



# TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO POLUENTES PERIGOSOS

Profa. Dra. Dione Mari Morita



# Caracterização das águas residuárias industriais

- ◆ Dependência do processo industrial
  - Contínuo;
  - Em batelada
- ◆ Grandes flutuações nas características quantitativas e qualitativas;
- ◆ Dependência da demanda de mercado
- ◆ Resultado: águas residuárias complexas e difíceis de serem tratadas



## ◆ Parâmetros:

- Convencionais: DBO<sub>5,20</sub>, Sólidos em suspensão totais, material solúvel em n-hexano, pH
- Não convencionais: DQO, nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito, nitrato, cromo hexavalente, fluoretos, fenóis, fósforo, carbono orgânico total
- Poluentes perigosos:
  - Asbestos;
  - Cianetos;
  - Metais;
  - compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis e pesticidas.



# Alternativas de pré-tratamento

## ◆ Equalização das vazões

- Tempo de detenção mínimo de 24 horas
- Projetado de acordo com a variabilidade dos parâmetros do afluente e o efeito desejado nas unidades subsequentes;
- Condições de mistura: hidráulica, mecânica, aeração;
- Dispositivos para drenagem e limpeza

# Equalização

Determinação de volumes necessários para  
“inputs” randômicos:

$$S_e = \left( \frac{X_{\max} - X_{\text{med}}}{P} \right)$$

$$TDH = \frac{\Delta}{2} \cdot \left( \frac{S_i}{S_e} \right)^2$$

- TDH tempo de retenção necessário, h
- $\Delta$  Intervalo de tempo entre as análises da entrada
- $S_i$  desvio padrão dos valores de entrada
- $S_e$  desvio padrão dos valores de saída
- $S_i^2$  variância dos valores de entrada
- $S_e^2$  variância dos valores de saída



Por exemplo, admitamos que para um caso real, as seguintes informações possam ser obtidas à partir de uma avaliação estatística dos dados de entrada :

- ◆ Média = 5050 mg/L ( $X_{med}$ )

- ◆  $S_i = 3100$  mg/L

- ◆  $S_i^2 = 9610000$   $mg^2.L^{-2}$

Para que não haja uma variação na saída superior a 20% em relação à média dos valores de entrada com 95% de probabilidade, o desvio padrão dos valores de saída calcula-se por:

- ◆  $S_e = [(1,2 * 5050) - 5050] / 1,65$

- ◆ O coeficiente 1,65 é retirado de tabelas de distribuição normal de probabilidades para 95% de intervalo de confiança.

Desta forma, obtemos,  $S_e$  como sendo igual a 612 mg/l.

Para um intervalo de amostragem e análise de 4 horas, chega-se ao tempo de retenção hidráulico necessário:

- ◆  $TDH = (4/2). (3100/612)^2 = 51$  horas.

# Águas ácidas ou alcalinas

## ◆ Principais fontes:

<i>Indústria</i>	<i>Tipo de água residuária gerada</i>
<i>Alumínio</i>	Ácida
<i>Cobre</i>	Ácida e alcalina
<i>Bebidas</i>	Ácida e alcalina
<i>Produtos enlatados</i>	Ácida e alcalina
<i>Químicas</i>	Ácida e alcalina
<i>Café</i>	Ácida
<i>Explosivos</i>	Ácida
<i>Colas e gomas</i>	Ácida e alcalina
<i>Ferro e aço</i>	Ácida
<i>Lavanderias</i>	Alcalina
<i>Curtumes</i>	Ácida e alcalina
<i>Tratamento de superfícies metálicas</i>	Ácida
<i>Refinarias de óleo</i>	Ácida e alcalina
<i>Formulação de pesticidas</i>	Ácida
<i>Farmacêuticas</i>	Ácida e alcalina
<i>Produção de fosfato</i>	Ácida
<i>Papel e celulose</i>	Ácida e alcalina
<i>Borracha</i>	Ácida e alcalina
<i>Têxteis</i>	Ácida e alcalina



## ◆ Geração de resíduos:

- Sulfato de cálcio: levemente solúvel (2 a 3 g/L), produzido da neutralização de águas residuárias alcalinas contendo cálcio com ácido sulfúrico ou de águas residuárias contendo sulfato com cal;
- Cloreto de cálcio: altamente solúvel, produzido na neutralização de águas alcalinas contendo cálcio com ácido clorídrico ou de águas residuárias ácidas contendo cloretos com cal.
- Hidróxidos metálicos, produzidos pela neutralização de águas residuárias contendo metais com hidróxidos de cal ou sódio
- Carbonato de cálcio: gerados da super saturação do carbonato de cálcio presente na água residuária em pH acima de 8,5. Outra fonte: Dureza da água residuária com dióxido de carbono proveniente da ação biológico



## ◆ Agentes neutralizantes:

– cal:

- baixo custo
- gera grande quantidade de lodo
- causa incrustação
- pode produzir sais pouco solúveis, tais como o sulfato de cálcio

– soda cáustica (hidróxido de sódio)

- difícil manuseio e dissolução;
- alto custo;
- alta velocidade de reação;
- gera menos lodo do que a neutralização com cal;
- sais produzidos mais solúveis do que os de cálcio;
- problemas de segurança.



– Bicarbonato de sódio

- alta capacidade de tamponamento;
- eficiente para controlar o pH e a alcalinidade.

