPAs) foi excelente no processo de adsorção em CAG vegetal proveniente da casca de coco, com reduções nas concentrações para valores menores que 0,01 mg/L, que é o limite de detecção do método de análise.

No processo da unidade de tratamento físico-químico os resultados obtidos para remoção dos sólidos suspensos, sólidos voláteis e matéria orgânica foram em torno de 97%, 80% e 73%, respectivamente. Portanto, os processos físico-químicos foram muito eficientes na remoção de cinzas e matéria orgânica do efluente industrial proveniente da fábrica de CO.

O ciclo de reúso pode ser avaliado pelo controle da condutividade do efluente, pois os resultados apresentados nesse trabalho mostram que a condutividade é um parâmetro importante no controle do processo físico químico e definirá necessidades de purga ou mesmo de aumento na diluição através de água de reposição (*Make-Up*). Os resultados sugerem uma proposta para diluição de 40% no efluente tratado para seu reúso no processo industrial. Esta diluição contribui para reposição das perdas de água e redução no valor da condutividade.

Além da importância primordial do reúso industrial, é importante observar que, a remoção das cinzas, presentes no efluente proveniente do processo de geração de CO, contribui na redução dos constantes problemas operacionais na unidade decorrentes do entupimento de tubulações. Estas reduções possivelmente contribuirão no aumento da eficiência da ETDI.

Os resultados apresentados nesse estudo mostram viabilidade de implantação do reúso do efluente industrial na fábrica de CO da Unidade do MDI do Complexo Industrial do Grupo Bayer no município de Belford Roxo no Estado do Rio de Janeiro. As próximas etapas devem ser elaboradas com o objetivo de viabilizar esse projeto, que possui condições técnicas e bons resultados na remoção de cinzas e de matéria orgânica.

Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuro, tem-se:

- Avaliação da química superficial do CAG mineral e vegetal para a química superficial e associar à remoção de HPAs. Identificar os grupos funcionais que realmente contribuem na remoção de HPA em efluentes. Esses resultados podem ser extremamente úteis para a remoção desses poluentes nos diferentes efluentes industriais.
- Avaliação da toxicidade do efluente tratado através de bioensaios com *Danio rerio*, *Daphnia similis* ou *Artemia spp* para a determinação de efeitos crônicos e/ou agudos. Esses resultados são muito importantes quando o efluente tiver que ser descartado em um corpo receptor e também para avaliar o comportamento da toxidade em função do número de ciclos no reúso.
- Desenvolver ensaios em uma planta piloto visando à sua implantação na unidade industrial.
- Fazer uma caracterização do lodo produzido no processo de coagulação/floculação para disposição e avaliar a digestão biológica do lodo. Esse estudo é muito importante devido às altas concentrações de Alumínio presentes no lodo.

CAPÍTULO VII

Referencias Bibliográficas

ACOSAN Areias, seixos e Materiais Filtrante Ltda; “*Informações sobre o produto carvão ativado para tratamento de água*”, 2007.

ACTIVBRAS; Boletins de aplicação de carvão ativado. Extraído do domínio <http://www.activbras.com.br/index1.html> em 12/12/2007.

ADAMS, C. E.; FORD, D. L.; ECKENFELDER, W. W.; *Development of Design and Operational Criteria for wastewater treatment*. Enviro Press, Inc., 1981.

ANGERER, J.; MANNSCHRECK, C.; GUËNDEL, J.; “Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Int Arch Occup Environ Health*, 70, pp. 365-377, 1997.

ANIA.C.O; PARRA.J.B; PIS.J.J, *Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal*, *Fuel Processing Technology*, 77-78, 337-343, 2002.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY; Toxicological Profile for *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (Update)*, U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995.

AWWA; WEF; APHA; *Standard Methods for the Examination of Water e Wastewater*, 21 st Edition. USA, 2005.

BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; MACDONALD, J. A. F.; “Acidic and basic sites on the surface of porous carbon”. *Carbon* Vol. 35, No. 9, pp. 1361-1366, 1997.

