

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Departamento de Engenharia Química

Relatório de estágio

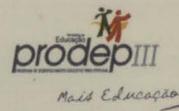
Tratamento físico-químico (adsorção e coagulação/floculação química) de efluentes líquidos de cabines de pinturas de empresas do sector da madeira e mobiliário.

Trabalho realizado por:

Rosa Cristina da Rocha Alves

66(047.3)
LEQ 2000/ALVr

Janeiro de 2001



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Departamento de Engenharia Química

Relatório de estágio

**Tratamento físico-químico (adsorção e
coagulação/floculação química) de efluentes líquidos
de cabines de pinturas de empresas do sector da
madeira e mobiliário.**

Trabalho realizado por:

Rosa Cristina da Rocha Alves

Janeiro de 2001

66 (047.3) / LEQ 2000 / ALV₂

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	88333
CDU	
Data	20 / 4 / 2007

IDIT – Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica



O IDIT é uma associação privada sem fins lucrativos, de utilidade pública, fundada em 1989, que tem por missão a promoção do desenvolvimento e a introdução da inovação tecnológica no tecido empresarial envolvente, e o aconselhamento e resolução de problemas tecnológicos das empresas, em áreas tecnológicas seleccionadas.

Em 1999, realizou-se a fusão por incorporação no IDIT do Centro de CIM do Porto (CCP), uma organização activa em projectos de I&D (Investigação e Desenvolvimento) nacionais e internacionais e em formação avançada, utilizando a sua plataforma CIM.

Localizado em Santa Maria da Feira, 30 km a sul do Porto, no centro de uma importante área industrial, rica quer em sectores tradicionais como o calçado, a cortiça, a madeira e a cerâmica, quer em novos sectores como os moldes e os componentes para a indústria automóvel, e vizinho do Europarque, um moderno Centro de Congressos e Exposições, e do futuro Parque de Ciência e Tecnologia do Porto, o IDIT actua num conjunto seleccionado de áreas horizontais, nomeadamente processamento de materiais por laser, robótica, simulação, sistemas integrados de fabrico, informática industrial, acústica e vibrações e tecnologias ambientais.

O departamento de Ambiente e Poluição contribui para o estudo e resolução de problemas ambientais e de poluição, em particular na indústria transformadora. Desenvolve metodologias de tratamento de efluentes, a endogeneização de tecnologias menos poluentes, realização de diagnósticos e auditorias ambientais, formação de técnicos e estudos de caracterização ambiental.

Resumo

Este estágio teve como objectivo o estudo de vários tipos de tratamentos físico-químicos, tais como adsorção e coagulação/floculação química, aplicáveis a efluentes líquidos provenientes de cabines de pinturas de empresas do sector da madeira e mobiliário.

A água está a tornar-se um bem precioso e cada vez mais é necessário proteger a que ainda temos. Assim sendo, há cada vez mais a necessidade de tratar as águas residuais, de modo que estas não representem um perigo para a Natureza. Como solução para o problema de Poluição optou-se pela adsorção, nomeadamente com carvão activado e pela coagulação/floculação química.

Para tomar conhecimento da técnica de adsorção, foram efectuados ensaios com o objectivo de estudar a eficiência do carvão activado em pó na remoção de cor e de fenol.

Foi efectuado um estudo, com o objectivo de determinar a quantidade de uma solução corada que pode ser tratada com carvão activado granulado, em contínuo. No final, procedeu-se à regeneração térmica do carvão e foi realizado um novo estudo, com o carvão regenerado, com o objectivo de verificar a eficiência da regeneração.

Com o objectivo de maximizar a remoção de parâmetros indicadores de Poluição, estudou-se a tratabilidade por coagulação/floculação química seguida de adsorção com carvão activado em pó, de um efluente proveniente de cabines de pintura de 6 indústrias distintas.

Agradecimentos

Agradeço a:

Engenheiro Helder Durão (IDIT)

Doutora Lúcia Santos (FEUP)

Engenheira Cidália Botelho (FEUP)

pelos seus apoios e disponibilidades prestados para a concretização deste estágio.

Índice

1 Introdução	1
1.1 Adsorção	1
1.1.1 Isotérmica de Freundlich	2
1.1.2 Isotérmica de Langmuir	3
1.1.3 Isotérmica de Brunauer, Emmet e Teller (<i>BET</i>)	4
1.1.4 Adsorção de misturas	4
1.1.5 Adsorção com carvão activado	5
1.1.5.1 Produção de carvão activado	5
1.1.5.2 Tratamento com carvão activado em pó (<i>PAC</i>)	6
1.1.5.3 Tratamento com carvão activado granulado (<i>GAC</i>)	6
1.1.5.4 Regeneração do carvão	7
1.1.5.5 Zona de transferência de massa	8
1.1.5.6 Capacidade adsorptiva do carvão	9
1.1.5.7 Capacidade adsorptiva <i>breakthrough</i>	10
1.2 Coagulação/floculação química	11
1.2.1 Operação	12
1.2.2 Propriedades dos coagulantes	13
1.2.3 Mecanismos de coagulação	15
2 Procedimento experimental	17
2.1 Adsorção com carvão activado	17
2.1.1 Ensaios com carvão activado em pó (<i>batch</i>)	17
2.1.2 Ensaios com carvão activado granulado (contínuo)	17
2.1.2.1 Regeneração térmica do carvão activado granulado	18
2.2 Coagulação/floculação química	18
3 Resultados	20
3.1 Adsorção com carvão activado	20
3.1.1 Ensaios com carvão activado em pó (<i>batch</i>)	20
3.1.1.1 Remoção de cor	20
3.1.1.2 Remoção de fenol	22
3.1.2 Ensaios com carvão activado granulado (contínuo)	23
3.1.2.1 Remoção de cor	23
3.2 Coagulação/floculação química seguida de adsorção	25

4 Conclusão	33
5 Bibliografia	34
Anexo A – Resultados relativos à remoção de azul de metileno em <i>batch</i>.	35
Anexo B – Resultados relativos à remoção de fenol em <i>batch</i>.	36
Anexo C – Resultados relativos à remoção de azul de metileno em contínuo.	41
Anexo D – Resultados relativos aos ensaios de coagulação/floculação química.	43

1 Introdução

1.1 Adsorção

A adsorção representa a remoção de gases, líquidos ou sólidos de uma solução embora, na generalidade, seja aplicada como um processo de remoção de substâncias solúveis numa interface apropriada. Essa interface pode ser entre um líquido e um gás, um sólido ou outro líquido.

A adsorção de um soluto num sólido é denominada adsorção física, ou de van der Waals: no interior de um sólido, as moléculas estão completamente rodeadas por moléculas semelhantes logo, sujeitas a forças equilibradas. As moléculas à superfície estão sujeitas a forças não equilibradas. A figura 1 representa as forças num sólido.

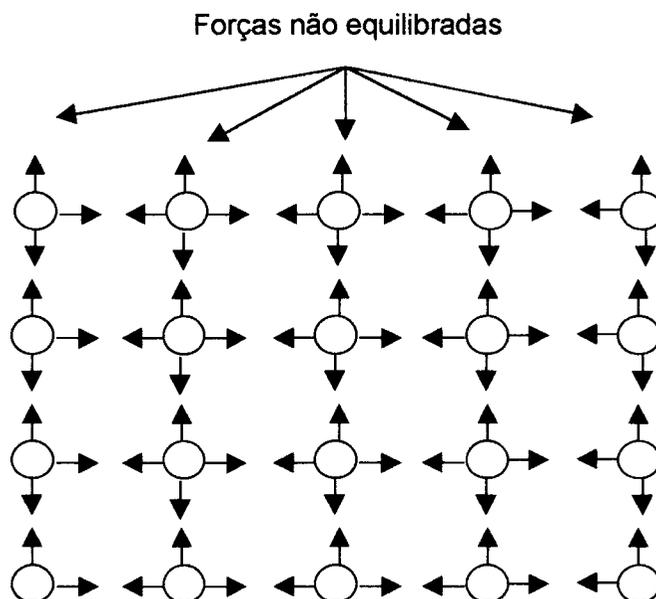


Figura 1. Representação das forças num sólido.

Uma vez que as forças não equilibradas são suficientemente fortes, podem atrair moléculas de um soluto que esteja em contacto com o sólido.

A velocidade e o grau de adsorção dependem de vários factores, tais como: *pH*, temperatura, concentração inicial e também tamanho, peso e estrutura moleculares.

O processo de adsorção ocorre em três passos:

- ◆ Macrotransporte;
- ◆ Microtransporte;

◆ Adsorção.

Macrotransporte – Representa o movimento da matéria orgânica, por difusão, através da água até à interface líquido-sólido.

Microtransporte – Involve a difusão da matéria orgânica através do sistema de macroporos do adsorvente.

Adsorção – Ocorre na superfície do adsorvente, nos macroporos e mesoporos. Como a área da superfície é muito menor que a área dos microporos, a quantidade de material lá adsorvida é desprezável.

O termo sorção é usado para descrever a ligação da matéria orgânica ao adsorvente. Quando a velocidade de sorção iguala a de dessorção, atinge-se o equilíbrio e esgota-se a sua capacidade.

A quantidade de adsorvido que pode ser retida no adsorvente é uma função das características e da concentração do adsorvido, como também da temperatura. Geralmente, a quantidade de material adsorvido é determinado como uma função da concentração, a temperatura constante. A função resultante é chamada de isotérmica de adsorção.

A capacidade teórica de adsorção de um adsorvente, para um contaminante em particular, pode ser calculada determinando a sua isotérmica de adsorção.

Os modelos usados para descrever as isotérmicas experimentais foram desenvolvidas por:

- ◆ Freundlich;
- ◆ Langmuir;
- ◆ Brunauer, Emmet e Teller (*BET*).

1.1.1 Isotérmica de Freundlich

A forma empírica da isotérmica de Freundlich é definida do seguinte modo:

$$q = \frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

onde:

q = massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente utilizada ($\text{mg}_{\text{adsorvido}} / \text{mg}_{\text{adsorvente}}$);

x = massa de soluto adsorvida (mg ou mol);

m = massa de adsorvente;

K_f = constante empírica;

C_e = concentração de equilíbrio de soluto (mg/L ou M);

n = constante empírica.