– Carbonato de sódio

- menor custo do que o bicarbonato de sódio;
- menos eficiente do que o bicarbonato e a soda cáustica;
- baixa solubilidade em água;
- alta velocidade de reação;
- pode formar espumas.



- Hidróxido de magnésio
  - seguro no manuseio;
  - menor custo do que os demais;
  - menor volume de lodo;
  - lodo mais difícil de desaguar;
  - solubilidade baixa e decresce com o aumento da temperatura;
  - insolúvel em  $\text{pH} = 9,0$
- Ácido sulfúrico
  - produção de sais de sódio solúveis e de cálcio insolúveis;
  - econômico;
  - cuidado no manuseio;
  - produção de sulfatos.



- Dióxido de carbono:
  - produz ácido fraco;
  - baixo custo;
  - usado quando o ajuste de pH não é acentuado.
- Ácidos clorídrico ou nítrico
  - mais caros do que o ácido sulfúrico
  - mais difíceis de manusear do que o ácido sulfúrico.



# Sólidos

## ◆ Tecnologias de remoção de sólidos

- Peneiramento;
- Sedimentação;
- Coagulação, floculação, sedimentação;
  - Lignosulfonatos de sódio e cálcio, subprodutos de indústrias de papel e celulose: precipitação de proteínas em  $\text{pH} = 3,5-4,0$  de indústrias alimentícias
- Flotação;
- Filtração em meio granular ou com pré-camada
  - Utilizado como pós-tratamento

## ◆ Recomendável a realização de ensaios em escala piloto



## ◆ Tratamento e disposição do lodo

- Adensamento
  - Por gravidade
  - Por centrifugação
  - Por flotação com ar dissolvido
  - *Belt press*
- Condicionamento
- Desaguamento: *belt press*, leitos de secagem, filtros prensa de placas, filtros à vácuo, secagem térmica, etc.
- Tratamento: Incineração, compostagem, coprocessamento em fornos de cimento
- Disposição final: aterro sanitário, aterro industrial.
- Reúso: recuperação de sulfato de alumínio de lodo proveniente da coagulação, floculação e sedimentação. Recuperação de cal de lodo.



# Óleos e graxas

## ◆ Principais fontes

- Refinarias de óleo vegetal;
- Produção de sabões;
- Laticínios;
- Matadouros e frigoríficos;
- Indústria alimentícia;
- Lavanderias;
- Metalúrgicas;
- Curtumes;
- Refinarias de petróleo;
- Indústrias químicas - formulação de compostos orgânicos.



## ◆ Tecnologia de remoção de óleos e graxas

- Caixa de gordura;
- API;
- Coagulação, floculação, sedimentação;
- Flotação com ar dissolvido;
- Filtros coalescentes;
- Desemulsificantes;
- Ultrafiltração;
- Centrifugação;
- Tratamento biológico.