- BENEFIELD, L. D.; JUDKINS, J. F.; WEAND, B. L.; *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Inc., New Jersey, 1982.
- BIXIO, D.; THOEYE, C.; KONING J. de; JOKSIMOVIC, D.; SVIC, D.; WINTGENS, T.; MELIN, T.; “Wasterwater reuse in Europe”. *Desalination*, 187, pp. 89–101, 2006.
- BOEHM, H. P.; “Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment” *Carbon*, Volume 40, Issue 2, pp. 145-149, 2002.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A.; *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. CETESB, São Paulo, 1993.
- BRASIL. DECRETO Nº 24.643, DE 10 DE JULHO DE 1934. *Decreta o Código de Águas*. Disponível em: <http://www.presidencia.gov.br/legislacao>. Acesso em 11 de novembro de 2007.
- BRASIL. Lei n.º 6.938, de 31.8.81 *Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, 02 de setembro de 1981.
- BRASIL. Lei n.º 9.433 – 8 jan. 1997. *Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989*. Diário Oficial da União, Brasília, Seção1, p.470. 9 de janeiro de 1997.
- BRASIL. Lei n.º 9.984 – 17 jul. 2000. *Dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas – ANA, entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1, p.1. 18 de julho de 2000.
- BRASIL. Lei nº 3.071, de 1º de janeiro de 1916. Institui o Código Civil. Disponível em: <http://www.presidencia.gov.br/legislacao>. Acesso em 11 de novembro de 2007.
- BRASIL. Resolução nº. 54, de 28 de novembro de 2005 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH. *Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais*

para a prática de reuso de água não potável de água, e dá outras providências.
Diário Oficial da União, Brasília, 09 de Março de 2006.

CALIFORNIA OFFICE OF ADMINISTRATIVE LAW; Title 22; Social Security, Division 4, Environmental health, chapter 3, Water recycling Criteria, article 1. Disponível em <http://www.calregs.com>. Acesso em 04 de outubro de 2007.

CASANI, S.; ROUHANY, M.; KNOCH, S.; “A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry”, *Water Research*, 39, pp. 1134-1146, 2005.

CASTILLA.M.C; RAMÓN.L.V.M; MARIN.C.F, “Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation”, *Carbon*, 38, pp. 1995-2001, 2000.

CIOLA.R, Fundamentos da catálise, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

CIRRA. Centro internacional de Referência em Reuso de Água. Disponível em: <http://www.usp.br/cirra> Acesso em 15 de julho de 2007.

CLAUDINO A., *Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2003.

CONAMA. Resolução N.º 357 – 17 de março 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.* Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

COUTINHO, B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V, “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno”, *Química Nova*, vol 24, nº 6, PP.808-818, 2001.

DECRETO 12 GIUGNO 2003 n. 185; *Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152.* Ministero Ambiente e Tutela del Territorio e del

Mare, Disponível em: <http://www.ambientediritto.it/Legislazione/ACQUA>. Acesso em: 25 de outubro de 2007.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 1ª edição. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DI BERNARDO, L.; "Tratamento de água para abastecimento por filtração direta". 1º edição, Projeto Prosab, Rio de Janeiro, RJ, RiMa Editora, 2003.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L.; "Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água". 1º edição, São Carlos, SP, RiMa Editora, 2002.

DIAS, AMANDA C.V.; *Estudo Comparativo entre os efeitos do tanino e de um coagulante convencional sobre a filtração rápida usada no tratamento de água para abastecimento*, Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

DIRECTIVA 91/271/EEC; *Regulamenta o tratamento e descarga das águas residuais de efluentes urbanos, bem como o tratamento e descarga de certos sectores Industriais*, Conselho da União Europeia, 21 de Maio de 1991. Disponível em: <http://www.europarl.europa.eu>. Acesso em: 22 de novembro de 2007.

DIRECTIVA 98/83/CE, *Relativa à Qualidade da Água Destinada ao Consumo Humano*, Conselho da União Europeia, 3 de Novembro de 1998. Disponível em: <http://europa.eu>. Acesso em 15 de dezembro de 2007.

EBELING, J. M.; SIBRELL, P. L.; , S. R. *et al*; "Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge". *Aquacultural Engineering*, pp. 1-20, 2003.

ECKENFELDER, W. W.; *Industrial water pollution Control*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1989.

