



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Licenciatura de Engenharia Química

Projecto de Investigação

Tratabilidade de efluentes com elevado teor de matéria orgânica e cloretos

Helder Moreira
Joaquim Bonifácio

2005 / 2006



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Licenciatura de Engenharia Química

Projecto de Investigação

Tratabilidade de efluentes com elevado teor de matéria orgânica e cloretos

Helder Moreira
Joaquim Bonifácio

2005 / 2006

Orientadores

- Pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto:

Professor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Professor Luís Miguel Palma Madeira

- Pela empresa ALQUÍMICA, que se associou ao projecto:

Engenheira Maria João Archer

66(047-3)/LEQ 206/1702h

Un	10
Faculdade de	27 Maria
Biblioteca	
Nº	105289
CDU	
Data	24/02/2010

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer aos orientadores do nosso Projecto de Investigação, os professores Rui Boaventura e Luís Madeira e à Engenheira Maria João Archer (da empresa ALQUÍMICA), por toda a colaboração e disponibilidade demonstrada na execução deste projecto.

Agradecemos também à Engenheira Maria Alberta Silva, à D. Maria do Céu Lopes e ao Engenheiro Luís Carlos Matos pela ajuda e disponibilidade na execução dos trabalhos experimentais.

Por fim, uma palavra de reconhecimento pela ajuda e apoio prestado pela Engenheira Carmen Rodrigues, pela Bióloga Ana Isabel Gomes e pela Química Raquel Boaventura.

Índice

Índice de figuras	5
Índice de tabelas.....	8
Resumo	9
1. Introdução Teórica	10
1.1. Princípios da oxidação biológica em regime aeróbio	10
1.2. Efeito da salinidade na biodegradabilidade.....	12
1.3. Processos de oxidação biológica	12
1.3.1. Processos de Lamas activadas	12
1.3.2. Processos Convencionais	14
1.3.3. Arejamento prolongado	16
1.3.4. Processos de biomassa fixa.....	17
1.4. Eliminação de cloretos de águas residuais	19
1.4.1. Destilação.....	19
1.4.2. Membranas	20
1.4.3. Processos de permuta iónica	20
1.5. Toxicidade.....	23
2. Parte Experimental	25
2.1. Amostragem da água residual	25
2.2. Caracterização do efluente	26
2.2.1. COT (Carbono orgânico total)	26
2.2.2. Fósforo total	27
2.2.3. Cloretos	27
2.2.4. SST (Sólidos Suspensos Totais).....	27
2.2.5. Condutividade eléctrica; pH.....	28
2.2.6. CQO (carência química de oxigénio)	28
2.2.7. CBO ₅ (Carência Bioquímica de Oxigénio, após 5 dias).....	29
2.2.8. Nitratos	29
2.2.9. Azoto total (na forma de nitratos)	29
2.3. Análise da biodegradabilidade da água residual.....	30

2.3.1. Primeira fase	32
2.3.2. Segunda fase	32
2.3.3. Terceira fase	33
2.4. Ensaaios com resinas de permuta iónica.....	34
2.5. Toxicidade.....	36
3. Aparelhos usados nas experiências	39
4. Apresentação e Discussão dos Resultados.....	41
4.1. Caracterização da água residual.....	41
4.2. Experiências realizadas na primeira fase.....	42
4.3. Experiências realizadas na segunda fase.....	45
4.4. Experiências realizadas com as resinas de permuta iónica	52
4.5. Experiências de toxicidade	55
5. Conclusões	58
6. Bibliografia	59
Apêndice A	60

Índice de figuras

Figura 1: Variação com o tempo de Microrganismos, Alimento e taxa de consumo de Oxigénio Dissolvido para os sistemas de de Alta, Média e Baixa carga	13
Figura 2: Esquema de um sistema de reactor pistão com alimentação escalonada	14
Figura 3: Esquema de um sistema de reactor pistão com arejamento prolongado	15
Figura 4: Esquema de um sistema de contacto-estabilização	16
Figura 5: Esquema de um sistema de arejamento prolongado	16
Figura 6: Esquema de um leito percolador	17
Figura 7: Esquema de um sistema de leito percolador com recirculação a jusante do decantador secundário	18
Figura 8: Esquema de um sistema de leito percolador com recirculação a montante do decantador secundário	18
Figura 9: Aparelho de destilação simples usado à escala laboratorial	19
Figura 10: Medidor de oxigénio dissolvido	30
Figura 11: Componentes necessários para a montagem do eléctrodo	31
Figura 12: Exemplo da disposição do gobelé, no agitador, com a resina e a água residual	34
Figura 13: Exemplo de filtração da resina	35
Figura 14: Imagem do aparelho microtox usado na determinação da toxicidade	36
Figura 15: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra “tal e qual” em função do tempo	43
Figura 16: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída 2x com água de diluição em função do tempo	43
Figura 17: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída 2x, com água de diluição e adição de inóculo, em função do tempo	44

Figura 18: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra “tal e qual” (factor de diluição de 1x) em função do tempo	46
Figura 19: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 1.11x) em função do tempo	46
Figura 20: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 1.25x) em função do tempo	47
Figura 21: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 1.67x) em função do tempo	47
Figura 22: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 2x) em função do tempo	48
Figura 23: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 5x) em função do tempo	48
Figura 24: Representação gráfica da velocidade específica de consumo de oxigénio em função da concentração de cloretos e ajuste teórico aos pontos experimentais corrigidos.	50
Figura 25: Representação gráfica da eficiência de remoção dos cloretos com as diversas razões efluente:resina usadas	52
Figura A1: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5, 15 e 30 minutos para a água residual “tal e qual”	60
Figura A2: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-410 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 2, com neutralização de pH	60
Figura A3: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-402 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 2, com neutralização de pH	61
Figura A4: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-410 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 1,5, com neutralização de pH	61
Figura A5: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas	62

residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-402 Cl”, na razão
volúmica efluente:resina de 1,5, com neutralização de pH

Índice de tabelas

Tabela 1: Especificação das experiências para cada tipo de resina, tendo em conta as proporções volúmicas usadas	36
Tabela 2: Caracterização da água residual de uma água de lavagem e salga de bacalhau. Propriedades analisadas, valor respectivo, unidades associadas ao valor considerado e valor máximo estipulado pelo decreto-lei 236/98	41
Tabela 3: Resultados da velocidade de consumo de O_2 e velocidade específica de consumo de O_2 bem como o tempo de adaptação para os diversos ensaios realizados	44
Tabela 4: Resultados da velocidade de consumo de oxigénio e velocidade específica de consumo de oxigénio bem como o tempo de adaptação para os diversos ensaios realizados	49
Tabela 5: Parâmetros da equação de Haldane obtidos no ajuste aos pontos experimentais	51
Tabela 6: Valores do COT para as diversas experiências realizadas com as duas resinas em estudo	52
Tabela 7: Valor da concentração de oxigénio no início e no fim das experiências dos ensaios de biodegradabilidade da água residual depois do contacto com a resina sem neutralização (ensaio com uma durabilidade de 70 minutos)	54
Tabela 8: Valor da concentração de oxigénio no início e no fim das experiências dos ensaios de biodegradabilidade da água residual depois do contacto com a resina depois da neutralização (ensaio com uma durabilidade de 70 minutos)	54
Tabela 9: Valores da toxicidade para a amostra “tal e qual” ao fim de 5, 15 e 30 minutos	55
Tabela 10: Valores da toxicidade para as diferentes experiências realizadas depois de neutralizar o pH ao fim de 5 e 15 minutos	56

RESUMO

A amostra em estudo provém de uma empresa de lavagem, preparação e salga de bacalhau para consumo humano. O efluente em causa tem elevada concentração de cloretos e de matéria orgânica, sendo a água residual uma fonte poluidora do meio aquático circundante. Uma vez que a alta concentração de salinidade inviabiliza o tratamento biológico do efluente, a nossa investigação recaiu sobre o estudo de um processo que permitisse o seu tratamento.

Para a caracterização da amostra foram analisados os seguintes parâmetros: carbono orgânico total (COT), fósforo total, cloretos, sólidos suspensos totais (SST), condutividade eléctrica, pH, carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio após 5 dias (CBO₅), nitratos e azoto total.

Para a análise da biodegradabilidade da água residual e estudo da influência dos cloretos na biodegradabilidade da mesma, foram efectuados ensaios do consumo de oxigénio ao longo do tempo. Neste estudo foi estudada a água residual “tal e qual” (como é recolhida), bem como para diferentes diluições.

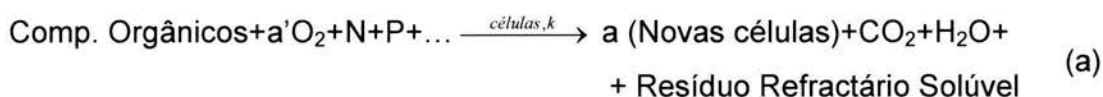
Para a remoção de cloretos da água residual fizeram-se ensaios usando as resinas de permuta aniónica, com afinidade para permuta de cloretos, “AMBERLITE IRA-410 Cl” e “AMBERLITE IRA-402 Cl”. Estes ensaios foram realizados em reactor batch com razões volúmicas de efluente:resina de 1, 1,5 e 2.

Analizou-se também a toxicidade da água residual “tal e qual” e das amostras de água residual tratada com as resinas.

1. Introdução Teórica

1.1. Princípios da oxidação biológica em regime aeróbio^[4]

Quando a matéria orgânica é removida de uma água residual por microrganismos, dois fenómenos acontecem: o oxigénio é consumido pelos microrganismos para produção de energia e para produção de nova massa celular. Também existe progressiva auto-oxidação da massa celular dos microrganismos. Estas reacções podem ser ilustradas pelas seguintes equações:



A principal preocupação no projecto e operação de unidades de tratamento de águas residuais é a velocidade a que estas reacções ocorrem, a quantidade de oxigénio e nutrientes necessários e a quantidade de lama biológica produzida.

Na equação (a), k é a constante cinética de primeira ordem e é função da biodegradabilidade da mistura orgânica na água residual. O coeficiente a' é a fracção de matéria orgânica oxidada para produção de energia e o coeficiente a é a fracção de matéria orgânica destinada à síntese de novo material celular. O parâmetro b é a velocidade de auto-oxidação do material celular (respiração endógena) e b' o oxigénio consumido nesta oxidação.

Uma pequena parte da matéria orgânica removida na equação (a) mantém-se nos produtos como matéria não-degradável. Uma porção da massa celular produzida mantém-se como resíduo refractário solúvel não-degradável.

O principal mecanismo de remoção de matéria orgânica nas águas residuais é a oxidação biológica de acordo com as equações (a) e (b).

Deve ser lembrado que quando tratamos águas residuais com origem na indústria, a lama deve ser aclimatada para a água residual em questão. Quando se procede à aclimação da lama, a concentração dos compostos orgânicos a tratar deve ser menor que a concentração de inibição, caso exista.

A remoção de CBO de águas residuais através de lamas biológicas deve ser considerada como ocorrendo em 2 fases. Uma primeira fase em que existe elevada remoção de CBO em suspensão, coloidal e solúvel, seguida de uma segunda fase de remoção mais lenta da restante CBO solúvel. A primeira fase é concretizada através de um ou mais mecanismos, dependendo das características físico-químicas da matéria orgânica. Os mecanismos são:

1. Remoção da matéria em suspensão por aglomeração nos flocos biológicos. Esta remoção é rápida e é dependente da correcta mistura da água residual com a lama.
2. Remoção de matéria coloidal através de adsorção físico-química nos flocos biológicos.
3. Adsorção biológica pelos microrganismos da matéria orgânica solúvel.

O tipo de lama produzida influencia muito as propriedades da adsorção biológica. Em geral, a lama gerada num reactor batch ou num reactor tubular terá melhor capacidade de adsorção biológica do que a gerada num reactor perfeitamente agitado.

Estes três mecanismos ocorrem imediatamente aquando do contacto da lama com a água residual. A matéria em suspensão e a matéria coloidal sofre sucessivas quebras em moléculas mais pequenas de maneira a que possam ser adsorvidas pelas células para oxidação e síntese.

1.2. Efeito da salinidade na biodegradabilidade^[5]

Alta concentração de salinidade nas águas residuais resulta em baixas remoções de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) nos processos de tratamento biológicos, por causa dos efeitos nefastos dos cloretos na flora microbiana.

Lawton e Eggert (1957) e Ludzack e Noran (1962) estudaram os efeitos da salinidade nos processos de degradação biológica e chegaram a várias conclusões. No processo de lamas activadas, para concentrações superiores a 8.000 mgCl⁻/L a eficiência de remoção de CBO é afectada, reduzindo significativamente a velocidade de degradação da matéria orgânica. A floculação de bactérias também é afectada, bem como a nitrificação. Altas concentrações de salinidade também afectam a estabilidade dos filmes biológicos nos leitos percoladores, mas apenas para concentrações superiores a 20.000 mgCl⁻/L.