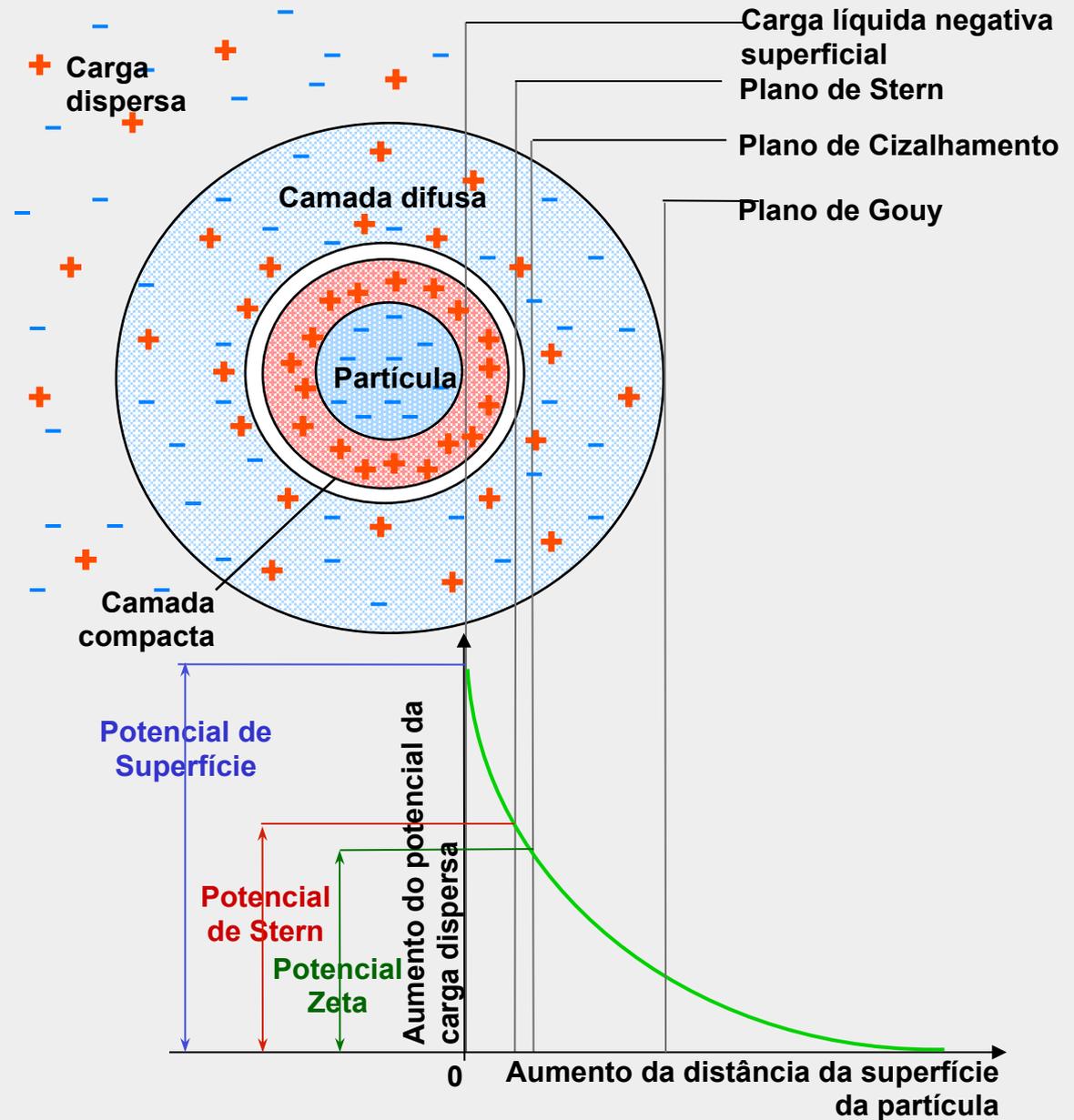


# TEORIA CLÁSSICA DA COAGULAÇÃO

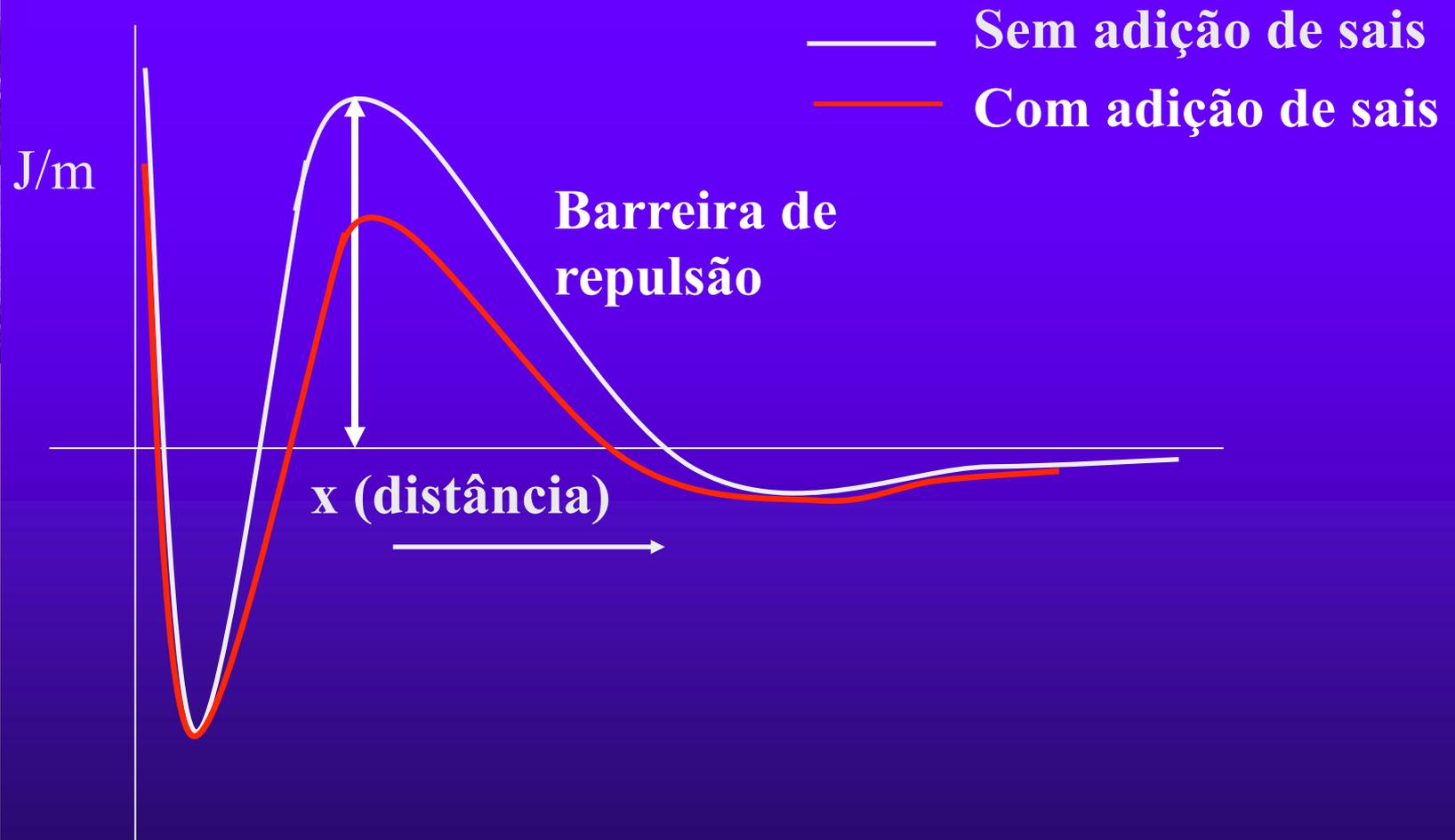
Dione Mari Morita

Departamento de Engenharia  
Hidráulica e Sanitária