As constantes podem ser determinadas fazendo a representação (x/m) vs. C e usando a equação (1) linearizada, obtendo-se:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

1.1.2 Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir deriva de conceitos teóricos e é definida como:

$$q = \frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

onde:

q = massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente utilizada ($\text{mg}_{\text{adsorvido}} / \text{mg}_{\text{adsorvente}}$);

x = massa de soluto adsorvida (mg ou mol);

m = massa de adsorvente;

C_e = concentração de equilíbrio de soluto (mg/L ou M);

a = constante empírica;

b = constante empírica.

Esta isotérmica, foi desenvolvida assumindo que há um número fixo de locais acessíveis na superfície do adsorvente, todos com a mesma energia e que a adsorção é reversível. O equilíbrio é atingido quando a velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície iguala a velocidade de dessorção das moléculas da superfície.

A velocidade em cada processo de adsorção é proporcional à *driving force*, que traduz a diferença entre a quantidade adsorvida a uma dada concentração e a

quantidade máxima que pode ser adsorvida a essa concentração. À concentração de equilíbrio, a diferença é zero. As constantes podem ser determinadas representando $C/(x/m)$ vs. C e usando a equação (3) rearranjada:

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e \quad (4)$$

1.1.3 Isotérmica de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

O modelo de *BET* assume que cada camada de moléculas é adsorvida por cima de uma outra previamente adsorvida. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isotérmica de *BET* é definida da seguinte forma:

$$q = \frac{x}{m} = \frac{bkC_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (k-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (5)$$

onde:

q = massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente utilizada ($\text{mg}_{\text{adsorvido}} / \text{mg}_{\text{adsorvente}}$);

x = massa de soluto adsorvida (mg ou mol);

m = massa de adsorvente;

b = constante empírica.

k = constante relacionada com a energia de adsorção.

C_e = concentração de equilíbrio de soluto (mg/L ou M);

C_s = concentração de saturação do soluto (mg/L ou M);

As constantes podem ser determinadas efectuando uma representação de $C_e/(C_s - C_e)(x/m)$ vs. C_e/C_s e usando a equação (5) linearizada:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) \left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{kb} + \left(\frac{k-1}{kb}\right) \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (6)$$

1.1.4 Adsorção de misturas

Na aplicação da adsorção ao tratamento de águas residuais, pode encontrar-se misturas de compostos orgânicos. Normalmente, há uma diminuição da

capacidade adsorptiva, de cada componente individual numa solução de muitos componentes. Pode haver preferência na adsorção das moléculas mais pequenas e mais leves, sendo estas mais adsorvidas. A capacidade adsorptiva total de um adsorvente numa mistura, pode ser superior à capacidade adsorptiva com um só componente.

1.1.5 Adsorção com carvão activado

O carvão é utilizado num processo de polimento após um tratamento biológico, para remover a fracção restante da matéria orgânica dissolvida, como também resíduos de compostos inorgânicos, tais como azoto, sulfatos ou metais pesados. Dependendo do meio de contacto carbono/água, a matéria particulada presente poderá também ser removida.

A adsorção é favorecida para valores baixos de pH , pois o carvão fica carregado positivamente ao adsorver iões H^+ , a maioria da matéria coloidal e os grupos ionizados da matéria orgânica estão carregados negativamente.

O processo de adsorção é exotérmico, embora ocorra mais rapidamente a altas temperaturas, devido ao aumento da difusão das moléculas nos poros do carvão. A quantidade adsorvida no equilíbrio, se este for atingido, será menor a altas temperaturas.

A velocidade de remoção aumenta com o aumento da concentração, mas diminui com o aumento do tamanho e peso moleculares e com a complexidade da estrutura molecular.

A isotérmica de Freundlich é a mais utilizada na descrição das características de adsorção do carvão activado utilizado no tratamento de águas e águas residuais.

1.1.5.1 Produção de carvão activado

Os materiais utilizados na produção de carvão activado, podem ser de vários tipos: amêndoa, coco, casca de noqueira, outras madeiras e carvão. A primeira etapa consiste em carbonizar o material. O material é aquecido, até adquirir a cor vermelha, mas sem ar suficiente para provocar a combustão.

O carvão é activado por exposição a um gás oxidante, a altas temperaturas. O gás desenvolve uma estrutura porosa no carvão, o que implica uma elevada área superficial interna. As propriedades da superfície dependem do material inicial e do

procedimento. A figura seguinte traduz esquematicamente a transformação que ocorre no carvão pela acção da activação.



Figura 2. Esquema representativo do carvão antes e após a activação.

O material base afecta a distribuição de tamanho de poros, tal como as características da regeneração.

Depois de activado, o carvão é separado em diferentes tamanhos e capacidades de adsorção. Há duas classificações distintas para o carvão em relação ao seu tamanho: em pó, com dimensões inferiores a 0,075 mm e granulado, com dimensões superiores a 0,1 mm.

1.1.5.2 Tratamento com carvão activado em pó (PAC)

No tratamento de um efluente, o carvão activado em pó é adicionado após o tratamento biológico, numa bacia de contacto. Por acção da força gravítica, ao fim de um certo intervalo de tempo, o PAC deposita no fundo do tanque e a água tratada é retirada do mesmo.

Como o carvão é muito fino, pode ser necessário adicionar um floculante, tal como um polielectrólito, para remover as suas partículas. Há outra alternativa para remover o carvão, que é efectuar uma filtração, com filtros para granulos médios.

1.1.5.3 Tratamento com carvão activado granulado (GAC)

No tratamento com este tipo de carvão são usadas colunas de leito fixo. Na figura 3 está representado um exemplo desse tipo de colunas.

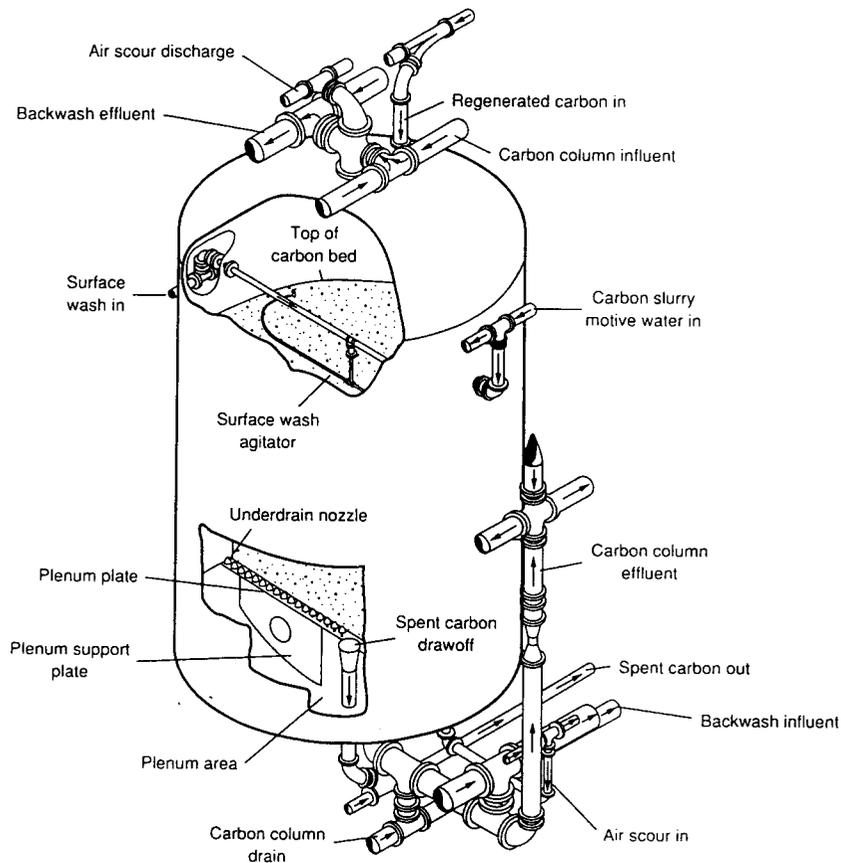


Figura 3. Coluna típica para o uso de GAC.

A água entra pelo topo da coluna e é retirada pelo fundo. O carvão é suportado por um sistema apoiado no fundo da coluna.

A remoção de contaminantes ocorre por três mecanismos:

- ◆ Adsorção;
- ◆ Filtração de partículas maiores;
- ◆ Deposição parcial de material coloidal.

A percentagem de remoção depende, sobretudo do tempo de contacto entre o efluente e o carvão.

1.1.5.4 Regeneração do carvão

A grande vantagem do carvão activado reside na possibilidade da sua regeneração (30 ou mais vezes), que pode ser efectuada de várias formas: lavando-o com solventes orgânicos, ácidos minerais ou soda cáustica; com vapor ou calor seco.

A regeneração térmica inclui três passos:

- ◆ Secagem;
- ◆ Pirólise dos adsorvidos;
- ◆ Reactivação.

Secagem – O carvão é exposto a uma temperatura de 100°C durante um intervalo de tempo de 15 min.

Pirólise dos adsorvidos – Promove-se um aumento brusco de temperatura, de 100°C até 800°C, num período de tempo de 5 min, o que permite que a decomposição da matéria orgânica, facilitando a sua remoção dos grânulos de carvão.

Reactivação – Ocorre na presença de vapor numa atmosfera reduzida, a temperaturas superiores a 800°C, durante 10 min.

O carvão pode ser também regenerado por crescimento biológico na sua superfície. A regeneração biológica pode aumentar a remoção, até mesmo de compostos não degradáveis. Este fenómeno, pode dever-se à libertação de locais activos ocupados por compostos degradáveis, o que aumenta a possibilidade do carvão remover outros compostos.

No processo de regeneração, 5% a 10% de carvão é destruído e tem de ser substituído por carvão novo ou virgem. A capacidade de adsorção do carvão regenerado é ligeiramente menor do que a do carvão virgem, pois há a possibilidade de nem toda a matéria orgânica ser removida.