1.3. Processos de oxidação biológica^[6, 7]

1.3.1. Processos de Lamas activadas

O processo de lamas activadas é o processo mais usado no tratamento biológico de águas residuais, tanto de efluentes domésticos como industriais.

Este processo baseia-se na mistura de uma densa população microbiana na água residual, sob condições aeróbias. A presença ilimitada de comida e oxigénio leva a existir grandes taxas de crescimento dos microrganismos resultando na degradação da matéria orgânica. A purificação acontece em várias etapas, mas como a biomassa é misturada com a água residual num reator (tanque de arejamento), estas etapas não se conseguem distinguir porque ocorrem simultaneamente.

Usando diferentes combinações dos principais parâmetros de operação, vários tratamentos e eficiências de remoção são possíveis. Esta flexibilidade de design permite operar numa grande gama de caudais e carga, sendo a principal

vantagem dos processos de tratamento de águas residuais por lamas activadas. A relação A/M (alimento/microrganismos) é fundamental, como mostra a figura 1.

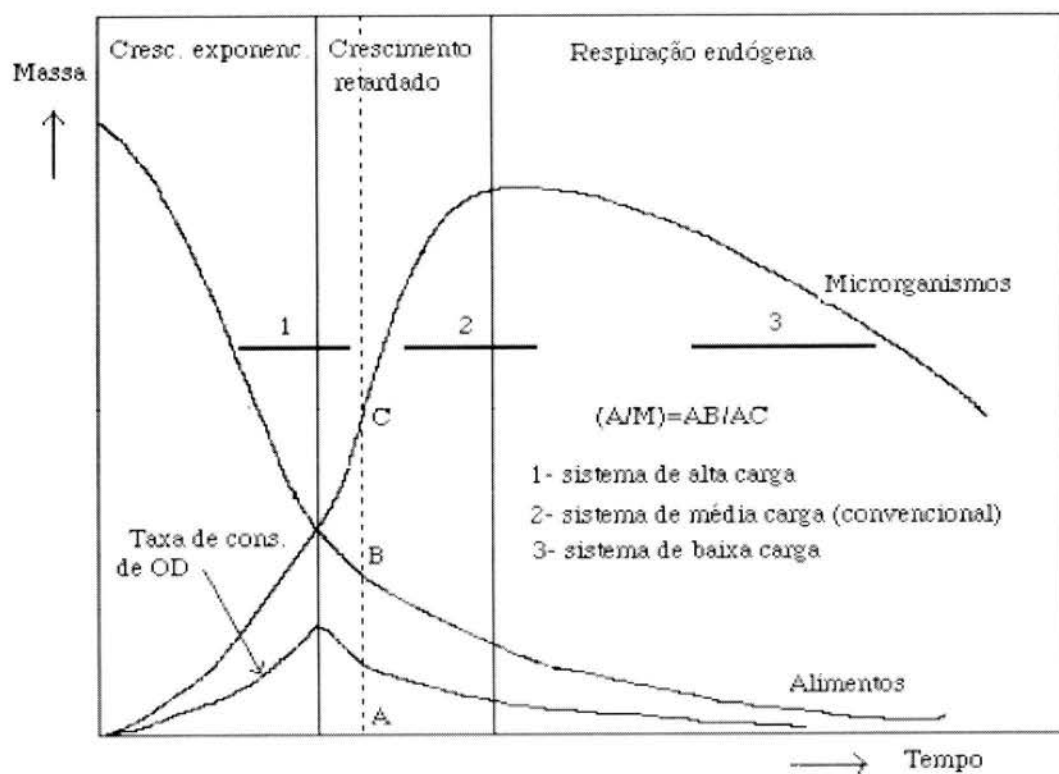


Figura 1: Variação com o tempo de Microrganismos, Alimento e taxa de consumo de Oxigénio Dissolvido para os sistemas de de Alta, Média e Baixa carga.

Os processos de lamas activadas podem ser divididos em dois tipos principais: convencionais e arejamento prolongado.

1.3.2. Processos Convencionais

Estes são os processos de lamas activadas mais usados, sendo sistemas de média carga em relação à razão A/M, com uma CBO entre 0,5 e 1,5 kgCBO/(m³.d), idade das lamas entre 3 e 4 dias, tempo de passagem entre 5 e 14 horas, razão A/M de 0,2 e 0,6 kgCBO/(kg.d), consumo de O₂ entre 1,5 e 2 kg/(kgCBO removida) e uma concentração de lama entre 2 e 3 Kg/m³.

A lama produzida é cerca de 0,5 kg/(kgCBO removida) numa concentração de sólidos húmidos de cerca de 1%. Isto significa que se produz cerca de 50 kg de lama em base molhada. A quantidade de lama produzida representa um sério problema para o processo, pois é necessário dar-lhe um fim.

Dentro deste processo temos o sistema de reactor pistão. O sistema pistão pode ser aproximado a um sistema de vários reactores perfeitamente agitados colocados em série e pode ter alimentação escalonada ou arejamento escalonado. O sistema com alimentação escalonada está demonstrado na figura 2, enquanto que um sistema de arejamento escalonado pode ser esquematizado pela figura 3.

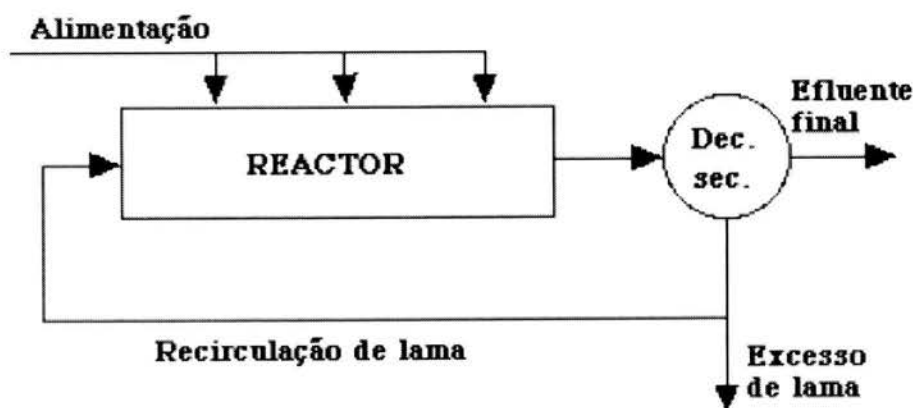


Figura 2: Esquema de um sistema de reactor pistão com alimentação escalonada.

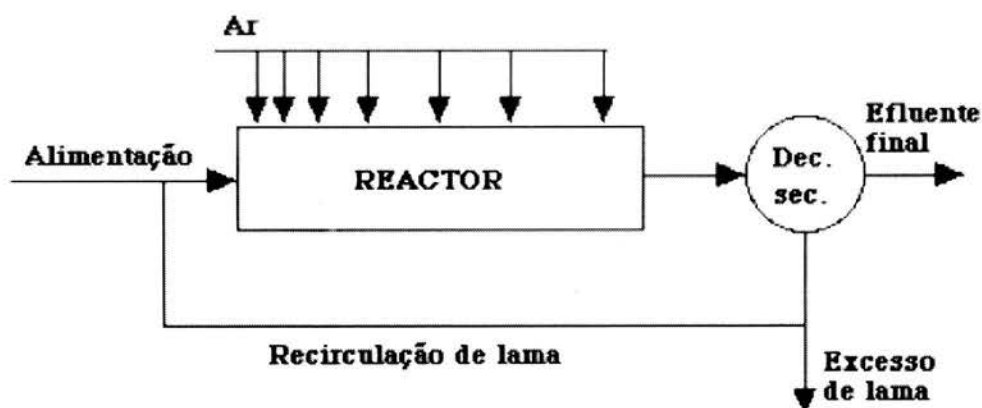


Figura 3: Esquema de um sistema de reactor pistão com arejamento prolongado.

Os reactores pistão têm secção recta rectangular e normalmente têm 6-10 m de largura, 30-100 m de comprimento e 4-5 m de profundidade. Os tanques estão equipados com difusores ou arejadores de superfície que promovem o arejamento e a mistura ao longo de todo o comprimento do tanque.

Também pode ser usado um sistema de contacto-estabilização esquematizado na figura 4. Neste sistema, acoplado aos sistemas descritos anteriormente temos um tanque de estabilização da lama antes de ela entrar novamente em recirculação.

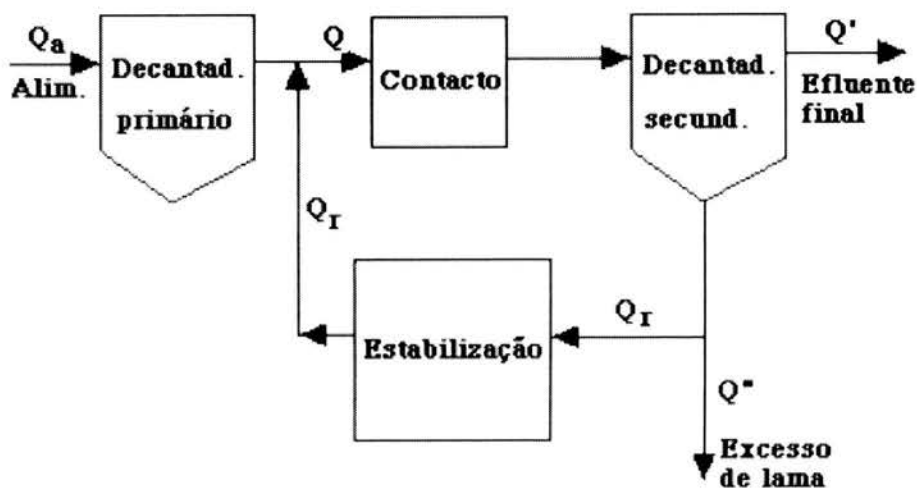
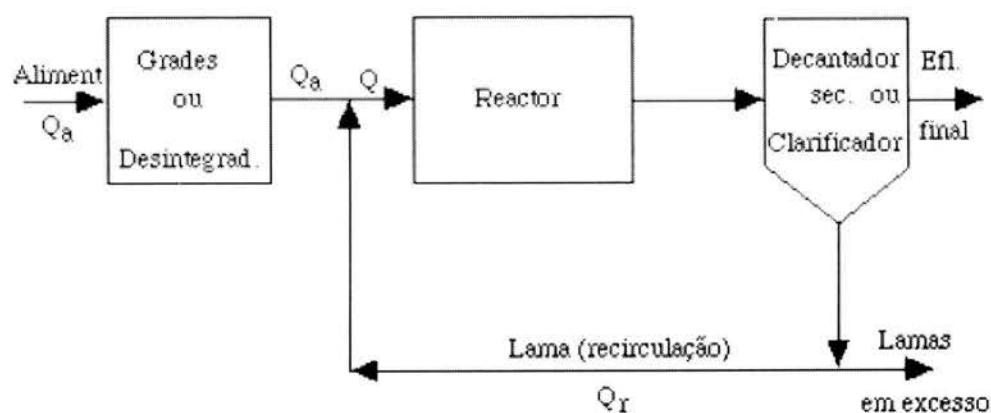


Figura 4: Esquema de um sistema de contacto-estabilização.

1.3.3. Arejamento prolongado

Os sistemas de arejamento prolongado são caracterizados por tempos de residência maiores, 18-36 h, menor razão A/M, 0,05-0,15 KgCBO/(kg.d), maior concentração de lama, 3-5 Kg/m³, maior consumo de O₂, 1,5-2 Kg/(KgCBO removida) e existe a possibilidade de nitrificação levando a um consequente abaixamento de pH. O sistema de arejamento prolongado está esquematizado na figura 5.

**Figura 5:** Esquema de um sistema de arejamento prolongado.

1.3.4. Processos de biomassa fixa

Quando examinamos pedras ou objectos submersos num rio podemos observar que, à sua superfície existem colónias de microrganismos, desde que existam nutrientes suficientes para a manutenção da sua vida. Este mesmo princípio é utilizado nos processos de biomassa fixa, onde a biomassa microbiana está presente como um filme que cresce na superfície de um inerte. A purificação da água residual é conseguida quando entra em contacto com este biofilme. Como neste caso a quantidade de biomassa retida no reactor é muito grande, não existe necessidade de fazer a recirculação da mesma, tal como

acontece no caso dos processos de lamas activadas. No entanto, existe por vezes a necessidade de recircular parte da água já tratada para que a carga de CBO não seja tão grande à entrada do reactor.