# Teoria da dupla camada



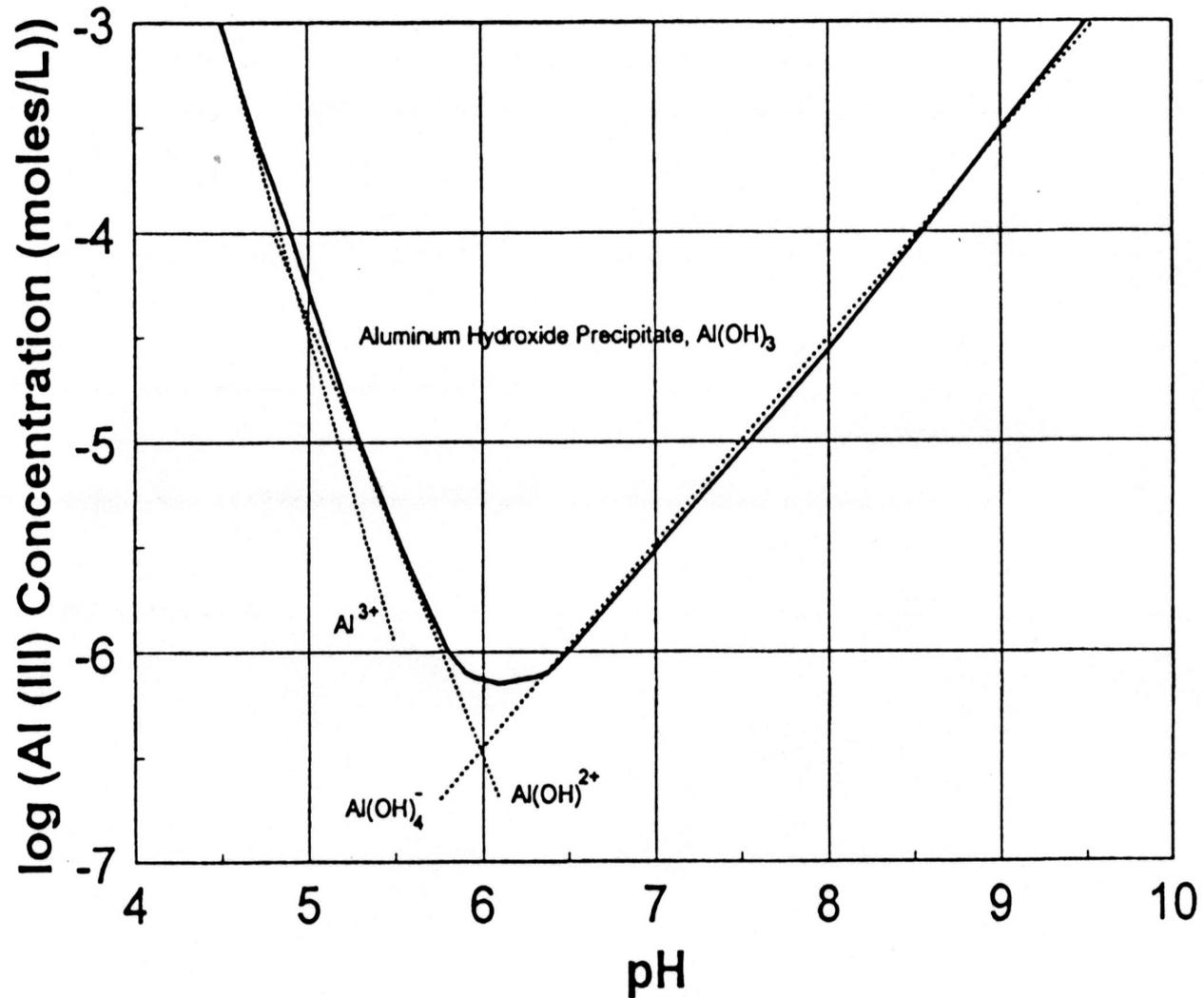
# Efeito dos sais



# ESPECIAÇÃO SAIS DE ALUMÍNIO

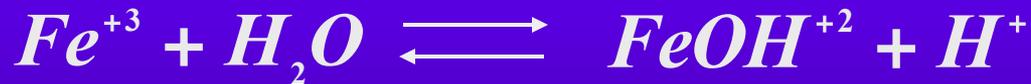
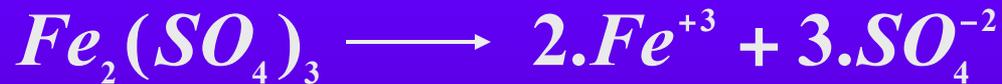
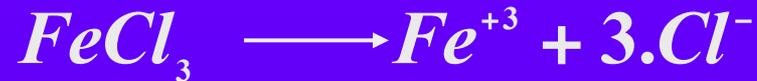


# Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio

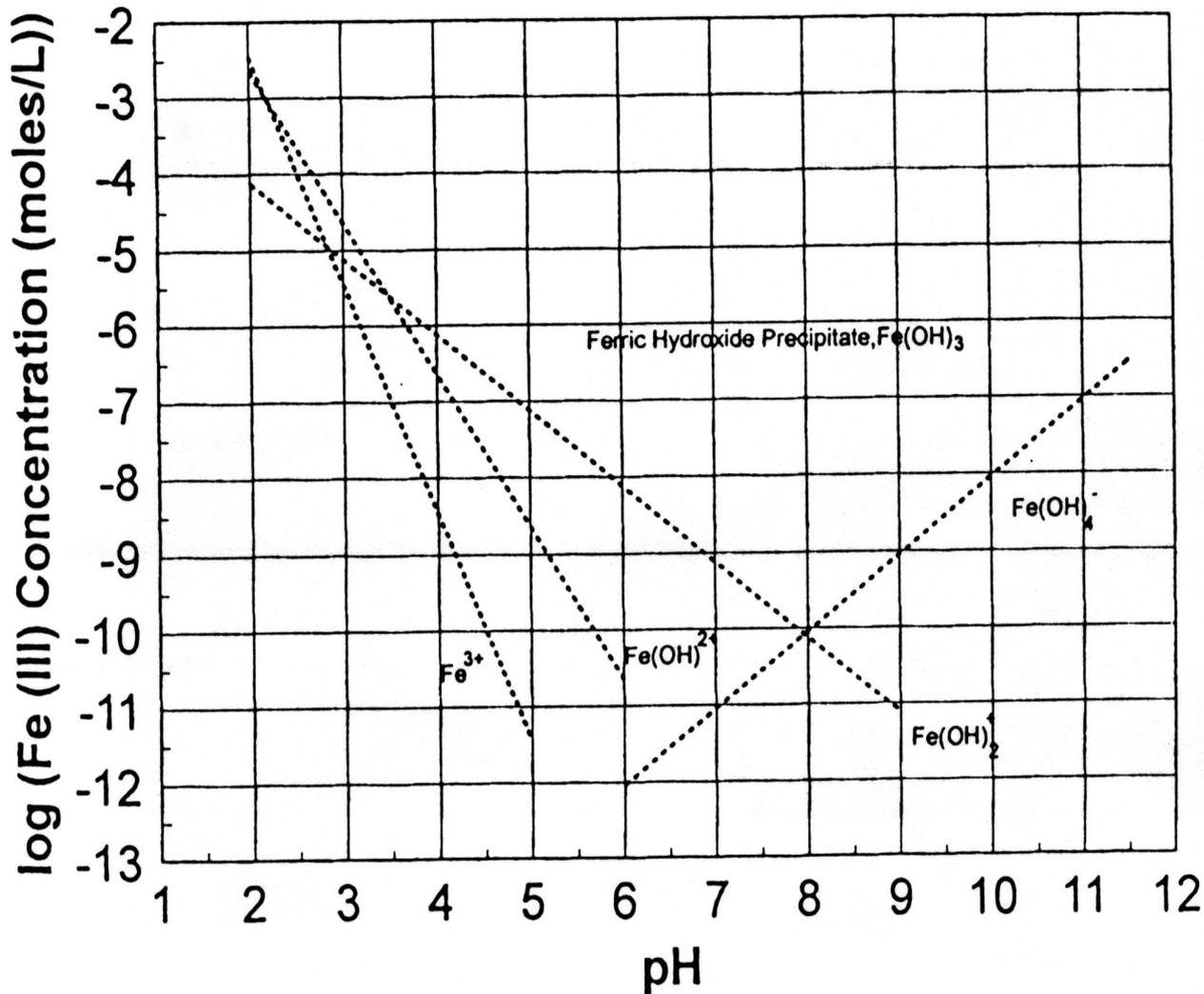




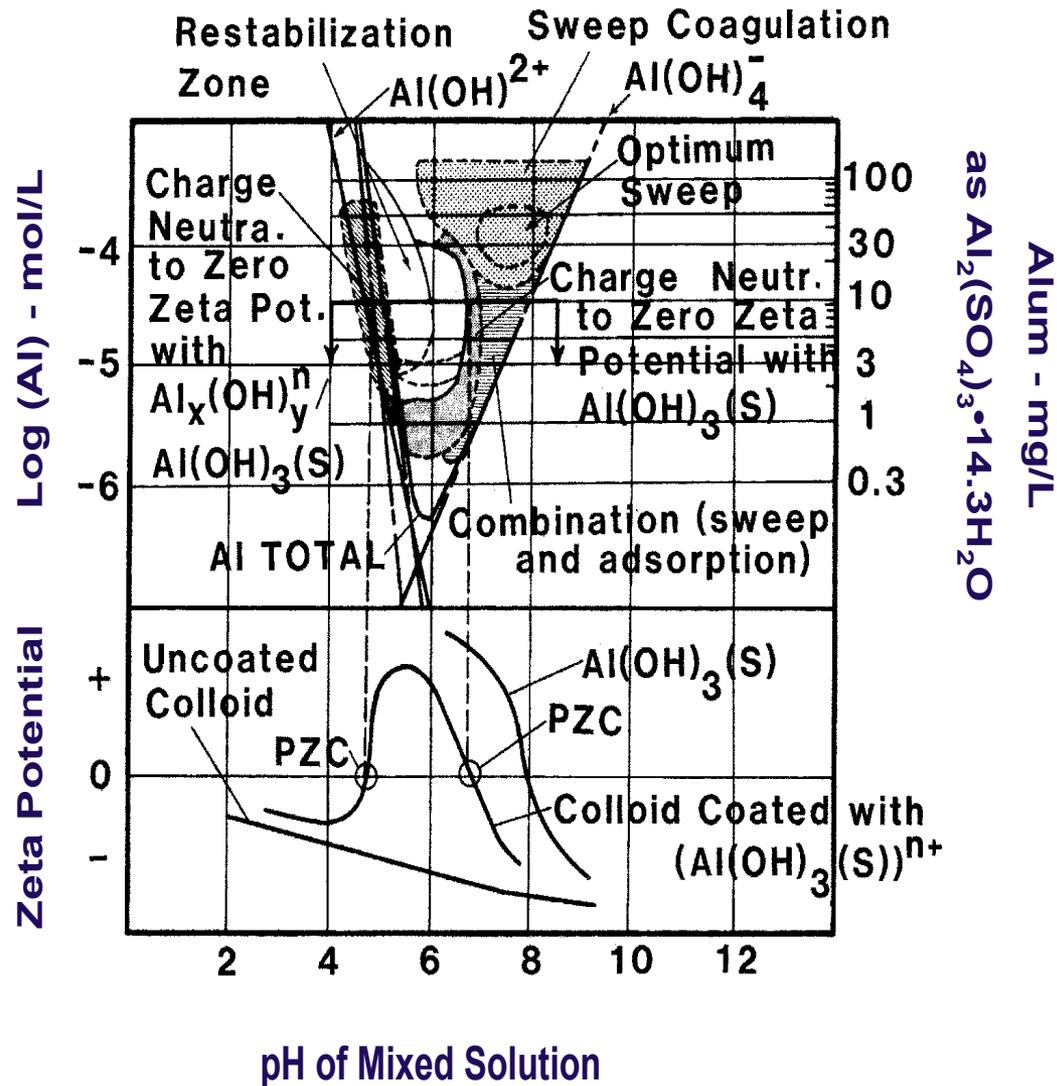
# ESPECIAÇÃO SAIS DE FERRO



# Diagrama de solubilidade do hidróxido de ferro



# Diagrama de coagulação do alumínio





# TEORIA PARA ÁGUAS RESIDUÁRIAS OLEOSAS

Mestre Márcia Yumy Sawamura

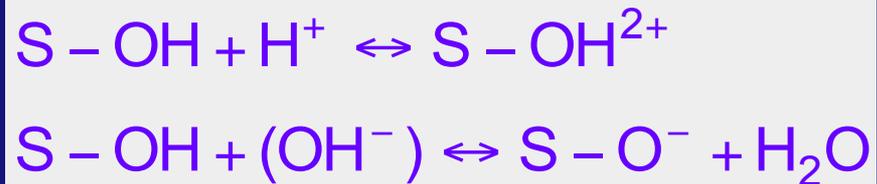
Doutora Maria Olivia Mengod

Profa. Dra. Dione Mari Morita  