FEEMA, Manual do Meio Ambiente Sistema Licenciamento de Atividades Poluidoras – SLAP, Rio de Janeiro - 1979.

FEEMA, NT 202 R 10. *Estabelece critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos*. Publicada no DOERJ de 12 de dezembro de 1986.

FERRAZ , H. M. C.; PEREIRA, F. L. C.; “Synthesis of enamionones”. *Química Nova* vol.27, nº.1, São Paulo, PP. 89-95, 2004.

FINK, D. R.; SANTOS, H. F.; A Legislação de reuso de água. In: MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. Reúso de água. São Paulo: Manole, PP. 119-122, 2003.

GIORDANI, S. *Averiguações das possibilidades de reuso de efluentes domésticos tratados nas bacias do Alto Iguaçu e Alto ribeira – Região de Curitiba*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Hidráulica, Universidade Federal do Paraná, 2002.

GONÇALVES, O.; HESPANHOL, I.; Conservação e reúso de Água: Manual de orientação para o setor industrial. São Paulo: CIRRA/MMA/ANA/FIESP, 2004.

HAMODA, M. F.; “Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries”, *Desalination*, 165, pp. 31-41, 2004.

HERNÁNDEZ, F.; URKIAGA, A.; FUENTES, B. de las; BIS, B.; CHIRU, E.; BALAZS, B.; WINTGENS, T.; “Feasibility studies for water reuse projects: an economical approach”. *Desalination*, 187, pp. 253-261, 2006.

HESPANHOL, I. “Potencial de Reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos”. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 7, n. 4, PP. 75-95, 2002.

HESPANHOL, I. “Potencial de Reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos”. In: Mancuso, P., Santos, H. dos. *Reuso de água*, 1º edição, Ed Manole (USP), pp.37-95, 2003.

LEY 29/1985, DE 2 DE AGOSTO de 1985; *Ley de Aguas*, Jefatura del Estado, Boletín Oficial del Estado n. 189 de 8/8/1985, núm. 189, pp. 25123. Disponível em: <http://www.mma.es/portal/secciones/>. Acesso em: 25 de novembro de 2007.

- MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F.; *Reúso de Água*. 1ª Edição, São Paulo, Ed Manole Ltda, 2003.
- MANCUSO, P. C.; Reúso de água para torres de resfriamento. São Paulo: FSP/USP, PP.18, 2001.
- MELLO, J. P. C.; Santos, S. C. *Em Farmacognosia: da planta ao medicamento*; Simões, C. M. O.; Schenckel, E. P.,; 3ª edição, Ed. UFSC, Porto Alegre, 2001.
- METCALF & EDDY, Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, Civil Engineering Series, McGraw- Hill International Ed., Third Ed., New York, 1991.
- MIERZWA, J. *O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria: estudo de caso da kodak Brasileira*. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; *Agenda 21 Brasileira*. Coordenação do Programa Agenda 21, Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em 20 de novembro de 2007.
- MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L.; AMORIM, E. L. C.; “Taninos: uma abordagem da química à ecologia”, *Química Nova*, Vol. 28, No. 5, pp. 892-896, 2005.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J.; “Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica”, *Química Nova*, 23, 6, 2000.
- NGO, H. H.; VIGNESWARAN, S.; “Application of floating medium filter in water and wastewater treatment with contact-flocculation filtration arrangement”, *Water. Res.*, Vol. 29, N° 9, pp. 2211-2213, 1995.
- OZACAR, M.; SENGIL, I. A.; “Effect of Tannins on Phosphate Removal Using Alum”, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 27, pp. 227- 236, 2003.