O que foi mencionado anteriormente aplica-se ao GAC, pois recorrendo ao uso do PAC surge um problema relativamente à sua regeneração, uma vez que ainda não há uma metodologia bem definida.

1.1.5.5 Zona de transferência de massa

A área do leito de GAC onde a sorção ocorre é denominada de zona de transferência de massa, *MTZ*. Na figura seguinte está esquematizada a *MTZ*.

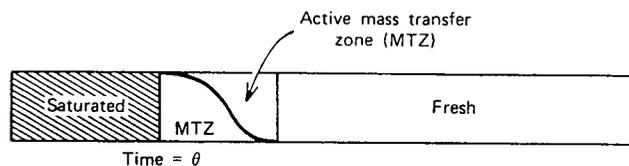


Figura 4. Representação da *MTZ*.

No decorrer de um ensaio, depois da água contaminada passar pela região do leito cuja profundidade iguale a *MTZ*, a concentração do contaminante na água é reduzida ao valor mínimo. Abaixo da *MTZ* não ocorre mais adsorção.

Quando as partículas de carvão no topo ficarem saturadas com matéria orgânica, a *MTZ* desloca-se no leito, para baixo até o *breakthrough*, como está representado na figura 5.

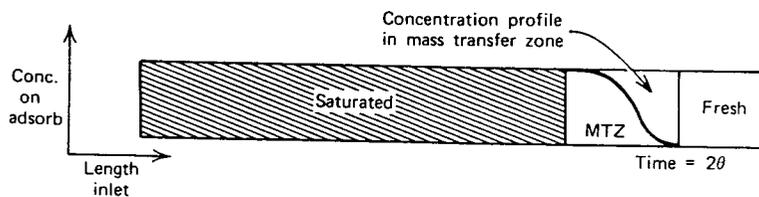


Figura 5. Evolução da *MTZ* ao longo da coluna de adsorção.

A espessura da *MTZ* varia com o fluxo devido à dispersão, difusão e à formação de canais entre os grânulos de carvão.

1.1.5.6 Capacidade adsorptiva do carvão

A capacidade adsorptiva do carvão é estimada a partir de uma isotérmica, tal como a da figura seguinte.

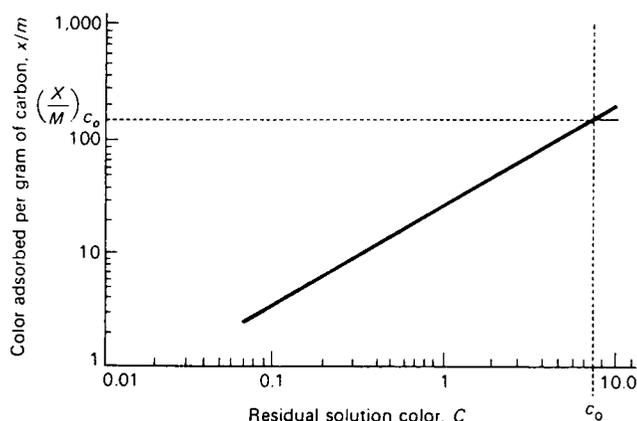


Figura 6. Isotérmica típica de descolorização.

Usando a figura, a capacidade adsorptiva pode ser estimada traçando uma linha vertical partindo da concentração inicial, C_0 , e extrapolando a isotérmica até interceptar essa mesma linha.

O ponto de intercepção, $(x/m)_{C_0}$, pode ser lido na escala vertical. O seu valor representa a quantidade de constituintes adsorvidos por unidade de peso de carvão, quando este está em equilíbrio com a concentração inicial de constituinte.

1.1.5.7 Capacidade adsorptiva *breakthrough*

A capacidade adsorptiva *breakthrough* do GAC, $(x/m)_b$, é uma porcentagem da capacidade adsorptiva teórica calculada a partir da isotérmica, $(x/m)_0$. Essa porcentagem varia entre 25% a 50%. Depois de conhecermos a capacidade adsorptiva, podemos calcular o tempo de *breakthrough* pela seguinte equação:

$$\left(\frac{x}{m}\right)_b = \frac{X_b}{M_c} = Q \left(C_i - \frac{C_b}{2} \right) \frac{t_b}{M_c} [8.34 \text{ lb / Mgal} (\text{mg / L})] \quad (7)$$

onde:

$(x/m)_b$ = capacidade adsorptiva *breakthrough* (lb/lb ou g/g);

X_b = massa de matéria orgânica na coluna da GAC no *breakthrough* (lb ou g);

M_c = massa de carvão na coluna (lb ou g);

Q = caudal (Mgal/dia);

C_i = concentração de matéria orgânica à entrada (mg/L);

C_b = concentração de matéria orgânica no *breakthrough* (mg/L);

t_b = tempo de *breakthrough* (dia).

A equação anterior foi desenvolvida assumindo que C_i é constante e que a concentração de efluente aumenta linearmente com o tempo, de zero até C_b . Rearranjando a equação (7), pode calcular-se directamente o tempo de *breakthrough*:

$$t_b = \frac{\left(\frac{x}{m}\right)_b M_c}{Q \left[C_i - \left(\frac{C_b}{2}\right) \right] [8.34 \text{ lb / Mgal (mg / L)}]} \quad (8)$$

No caso de utilizar-se *PAC*, a isotérmica de adsorção é usada em conjunto com um balanço material, para obter uma estimativa da quantidade de carvão que deve ser adicionada.

1.2 Coagulação/floculação química

Uma grande fracção das partículas suspensas numa água são suficientemente pequenas para que a sua remoção num tanque de sedimentação seja impossível de ocorrer a velocidades razoáveis. Ao efectuar um tratamento de coagulação/floculação, tem-se como objectivo aumentar o tamanho dessas partículas, com vista à sua separação por gravidade.

O termo *coagulação* representa a destabilização das partículas presentes numa solução. Este processo envolve uma agitação rápida para dissolver e dispersar o coagulante, que tem como função promover essa destabilização.

O termo *floculação* representa uma técnica de mistura lenta, que permite a aglomeração de partículas destabilizadas. Os flocos formados terão de ter dimensões suficientes para que sedimentem apenas por acção da gravidade.

O processo de coagulação/floculação promove a remoção de vários tipos de partículas: coloidais (0,001 – 1 μm); supra – coloidais (1 – 100 μm) e outras partículas dificilmente sedimentáveis.

Normalmente as partículas estão carregadas electricamente, o que dificulta a sedimentação. Na maioria dos casos, a carga é negativa e deve-se a: adsorção de iões (como OH^-); ionização de grupos químicos (carboxilo e amino) à superfície da partícula e iões formados por reacção entre a partícula e o líquido. A amplitude, tal como o sinal da carga dependem do *pH*.

1.2.1 Operação

Há vários compostos normalmente usados em processos de coagulação, de origem orgânica ou inorgânica. Os coagulantes mais utilizados são os de origem inorgânica, tais como: sulfato de alumínio (alúmen), cloreto férrico, sulfato férrico, aluminato de sódio, sulfato ferroso, etc.

De forma a promover e activar a formação dos flocos, pode adicionar-se ajudantes de floculação, que não interferem na coagulação. Pode usar-se sílica activada, em conjunto com sulfato de alumínio, ou então polielectrólitos, em conjunto com sais de alumínio e de ferro.

Uma unidade de tratamento de coagulação/floculação pode ser construída em série: coagulação — floculação — sedimentação, tal como está representado na figura 7:

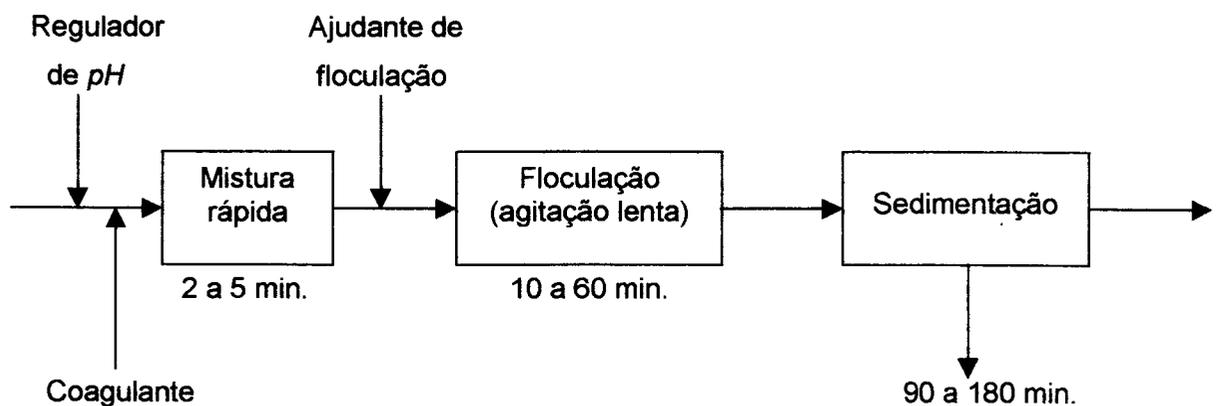


Figura 7. Processo de coagulação/floculação em série.

A unidade de tratamento pode ser constituída por um só tanque, onde se promove todas as etapas, que normalmente têm uma duração de: coagulação – 1 minuto; floculação – 30 minutos e sedimentação – 2 a 4 horas, seguida de uma filtração para remover a matéria não sedimentável.

A escolha do melhor coagulante para uma determinada água é ditada pela razão custo/eficiência. O alúmen é de longe o mais utilizado, embora nem sempre seja o mais eficiente, além de aumentar a concentração de alumínio na água tratada.

A remoção de contaminantes específicos pode ser afectada por vários factores, tais como: temperatura, *pH*, alcalinidade, composição química da água,

coagulante utilizado e respectiva dosagem, ajudantes de floculação e tempo de contacto do coagulante com a água.

Baixas temperaturas desfavorecem a remoção dos sólidos suspensos e da turvação, contudo favorecem a remoção do carbono orgânico total. Na tabela 1 estão apresentadas as gamas de *pH* ótimo para alguns coagulantes.

Tabela 1. Gama de *pH* ótimo para alguns coagulantes metálicos.