De um modo geral, os sistemas mais usados nos processos de biomassa fixa são os leitos percoladores. Este tipo de reactor consiste num leito com enchimento convencional, tal como brita, godo, escória ou madeira, chamado de enchimento convencional, ou com enchimento de plástico. A altura do leito para enchimentos tradicionais é de 1-2,5 m e para leito de enchimento plástico de 4-12 m. Na figura 6 podemos ver um esquema de um leito percolador.

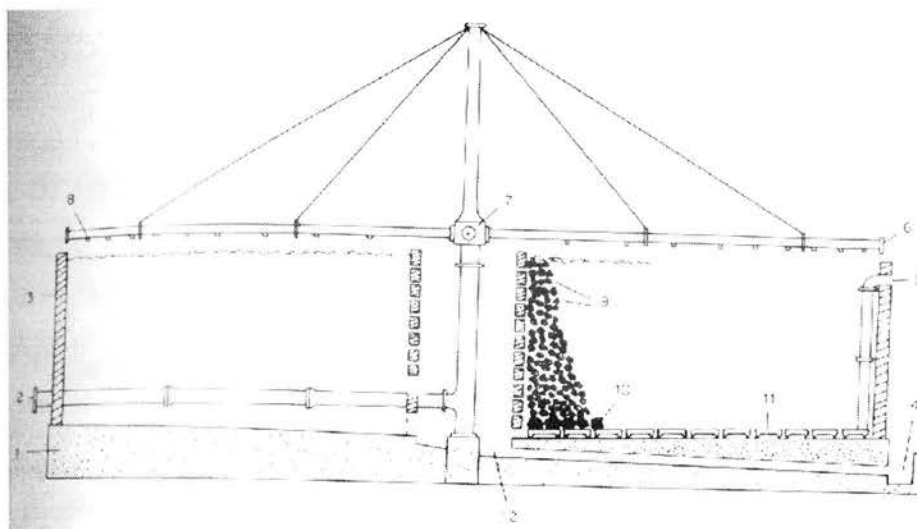


Figura 6: Esquema de um leito percolador.

O leito percolador tem interstícios que permitem que a água desça, deixando tanto passar a água residual a tratar bem como o ar para oxigenação do meio, necessária à respiração dos microrganismos.

Um sistema percolador pode ter as configurações esquematizadas nas figuras 7 e 8.

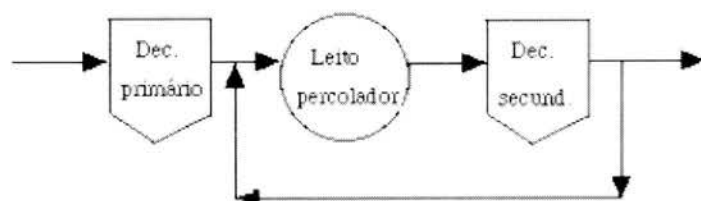


Figura 7: Esquema de um sistema de leito percolador com recirculação a jusante do decantador secundário.

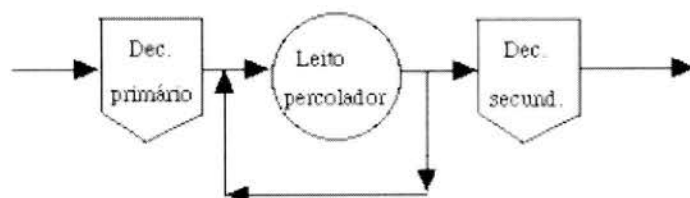


Figura 8: Esquema de um sistema de leito percolador com recirculação a montante do decantador secundário.

Apesar dos sistemas de biomassa fixa terem sido dos primeiros processos de tratamentos de águas residuais, estes ainda apresentam várias vantagens em relação aos sistemas de lamas activadas. As principais vantagens são a manutenção ser muito reduzida, baixo consumo de energia e maior versatilidade quando existe uma variação de caudal de água residual a tratar.

1.4. Eliminação de cloretos de águas residuais^[8]

1.4.1. Destilação

Os cloretos podem ser removidos da água utilizando-se a destilação. A destilação é um método de separação baseado no fenómeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Em termos práticos, quando temos duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las, basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si. Na prática, não se pode purificar substâncias até 100% de pureza através deste método.

No caso que nos interessa, a remoção de cloretos, o método mais utilizado é a destilação simples. Este é um processo que permite separar um líquido de uma substância não-volátil, ou de outro líquido que possua uma diferença no ponto de ebulição maior do que cerca de 80°C. É um método rápido de destilação e que no nosso caso permite separar os cloretos da água residual a tratar. Na figura 9 podemos ver um aparelho de destilação simples usado à escala laboratorial.

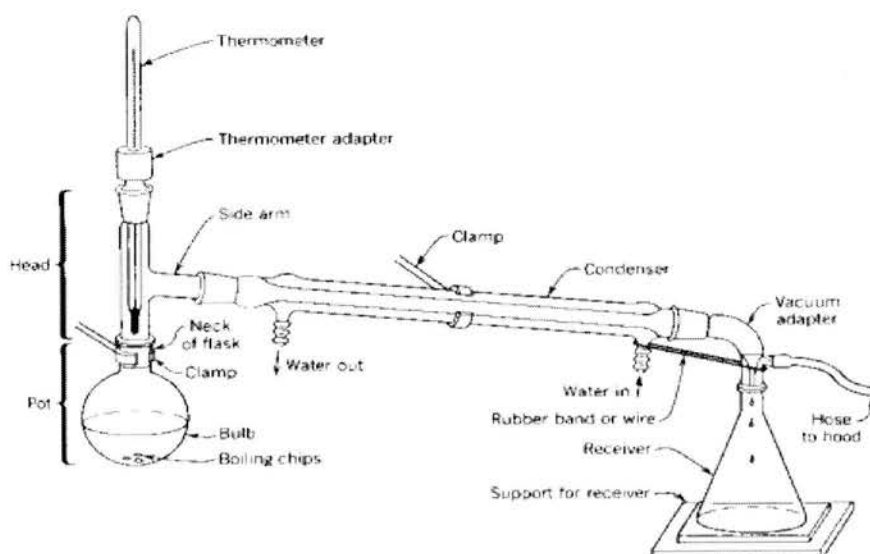


Figura 9: Aparelho de destilação simples usado à escala laboratorial.

1.4.2. Membranas

Os processos de separação por membranas são uma família de processos de separação que se baseiam no uso de membranas artificiais.

Uma membrana é uma estrutura fina, tipicamente plana, que separa dois ambientes. As membranas controlam selectivamente o transporte de massa entre as fases ou ambientes.

Ao longo dos últimos 30 anos, as membranas começaram a ser utilizadas em vários processos industriais como agentes de separação de componentes. A sua aplicabilidade tem-se alargado com o tempo e actualmente os processos de separação por membranas são utilizados em áreas tão diversas como a separação de gases, a hemodiálise e na dessalinização da água, que é o caso que nos interessa.

As tecnologias de separação por membranas beneficiaram o desenvolvimento de novos tipos de membranas mais selectivas e mais permeáveis e tornaram-se mais competitivas. Em muitas áreas de actividade, estas tecnologias têm custos de capital e de funcionamento inferiores aos dos processos de separação clássicos.

No caso da dessalinização da água o processo mais usado é a osmose inversa. Neste caso as membranas retêm partículas muito pequenas, na ordem de 1 a 10 Angstroms. Como as partículas são muito pequenas, a pressão osmótica das soluções é elevada. Para que a velocidade de permeado seja razoável, a diferença de pressão hidrostática através da membrana tem que ser elevada, atingindo valores entre 3 e 100 atm.

1.4.3. Processos de permuta iónica

Os Processos de permuta iónica são muito usados no tratamento de águas para remoção de contaminantes iónicos. A natureza da troca iónica, tal como usada na indústria, mudou muito nos últimos 80 anos. O primeiro processo de permuta iónica usava zeólitos inorgânicos naturais como permutador

catiónico para amaciamento de águas. Os modernos polímeros sintéticos são usados tanto como permutadores de aniónicos como catiónicos, o que fez com que substituíssem quase por completo os zeólitos naturais, principalmente porque têm eficiências muito maiores. Mesmo assim, alguns zeólitos inorgânicos são usados em algumas aplicações especiais.

No início, os processos de permuta iónica eram usados principalmente para reduzir a presença de contaminantes iónicos indesejáveis. Neste momento, a principal aplicação é o amaciamento (remoção de cálcio e magnésio da água). A permuta iónica também reduz, ou remove, contaminantes iónicos potencialmente perigosos para águas de consumo humano.

Tal como o nome indica, a permuta iónica é a permuta de iões de uma fase para outra. No tratamento de águas, a permuta de iões dá-se entre uma fase sólida do permutador iónico e a água a tratar. Iões tal como o cálcio, magnésio, bário, cobre, zinco, rádio, fluoretos, nitratos, complexos metálicos, fosfatos, sulfatos, cloretos e muitos outros são frequentemente removidos das águas usando resinas de permuta iónica.

Deve ser mantido em mente que o processo de permuta iónica apenas funciona com iões. Substâncias que não ionizam na água não podem ser removidas por este processo. Cada tipo de resina tem uma afinidade diferente para cada ião, isto pode ser comprovado quantitativamente através dos coeficientes de selectividade. Concentrações de equilíbrio dos iões na fase da resina e na fase da água podem ser calculadas pelos coeficientes de selectividade.

Cada par de iões tem um valor de selectividade única para cada resina de permuta iónica. A capacidade operatória e as condições operatórias são normalmente dadas pelos fornecedores das resinas.

Em geral, as resinas de permuta iónica são usadas numa forma iónica que seja aceitável no tratamento de águas. À medida que a água a tratar passa pela resina, o ião indesejado na água permuta com o ião presente inicialmente na resina.

Na maioria dos casos as resinas são regeneradas com um sal, assim os sólidos dissolvidos e o pH não são muito alterados na água a tratar. Soluções

ácidas e cáusticas são normalmente usadas na indústria, na regeneração dos processos de desionização.

Embora os sais sejam mais comuns, existem outras soluções de troca de iões que envolvem ácidos e bases. No processo de desmineralização, por exemplo, resinas catiónicas são usadas na forma hidrogenada e trocam iões de hidrogénio. Isto converte todos os sais dissolvidos na água nos seus ácidos equivalentes. Depois da troca catiónica, a água passa através de um permutador aniónico na forma de hidróxidos onde os aniões são trocados por hidróxidos, neutralizando os ácidos e convertendo-os em moléculas de água. Neste processo o resultado global é que uma quantidade equivalente de moléculas de água a ser adicionada em troca do sal removido.

A permuta iónica é uma reacção de equilíbrio e a regeneração nunca é 100% completa. Existe sempre alguma concentração do constituinte iónico indesejável que fica na água tratada, como resultado da relação de equilíbrio. As reacções de permuta mais completas são as que nas quais os produtos finais desaparecem, tais como na neutralização de H^+ ou OH^- , que leva a que a reacção seja completa pela formação de moléculas de água.

As resinas de permuta catiónica são geralmente regeneradas com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. As resinas de permuta aniónica, na maioria dos casos, são regeneradas com hidróxido de sódio mas por vezes usa-se o hidróxido de potássio.

1.5. Toxicidade^[9]

A toxicidade mede os efeitos nefastos de uma substância, ou um conjunto de substâncias, num organismo vivo. Podemos dizer que este efeito indesejável ou nocivo para um organismo vivo provoca mortalidade ou alterações patológicas visíveis.

Para a análise da toxicidade têm sido utilizadas várias técnicas analíticas, como a espectroscopia de massa e a cromatografia gasosa. Estas técnicas produzem dados que por vezes são difíceis de avaliar e analisar. Actualmente usam-se cada vez mais sistemas utilizando bactérias luminescentes, em que a quantidade de luz emitida pelas bactérias é proporcional ao seu estado de saúde. Algumas bactérias luminescentes utilizam parte da sua energia para a produção de radiação na zona do visível. Este mecanismo está directamente ligado à respiração, sendo que qualquer alteração na respiração celular ou na rotura das estruturas celulares resulta na variação simultânea da intensidade de bioluminescência. Quando estas bactérias estão em contacto com alguma substância tóxica a luz que emitem diminui, estando esta diminuição relacionada com a toxicidade. O uso de bactérias que actuam como agentes de teste, permitem que estes sejam baratos, simples e rápidos.

O teste de toxicidade com bactérias luminescentes mais difundido é o Microtox®, considerado simples e reprodutivo. O teste Microtox® utiliza a bactéria *Photobacterium fisheri*, actualmente denominada de *Vibrio fisheri*. A *Vibrio fisheri* é uma bactéria bioluminescente de origem marinha, anaeróbia, Gram negativa, pertencente à família das Vibrionaceae, que emite luz e apresenta vida livre ou associada com outros organismos superiores.