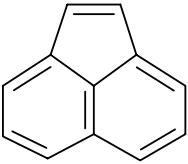
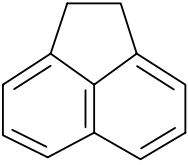
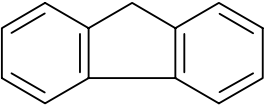
- PAVANELLI, G.; Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2001.
- PENG, J.; STEVENS, D. K.; YIANG, X.; “A pioneer project of wastewater reuse in China”. *Water Research*, Vol. 29, No. 1, pp. 357-363, 1995.
- PERRY, R. H.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, ed. 70, cap. 16, New York, 1999.
- REAL DECRETO 2473/1985, DE 27 DE DICIEMBRE, *Aprueba la tabla de vigencia a que se refiere el apartado 3 de la disposición derogatoria de la ley 29/1985, de 2 de agosto, de aguas*. Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, Boletín Oficial Del Estado n. 2 de 2/1/1986. Disponível em: <http://www.mma.es/portal/secciones>. Acesso em 25 de novembro de 2007.
- RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A.; Tratamento de água: tecnologia atualizada. 1ª edição, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1991.
- RISSOLI, M. C. M. C.; CARVALHO, R. G. M.; BRANDÃO, C. C. S.; “Efeito da coagulação química na (pré)filtração em Pedregulho de águas com presença de algas, e seu potencial como pré-tratamento para a filtração rápida descendente”, *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Alegre, dezembro, 2000.
- SAKAR, B.; CHAKRABARTI, P.P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V.; “Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse”, *Desalination*, 195, pp. 141–152, 2006.
- SÃO PAULO, DECRETO Nº 45.805, DE 15 DE MAIO DE 2001. *Institui o Programa Estadual de Uso Racional de Água Potável e dá providências correlatas*. Publicado no DO do Estado de São Paulo em 15 de maio de 2001. Disponível no domínio <http://www.al.sp.gov.br>. Acesso em 12 de setembro de 2007.
- SILVA, A. K. P. S.; FLORES, L. C.; GALDEANO, M. M.; VAL, P. T. do; *Reúso de água e suas implicações jurídicas*. Navegar Editora, São Paulo, 2003.

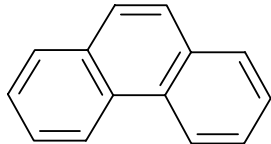
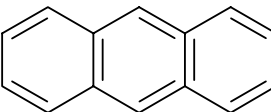
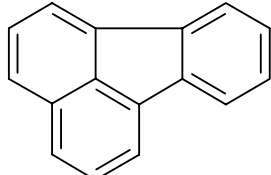
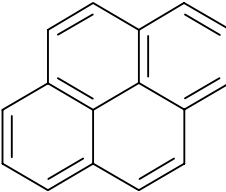
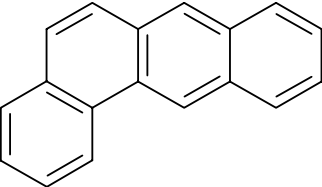
- SKOG, D. A. *et al*; Fundamentos da Química Analítica. Thomson Learning, São Paulo, 2007.
- TANAC SA; *Estudo de casos: Tanfloc coagulante orgânico vegetal de fontes renováveis – ETE-Petroquímica, ETE- Metal-Mecânica, ETE – indústria de tintas, ETE – abatedouro de aves*, Montenegro, RS, 2007.
- TANAC SA; *Tanfloc coagulante/floculante vegetal – Manual Prático para o uso em estações de tratamento de água de abastecimento*, 2002.
- TANAC SA; *Tanfloc coagulante/floculante vegetal – Manual Prático para o uso em estações de tratamento de água de abastecimento*, 2002.
- TOMAZ, P. *Economia de água para empresas e residências: um estudo atualizado sobre uso racional da água*. Volume 2. São Paulo, Navegar Editora; 2002.
- TREJOS, A. W.; *Boletim Técnico Brasilac – Carvão ativado Granulado para uso na fase líquida*, Paraná, 2001.
- USEPA; *Risk Assessment Forum: Guidelines for Ecological Risk Assessment. Final Report*, EPA/630/R-95/002F. Risk Assessment Forum, U. S. Environmental Protection Agency. Washington, DC, 1998.
- WHO – World Health Organization. *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. Technical Report Series. 778. Geneva: World Health and Organization, pp 74, 1989.
- ZETAPROBE OPERATORS MANUAL, Version 2.0. Colloidal Dynamics Inc, August 2002.