Coagulante	<i>pH</i>
Sulfato de alumínio	4,0 – 7,0
Sulfato ferroso	≥ 8,5
Cloreto férrico	3,5 – 6,5 e ≥ 8,5
Sulfato férrico	3,5 – 7,0 e ≥ 9,0

O *pH* pode ser ajustado adicionando ácidos ou bases. Para diminuir o *pH*, normalmente usa-se ácido sulfúrico e para aumentar usa-se hidróxido de sódio ou de cálcio. Para aumentar a alcalinidade sem aumentar o *pH* pode adicionar-se bicarbonato de sódio.

Há um outro factor a considerar na escolha do melhor coagulante: a afinidade das partículas para a água. As partículas hidrófobas destabilizam facilmente na presença de electrólitos. A estabilidade destas partículas depende da sua carga eléctrica. As hidrófilas frequentemente necessitam de tratamentos especiais, uma vez que a água nelas adsorvida retarda a floculação. As dosagens de coagulante necessárias são cerca de 10 a 20 vezes superiores às utilizadas na destabilização de partículas hidrófobas.

O processo de coagulação/floculação pode ser aplicado a vários tipos de efluentes, tais como: de fábricas de papel, cartão, calçado, madeira, rolamentos (sabões, detergentes, óleos, solventes, etc.), borracha (latex), borracha sintética, da indústria têxtil e lavandarias (detergentes aniónicos, que estabilizam os coloides).

1.2.2 Propriedades dos coagulantes

As propriedades dos coagulantes variam entre si e, como já foi referido anteriormente, cada um deles pode apresentar diferentes comportamentos, por exemplo, a *pH* diferente.

De seguida, apresenta-se algumas propriedades de:

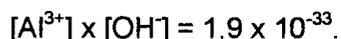
- ◆ Sulfato de alumínio;
- ◆ Sais férricos;
- ◆ Polielectrólitos.

Sulfato de alumínio – O comportamento deste floculante varia com a gama de *pH* em que se encontra:

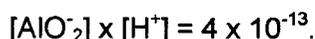
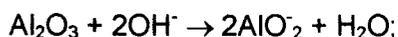
- Meio neutro:



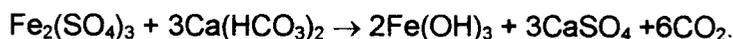
- Meio ácido :



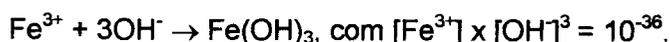
- Meio alcalino:



Sais férricos – A sua adição $\{\text{FeCl}_3; \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\}$ provoca um abaixamento de *pH* e uma diminuição da alcalinidade. Estes sais são mais difíceis de manusear. As reacções que se dão são traduzidas por:



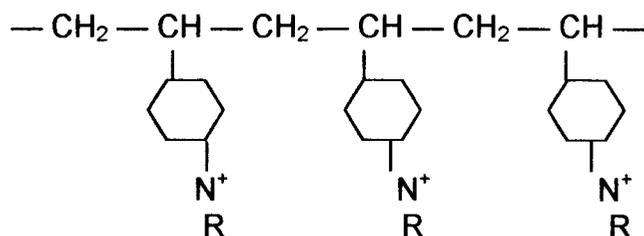
Ou seja, a reacção característica é:



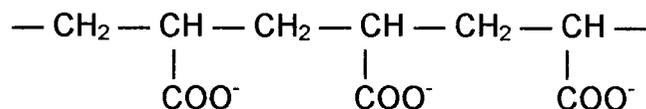
Polielectrólitos – São excelentes coagulantes, que podem ser usados em conjunto com coagulantes metálicos, ou sem adição de qualquer outro composto. Um grande número destes produtos foi aprovado no tratamento de águas para consumo humano. As dosagens permitidas vão de 1 mg/L até 150 mg/L.

Os polielectrólitos podem apresentar cadeias lineares ou ramificadas, com 1, 2 ou 3 grupos diferentes, por exemplo: $-\text{COOH}$; $-\text{OH}^-$; NH_2^+ ; R; NR_2^+ ; etc. Existem três tipos de polielectrólitos: catiónicos (com grupos positivos), aniónicos (com grupos negativos) e anfotéricos (com grupos positivos e negativos). Na figura seguinte estão representados exemplos de estruturas moleculares de polielectrólitos:

Catiónico:



Aniónico:



Anfotérico:

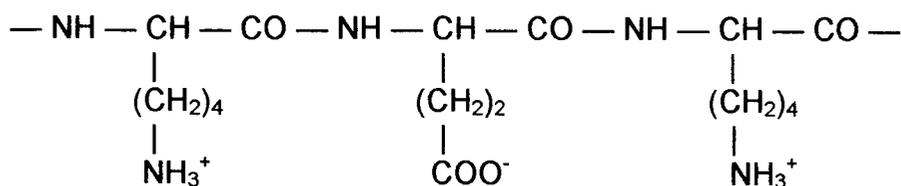


Figura 8. Exemplos de estruturas moleculares de polieletrólitos.

1.2.3 Mecanismos de coagulação

Os mecanismos de coagulação representam as diferentes formas de destabilização de uma suspensão. Ao promover a destabilização, permite-se uma agregação das partículas.

Há quatro tipos de mecanismos de coagulação:

- ◆ Coagulação electrostática;
- ◆ Adsorção e neutralização da carga;
- ◆ Retenção num precipitado;
- ◆ Adsorção por polímeros e ligação interpartículas.

Coagulação electrostática – Consiste em provocar a compressão da dupla camada, para tornar a agregação mais compacta. Para obter o resultado desejado, basta aumentar a força iónica, que é dada por:

$$\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (9)$$

onde:

c_i = concentração molar (mol/L);

z_i = carga do ião.

Para promover esse aumento, basta adicionar um electrólito, que provoca o aumento da densidade de cargas em solução, assim como a concentração. Os iões formados a partir desse electrólito reduzem as forças repulsivas entre as partículas, comprimindo assim a dupla camada.

Adsorção e neutralização da carga – A adsorção de contra-íões, tais como moléculas complexas orgânicas e aniões ou catiões inorgânicos, conduz a uma diminuição do potencial à superfície da partícula. A adição de catiões ou aniões inorgânicos provoca um aumento da força iónica do meio (coagulação electrostática). A dosagem do coagulante deve ser determinada através de relações estequiométricas, pois quando se adicionam dosagens demasiado elevadas há o risco da suspensão voltar a estabilizar. Os coagulantes mais utilizados são o Fe^{3+} e Al^{3+} .

Retenção num precipitado – As partículas são captadas e retidas num precipitado de formação rápida. Os coagulantes utilizados são: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; FeCl_3 ; FeSO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; CaO ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; etc. Há formação de hidróxidos metálicos de baixa solubilidade.

Adsorção por polímeros e ligações interpartículas – Este mecanismo representa a floculação, que consiste na adição de polímeros, que podem ser aniónicos, catiónicos, não-iónicos ou anfotéricos. Neste caso, há a possibilidade de usar-se simultaneamente floculantes inorgânicos.

2 Procedimento experimental

2.1 Adsorção com carvão activado

2.1.1 Ensaios com carvão activado em pó (*batch*)

Os ensaios laboratoriais são realizados numa estufa, a temperatura constante, com o objectivo de determinar as isotérmicas de adsorção, para que os resultados sejam posteriormente aplicados à escala industrial. Procura-se então definir, por via experimental os valores mais adequados para alguns parâmetros que influenciam directamente este processo, tais como: concentração de carvão activado, temperatura e gama de *pH* que maximizam a remoção de carga poluente.

O procedimento experimental associado à realização dos ensaios foi o seguinte:

1. Colocaram-se 500 mL de amostra em goblés;
2. Colocaram-se os goblés numa estufa, até que a temperatura das soluções estabilizasse;
3. Colocou-se em cada goblé uma barra magnética (num agitador magnético) e, em condições de forte agitação, adicionou-se a quantidade de carvão activado a testar. O período de agitação rápida foi, para cada ensaio, cerca de 2 minutos;
4. Durante o período de agitação rápida procedeu-se ao acerto de *pH*, apenas em alguns dos ensaios, até ao valor desejado;
5. Após o período de agitação rápida, que promove a dispersão do carvão, segue-se um período de agitação mais lenta; este período prolonga-se por cerca de 60 minutos;
6. Após o período de agitação mais lenta, filtram-se os líquidos com o auxílio de papel de filtro. Recolhem-se então amostras dos filtrados para análise posterior.

2.1.2 Ensaios com carvão activado granulado (contínuo)

Os ensaios laboratoriais são realizados com o objectivo de determinar a curva *breakthrough* e, conseqüentemente, o volume de amostra que pode ser tratado.

O procedimento experimental associado à realização dos ensaios foi o seguinte:

1. Colocaram-se os enchimentos na coluna;
2. Fez-se passar, através da coluna, a solução a tratar, com o auxílio de uma bomba peristáltica;
3. Recolhem-se amostras periodicamente para análise posterior.

2.1.2.1 Regeneração térmica do carvão activado granulado

O procedimento experimental seguido na regeneração térmica do carvão activado granulado foi o referido na *Introdução* (tópico 1.1.5.4) e é o seguinte:

1. O carvão é introduzido numa estufa, a uma temperatura de 100°C, durante um intervalo de tempo de 15 min.
2. Transfere-se o carvão para uma mufla, promovendo um aumento brusco de temperatura, de 100°C até 800°C, num período de tempo de aproximadamente 5 min.
3. Ainda na mufla, o carvão é exposto a temperaturas superiores a 800°C, durante 10 min.

2.2 Coagulação/floculação química

Os ensaios laboratoriais são realizados num aparelho vulgarmente designado por "Jar-Test", o qual reproduz à escala reduzida as condições do tratamento físico-químico à escala industrial. Assim, procura-se definir os valores mais adequados para alguns parâmetros que influenciam directamente o processo de coagulação/floculação, como sejam:

- ♦ tipo de coagulante e de ajudante de floculação (polielectrólitos aniónicos, catiónicos ou não- iónicos).
- ♦ gama de *pH* e concentrações de coagulante e de ajudante de floculação que maximizam a remoção de carga poluente.