No teste Microtox® a CE50, concentração que causa 50% de redução no parâmetro subletal observado, é obtida pela razão corrigida entre a redução da quantidade de luz e a quantidade de luz remanescente expressa através de um gráfico, em função da concentração da amostra. Daqui pode-se obter a concentração efectiva da amostra que causa uma redução de 50% na quantidade de luz emitida após os períodos de exposição determinados para o

teste. A não ocorrência de decréscimo na produção de luz, pelo organismo teste, significa a ausência de efeito tóxico. Os ensaios são bastante rápidos, pois após a exposição a uma pequena amostra, o organismo responde rapidamente a um vasto número de substâncias, podendo o efeito ser determinado num tempo de 5 a 15 minutos.

2. Parte Experimental

A amostra a analisar provém de uma empresa de lavagem, preparação e salga de bacalhau para consumo humano. O efluente final é lançado directamente no meio aquático sem tratamento, provocando um aspecto e cheiro não agradável para a zona em redor da empresa, para além de não cumprir a legislação em vigor. Assim, torna-se quase imperioso encontrar uma solução economicamente viável para o tratamento deste tipo de águas residuais.

2.1. Amostragem da água residual

A amostragem da água residual para posterior análise e investigação foi recolhida num colector de águas à saída da instalação fabril. Este colector situado à saída da fábrica garante-nos que a água residual de todos os processos fabris desta empresa se reúnem neste local. Devido a diferenças de cota nas tubagens, a homogeneização é promovida ao longo do curso de água residual, chegando ao último colector com as características físico-químicas uniformizadas. Sendo assim, a escolha deste colector pareceu-nos a mais adequada.

Dentro da empresa a proveniência das águas residuais da lavagem do bacalhau tem três pontos de referência. Estes três pontos são:

- Águas de maturação do bacalhau
- Águas de descongelação do bacalhau
- Águas do bacalhau “verde”

Destes três pontos referidos o que produz maior quantidade de água residual é a operação de descongelação do bacalhau, seguido do tratamento do bacalhau “verde” e por fim a operação de maturação do bacalhau.

Apesar da maturação do bacalhau contribuir pouco em termos de quantidade de água residual, o mesmo não se pode dizer em relação à carga poluidora. Esta operação consiste em deixar repousar o bacalhau, em camadas

com sal pelo meio, durante cerca de duas semanas. Assim a viragem de tinhas de maturação realiza-se faseadamente levando a picos de poluição quando se faz a descarga.

Na primeira recolha, realizou-se uma amostra pontual (recolhida de modo manual) que nos permitiu obter uma ideia do tipo de água residual com que estávamos a lidar. Como nessa amostra verificou-se que havia uma pequena representação das águas das tinhas de maturação, resolveu-se realizar uma amostra composta (utilizou-se um amostrador automático) de 24 horas para que as amostras recolhidas fossem representativas do efluente a tratar. Após a amostragem no local, congelou-se as amostras de modo a que os parâmetros químico-biológicos não fossem alterados.

2.2. Caracterização do efluente

Para a caracterização e a quantificação dos diversos parâmetros biológicos e físico-químicos foram realizadas diversas análises.

A ordem de realização das análises (descritas a seguir) é indiferente, à excepção da determinação dos cloretos, CQO e da CBO₅, uma vez que o método de refluxo aberto para a CQO não funciona bem na presença de cloretos com concentrações superiores a 2000 mg/L e a CQO nos dá uma estimativa das diluições a efectuar para a determinação da CBO₅. Assim, tivemos de realizar primeiro a determinação dos cloretos para calcular a diluição a ser efectuada na determinação da CQO e de seguida determinamos a CQO para termos uma estimativa das diluições a efectuar na determinação da CBO₅.

2.2.1. COT (Carbono orgânico total)

O COT é medido usando a amostra diluída 5 vezes num aparelho em que se fundamenta na oxidação catalítica a elevadas temperaturas. Em primeiro

mede-se o carbono total (TC) e depois o carbono inorgânico (IC). O COT resulta da diferença entre o TC e o IC.

2.2.2. Fósforo total

O fósforo total é determinado pelo método do ácido ascórbico^[1]. As leituras das absorvâncias foram realizadas a um comprimento de onda de 880 nm.

2.2.3. Cloretos

O teor de cloretos é determinado pelo método de Mohr^[1]. A fórmula usada no cálculo é:

$$\frac{mgCl^-}{L} = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{mL_{amostra}} \quad (1)$$

Sendo que:

A – Volume de solução de $AgNO_3$ gastos na titulação para amostra,

B – Volume de solução de $AgNO_3$ gastos na titulação para o branco,

N – Normalidade do $AgNO_3$.

2.2.4. SST (Sólidos Suspensos Totais)

Para a determinação dos SST é filtrado 250 mL de amostra em filtros previamente pesados e lavados com água destilada^[1]. Em seguida, o filtro é colocado numa estufa a uma temperatura de 103-105°C cerca de uma hora, repousando depois num excicador até à temperatura ambiente.

A equação usada neste método é:

$$\frac{mgSST}{L} = \frac{(A - B) \times 1000}{V_{amostra}, mL} \quad (2)$$

Sendo que:

A – Peso da massa do filtro mais o resíduo

B – Peso da massa do filtro

2.2.5. Condutividade eléctrica; pH

Os aparelhos usados para a determinação destes parâmetros estão especificados na secção 3.

2.2.6. CQO (carência química de oxigénio)

O valor da CQO foi determinado pelo método do refluxo aberto^[1]. A fórmula usada para este parâmetro é:

$$CQO \left(\frac{mgO_2}{L} \right) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{mL_{amostra}} \quad (3)$$

Sendo que:

A – Volume de solução de FAS gasto na titulação do branco,

B – Volume de solução de FAS gasto na titulação da amostra,

M – Molaridade do FAS.

2.2.7. CBO₅ (Carência Bioquímica de Oxigénio, após 5 dias)

O valor da CBO₅ é determinado pelo método das diluições^[1]. Um litro de água de diluição prepara-se adicionando 1 mL de CaCl₂, MgSO₄, cloreto férrico e tampão de fosfatos, perfazendo com água destilada.

A equação usada é:

$$CBO_5 \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(D1 - D2) - (B1 - B2) \times f}{P} \quad (4)$$

Sendo que:

D1 – Valor da CBO da amostra lido no 1º dia,

D2 – Valor da CBO da amostra lido no 5º dia,

B1 – Valor da CBO do branco lido no 1º dia,

B2 – Valor da CBO do branco lido no 5º dia,

P – Razão de 1 sobre a diluição da amostra,

f – Razão entre volume de água usada na diluição sobre o volume total.

2.2.8. Nitratos

O teor de nitratos foi determinado com recurso à cromatografia iónica. O aparelho usado para a determinação deste parâmetro está especificado na secção 3.

2.2.9. Azoto total (na forma de nitratos)

O valor do azoto total foi determinado usando a cromatografia iónica, em que primeiro se fez a digestão da amostra no autoclave a 110°C. O aparelho usado para a determinação deste parâmetro está especificado na secção 3.

2.3. Análise da biodegradabilidade da água residual

No estudo da biodegradabilidade da água residual usou-se um medidor de oxigénio dissolvido (figura 10), que nos permitiu fazer a leitura do consumo de oxigénio ao longo do tempo.

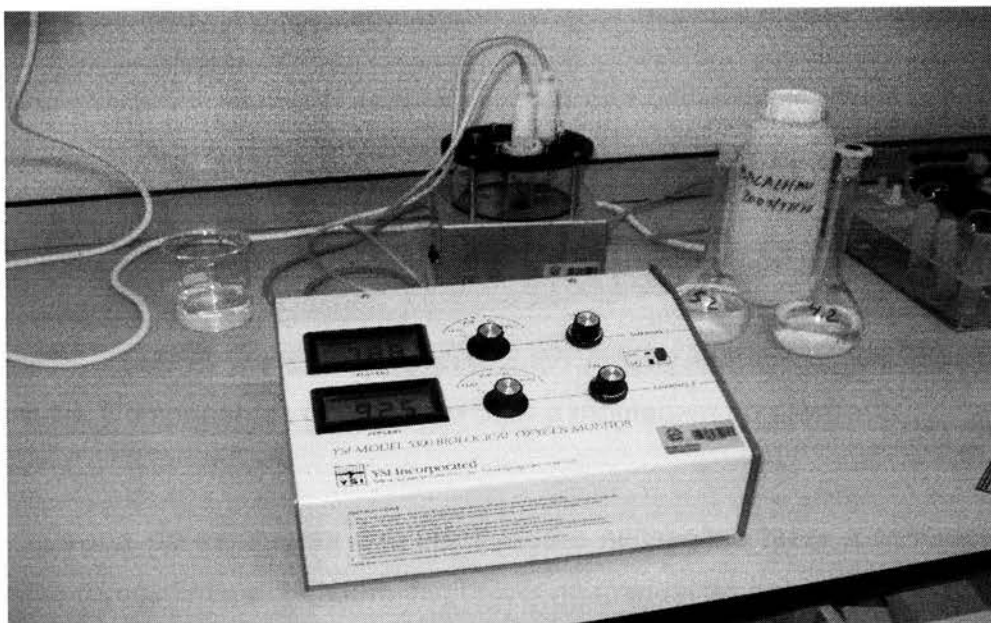


Figura 10: Medidor de oxigénio dissolvido.

Este medidor de oxigénio permite a montagem dos eléctrodos de forma a obter elevada performance na leitura. Isto porque as membranas ao longo do tempo (uma duração de uma a duas semanas) vão perdendo a sua eficiência. Na figura 11 pode-se observar os componentes do aparelho (aparelho referenciado na secção 3) necessários à montagem do eléctrodo. Os passos necessários para a montagem encontram-se no manual do aparelho (ver referencia do aparelho na secção 3).

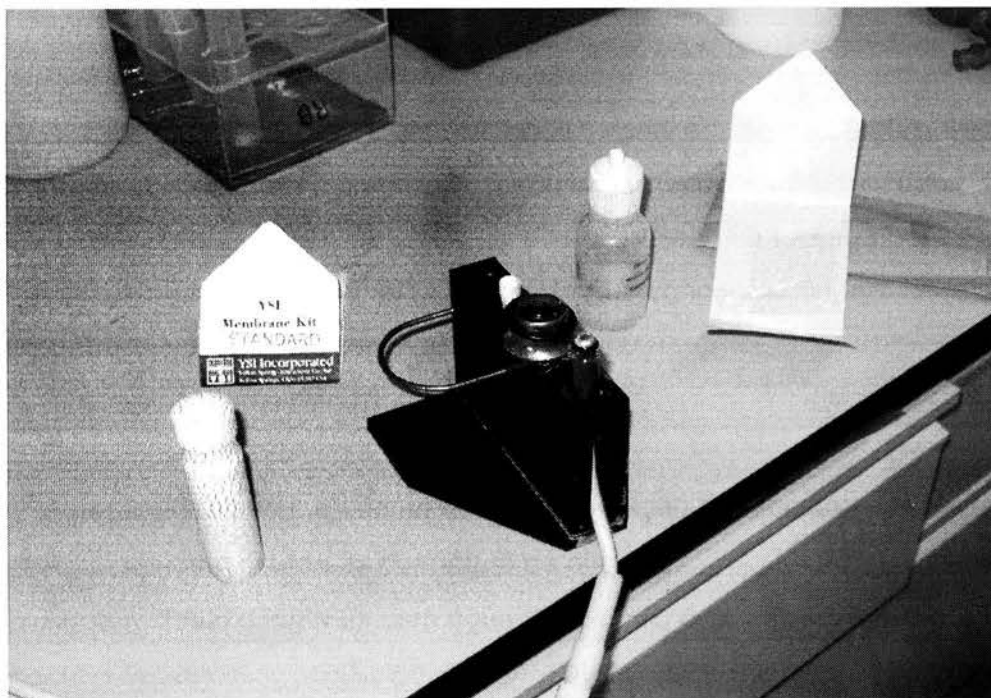


Figura 11: Componentes necessários para a montagem do eléctrodo.

Depois da montagem dos eléctrodos é necessário fazer a calibração do aparelho (procedimento também disponível no manual do aparelho). De salientar que a calibração é efectuada para uma amostra de água destilada saturada de ar dissolvido, levando a que o aparelho estabilize nos 100% (o operador tem de ir ajustando o valor obtido até chegar aos 100%).

Após ligar o aparelho deve-se realizar a calibração, não sendo necessário calibrar entre leituras de amostras. De salientar que durante a calibração o valor não deve variar mais do que 0,5% durante 15 min. Antes das leituras das amostras deve-se agitar muito bem estas de forma a promover a sua saturação.