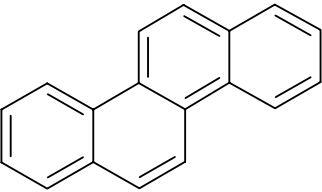
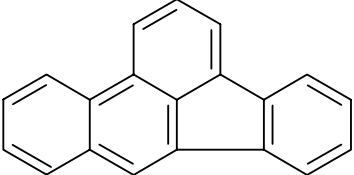
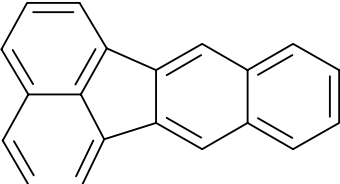
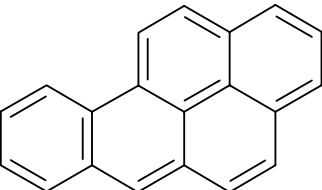
CAPÍTULO VIII

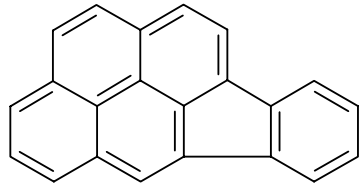
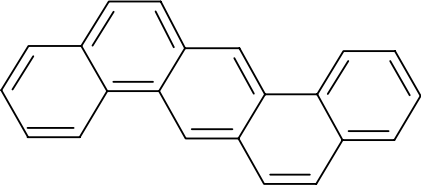
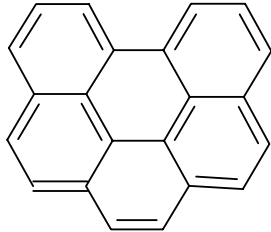
8.1 Anexo I

Tabela VIII.1: Identificações químicas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ATSDR, 1995).

Nomenclatura	Formula	Estrutura Química	Peso Molecular	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	Pressão de Vapor (mmHg)	Constante de Henry
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈		152,20	3,93	0,029	1,45 x10 ⁻³
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀		154,21	1,93	4,47x10 ³	7,91x10 ⁻⁵
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀		166,2	1,68-1,98	3,2 x10 ⁻⁴	1,0 x10 ⁻⁴

Fenantreno	$C_{14}H_{10}$		178,2	1,20	$6,8 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-5}$
Antraceno	$C_{14}H_{10}$		178,2	0,076	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-5}$
Floranteno	$C_{16}H_{10}$		202,26	0,20-0,26	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$
Pireno	$C_{16}H_{10}$		202,3	0,077	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-5}$
Benzo[a]antraceno	$C_{18}H_{12}$		228,29	0,010	$2,2 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-6}$

Criseno	$C_{18}H_{12}$		228,3	$2,8 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-6}$
Benzo[b]fluoranteno	$C_{20}H_{12}$		252,3	0,0012	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-5}$
Benzo[k]fluoranteno	$C_{20}H_{12}$		252,3	$7,6 \times 10^{-4}$	$9,59 \times 10^{-11}$	$3,87 \times 10^{-5}$
Benzo[a]pireno	$C_{20}H_{12}$		252,3	$2,3 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-9}$	$4,9 \times 10^{-7}$

Indeno[1,2,3-cd]pireno	$C_{22}H_{12}$		276,3	0,062	$\sim 10^{-11}$	$6,95 \times 10^{-8}$
Dibenzo[a,h]antraceno	$C_{22}H_{14}$		278,35	5×10^{-4}	1×10^{-10}	$7,3 \times 10^{-8}$
Benzo[ghi]perileno	$C_{22}H_{12}$		276,34	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-10}$	$1,44 \times 10^{-7}$

8.2 ANEXO II

Tabela VIII.2: Condições experimentais dos ensaios realizados no teste de Jarro para a coagulação/floculação

