

Resumo

A implementação de um sistema biológico, seguido por uma adsorção em casca de pinheiro surgiu a partir da necessidade de eliminar pesticidas, que são considerados compostos prioritários, pela elevada toxicidade que apresentam. Pela sua persistência no Ambiente, mesmo a concentrações muito baixas, o impacto ambiental causado neste é considerável, sendo, como tal, necessário promover sistemas que eliminem estes pesticidas com eficiência.

O processo biológico implementado garante a remoção da matéria orgânica (medida através da CQO) a níveis consideráveis, sendo, no entanto, necessário um tratamento posterior ao biológico que garanta níveis de eliminação dos pesticidas abaixo de 0,1 µg/L (limite legal para águas de consumo). Foi utilizado, para este efeito, um processo de adsorção em casca de pinheiro, da espécie *Pinus Pinaster*, já que este é um sub-produto natural excedentário em Portugal, geralmente desperdiçado, não apresentando custos de regeneração, como sucede, por exemplo, com o carvão activado.

Os pesticidas estudados foram o lindano e o heptacloro, que apresentam características físico-químicas muito diferentes, sendo possível, deste modo, concluir acerca da influência destas no seu comportamento.

Para quantificar os pesticidas ao longo do processo, utilizou-se a cromatografia gasosa com detecção por captura de electrões, precedida de micro-extracção em fase sólida. Este método analítico permite quantificar níveis destes pesticidas acima de 0,010 µg/L, no caso do lindano, e de 0,257 µg/L, na análise do heptacloro. A incerteza global associada ao método, incluindo o processo de micro-extracção em fase sólida, revelou-se relativamente elevada para o heptacloro (da ordem dos 42,4%) e adequada para o lindano (16,7%).

A remoção de CQO no processo biológico implementado foi calculada, com base numa série de valores medidos à entrada e saída deste, durante um período de cerca de 2 meses e meio. A alimentação diária consistia numa solução sintética com teores conhecidos em matéria orgânica, e concentração de lindano e heptacloro de 1 µg/L (CQO média de 563,1 mg O₂/L). O valor médio de remoção desta propriedade é de 81,3%, não sendo este processo tão eficaz na eliminação dos pesticidas, o que comprova as suas características refractárias (15,7% na remoção do lindano e 77,7% na remoção do heptacloro). O tempo de retenção hidráulico utilizado neste processo foi de 4,19 h.

Na parte final do funcionamento contínuo, procedeu-se à adição diária de concentrações crescentes de pesticidas ao reactor, para tentar determinar a concentração limite a partir da qual estes pesticidas se revelam tóxicos para os microorganismos. Não foi detectado qualquer indício de toxicidade para a gama de concentrações estudada (1 µg/L até 1 mg/L).

A adsorção final foi realizada numa coluna de vidro com 70.0 cm de altura por 3,99 cm de diâmetro interno, e enchimento de 100,00 g de casca de pinheiro, com granulometria entre 125 e 300 µm. O caudal de passagem na coluna foi de 0,70 L/h, semelhante ao utilizado no processo biológico. As

análises efectuadas à saída da coluna de adsorção permitiram calcular a eficiência média de remoção do lindano, que foi de 37,1%, e de heptacloro (superior a 38,1%).

O processo global (processo biológico + adsorção em casca de pinheiro) permite remoções de lindano na ordem dos 52,8% (15,7% no tratamento biológico + 37,1% na adsorção por casca de pinheiro), suficiente para se atingirem valores à saída do tratamento no limite dos máximos legais (0,1 µg/L), para uma concentração média à entrada de cerca de 0,20 µg/L. No entanto, se a concentração à entrada atingir valores ligeiramente mais elevados, este tratamento deixa de ser eficiente na eliminação de lindano até aos limites legais.

Em relação ao heptacloro, concluiu-se que, ao invés do que sucede para o lindano, este sistema de tratamento implementado é eficiente na sua remoção (eliminação de 77,7% no processo de lamas activadas + eliminação superior a 38,1% no processo de adsorção em casca de pinheiro).