Estipulou-se um tempo máximo de leitura de 70 min para as amostras, retirando-se valores de 5 em 5 min.

2.3.1. Primeira fase

Nesta primeira fase, pretendemos verificar se a água residual apresentava consumo de oxigénio. Estudou-se a necessidade de adicionar um inóculo bem como a adição de água de diluição. Permitiu-nos também realizar uma avaliação preliminar do efeito da elevada concentração de cloretos na biodegradabilidade da água residual.

Assim os ensaios realizados foram:

- Água residual, sem qualquer diluição ou adição de inóculo;
- Água residual diluída 2x com água de diluição;
- Água residual diluída 2x com água de diluição e adição de inóculo.

2.3.2. Segunda fase

Nesta fase tentamos estudar a influência da concentração dos cloretos na biodegradabilidade da água residual. Para tal, fizemos várias diluições da água residual, usando para essas diluições água de diluição.

Assim os ensaios realizados foram:

- Água residual sem qualquer diluição;
- Água residual diluída 1.11x com água de diluição;
- Água residual diluída 1.25x com água de diluição;
- Água residual diluída 1.67x com água de diluição;
- Água residual diluída 2x com água de diluição;
- Água residual diluída 5x com água de diluição.

2.3.3. Terceira fase

Esta fase foi realizada após a água residual ter contactado a resina de permuta iónica. Como foi necessário adicionar água de diluição+inóculo ao efluente tratado com resina, testou-se a biodegradabilidade desta água de diluição.

Foram usados dois tipos de resinas, com diferentes razões volúmicas efluentes:resina. Não se realizou o teste a todos os efluentes que resultaram do contacto com as resinas já que os primeiros testes revelaram que não havia qualquer consumo de oxigénio, nem mesmo com adição de água de diluição+inóculo.

Assim os ensaios realizados, sem neutralização do pH, foram:

- Água de diluição+inóculo
- Água residual tratada das experiências Exp1_402 e Exp1_410 (ver nota na secção 1.4) com diluição de 2x (diluída com água de diluição+inóculo).
- Água residual tratada da experiência Exp2_402 (ver nota na secção 1.4) com diluição de 2x (diluída com água de diluição+inóculo).

Em seguida neutralizou-se o pH e realizou-se um novo ensaio:

- Água residual tratada com resina da experiência Exp3_410 (ver nota na secção 1.4), neutralizada, com diluição de 2x (diluída com água de diluição+inóculo).

2.4. Ensaio com resinas de permuta iónica

Este estudo teve como fundamento reduzir a concentração de cloretos e verificar a sua influência na biodegradabilidade (ver secção 1.3.3).

Após consulta do catálogo^[2] decidiu-se que as resinas que se deviam estudar eram a “AMBERLITE IRA-410 Cl” e a “AMBERLITE IRA-402 Cl”. As razões volúmicas de efluente:resina usadas, para as duas resinas, foi de 1, 1,5 e 2.

O tempo de contacto entre a resina e água residual foi estabelecido em 3 horas bem como o tempo de regeneração (com solução de NaOH a 2,5M). Inicialmente a resina foi regenerada com solução de NaOH a 2,5M durante 3 horas com agitação.

Assim após se determinar as quantidades certas de água residual e resina, junta-se as duas num gobelé de cerca de 1L com agitador durante cerca de 3 horas como foi especificado anteriormente (ver figura 12).



Figura 12: Exemplo da disposição do gobelé, no agitador, com a resina e a água residual.

Em seguida, filtra-se a resina como se mostra na figura 13, aproveitando-se o filtrado para determinações de cloretos, TOC, toxicidade e ensaios de biodegradabilidade. Antes de colocar a resina a regenerar deve-se passar esta muito bem por água destilada.



Figura 13: Exemplo de filtração da resina

De seguida coloca-se novamente a resina no gobelé de 1L juntando a solução de NaOH. Neste caso, na regeneração usou-se 1L desta solução de NaOH. Na primeira hora e meia usou-se 500 mL e na hora e meia seguinte mais 500 mL, juntando-se no final as duas porções de solução após passagem pela resina. Após filtrar a resina depois da regeneração passa-se esta muito bem por água destilada e fica pronta para outra experiência.

Nota: As experiências com as resinas nas diferentes proporções serão designadas tal como apresentado na tabela 1.

Tabela 1: Especificação das experiências para cada tipo de resina, tendo em conta as proporções volúmicas usadas.

Experiência	IRA-402	IRA-410	Razão (efluente:resina)
1	Exp1_402	Exp1_410	1
2	Exp2_402	Exp2_410	1,5
3	Exp3_402	Exp3_410	2

2.5. Toxicidade

Esta experiência teve como objectivo determinar a toxicidade que a água residual poderia conter depois de ter contactado com a resina. Os primeiros ensaios foram realizados sem neutralizar a amostra (não tínhamos conhecimento que a resina elevava o pH para 14). Os ensaios finais foram realizados de forma mais correcta, pois já foi feita a neutralização exigida pelo método.



Figura 14: Imagem do aparelho microtox usado na determinação da toxicidade.

O procedimento adoptado nesta experiência foi:

a) Preparar solução de reconstituição (com micropipeta pipetar 1 mL de solução de reconstituição para poço pré-cooling (5°C)

b) Pipetar 1 mL de diluente (solução de NaCl a 2%) de A1 a A4. (Deixar a A5 vazia)

Proceder de igual modo para poços da fila C, para réplicas.

c) Na fila B (e D) pipetar 500 μ L de diluente, em todos os poços sem excepção.

d) No poço A5 pipetar 250 μ L de MOAS (solução NaCl a 22%) e adicionar 2,5 mL da água residual. Misturar pipetando 5x com a micropipeta. (De igual modo, poço C5)

Desnecessário adicionar MOAS a amostras salinas.

e) Primeira diluição – transferir 1 mL de A5 para A4. Misturar com micropipeta.

Segunda diluição – transferir 1 mL de A4 para A3.

Terceira diluição – transferir 1 mL de A3 para A2.

Aguardar 5 min para que os poços atinjam a temperatura desejada.

f) Retirar frasco com reagente (bactérias congeladas) e transferir rapidamente a solução de reconstituição (que esta no poço pré-cooling). Fechar o frasco e agitar vigorosamente 4 vezes. Voltar a transferir para a cuvete e de novo para o poço de arrefecimento.

Este último passo deve ser feito com alguma rapidez. Com micropipeta (500 μ L) com ponta nova; mexer pipetando cerca de 20 vezes.

g) Pipetar 10 μ L de reagente reconstituído para cada uma das cuvetes da fila B (e D). Misturar 250 μ L.

h) Ler os níveis de luz de todas as cuvetes da fila B (e D).

i) Sem demoras, transferir 500 μ L dos conteúdos de cada uma das cuvetes na fila A (e C) para a cuvete correspondente na fila B (e D).

Misturar com ajuda de micropipeta.

j) Proceder à leitura da bioluminescência passados 5 min. (começar em B1; D1; B2; D2;.....)

Ao fim de 5 min já se deve registar o efeito tóxico. Registar esse valor.

k) Leitura passados 15 minutos (fazer uma leitura extra aos 30 min para a amostra “tal e qual”).

3. Aparelhos usados nas experiências

De seguida apresentam-se as referências dos aparelhos utilizados nas diversas experiências realizadas ao longo do Projecto de Investigação.

- **TOC**

TOC-5000, Shimadzu, Izasa.

- **Balança**

AA-200, Denver Instrument Company, Izasa

- **CQO**

Apparecchi Scientifici G VITTADIDN, Milano-Italia, Recod/6

- **CB05**

Orion Research, model 601 A/digital ionalyser

- **Espectrofotómetro**

PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS, Philips

- **pH**

HANNA INSTRUMENTS, HI8424, Microcomputex pH meter

- **Toxicidade**

Microtox, Toxicity Analyser Model 2055

- **Condutividade Eléctrica**

WTW, conductivity meter LF 538

- **Autoclave**

Não tinha referência

- **Bomba de Vácuo**

Type: N035 NA.18

- **Amostrador automático**

SIGMA 600

- **Agitador**

FALC instruments, Treviglio, Mod-F30

- **Biodegradabilidade**

YSI MODEL 5300 Biological Oxygen Monitor

- **Cromatografia Iónica**

DX-120 Ion Chromatograph, Dionex

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1. Caracterização da água residual

Na tabela 2, apresentam-se os valores dos parâmetros físicos, químicos e biológicos que foram obtidos na caracterização da água residual.

Tabela 2: Caracterização da água residual de uma água de lavagem e salga de bacalhau. Propriedades analisadas, valor respectivo, unidades associadas ao valor considerado e valor máximo estipulado pelo decreto-lei 236/98^[3].

Propriedades	Valor Respectivo	Unidades	Valor máximo legislado
CQO	229,89	mg O ₂ /L	150
CBO ₅	99,08	mg O ₂ /L	40
Fósforo total	7,36	mg P/L	6-9
Condutividade Eléctrica (a 25°C)	17,23	mS/cm	-
COT	69,93	mg/L	-
SST	35,60	mg/L	60
Cloretos	10038	mg Cl ⁻ /L	-
Azoto total	11,01	mg N/L	15
Nitratos	6,46	mg N/L	11

A composição da água residual em estudo apresenta valores de parâmetros muito baixos quando comparados com uma água residual urbana. Tomemos como exemplo o parâmetro da CQO que para uma água residual urbana varia entre 500 – 750 mg/L e no nosso caso temos aproximadamente 230 mg/L; o mesmo se passa com a CBO₅ que apresenta uma variação para uma água residual urbana entre 250 – 350 mg/L e no nosso caso temos cerca de 99 mg/L. O mesmo se passa com os parâmetros azoto total e fósforo total.

A excepção encontrava-se no elevado teor de cloretos que está presente na amostra. Apesar de este parâmetro não se encontrar legislado, a sua elevada concentração poderá influenciar o tratamento pelas vias normais, seja ela

biológica ou química. Assim, o nosso objecto de estudo centrou-se em determinar até que ponto a elevada concentração de cloretos poderia afectar a biodegradabilidade.

Durante a determinação dos parâmetros em questão para a completa caracterização da água residual verificou-se a extrema dificuldade em determinar o valor correcto do azoto total. O método implementado, designado por “método do persulfato”, não permitia obter dados coerentes (quanto maior era a diluição maior era a concentração de azoto total!). A razão pelo qual isto sucedeu, não é de todo conhecida, levando-nos a pensar que a elevada concentração de cloretos poderá ter interferido com algum dos compostos que é usado no método em causa.

Posteriormente decidiu-se usar a técnica de cromatografia iónica para obter a correcta concentração de azoto total bem como a de nitratos. Nesta técnica obteve-se valores bastante satisfatórios, apesar que a elevada concentração de cloretos, mesmo com diluição (diluição esta que tinha um patamar máximo devido ao limite de detecção da coluna), provocou a saturação da coluna cromatográfica o que influenciou em parte os resultados obtidos. Apesar disto, os resultados podem considerar-se aceitáveis para o trabalho em questão.

4.2. Experiências realizadas na primeira fase

Nesta fase do trabalho, teve-se como objectivo verificar a biodegradabilidade da água residual. Para tal, foram realizadas experiências com a amostra sem diluição, com diluição e diluição mais inóculo. Os resultados encontram-se descritos a seguir.

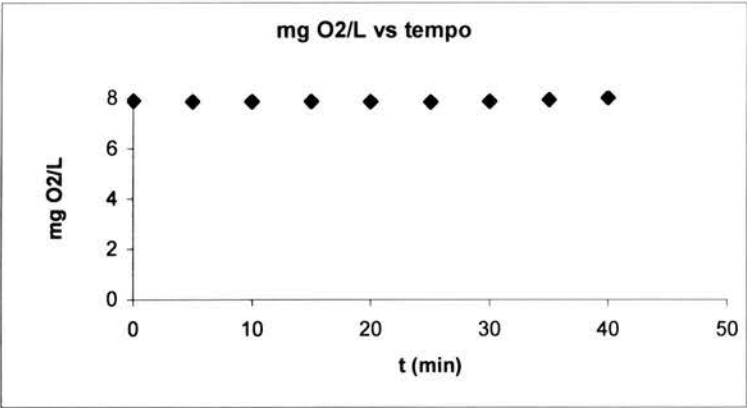


Figura 15: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra “tal e qual” em função do tempo.