O procedimento experimental associado à realização dos ensaios "jar-test" foi o seguinte:

1. Colocaram-se 500 mL de amostra em goblés;

2. Colocou-se em cada goblé uma barra magnética e, em condições de forte agitação, adicionou-se o coagulante a testar. O período de agitação rápida foi, para cada ensaio, cerca de 5 minutos;

3. Durante o período de agitação rápida procedeu-se ao acerto de *pH*, apenas em alguns dos ensaios, até ao valor desejado;

4. Num dos ensaios adicionou-se um tipo de polielectrólito - esta adição efectuou-se após a adição de coagulante;

5. Após o período de agitação rápida, que promove a dispersão dos produtos químicos introduzidos, segue-se um período de agitação lenta, tendo em vista a agregação dos flocos; este período prolonga-se por cerca de 30 minutos;

6. Após o período de agitação lenta, deixa-se repousar tempo suficiente para que ocorra a sedimentação de flocos. Recolhem-se então amostras dos líquidos sobrenadantes para análise posterior, após o registo da altura de lamas formadas.

3 Resultados

3.1 Adsorção com carvão activado

3.1.1 Ensaios com carvão activado em pó (*batch*)

3.1.1.1 Remoção de cor

Numa primeira fase do estágio, e para tomar conhecimento da técnica de adsorção, foram efectuados ensaios para estudar a eficiência do carvão activado em pó na remoção de cor. O carvão é proveniente da Sutcliffe Speakman Carbons e a sua referência é 208 CP, e foi utilizado em todos os ensaios. O corante utilizado foi o azul de metileno. A concentração da solução foi de 0,1 g/L e o volume para cada ensaio foi de 500 mL. Os ensaios efectuados encontram-se na tabela 2:

Tabela 2. Ensaios efectuados no estudo da remoção de azul de metileno.

Massa carvão (g)	Cor da solução final
0,10	Azul escuro
0,20	Azul
0,30	Vestígios azul
0,35	Vestígios azul
0,40	Vestígios azul
0,45	Vestígios azul
0,50	Vestígios azul
0,55	Incolor
0,60	Incolor
1,00	Incolor
1,50	Cinza
2,00	Cinza

Concluiu-se que a dosagem mínima para remover totalmente a cor a 500 mL de uma solução 0,1 g/L em azul de metileno era 0,55g de carvão activado em pó.

Depois de determinar a dosagem mínima, passou-se ao estudo da variação e influência do *pH* nos ensaios.

No estudo da variação do *pH* foram efectuados dois ensaios:

- ♦ 500 mL de água destilada e 0,55 g de carvão activado;
- ♦ 500 mL de uma solução 0,1 g/L em azul de metileno e 0,55 g de carvão activado.

Os resultados obtidos estão representados nas figuras 9 e 10, respectivamente. Contudo, no anexo A podem ser visualizados esses mesmos resultados sob a forma de tabela (tabelas 16 e 17).

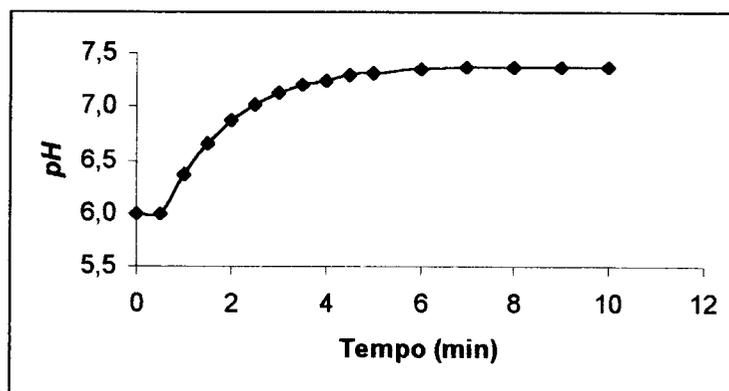


Figura 9. Variação do *pH* ao longo do tempo (água destilada).

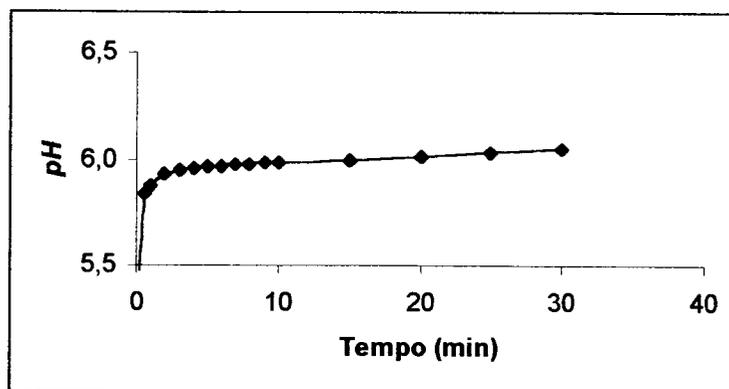


Figura 10. Variação do *pH* ao longo do tempo (azul de metileno).

Como pode observar-se, a variação mais significativa de *pH* ocorre nos primeiros minutos dos ensaios.

No estudo da influência do *pH* na remoção de azul de metileno foram efectuados os ensaios referidos na tabela 3. O volume foi de 500 mL, de uma solução de concentração 0,1 g/L.

Tabela 3. Estudo da influência do *pH* na remoção de azul de metileno.

Massa carvão (g)	<i>pH</i> inicial	<i>pH</i> final	Cor do filtrado
0,55	4,0	5,7	Vestígios azul
0,40	6,0	6,0	Vestígios azul
0,40	7,0	6,0	Vestígios azul
0,40	8,0	6,0	Vestígios azul
0,40	9,0	6,0	Vestígios azul
0,55	10,0	8,9	Azul clarinho

Como pode verificar-se pela tabela anterior, o *pH* influencia a remoção de azul de metileno uma vez que, ajustando o *pH*, não há remoção total de cor.

3.1.1.2 Remoção de fenol

Depois de estudar a eficiência do carvão activado em pó na remoção de cor, foram efectuados ensaios, também em *batch*, para testar novamente a eficiência do carvão, desta vez, na remoção de fenol. O carvão utilizado nestes ensaios foi o mesmo, da Sutcliffe Speakman Carbons com a referência 208 CP.

Uma vez que uma solução de fenol não apresenta cor alguma, foi necessário implementar a técnica de doseamento de fenóis referida em [1] (tópicos: 5000 Constituintes Orgânicos Agregados e 5530 Fenóis). As rectas de calibração (1,0 mg/L até 5,0 mg/L e 0,0 mg/L até 1,0 mg/L), *C vs. Abs* (500 nm), estão representadas nas figuras 11 e 12, no anexo B.

Foram efectuados vários ensaios, a diferentes temperaturas, com o objectivo de determinar as isotérmicas de adsorção.

A concentração da solução inicial de fenol foi de 10 mg/L e o volume de 500 mL, para qualquer dos ensaios.

Os ensaios efectuados, a 8°C, 16°C, 20°C e 28°C, encontram-se nas tabelas 18, 19, 20 e 21, no anexo B. As isotérmicas de Langmuir estão representadas nas figuras 13, 14, 15 e 16 no anexo B. As isotérmicas de Freundlich estão representadas nas figuras 17, 18, 19 e 20, também no anexo B. Os parâmetros calculados para cada isotérmica estão apresentados nas tabelas 5, 6, 7 e 8.

Tabela 5. Valores dos parâmetros das isotérmicas para T=8°C.

Isotérmica de Langmuir	$Q_0 = -7,7*10^{-2}$
	$K = -3,06*10^{-3}$
Isotérmica de Freundlich	$n = 0,805$
	$K = 6,34*10^{-2}$

Tabela 6. Valores dos parâmetros das isotérmicas para T=16°C.

Isotérmica de Langmuir	$Q_0 = -1,01*10^{-2}$
	$K = -3,01*10^{-4}$
Isotérmica de Freundlich	$n = 0,377$
	$K = 8,35*10^{-1}$

Tabela 7. Valores dos parâmetros das isotérmicas para T=20°C.

Isotérmica de Langmuir	$Q_0 = 8,10*10^{-2}$
	$K = 5,98*10^{-3}$
Isotérmica de Freundlich	$n = 1,69$
	$K = 3,43*10^{-2}$

Tabela 8. Valores dos parâmetros das isotérmicas para T=28°C.

Isotérmica de Langmuir	$Q_0 = -7,05*10^{-2}$
	$K = -3,11*10^{-3}$
Isotérmica de Freundlich	$n = 0,821$
	$K = 7,09*10^{-2}$

3.1.2 Ensaio com carvão activado granulado (contínuo)

3.1.2.1 Remoção de cor

Foi efectuado um ensaio, com o objectivo de determinar a quantidade de uma solução de azul de metileno que pode ser tratada com carvão activado granulado, em contínuo. A concentração da solução era de 0,1 g/L. O ensaio foi

realizado à temperatura ambiente, utilizando uma coluna com as seguintes dimensões: 120 cm de altura, 4 cm de diâmetro externo e 3,5 cm de diâmetro interno. No enchimento da coluna são utilizados os seguintes materiais:

- ◆ argila expandida (3 cm);
- ◆ esferas de vidro (3 cm);
- ◆ areia grossa (1,5 cm);
- ◆ carvão activado granulado (10 cm).

É de referir que a massa de carvão activado utilizada foi de 56 g, para preencher os 10 cm de coluna.

De modo a calcular a concentração da solução à saída, determinou-se a recta de calibração C vs. Abs (665 nm), que está representada na figura 21, no anexo C.

No final de cada ensaio foi retirada uma amostra da solução à saída. O ensaio foi terminado quando o valor da concentração à saída igualou as 6 mg/L, tal como pode verificar-se na tabela 4. O ensaio foi efectuado durante 16 dias e o volume de solução tratado foi aproximadamente 76 L (ver tabela 22, anexo C).

Tabela 4. Concentração de azul de metileno à saída no final de cada ensaio.