(orientadora)



# COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

Precipitado de hidróxido férrico/alumínio possui carga superficial elétrica positiva ou negativa, dependendo do pH



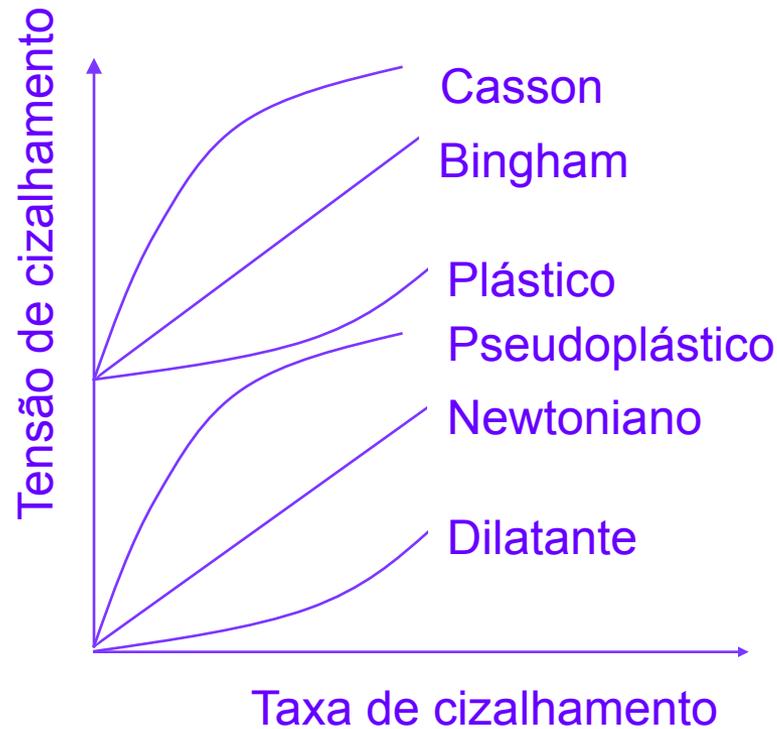
Onde: S – Superfície

Fonte: Stumm (1992)

Gotículas de óleo - cargas negativas

Precipitado de hidróxido de ferro/alumínio tem alta área superficial e portanto, alta capacidade de adsorção.