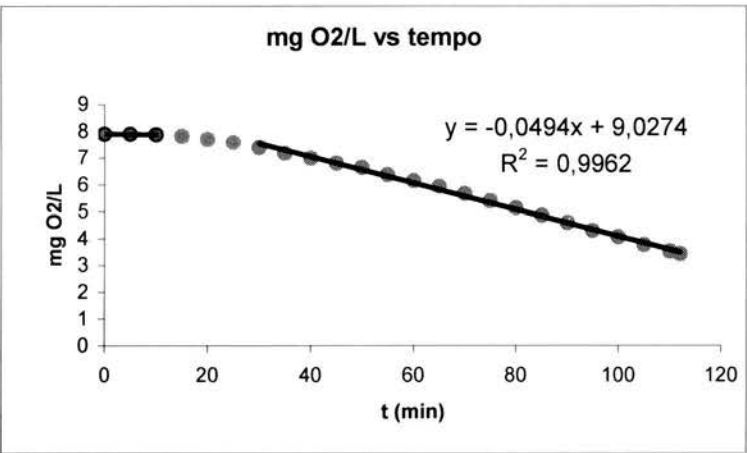


Figura 16: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída 2x com água de diluição em função do tempo.

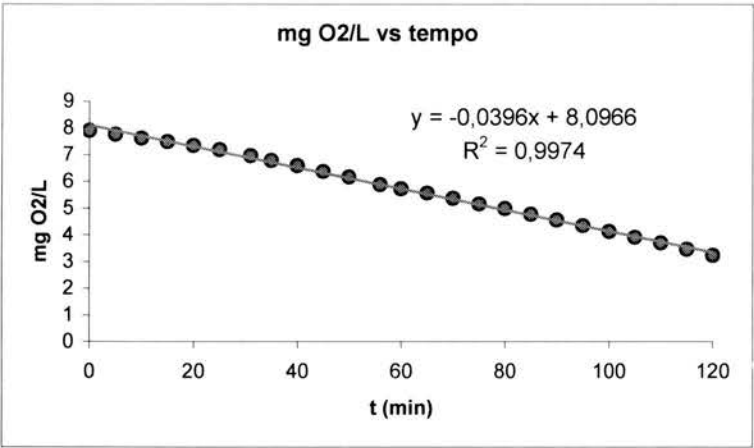


Figura 17: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída 2x, com água de diluição e adição de inóculo, em função do tempo.

Após a obtenção dos gráficos apresentados, calculou-se a velocidade de consumo de oxigénio para a amostra diluída. Com recurso ao valor da CQO e ao factor de diluição conseguiu-se obter a velocidade específica de consumo de oxigénio. Assim a velocidade específica calcula-se pela equação (5):

$$Velocidade\ específica = \frac{Factor\ de\ diluição \times Velocidade\ de\ consumo\ de\ oxigénio}{CQO} \tag{5}$$

Na tabela 3 apresenta-se os diversos valores das velocidades para a degradação da matéria orgânica.

Tabela 3: Resultados da velocidade de consumo de O₂ e velocidade específica de consumo de O₂ bem como o tempo de adaptação para os diversos ensaios realizados.

Ensaio	Vel. de consumo de oxigénio mgO ₂ /(L.min)	Vel. específica de consumo de oxigénio min ⁻¹	Tempo de adaptação min
“Tal e qual”	0	0	-
Diluída 2x com água de diluição	0,0494	0,000430	24
Diluída 2x com água de diluição e inóculo	0,0396	0,000345	0

Assim, tendo em conta a figura 15, em que se usou a água residual “tal e qual” verificou-se que não existia consumo de oxigénio, que se poderia dever a dois factores: a quantidade de microrganismos presentes na amostra não seria suficiente (ou inexistentes) para a degradação da matéria orgânica, ou a inibição dos microrganismos devido à elevada concentração de cloretos.

Na figura 16, em que se diluiu a água residual com água de diluição, verificou-se a existência de um tempo de adaptação de cerca de 20 minutos. Este tempo de adaptação deve-se, em princípio, à adaptação dos microrganismos às condições do meio. Como a água de diluição não é uma fonte de microrganismos (mas sim de nutrientes), e como nesta experiência houve consumo de oxigénio, pensamos que o gráfico da figura 15 indica uma possível má resposta do equipamento, já que este esteve muito tempo parado.

Na adição de inóculo, figura 17, verifica-se que o tempo de adaptação desaparece. Isto pode ter acontecido devido a existência de uma nova fonte de microrganismos que leva a que o consumo de oxigénio seja imediato.

Tendo a Tabela 1 como referência, pode-se afirmar que adição de inóculo é desprezável para os resultados obtidos. A alteração da velocidade de consumo de oxigénio ou a velocidade específica de consumo de oxigénio não é significativa com a adição de inóculo, podendo dizer-se que a água residual possui os microrganismos necessários para a degradação da matéria orgânica.

4.3. Experiências realizadas na segunda fase

Após se ter verificado, na primeira fase, que não era necessário inóculo, tentou-se verificar a influência dos cloretos na biodegradabilidade. Assim, os resultados que se apresentam a seguir permitem descrever esta influência para diversos graus de diluições.

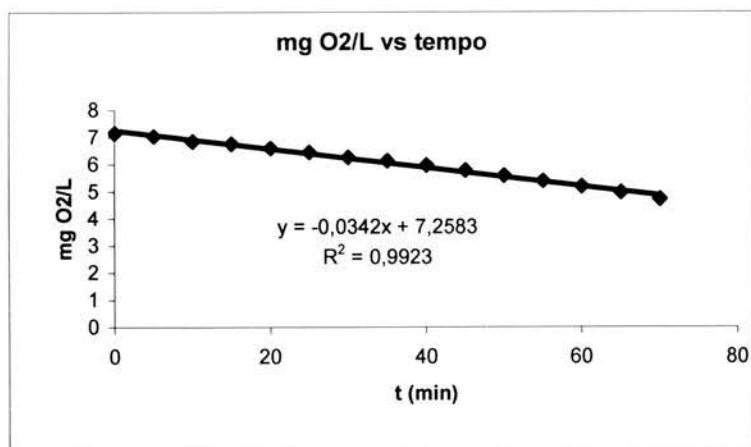


Figura 18: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra “tal e qual” (factor de diluição de 1x) em função do tempo.

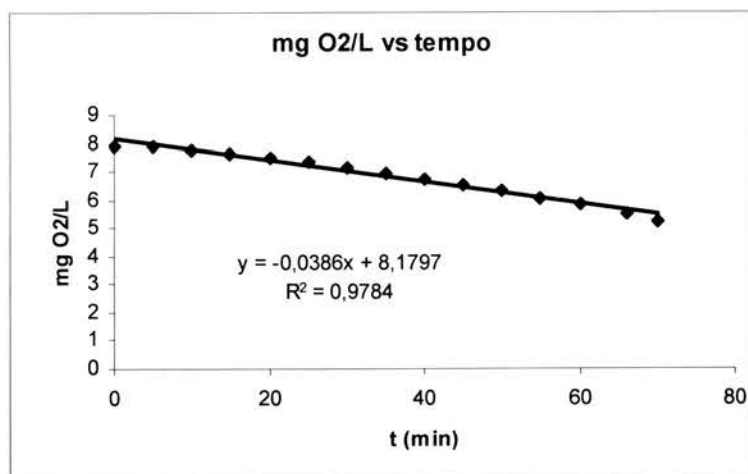


Figura 19: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 1.11x) em função do tempo.

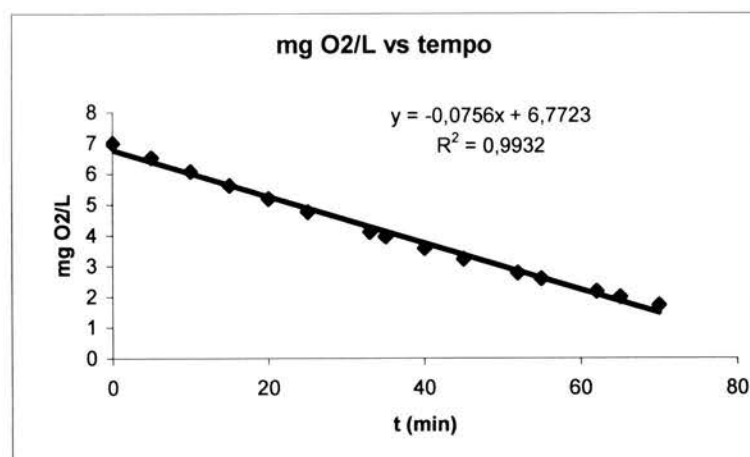


Figura 20: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 1.25x) em função do tempo.

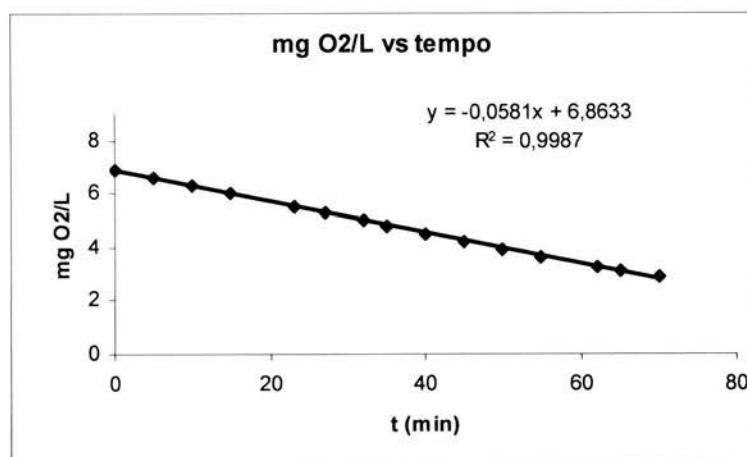


Figura 21: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 1.67x) em função do tempo.

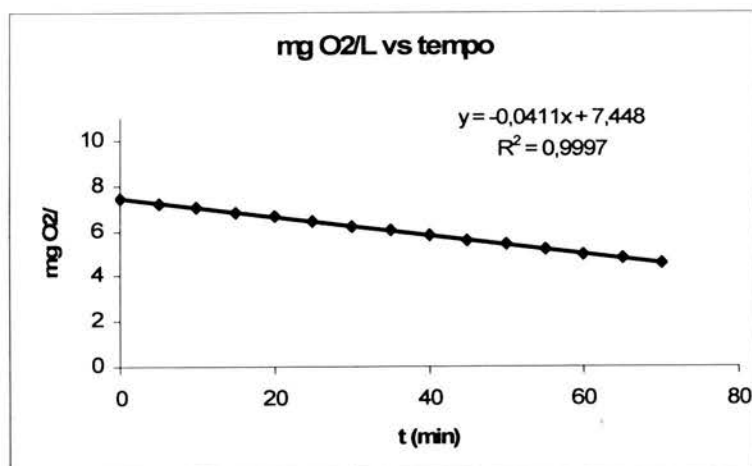


Figura 22: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 2x) em função do tempo.

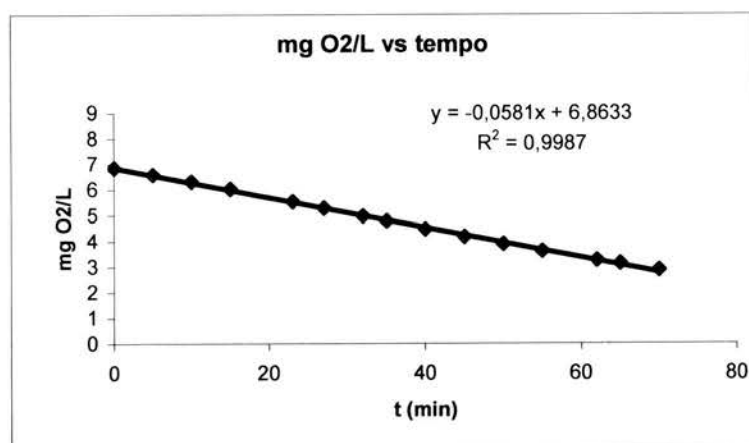


Figura 23: Concentração de oxigénio dissolvido na amostra diluída com água de diluição (factor de diluição de 5x) em função do tempo.

Na tabela 4 apresenta-se os diversos valores das velocidades da degradação da matéria orgânica.

Tabela 4: Resultados da velocidade de consumo de oxigénio e velocidade específica de consumo de oxigénio bem como o tempo de adaptação para os diversos ensaios realizados.

Ensaio	Vel. de consumo de oxigénio mgO ₂ /(L.min)	Vel. Específica de consumo de oxigénio min ⁻¹	Tempo de adaptação min
“Tal e qual” Diluição 1x	0,0342	0,000149	0
Diluição 1.11x	0,0386	0,000187	0
Diluição de 1,25x	0,0756	0,000411	0
Diluição 1,67x	0,0581	0,000421	0
Diluição 2x	0,0411	0,000358	0
Diluição 5x	0	0	-

Para uma melhor visualização da influência dos cloretos na velocidade específica de consumo de oxigénio é apresentado a seguir a figura 24. De forma a conseguir um melhor ajuste experimental à curva do ajuste teórico foi introduzida uma série de pontos corrigidos dos experimentais subtraindo 2008 mg Cl/L.