Face aos resultados obtidos para o lindano, deverá ser considerada a utilização futura de outro processo de tratamento mais eficaz, nomeadamente um processo biológico com lamas activadas conjugado com uma adsorção com adsorvente em pó, que é um tratamento bastante eficaz na eliminação deste pesticida, segundo alguns investigadores.

Abstract

The implementation of a biological system, followed by adsorption in pinus bark raised from the necessity of eliminating pesticides, which are considered priority compounds due to its high toxicity. For its persistence in the Environment, even in very small concentrations, the environmental impact caused is considerable, which leads to the necessity of promoting systems capable of efficient elimination of these pesticides.

The biological process implemented guarantees organic matter elimination (measured by OCD) at considerable levels. It is although necessary a treatment next to the biological one able to guarantee pesticides elimination levels under 0,1 µg/L (legal limit for consumption water). It was used, for this effect, an adsorption process in pinus bark, of the Pinus Pinaster specie, since this is a natural by-product that exists in very large quantities in Portugal, which is usually wasted, and doesn't present any regeneration costs, as it happens with the activated carbon, for instance.

The studied pesticides were the lindane and heptachlor, which present different physico-chemical properties, allowing us to conclude about their influence in the pesticides behaviour.

To quantify the pesticides through the process, it was used a solid phase micro-extraction (SPME) process followed by a gaseous chromatography with an electron capture detector. This analytical method is able of quantifying pesticides levels above 0,010 µg/L, for lindane, and 0,257 µg/L, in heptachlor analysis. The global uncertainty associated with the method, including the SPME process, was relatively high for the heptachlor (about 42,4%) and adequate for lindane (16,7%).

The OCD in the biological process was evaluated in the basis of a serie of values measured before entering the process and after leaving it, for a period of about two and a half months. The diary feed consisted on a synthetic solution with known organic matter levels, and concentration of lindane and heptachlor of 1 µg/L (the average value of OCD is 563,1 mg O₂/L). This process was able to guarantee an average removal of 81,3%. This process was not so effective in what the pesticides elimination respects, which proves its refractory characteristics (15,7% in lindane remotion and 77,7% in heptachlor remotion). In this process was used a hydraulic retention time (HRT) of 4,19 h.

In the final part of the continuos experience, the pesticides were added in a dairy basis to the reactor in growing concentrations, in order to determine the limit concentration above wich this pesticides start to become toxic for the micro-organisms.

It wasn't detected any sign of toxicity in the studied concentrations levels (from 1 µg/L to 1 mg/L).

The final adsorption occurred in a glass column with 70,0 cm of height by 3,99 cm of internal diameter, filled with 100,00 g of pinus bark, with particles sizes between 125 and 300 µm. The passage debit in this column was 0,70 L/h, which is equal to the debit used in the biological process. The analysis that were made from samples collected at the end of the adsorption column allowed the calculation of the average removal efficiency for the lindane, which was 37,1%, and for heptachlor (above 38,1%).

The global process (biological process + pinus bark adsorption) is able to guarantee removal efficiencies of 52,8% for lindane (15,7% in the biological treatment + 37,1 % in the pinus bark adsorption), which is sufficient to reach values inside the legal limits (0,1 µg/L) at the end of the treatment, for an average feed concentration of 0,20 µg/L. Although, this treatment won't be able to eliminate lindane efficiently if the feed concentration reaches higher values.

In what heptachlor respects, it has been concluded that this treatment system is efficient in its removal (elimination of 77,7% in the activated sludge process + elimination above 38,1% in the pinus bark adsorption).

Due to the lindane results, it should be considered the future consideration of a more efficient treatment process, more precisely a biological process based on activated sludge in addition with an adsorption with a powdered adsorbent, which is a effective treatment in the elimination of this pesticide, based on several investigators studies.