Dia	$C_{saída}$ (mg/L)	Dia	$C_{saída}$ (mg/L)
1º	~0	9º	~0
2º	~0	10º	~0
3º	~0	11º	0,5
4º	~0	12º	0,8
5º	~0	13º	1,5
6º	~0	14º	1,8
7º	~0	15º	5,0
8º	~0	16º	6,0

No final do ensaio, procedeu-se à secagem e regeneração térmica do carvão. Depois de seco, o seu peso era de 56,5 g. No final da regeneração, o peso era de 47,5 g. Esta diferença de peso deve-se à perda do azul de metileno que se encontrava nos poros do carvão e também à perda intrínseca à regeneração.

Foi efectuado um novo ensaio, com o carvão regenerado, com o objectivo de verificar a eficiência da regeneração. O enchimento da coluna possui as mesmas

características do ensaio anterior. Uma vez que a massa de carvão activado utilizada no primeiro ensaio foi de 56 g e a massa de carvão regenerado era 47,5 g, foi necessário adicionar 8,5 g de carvão novo para perfazer a massa de carvão activado pretendida. Os valores da concentração à saída estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Concentração de azul de metileno à saída no final de cada ensaio.

Dia	C _{saída} (mg/L)	Dia	C _{saída} (mg/L)
1º	~0	9º	0,8
2º	~0	10º	1,1
3º	~0	11º	1,5
4º	~0	12º	1,8
5º	~0	13º	2,2
6º	~0	14º	2,8
7º	~0	15º	5,0
8º	0,5	16º	6,0

O ensaio foi efectuado durante 16 dias e o volume de solução tratado foi aproximadamente 75 L (ver tabela 23, anexo C).

Uma vez que a quantidade de solução tratada foi praticamente igual à tratada anteriormente, conclui-se que a regeneração foi de 99%.

3.2 Coagulação/floculação química seguida de adsorção

Foi efectuado um estudo de tratabilidade (coagulação/floculação química seguida de adsorção com carvão activado em pó) de um efluente, proveniente de cabines de pintura de 6 indústrias distintas. A caracterização destes efluentes, em termos de *pH*, *CQO* e *SST* encontra-se na tabela 24, no anexo D.

O estudo teve como objectivo o tratamento deste efluente de modo a permitir a sua descarga num colector municipal, cujos *VMA* (Valores Máximos Admissíveis) ou intervalos de descarga, para alguns dos parâmetros analisados, estão apresentados na tabela 25, no anexo D.

O efluente global foi obtido através da mistura, em partes iguais, das 6 amostras de efluentes provenientes das cabines de pintura. Na tabela 6 encontra-se a caracterização desse efluente.

Tabela 6. Caracterização do efluente global.

Parâmetro	Valor obtido
<i>pH</i>	5,7
CQO (mg O ₂ /L)	17800
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	2540
SST (mg/L)	560
Sólidos Totais (mg/L)	5110
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	140
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	1140
Fenóis (mg C ₆ H ₅ OH/L)	3,2
Óleos e gorduras (mg/L)	590
Ferro (mg Fe/L)	17
Níquel (mg Ni/L)	< 0,05
Chumbo (mg Pb/L)	< 0,05

É de referir que o efluente apresenta valores elevados de CQO, sólidos totais, óleos e gorduras e entre os metais, destaca-se a alta concentração em ferro. O efluente é pouco biodegradável, uma vez que a razão CBO₅/CQO é menor que 0,20.

Nos ensaios de coagulação/floculação foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- ◆ Coagulante orgânico, sólido;
- ◆ Cal apagada, suspensão de 100 g/L;
- ◆ Tricloreto férrico comercial (FeCl₃), solução de 100 g/L;
- ◆ Sulfato de alumínio comercial, solução de 100 g/L;
- ◆ Sulfato ferroso comercial, solução de 100 g/L;
- ◆ Polielectrólito aniónico forte, solução 0,1%
- ◆ NaOH 1 M e 10 M (regulador de *pH*)

Foram realizados diferentes ensaios, utilizando 500 mL de efluente e diferentes coagulantes. Os ensaios encontram-se descritos na tabela 7.

Tabela 7. Condições relativas aos ensaios efectuados.

Ensaio	Coagulante utilizado	Dosagem (g/L efluente)	pH após ajuste
1	Coagulante orgânico	2	-
2	Coagulante orgânico	4	-
3	Coagulante orgânico	8	-
4 ⁽¹⁾	Coagulante orgânico	6	8,2
5	Coagulante orgânico	6	8,3
6	Cal apagada	0,18	-
7	Cal apagada	0,5	-
8	Cal apagada	1	-
9	Cal apagada	2	-
10 ⁽²⁾	Cal apagada	2	-
11	Tricloreto férrico	3	7,9
12	Sulfato de alumínio	3	8,9
13	Sulfato ferroso	3	8,5

⁽¹⁾ O ajuste de pH foi efectuado antes da adição do coagulante.

⁽²⁾ Adicionou-se 10 mL de um polielectrólito aniónico forte.

Os ensaios 1, 2, 6, 7, 8, 9, 10 e 13 não evidenciaram resultados significativos uma vez que, por observação visual não se verificou a formação de flocos ou então, quando formados, as suas dimensões eram tão reduzidas que impediam uma sedimentação eficaz.

Os resultados dos restantes ensaios (3, 4, 5, 11 e 12) encontram-se descritos na tabela seguinte.

Tabela 8. Resultados relativos aos ensaios 3, 4, 5, 11 e 12.

Ensaio	Volume de lamas (mL/500mL efluente)	CQO do líquido clarificado (mg O ₂ /L)	Remoção de CQO (%)
3	180	4580	74,3
4	100	5230	70,6
5	100	4920	72,4
11	150	4660	73,8
12	190	5000	71,9

O volume de lamas foi determinado ao fim de 1 hora de repouso.

Os melhores resultados correspondem aos ensaios com o coagulante orgânico (3) e com cloreto férrico (11). Optou-se pelas condições do ensaio com cloreto férrico, visto originar um menor volume de lamas e uma remoção de CQO muito próxima da do ensaio com o coagulante orgânico.

Para determinar com maior precisão a dosagem de cloreto férrico, efectuaram-se três ensaios complementares. Estes ensaios encontram-se descritos na tabela 9. Na tabela 10 encontram-se os respectivos resultados.

Tabela 9. Ensaio para a determinação da dosagem de FeCl₃.

Ensaio	Dosagem de FeCl ₃ (g / L efluente)	pH após ajuste
1	2	8,10
2	3	7,88
3	4	7,98

Tabela 10. Resultados relativos aos ensaios com cloreto férrico.

Ensaio	Volume de lamas (mL/ 500 mL efluente)	CQO (mg O ₂ /L)	Remoção de CQO (%)
1	110	4840	72,8
2	140	4790	73,1
3	160	4710	73,5

Nota: O volume de lamas foi determinado após 1 hora em repouso.

A CQO foi determinada analisando o efluente clarificado.

Optou-se pela menor dosagem, uma vez que a remoção de CQO é praticamente igual e o volume de lamas é menor. Além disso, há uma diminuição dos gastos, pois utiliza-se uma menor quantidade de coagulante. De seguida, foi realizado um ensaio utilizando 5 L de efluente de modo a quantificar a remoção de todos os parâmetros analisados. Efectuaram-se análises ao líquido clarificado e também às lamas produzidas. Os resultados das análises ao líquido clarificado encontram-se descritos na tabela 11.

Tabela 11. Caracterização do efluente após o tratamento com FeCl_3 .

Parâmetro	Valor obtido	Remoção (%)
<i>pH</i>	7,7	---
CQO (mg O_2/L)	4840	72,8
CBO_5 (mg O_2/L)	1920	24,4
SST (mg/L)	26	95,4
Sólidos Totais (mg/L)	2110	58,7
Cloretos (mg Cl^-/L)	957	---
Sulfatos (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	9,0	99,2
Fenóis (mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{L}$)	1,04	67,5
Óleos e gorduras (mg/L)	9,6	98,4
Ferro (mg Fe/L)	0,21	98,8
Níquel (mg Ni/L)	< 0,05	---
Chumbo (mg Pb/L)	0,05	---

Como pode verificar-se, o tratamento de coagulação/floculação é altamente eficaz na remoção de SST, sulfatos, óleos e gorduras e ferro. Apresenta valores também elevados na remoção de CQO, sólidos totais e fenóis.

Os resultados da análise às lamas formadas encontram-se descritos na tabela 12:

Tabela 12. Caracterização das lamas provenientes do tratamento com FeCl_3 .

Parâmetro	Valor obtido
STV (%)	80,1
Sólidos totais (%)	2,0
Azoto Kjeldahl (mg N/kg lama seca)	2316
Nitratos (mg NO_3/L)	7,5
Azoto amoniacal (mg N/kg lama seca)	937
Fósforo total (mg P/L)	< 0,3
Crómio total (mg Cr/kg lama seca)	150
Ferro total (mg Fe/kg lama seca)	66342
Níquel (mg Ni/kg lama seca)	< 12,9
Cádmio (mg Cd/kg lama seca)	< 6,46
Cobre (mg Cu/kg lama seca)	23,3
Mercúrio (mg Hg/kg lama seca)	< 2,58
Zinco (mg Zn/kg lama seca)	139,3
Chumbo (mg Pb/kg lama seca)	15,4

Comparando os valores das concentrações obtidos com os valores referidos na tabela 25, no anexo D, pode verificar-se que os valores das concentrações dos metais pesados existentes nas lamas resultantes do tratamento de coagulação/floculação química estão em conformidade com os valores referidos na Portaria n.º 176/96, que indica os valores-limite de concentração de metais pesados nas lamas destinada à agricultura.

De seguida foram efectuados ensaios com carvão activado em pó, ao efluente clarificado. Os ensaios encontram-se descritos na tabela 13:

Tabela 13. Ensaio com carvão activado.

Ensaio	Dosagem de carvão (g/L efluente)
1	1
2	2
3	3
4	10
5	25
6	50

Os resultados dos ensaios encontram-se descritos na tabela seguinte:

Tabela 14. Resultados relativos aos ensaios com carvão activado.