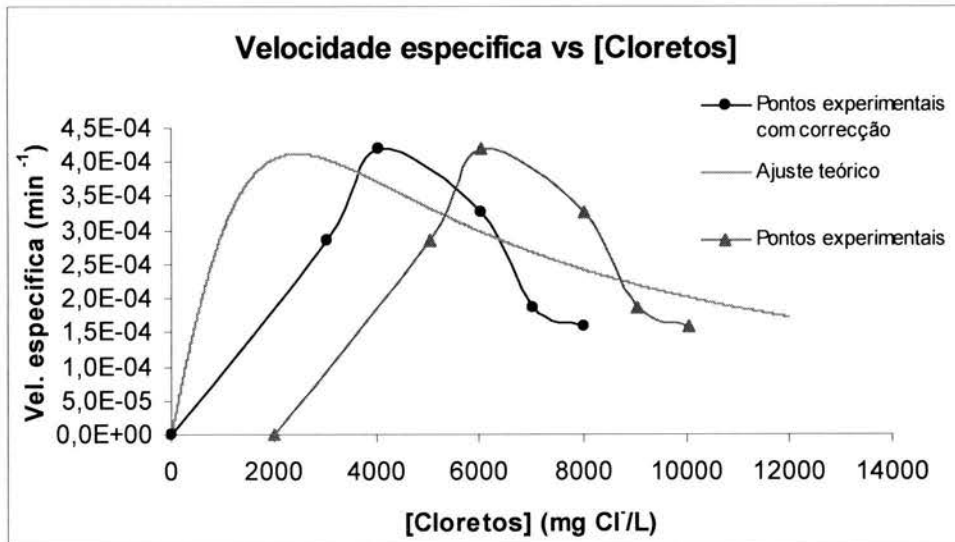


Figura 24: Representação gráfica da velocidade específica de consumo de oxigénio em função da concentração de cloratos e ajuste teórico aos pontos experimentais corrigidos.

A equação usada no ajuste aos pontos experimentais foi a equação de Haldane, equação (6).

$$V = \frac{V_0 \times C}{C + K_C + \frac{C^2}{K_i}} \quad (6)$$

Sendo que:

V – Velocidade de degradação;
 V_0 – Velocidade máxima de degradação;
 C – Concentração;
 K_C – Constante cinética;
 K_i – Factor de inibição.

Na tabela 5 estão apresentados os parâmetros da equação de Haldane obtidos no ajuste.

Tabela 5: Parâmetros da equação de Haldane obtidos no ajuste aos pontos experimentais.

K_c (mg Cl ⁻ /L)	12000
K_i (mg Cl ⁻ /L)	2600
V_0 (min ⁻¹)	0,0038

Relativamente a esta segunda fase em que se avalia a influência dos cloretos, a tabela 4 e a figura 24 dizem-nos claramente que a concentração de cloretos influencia a cinética de degradação da matéria orgânica. Na figura 24, verificamos que a velocidade de degradação da matéria orgânica aumenta com o aumento da concentração de cloretos. Acontece que este aumento da velocidade específica atinge um limite ao qual toma um percurso inverso, isto é, o aumento a concentração de cloretos faz com que a velocidade específica desça. Existe um efeito de inibição por parte dos cloretos. Tomando o ajuste teórico efectuado verificamos que a constante de inibição é de 2600 mg Cl⁻/L.

Pela figura 24 verificamos que o ajuste é um pouco grosseiro, ou seja o erro associado é considerável. Para tentar minimizar o erro, e consequentemente melhorar o ajuste, seria necessário realizar mais ensaios.

Esta diminuição poderá não estar relacionada directamente com a concentração de cloretos, já que ao diluir-se a amostra também se esta a diluir a concentração de matéria orgânica (tendo em conta que a cinética de consumo de oxigénio em função do tempo não é de ordem zero). Assim, seria necessário arranjar um processo que só removesse cloretos. O processo escolhido para ser estudado foi resinas de permuta iónica.

De referir, que não existe tempo de adaptação. Podemos dizer que o tempo de adaptação que foi obtido nas experiências da primeira fase deverão ter sido devidos à adaptação do eléctrodo à amostra, isto porque antes destes resultados a membrana teve de ser mudada devido a questões técnicas.

4.4. Experiências realizadas com as resinas de permuta iónica

Após a selecção das duas resinas a estudar, realizou-se várias experiências em que se variou a razão volúmica efluente:resina. Os dados obtidos são apresentados de seguida.

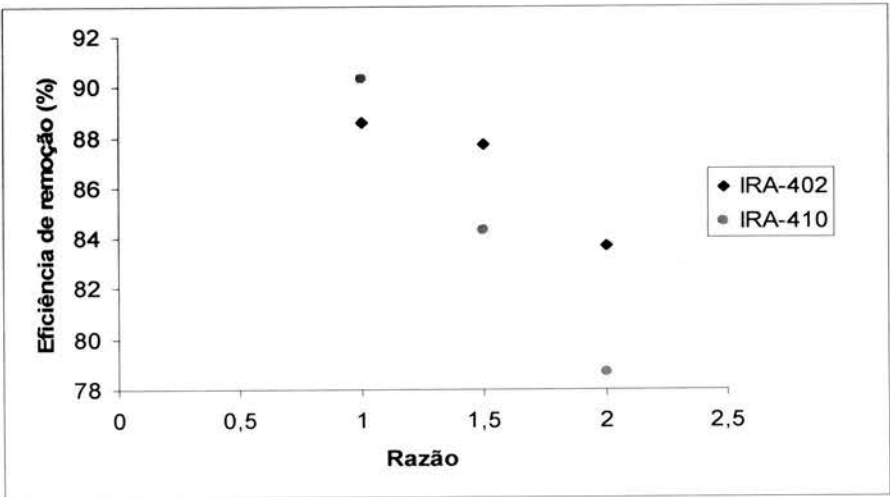


Figura 25: Representação gráfica da eficiência de remoção dos cloretos com as diversas razões efluente:resina usadas.

Em termos de valores obtidos para o COT:

Tabela 6: Valores do COT para as diversas experiências realizadas com as duas resinas em estudo.

Exp	Razão	COT (mg/L)			
		IRA-402	IRA-410	IRA-402	IRA-410
		"Tal e qual"		Após resina	
1	1	72,25	72,25	96,54	122,69
2	1,5	68,87	68,87	77,89	87,78
3	2	68,87	68,87	74,13	81,07

Como podemos verificar pela figura 25, as resinas vão perdendo eficiência com o aumento da razão volúmica usada. Esta diminuição da eficiência deve-se ao facto de existir uma maior quantidade de iões Cl^- nas razões volúmicas maiores (maior volume de água residual), a permutar com os iões OH^- presentes na resina. Isto faz com que a força directriz, que no início é aproximadamente igual para todas as razões volúmicas (só depende da concentração de Cl^- na fase da água e OH^- na fase da resina), diminua mais ao longo do tempo nas experiências com razões volúmicas maiores, pois a concentração de OH^- na fase da resina vai baixar mais, ao passo que a concentração de Cl^- na fase da água não baixa tanto.

Outro facto que pode levar a que a eficiência tenha diminuído é que a regeneração da resina nunca é completa. Nunca se consegue regenerar uma resina de maneira que fique com os mesmos centros activos de permuta iónica como os que existiam depois da regeneração anterior, estes vão sendo sempre em menor quantidade de regeneração para regeneração. Devido a isto, a concentração de OH^- vai sendo menor de ensaio para ensaio, fazendo diminuir a força directriz.

Verifica-se, também pela figura 25, que a resina IRA-410 tem uma eficiência de remoção de cloretos maior que a IRA-402 quando a razão volúmica é igual a 1. No entanto, quando aumentamos a razão volúmica a situação inverte-se passando a IRA-402 a obter maiores eficiências.

Tendo a tabela 6 como referência, verifica-se que as resinas não removem matéria orgânica. Nota-se precisamente o contrário, ou seja, a resina poderá conter alguma matéria orgânica que se liberta em contacto com a água residual. Verifica-se que de experiência para experiência, a libertação de matéria orgânica por parte da resina vai sendo cada vez menor. No entanto, não foi possível verificar, com o número de experiências efectuadas, se se atingiria um ponto em que a remoção de matéria orgânica presente na resina deixaria de existir.

Foram realizados, após o contacto com a resina, ensaios de biodegradabilidade. Nos primeiros ensaios não se fez a neutralização da água residual obtendo-se os resultados da tabela 7.

Tabela 7: Valor da concentração de oxigénio no início e no fim das experiências dos ensaios de biodegradabilidade da água residual depois do contacto com a resina sem neutralização (ensaio com uma durabilidade de 70 minutos).

Experiências	Concentração de oxigénio no início (mg O ₂ /L)	Concentração de oxigénio no fim (mg O ₂ /L)
Exp1_402	7,26	7,61
Exp2_402	7,92	8,12
Exp1_410	8,02	8,29

Realizando a neutralização obtém-se os resultados da tabela 8.

Tabela 8: Valor da concentração de oxigénio no início e no fim das experiências dos ensaios de biodegradabilidade da água residual depois do contacto com a resina depois da neutralização (ensaio com uma durabilidade de 70 minutos).

Experiências	Concentração de oxigénio no início (mg O ₂ /L)	Concentração de oxigénio no fim (mg O ₂ /L)
Exp3_402	7,68	7,74
Exp3_410	7,71	7,77

Como se pode verificar pela tabela 7 a água residual tratada pelas resinas não apresentou consumo de oxigénio, provavelmente por causa da introdução de alguma substância tóxica pela resina que destrua os microrganismos que degradam a matéria orgânica. Este ensaios foram realizados a pH muito elevado devido aos iões OH⁻ permutados da resina para a água residual, sendo portanto de esperar a morte dos microrganismos.

Os mesmos resultados verificaram-se mesmo neutralizando o pH da água residual tratada com as resinas e adicionando água de diluição com inóculo (tabela 8). Este resultado levou-nos a pensar que a água ficaria tóxica com o

contacto da resina, facto pelo qual se decidiu realizar testes de toxicidade apresentados na secção 4.5.

4.5. Experiências de toxicidade

Pelo facto de depois de neutralizar a água residual (diluindo-a com água de diluição com inóculo) esta não apresentar nenhum consumo de oxigénio e consequentemente não haver degradação da matéria orgânica, decidiu-se analisar a toxicidade.

Em primeiro decidiu-se testar a água residual antes do contacto com a resina e depois do contacto com a resina mas sem neutralizar o pH. Os valores obtidos para a água residual antes do contacto com a resina estão espelhados na tabela 9.

Tabela 9: Valores da toxicidade para a amostra “tal e qual” ao fim de 5, 15 e 30 minutos.

Experiência	Toxicidade		
	EC50% aos 5 min	EC50% aos 15 min	EC50% aos 30 min
Amostra "Tal e qual"	Potenciação	n. d.	n. d.
n. d. – não detectada			

Por se verificar que a morte das bactérias usadas no teste da toxicidade para a água residual depois do contacto com as resinas era instantânea, neutralizou-se a água residual obtendo-se os resultados da tabela 10.

Tabela 10: Valores da toxicidade para as diferentes experiências realizadas depois de neutralizar o pH ao fim de 5 e 15 minutos.

Experiência	Toxicidade	
	EC50% aos 5 min	EC50% aos 15 min
Exp2_402	17	16
Exp3_402	17	22
Exp2_410	12	12
Exp3_410	19	18

Os valores obtidos na tabela 9 indicam que nos primeiros 5 minutos a água residual é um “habitat” muito favorável para as bactérias usadas neste teste, favorecendo o seu desenvolvimento. Os resultados ao fim de 15 e 30 minutos indicam uma certa adaptação das bactérias à água residual, sendo a bioluminescência emitida pelas bactérias em contacto com a amostra similar à bioluminescência das bactérias do controlo (ver as rectas de ajuste aos pontos experimentais obtidas no apêndice A). Em relação à água residual depois do contacto com a resina observou-se que as bactérias *Vibrio fischeri* não resistem e acabam por morrer instantaneamente. Estas experiências foram efectuadas porque se pretendia saber até que ponto o pH obtido pela água residual depois de contactar com a resina afectava os microrganismos.

Após se ter verificado tal facto, neutralizou-se a amostra e realizou-se novos ensaios de toxicidade. Estes ensaios revelaram que a água residual após o contacto com as resinas adquire toxicidade suficiente para travar a biodegradabilidade da água residual, facto que vem confirmar a explicação dada (ver secção 4.5) sobre não existir biodegradabilidade na água residual após o contacto com a resina mesmo depois de neutralizada.