Análise	Coagulantes Floculantes	Dosagens de coagulantes (mg/L-1)	pH	Auxiliares de coagulação (μ L)	Dosagens dos auxiliares de coagulação (mg L-1)	Coagulação (rpm)	Floculação (rpm)	Tempo de decantação (min)
1	Tanfloc SL	35	3,07	Aniônico	2	150	15	30
2	Tanfloc SL	35	5,08	Aniônico	2	150	15	30
3	Tanfloc SL	35	7,04	Aniônico	2	150	15	30
4	Tanfloc SL	35	8,51	Aniônico	2	150	15	30
5	Tanfloc SL	35	9,55	Aniônico	2	150	15	30
6	Tanfloc SL	35	11,01	Aniônico	2	150	15	30
7	Tanfloc SL	5	9,02	Aniônico	2	150	15	30
8	Tanfloc SL	10	9,02	Aniônico	2	150	15	30
9	Tanfloc SL	20	9,00	Aniônico	2	150	15	30
10	Tanfloc SL	30	9,00	Aniônico	2	150	15	30
11	Tanfloc SL	40	9,07	Aniônico	2	150	15	30
12	Tanfloc SL	50	9,08	Aniônico	2	150	15	30
13	Tanfloc SL	25	9,02	Aniônico	0	150	15	30
14	Tanfloc SL	25	9,02	Aniônico	0,5	150	15	30
15	Tanfloc SL	25	9,00	Aniônico	1,0	150	15	30
16	Tanfloc SL	25	9,00	Aniônico	2,0	150	15	30
17	Tanfloc SL	25	9,07	Aniônico	3,0	150	15	30
18	Tanfloc SL	25	9,08	Aniônico	5,0	150	15	30
19	Tanfloc SG	35	3,00	Aniônico	2	150	15	30
20	Tanfloc SG	35	5,20	Aniônico	2	150	15	30
21	Tanfloc SG	35	7,04	Aniônico	2	150	15	30
22	Tanfloc SG	35	8,33	Aniônico	2	150	15	30
23	Tanfloc SG	35	9,08	Aniônico	2	150	15	30
24	Tanfloc SG	35	11,09	Aniônico	2	150	15	30
25	Tanfloc SG	5	8,06	Aniônico	2	150	15	30
26	Tanfloc SG	10	8,07	Aniônico	2	150	15	30
27	Tanfloc SG	20	8,08	Aniônico	2	150	15	30
28	Tanfloc SG	30	8,04	Aniônico	2	150	15	30
29	Tanfloc SG	40	8,05	Aniônico	2	150	15	30
30	Tanfloc SG	50	8,06	Aniônico	2	150	15	30

Continuação da Tabela VIII.2.

Amostra	Coagulantes Floculantes	Dosagens de coagulantes (mg L-1)	pH	Auxiliares de coagulação (μ L)	Dosagens dos auxiliares de coagulação (mg L-1)	Coagulação (rpm)	Floculação (rpm)	Tempo de decantação (min)
31	Tanfloc SG	25	8,04	Aniônico	0	150	15	30
32	Tanfloc SG	25	8,07	Aniônico	0,5	150	15	30
33	Tanfloc SG	25	8,07	Aniônico	1,0	150	15	30
34	Tanfloc SG	25	8,08	Aniônico	2,0	150	15	30
35	Tanfloc SG	25	8,08	Aniônico	3,0	150	15	30
36	Tanfloc SG	25	8,07	Aniônico	5,0	150	15	30
37	Tanfloc SG	30	7,40	Catiônico	0	150	15	30
38	Tanfloc SG	30	7,41	Catiônico	0,5	150	15	30
39	Tanfloc SG	30	7,43	Catiônico	1,0	150	15	30
40	Tanfloc SG	30	7,43	Catiônico	2,0	150	15	30
41	Tanfloc SG	30	7,45	Catiônico	3,0	150	15	30
42	Tanfloc SG	30	7,76	Não lônico	0	150	15	30
43	Tanfloc SG	30	8,01	Não lônico	0,5	150	15	30
44	Tanfloc SG	30	7,80	Não lônico	1,0	150	15	30
45	Tanfloc SG	30	8,06	Não lônico	2,0	150	15	30
46	Tanfloc SG	30	7,87	Não lônico	3,0	150	15	30
47	Tanfloc SG	30	8,03	Não lônico	5,0	150	15	30
48	Tanfloc SL	30	7,92	Catiônico	0	150	15	30
49	Tanfloc SL	30	7,94	Catiônico	0,5	150	15	30
50	Tanfloc SL	30	7,96	Catiônico	1,0	150	15	30
51	Tanfloc SL	30	7,96	Catiônico	2,0	150	15	30
52	Tanfloc SL	30	7,96	Catiônico	3,0	150	15	30
53	Tanfloc SL	30	7,96	Catiônico	5,0	150	15	30
54	Tanfloc SL	30	7,92	Não lônico	0	150	15	30
55	Tanfloc SL	30	7,94	Não lônico	0,5	150	15	30
56	Tanfloc SL	30	7,96	Não lônico	1,0	150	15	30
57	Tanfloc SL	30	7,96	Não lônico	1,5	150	15	30
58	Tanfloc SL	30	7,96	Não lônico	2,0	150	15	30
59	Tanfloc SL	30	7,96	Não lônico	3,0	150	15	30