Ensaio	pH da solução final	CQO da solução final (mg O ₂ /L)
1	7,91	4390
2	7,91	4210
3	7,91	3940
4	8,32	2920
5	8,89	1540
6	9,25	820

O melhor resultado, para descarga em colectores municipais, corresponde ao Ensaio 5 - Dosagem: 25 g/L de carvão activado em pó, visto que a CQO da solução final é inferior ao Valor Máximo Admissível para descarga de águas residuais nos colectores municipais que, normalmente é de 1600 mg O₂/L (ver tabela 26, anexo D).

De seguida, foi efectuado um ensaio utilizando 5 L de efluente de modo a quantificar a remoção de todos os parâmetros analisados. Os resultados encontram-se descritos na tabela 15.

Tabela 15. Caracterização do efluente após o tratamento com PAC.

Parâmetro	Valor obtido	Remoção total (%)
pH	8,4	---
CQO (mg O ₂ /L)	1390	92,2
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	554	78,2
SST (mg/L)	< 0,4	> 99,9
Sólidos Totais (mg/L)	1957	61,7
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	859	---
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	9,0	99,2
Fenóis (mg C ₆ H ₅ OH/L)	< 0,07	> 97,8
Óleos e gorduras (mg/L)	2,7	99,5
Ferro (mg Fe/L)	< 0,05	> 99,7
Níquel (mg Ni/L)	< 0,05	---
Chumbo (mg Pb/L)	< 0,10	---

Como pode verificar-se, o tratamento de de coagulação/floculação seguido de adsorção com carvão activado é altamente eficaz na remoção de CQO, SST, sulfatos, fenóis, óleos e gorduras e ferro. Apresenta valores também elevados na remoção de CBO₅ e sólidos totais.

4 Conclusão

O objectivo deste estágio foi atingido, uma vez que foram efectuados vários estudos de tratamentos físico-químicos (adsorção e coagulação/floculação química), aplicados a efluentes líquidos provenientes de cabines de pinturas de empresas do sector da madeira e mobiliário.

Concluiu-se que:

- ◆ O carvão activado em pó é eficiente na remoção de cor e de fenol.
- ◆ A quantidade de uma solução de azul de metileno 100 mg/L, que pode ser tratada, em contínuo, com 56 g de carvão activado granulado é de 76 L.
- ◆ A quantidade de uma solução de azul de metileno 100 mg/L, que pode ser tratada, em contínuo, com a mesma quantidade de carvão activado granulado regenerado (regeneração térmica), é de 75 L.
 - ◆ A eficiência da regeneração térmica do carvão activado foi de 99 %.
 - ◆ A remoção de parâmetros indicadores de Poluição alcançada no estudo de tratabilidade (coagulação/floculação química seguida de adsorção com carvão activado em pó) de um efluente, proveniente de cabines de pintura de 6 indústrias distintas, foi em alguns dos parâmetros muito próximo dos 100%.

5 Bibliografia

- [1] – Clesceri, Lenore S.; Greenberg, Arnold E.; Trussell, R. Rhodes; "Standard methods for the examination of water and wastewater"; 17th edition; American Public Health Association; 1989; págs 5-48 – 5-54.
- [2] – Tchobanoglous, George and Burton, Franklin L.; "Wastewater engineering – Treatment, disposal, and reuse"; 3rd edition, Metcalf & Eddy, inc.; McGraw – Hill, inc.; 1991; págs. 314 – 324, 751 – 755.
- [3] – Pawlowski, L.; "Phisicochemical methods for water and wastewater treatment – Studies in environmental science 19"; Elsevier; 1982; págs. 274, 281, 361 – 367, 381 – 382.
- [4] – Montgomery, James M.; "Water treatment – Principles & design"; John Wiley & sons, inc.; 1985; págs. 179, 186.
- [5] – Patterson, James W.; "Industrial wastewater treatment technology"; 2nd edition; Butterworth publishers; 1985; pág. 388.
- [6] – McGhee, Terence J.; "Water supply and sewerage"; 6th edition; McGraw – Hill international editions; 1991; págs. 240 – 242, 534 – 537.
- [7] – Eckenfelder, W. W. and Ford, D. L.; "Water pollution control – Experimental procedures for process design"; Jenkins book publishing co.; 1970; págs. 201 – 211.
- [8] – Ramalho, R. S.; "Introduction to wastewater treatment processes"; 2nd edition; Academic press; 1983; págs 486 – 502.
- [9] – Hammer, Mark J.; "Water and wastewater technology"; 2nd edition; John Wiley & sons, inc.; 1986; págs. 22 – 24, 274 – 277.
- [10] – Bratby, John; "Coagulation and flocculation"; Uplands Press Ltd.; 1980; págs. 54 – 89.

Anexo A – Resultados relativos à remoção de azul de metileno em batch.

Tabela 16. Variação do *pH* ao longo do tempo (água destilada).

Tempo (min)	<i>pH</i>	Tempo (min)	<i>pH</i>
0	6,00	4	7,25
0,5	6,00	4,5	7,30
1	6,36	5	7,32
1,5	6,65	6	7,35
2	6,87	7	7,38
2,5	7,03	8	7,38
3	7,14	9	7,38
3,5	7,21	10	7,38

Tabela 17. Variação do *pH* ao longo do tempo (azul de metileno).

Tempo (min)	<i>pH</i>	Tempo (min)	<i>pH</i>
0	5,19	7	5,98
0,5	5,84	8	5,98
1	5,88	9	5,99
2	5,93	10	5,99
3	5,95	15	6,00
4	5,96	20	6,01
5	5,97	25	6,03
6	5,97	30	6,05

Anexo B – Resultados relativos à remoção de fenol em batch.

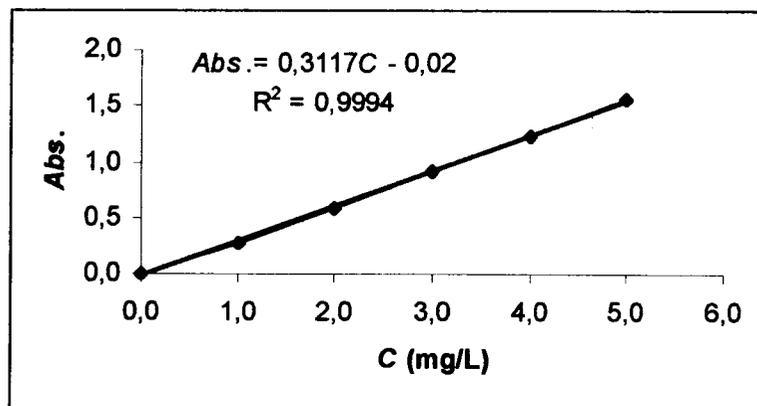


Figura 11. Recta de calibração para o fenol numa gama de concentrações de 1,0 mg/L até 5,0 mg/L.

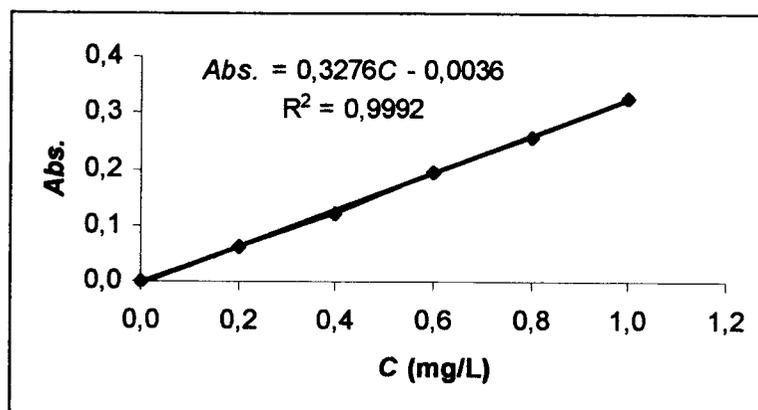


Figura 12. Recta de calibração para o fenol numa gama de concentrações de 0,0 mg/L até 1,0 mg/L.

Tabela 18. Ensaios para remoção de fenol a 8°C.

Massa carvão (g)	Absorvância	Cfinal (mg/L)
0,20	0,142	0,445
0,25	0,124	0,390
0,30	0,107	0,338
0,40	0,082	0,261

Tabela 19. Ensaios para remoção de fenol a 16°C.

Massa carvão (g)	Absorvância	Cfinal (mg/L)
0,20	0,083	0,264
0,25	0,075	0,240
0,30	0,071	0,228
0,40	0,063	0,203

Tabela 20. Ensaios para remoção de fenol a 20°C.

Massa carvão (g)	Absorvância	Cfinal (mg/L)
0,05	1,065	3,423
0,10	0,403	1,299
0,15	0,188	0,585
0,20	0,160	0,499
0,25	0,109	0,344
0,30	0,090	0,286
0,35	0,076	0,243
0,40	0,057	0,185

Tabela 21. Ensaios para remoção de fenol a 28°C.

Massa carvão (g)	Absorvância	Cfinal (mg/L)
0,20	0,132	0,414
0,25	0,109	0,344
0,30	0,091	0,289
0,40	0,075	0,240

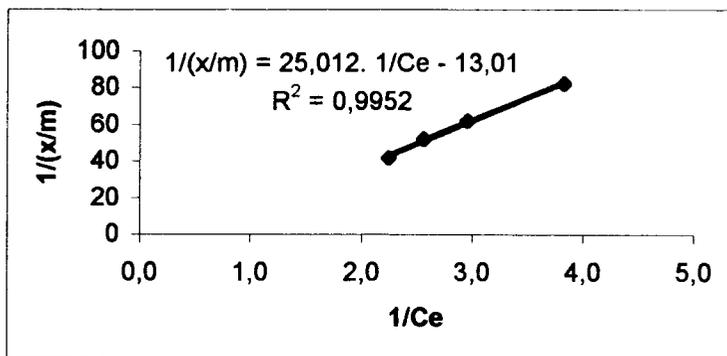


Figura 13. Isotérmica de Langmuir para $T = 8^{\circ}\text{C}$.