Da tabela 10, pode-se dizer que para a razão volúmica 1,5 (experiências Exp2_402 e Exp2_410) quando comparado com a razão volúmica de 2, a água residual adquire maior toxicidade depois do contacto com a resina, já que esta precisa de menor percentagem de efluente para inibir 50% da amostra. Apesar de se ter obtido os valores de toxicidade aos 15 minutos, os valores admitidos

como mais correctos são aos 5 minutos já que as rectas de ajuste aos pontos experimentais têm um coeficiente de correlação superior (ver apêndice A).

Não se realizou testes de toxicidade a todas as águas residuais provenientes do contacto com as resinas (para as diferentes razões volúmicas), com neutralização, devido à falta de volume de amostra existente para as águas Exp1_402 e Exp1_410. Mas pela tabela 10 pode-se afirmar que estas amostras seriam também tóxicas, isto porque o efluente necessário para provocar uma inibição de 50 % diminui com a diminuição da razão volúmica efluente:resina.

5. Conclusões

Pelos resultados obtidos relativamente a caracterização da água residual, podemos dizer que a água residual apresenta valores de parâmetros relativamente baixos quando comparados com os de uma água residual urbana. O parâmetro que mais se destaca é sem dúvida a concentração de cloretos que é muito elevada, cerca de 10 g/L. Apesar de este parâmetro não ter um limite máximo de descarga legislado, a sua elevada concentração influencia o tratamento da água residual, seja ele biológico ou químico.

Pelos ensaios de biodegradabilidade à amostra de água residual podemos concluir que os microrganismos presentes sofrem inibição pelo elevado teor de cloretos. Estes microrganismos sofrem apenas inibição, e não morte total, porque nos ensaios realizados com diluição e adição de inóculo os resultados não eram significativamente diferentes dos que não foi adicionado inóculo. O valor óptimo de concentração de cloretos que determinamos pelos ensaios realizados foi de 6 g/L. Pelo ajuste teórico (equação de Haldane) realizado obteve-se um factor de inibição de 2600 mg Cl⁻/L e uma velocidade máxima de degradação de 0,0038 min⁻¹.

Quanto às resinas estudadas chegamos à conclusão que a “AMBERLITE IRA-402 Cl” tem melhores eficiências de remoção para maiores razões volúmicas efluente:resina. No entanto, a “AMBERLITE IRA-410 Cl” obteve um melhor resultado para a proporção 1:1.

A toxicidade das amostras de água residual tratada com as resinas é bastante elevada, toxicidade que não existia na água residual “tal e qual”. Com estes resultados concluímos que este tipo de resinas não se podem aplicar à remoção de cloretos quando a seguir se pretende fazer um tratamento biológico. Poderá, como alternativa, ser estudada a destilação ou o uso de membranas para remoção de cloretos.

6. Bibliografia

[1] L.S. Ciescori; A.E.Greenburg; A.D. Eaton, "*Standard Methods for the examination of water and wastewater*", 20th edition, APHA, Washington DC(1998).

[2] <http://www.rohmhaas.com>

[3] Diário da República, Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Anexo XVIII;

[4] W. W. Eckenfelder, Jr.; "Industrial water pollution control"; 2^a Edição; McGraw-Hill; 1989

[5] D. J. Stewart, "Treatment of wastewater from Bluff with a high salt content", MWH New Zealand Ltd., Dunedin, New Zealand

[6] N. F. Gray; "Biology of Wastewater Treatment; 2^a edição; Imperial College Press; Londres; 2004

[7] R. Boaventura; "Tratamento biológico de efluentes – Tratamentos aeróbios"; Apontamentos das aulas teóricas da disciplina de Ambiente BII; 2006

[8] American Society of Civil Engineers Staff; American Water resources Association Staff; "Water Treatment Plant Design"; McGraw-Hill; 1997

[9] M. T. Gonçalves; "Aplicação do Lumistox na determinação da toxicidade de amostras de sedimentos"; Universidade do Minho; Braga; 2005

APÊNDICE A

Nota: O valor gama que aparece nos gráficos é definido da seguinte forma:

$$\gamma = \frac{\text{Intensidade corrigida aos } x' - \text{Intensidade aos } x'}{\text{Intensidade aos } x'} \quad (\text{A1})$$

em que:

$$\text{Intensidade corrigida} = \frac{\text{Intensidade aos } x'}{\text{Intensidade no instante inicial}} \quad (\text{A2})$$

e x' é o tempo ao qual é lido a intensidade de luz em minutos. A leitura é realizada aos 0, 5, 10, 15 e 30 minutos.

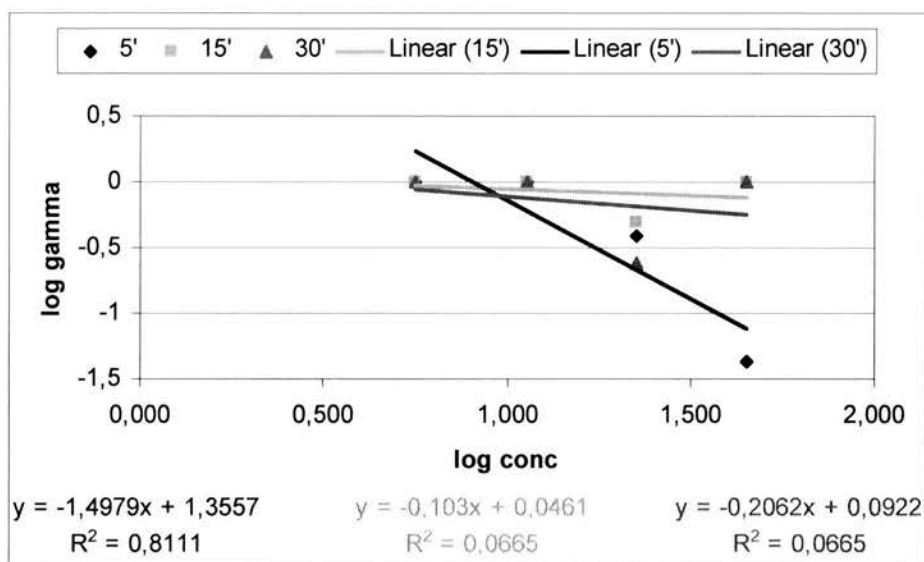


Figura A1: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5, 15 e 30 minutos para a água residual “tal e qual”.

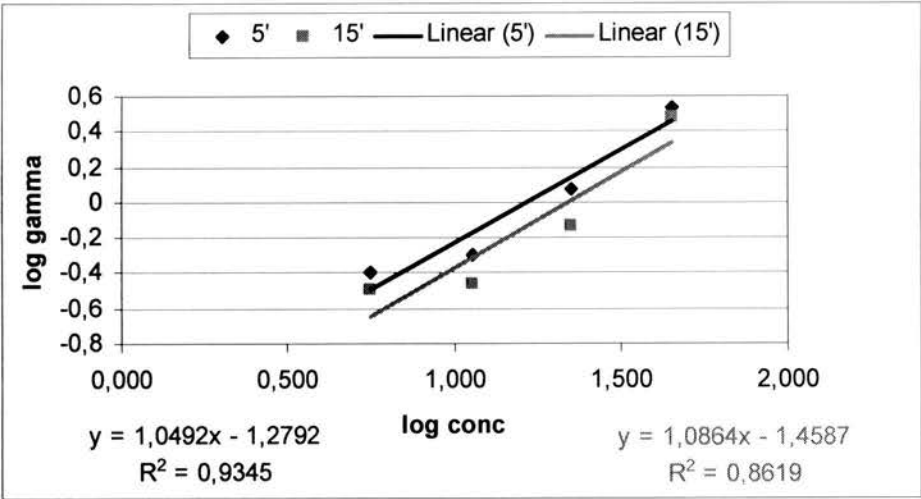


Figura A2: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-410 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 2, com neutralização de pH.

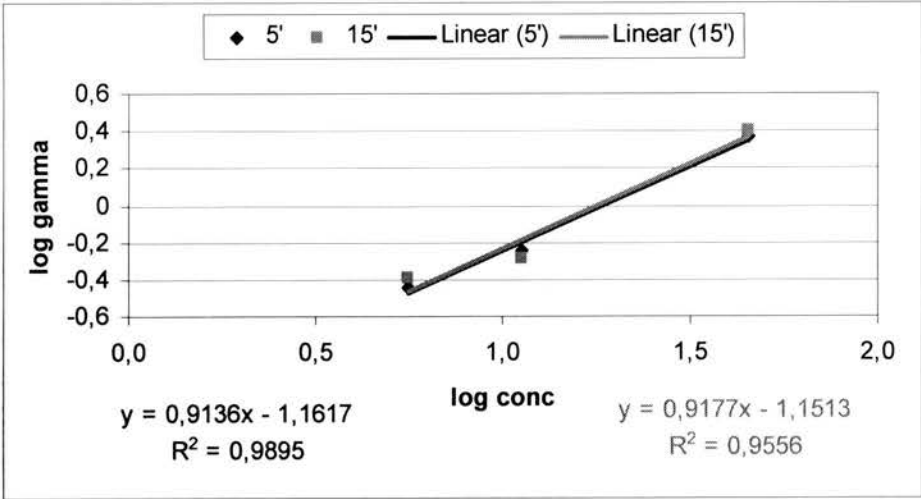


Figura A3: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-402 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 2, com neutralização de pH.

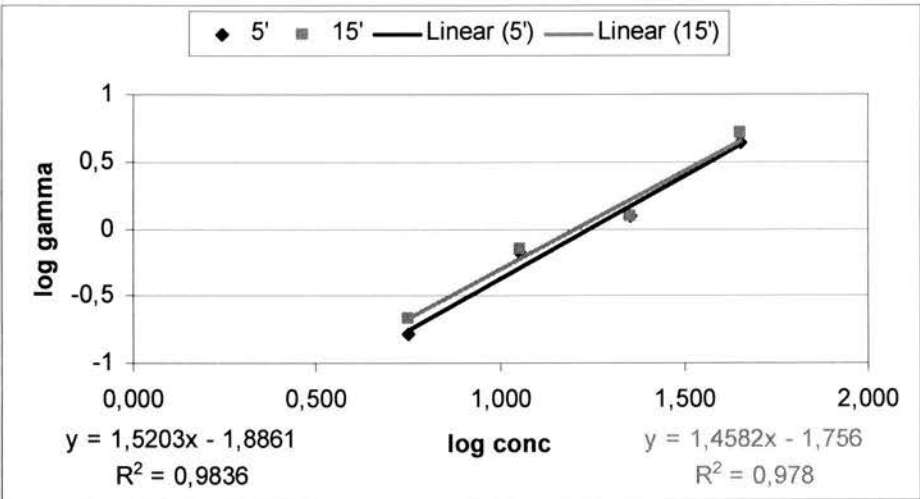


Figura A4: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-410 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 1,5, com neutralização de pH.

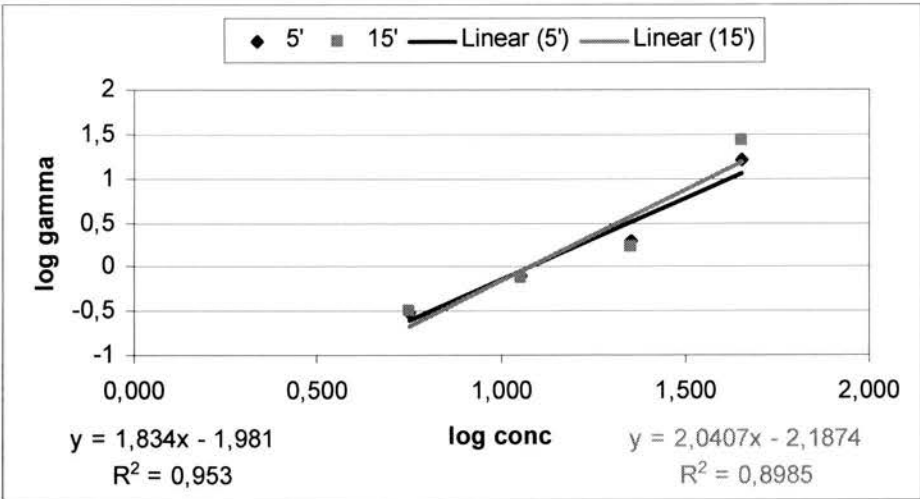


Figura A5: Rectas de ajuste aos pontos experimentais referentes à determinação da toxicidade aos 5 e 15 minutos para as amostras de águas residuais tratadas com a resina “AMBERLITE IRA-402 Cl”, na razão volúmica efluente:resina de 1,5, com neutralização de pH.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000105289