8.3 ANEXO III

Tabela VIII.3: Resultados experimentais dos ensaios realizados no teste de jarro para a coagulação/floculação.

Análise	DQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	SVT (mg/L)	Condutividade (μS/cm)	Turbidez (UNT)	TOC (ppm)
1	131,3	134	37	1455	29,40	12,14
2	101,7	36	30	1191	0,90	10,32
3	93,2	80	44	1291	1,67	10
4	97,4	93	53	1387	1,70	10,01
5	89,0	69	51	1300	1,60	9,24
6	76,3	68	17	2618	1,51	8,52
7	114,4	97	27	1534	20,90	15,76
8	89,0	30	21	1236	2,23	8,2
9	110,0	28	23	1355	2,04	7,98
10	51,0	38	28	1246	2,01	7,39
11	139,8	47	43	1535	9,51	33,08
12	194,9	79	49	1561	12,50	9,61
13	27,0	97	27	1534	20,90	8,32
14	21,0	30	21	1236	2,23	7,26
15	23,0	28	23	1355	2,04	15,05
16	28,0	38	28	1246	2,01	7,43
17	43,0	47	43	1535	9,51	9,24
18	49,0	79	49	1561	12,50	14,57
19	209,7	85	58	953	29,60	41,84
20	197,0	56	24	596	3,27	25,321
21	76,3	20	14	665	3,47	7,42
22	76,3	48	32	646	2,76	4,07
23	70,0	52	32	743	2,95	4,65
24	114,4	60	38	2069	10,70	0,31
25	57,2	60	44	685	3,78	9,22
26	57,2	48	40	684	2,75	6,02
27	63,5	40	38	687	2,66	3,68
28	56,7	58	44	686	1,70	3,62
29	63,2	48	38	686	1,83	3,49
30	67,8	36	34	688	1,76	19,48

Continuação da Tabela VIII.3.

Análise	DQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	SVT (mg/L)	Condutividade (µS/cm)	Turbidez (UNT)	TOC (ppm)
31	93,2	38	36	674	2,70	9,22
32	61,4	32	30	674	2,30	6,02
33	55,0	40	38	673	1,82	3,68
34	72,0	38	24	676	2,30	3,62
35	84,7	28	26	673	2,60	3,49
36	84,7	20	18	674	3,30	18,88
37	60,3	36	21	837	2,38	6,96
38	52,0	26	14	844	1,28	8,11
39	50,4	22	10	845	1,25	6,83
40	56,2	19	12	839	1,16	7,30
41	57,0	21	11	824	0,80	6,74
42	66,1	20	16	835	2,54	7,31
43	66,9	18	8	822	1,20	4,54
44	62,8	18	12	825	1,40	5,06
45	66,9	12	8	810	1,34	5,68
46	64,4	10	8	826	2,03	5,70
47	68,5	10	6	824	1,58	8,53
48	69,4	32	22	857	2,27	6,63
49	75,2	22	14	851	1,30	6,77
50	70,2	14	6	853	1,04	5,47
51	71,0	14	10	841	0,92	6,98
52	70,2	14	6	834	1,10	7,25
53	66,1	16	12	830	1,08	6,20
54	61,1	32	10	841	3,22	7,47
55	50,4	29	18	824	4,05	6,69
56	69,4	36	22	816	0,80	5,03
57	62,8	20	6	808	1,00	6,54
58	68,5	21	17	825	4,45	6,09
59	62,8	20	10	821	1,47	6,01

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](#)