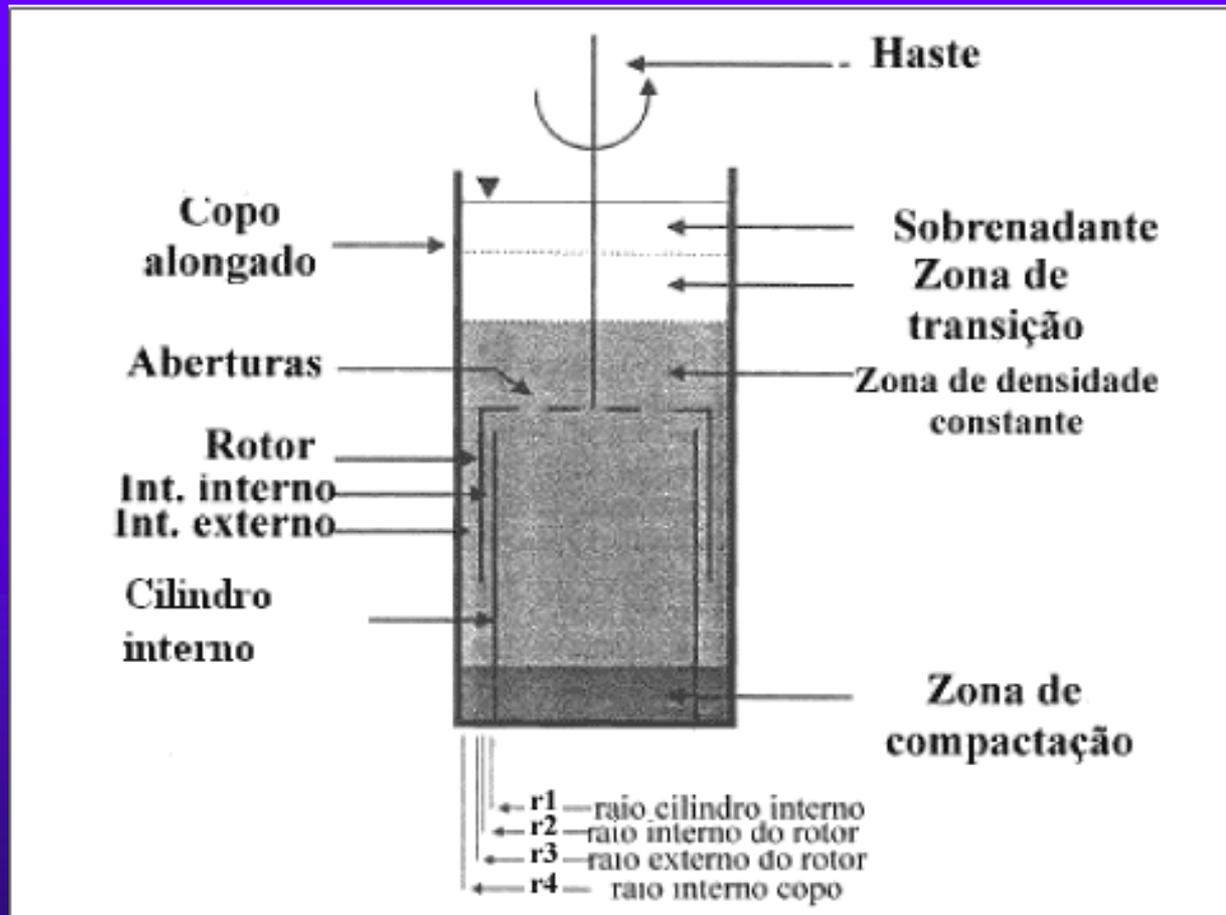
Figura 1 - Classificação do comportamento reológico de diferentes tipos de suspensões (Kawatra et al., 1996)



Viscosímetros rotacionais comerciais: adequados para ensaios com fluidos monofásicos e suspensões coloidais. Não retratam com confiabilidade as medidas em suspensões, devido à sedimentação durante o ensaio - viscosímetro de Klein et al (1995)

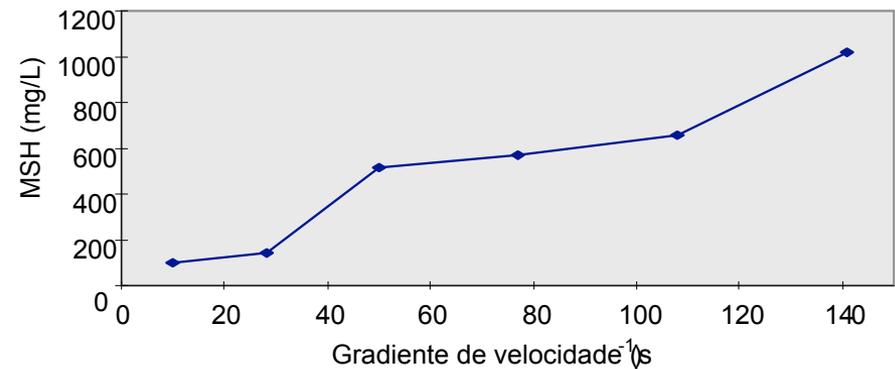
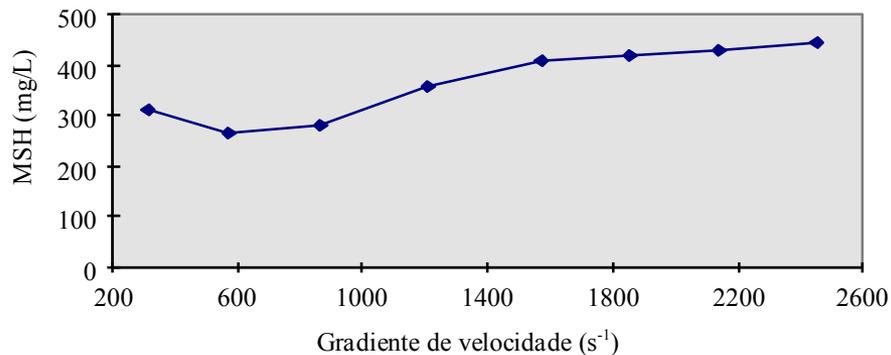
Figura 2 – Conjunto rotor e copo para medidas de reologia de suspensões