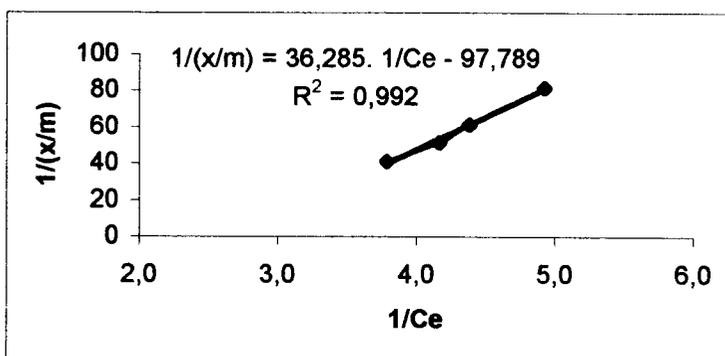


Figura 14. Isotérmica de Langmuir para $T = 16^{\circ}\text{C}$.

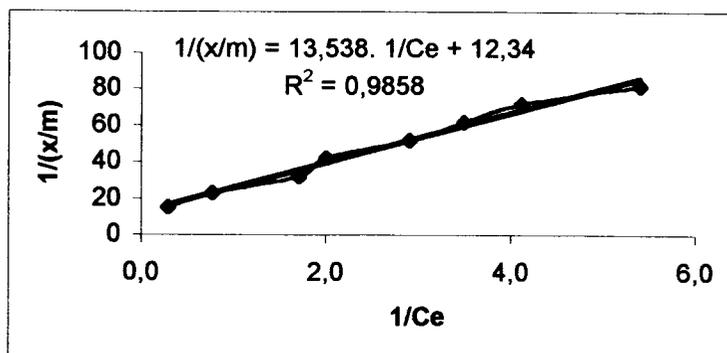


Figura 15. Isotérmica de Langmuir para $T = 20^{\circ}\text{C}$.

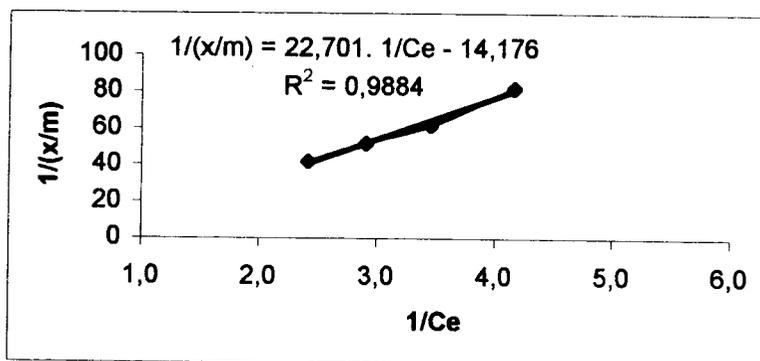


Figura 16. Isotérmica de Langmuir para $T = 28^{\circ}\text{C}$.

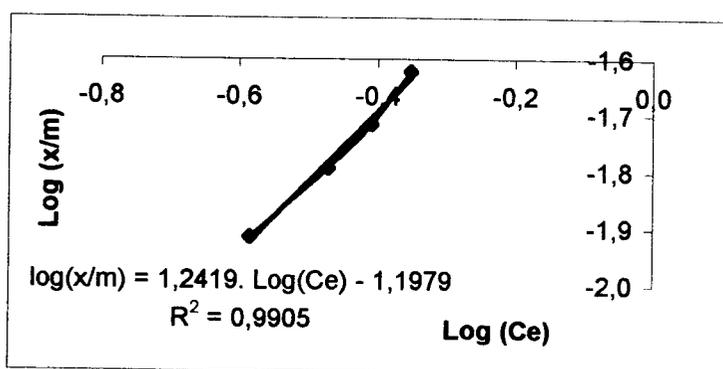


Figura 17. Isotérmica de Freundlich para $T = 8^{\circ}\text{C}$.

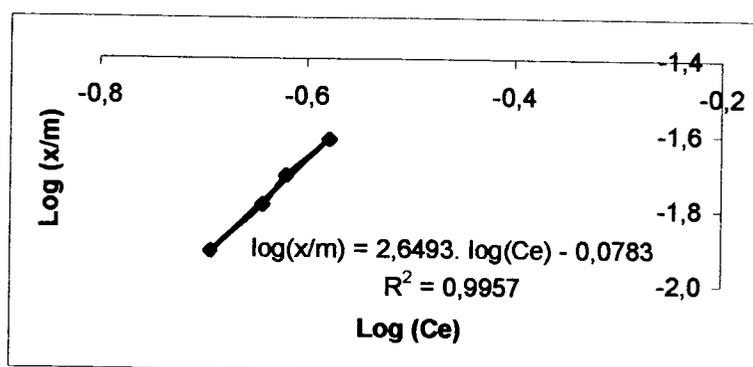


Figura 18. Isotérmica de Freundlich para $T = 16^{\circ}\text{C}$.

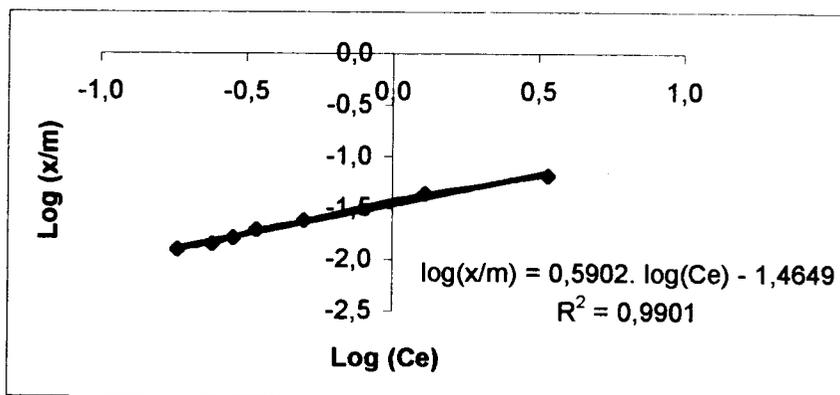


Figura 19. Isotérmica de Freundlich para $T = 20^\circ\text{C}$.

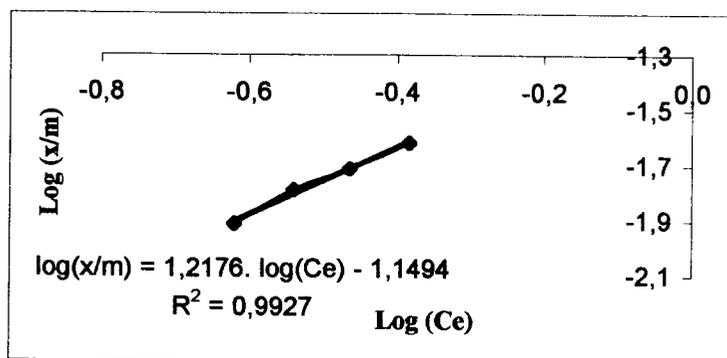


Figura 20. Isotérmica de Freundlich para $T = 28^\circ\text{C}$.

Anexo C – Resultados relativos à remoção de azul de metileno em contínuo.

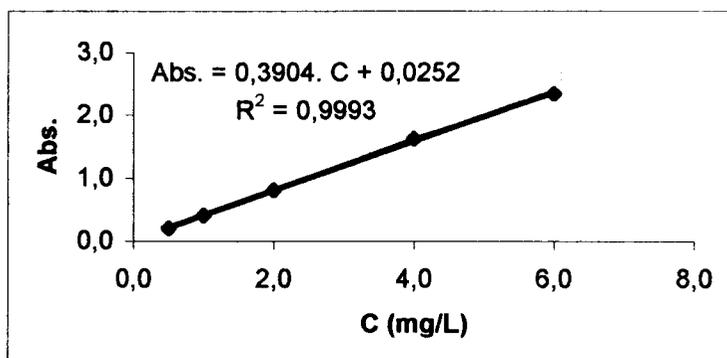


Figura 21. Recta de calibração para o azul de metileno numa gama de concentrações de 1,0 mg/L até 6,0 mg/L.

Tabela 22. Quantidade de solução de azul de metileno 0,1 g/L tratada no primeiro ensaio.

Dia	Volume (mL)	Dia	Volume (mL)
1º	2440	9º	4345
2º	5792	10º	4655
3º	6776	11º	4966
4º	3851	12º	4345
5º	5049	13º	4655
6º	5049	14º	4345
7º	5386	15º	4966
8º	4345	16º	4966
		Total	75931

Tabela 23. Quantidade de solução de azul de metileno 0,1 g/L tratada no segundo ensaio.

Dia	Volume (mL)	Dia	Volume (mL)
1º	6488	9º	4984
2º	6488	10º	2492
3º	5806	11º	3682
4º	2422	12º	4984
5º	6478	13º	4673
6º	4960	14º	4673
7º	4984	15º	3682
8º	4673	16º	3682
		Total	75151

Anexo D – Resultados relativos aos ensaios de coagulação/floculação química.

Tabela 24. Caracterização dos efluentes das 6 cabines de pintura.

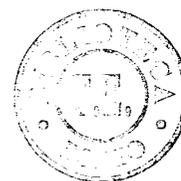
Efluente	pH (escala sörensén)	CQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)
1	6,4	19100	1490
2	6,8	12100	460
3	6,2	3540	60
4	6,6	1120	63
5	6,1	57200	1160
6	5,7	9610	2880

Tabela 25. Valores-limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura.

Parâmetro	Valor-limite
Crómio total (mg Cr/kg lama seca)	1000
Níquel (mg Ni/kg lama seca)	300
Cádmio (mg Cd/kg lama seca)	20
Cobre (mg Cu/kg lama seca)	1000
Mercúrio (mg Hg/kg lama seca)	16
Zinco (mg Zn/kg lama seca)	2500
Chumbo (mg Pb/kg lama seca)	750

Tabela 26. Normas de qualidade de descarga de águas residuais em alguns colectores municipais.

Parâmetro	VMA ou intervalo
<i>pH</i>	6 – 9
SST (mg/L)	500
CQO (mg O ₂ /L)	1600
Razão CBO ₅ /CQO	Não inferior a 0,25
Chumbo (mg Pb/L)	1,0
Níquel (mg Ni/L)	2,0
Óleos e gorduras (mg/L)	15
Fenóis (mg C ₆ H ₅ OH/L)	0,5





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000088333