Fonte: Klein et al. (1995)



# COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

- ◆ Não há necessidade de dividir em unidades de mistura rápida e de mistura lenta



**Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida e na mistura lenta**



- ◆ **Tratamento e disposição de resíduos oleosos**
  - Recuperação de óleo (mineração, manufatura de asfalto, re-refino de óleo lubrificante, etc...);
  - “*Landfarming*”
  - Incineração
  - Coprocessamento em forno de cimento;
  - Aterro industrial;



# Metais prioritários e cianetos

## ◆ Principais fontes:

- Galvanoplastias;
- Indústrias Químicas - Formulação de compostos orgânicos;
- Couros, peles e produtos similares;
- Farmacêuticas;
- Ferro e aço;
- Indústrias Químicas - Elementos e compostos inorgânicos;
- Lavanderias;
- Indústria de Petróleo e
- Formulação de corantes e pigmentos.



## ◆ Tecnologias de tratamento

- Redução do cromo hexavalente para cromo trivalente com dióxido de enxofre, bissulfito de sódio ou sulfito de sódio em  $\text{pH} = 2,0$  e posterior precipitação com hidróxido;
- Redução do cromo hexavalente a cromo trivalente e precipitação com sulfeto ferroso;
- Oxidação de cianetos com hipoclorito de sódio em  $\text{pH}$  superior a 10,0, redução do  $\text{pH}$  a 8,5 com ácido para conversão do cianato a dióxido de carbono e nitrogênio;
- Destruição do cianeto com ozônio, eletrólise, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio;



- Precipitação com hidróxidos, sulfetos ou xantatos de amido;
- Sedimentação com auxílio de polímeros;
- pós-tratamento por adsorção em carvão ativado
- Lodo: adensamento, condicionamento e desidratação e disposição em aterro industrial ou incorporação em matrizes de cimento
- recuperação do cianeto com evaporação (somente é economicamente viável com grande quantidade de cianeto)
- recuperação dos metais por osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração, eletrólise ou troca iônica

# Compostos orgânicos prioritários

## ◆ Principais fontes:

- Indústria química – formulação de compostos orgânicos;
- Plásticos;
- Produtos mecânicos;
- Farmacêuticas;
- Galvanoplastias;
- Formulação de pesticidas;
- Ferro e aço;
- Indústria do petróleo;
- Lavanderias e
- Indústria da madeira.





# Compostos orgânicos não prioritários

## ◆ Principais fontes:

- Indústria química – formulação de compostos orgânicos;
- Plásticos;
- Tintas e vernizes;
- Indústria química – formulação de elementos e compostos inorgânicos e
- Componentes elétricos e eletrônicos.



# Poluentes prioritários mais frequentes em águas residuárias industriais

- ◆ Cromo e seus compostos;
- ◆ Níquel e seus compostos;
- ◆ cianeto;
- ◆ Fenol;
- ◆ Cloreto de metileno;
- ◆ 1,1,1-Tricloroetano;
- ◆ Chumbo e seus compostos;
- ◆ Tolueno;
- ◆ Benzeno;
- ◆ Etil benzeno;



# Poluentes prioritários mais frequentes em águas residuárias industriais

- ◆ Tricloroetileno;
- ◆ Tetracloroetileno;
- ◆ Clorofórmio;
- ◆ Ftalato de bis-2-etil hexila;
- ◆ 2,4-dimetil fenol;
- ◆ Naftaleno;
- ◆ Prata e seus compostos;
- ◆ Arsênio e seus compostos;
- ◆ Ftalato Butil de benzila e
- ◆ Acroleína.



# Poluentes não prioritários mais frequentes em águas residuárias industriais

- ◆ Xileno;
- ◆ Cresóis;
- ◆ Acetofenona;
- ◆ Metil etil cetona;
- ◆ Acetona;
- ◆ Metil isobutil cetona;
- ◆ Difenilamina;
- ◆ Anilina e
- ◆ Acetato de etila.



## ◆ Tecnologias de tratamento

- sedimentação;
- coagulação, floculação e sedimentação;
- filtração;
- flotação com ar dissolvido;
  - hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, ftalatos, nitrocompostos, pesticidas halogenados, PCBs



- oxidação com permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio/catalisador
  - compostos fenólicos
  - formaldeído
- Processos oxidativos avançados
  - hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados substituídos, compostos do acetileno, compostos aromáticos substituídos, álcoois, aldeídos, éteres, aminas primárias e organometálicos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares



- arraste com ar ou vapor;
  - hidrocarbonetos aromáticos mononucleares, compostos halogenados (compostos orgânicos voláteis)
- adsorção em carvão ativado
  - hidrocarbonetos aromáticos mononucleares, hidrocarbonetos halogenados, ftalatos, nitrocompostos, pesticidas halogenados, PCBs, compostos fenólicos