



**TRATAMENTO DE EFLUENTE COM RECUPERAÇÃO DE SUB-
PRODUTO PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE DINAMITE**

Edson Wagner

Lajeado, dezembro de 2011

Edson Wagner

**TRATAMENTO DE EFLUENTE COM RECUPERAÇÃO DE SUB-
PRODUTO PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE DINAMITE**

Trabalho de conclusão apresentado na
disciplina de Trabalho de Conclusão, no curso
de Química Industrial.

Orientadora: Simone Stülp

Lajeado, dezembro de 2011.

Edson Wagner

**TRATAMENTO DE EFLUENTE COM RECUPERAÇÃO DE SUB-
PRODUTO PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE DINAMITE**

Este trabalho de Conclusão foi apresentado e aprovado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso de Química Industrial como exigência do curso de Química Industrial Centro Universitário Univates do Brasil para obtenção do título de Químico Industrial Bacharelado.

Lajeado, dezembro de 2011

Prof. Daniel N. Lehn

Coordenador do curso de Química Industrial

Prof. Cláucia Fernanda Volken de Souza
Coordenadora do Trabalho de Conclusão de Curso

Orientadora: Profa. Simone Stülp

Banca Examinadora

Prof. Álvaro B. Onófrio

Eng. Quím. Merci Caron

Lajeado, dezembro de 2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Romualdo e Rosa, que me ensinaram os verdadeiros valores da vida. Dedico-o também aos meus irmãos, Carlos e Cintya, minha cunhada Adriana, que veio para somar, e aos meus sobrinhos que vieram para colorir a nossa família, Diogo e Pedro, pelo apoio e paciência inesgotáveis.

AGRADECIMENTOS

À professora Simone Stülp, meu respeito e admiração, pelo apoio e incentivo à busca constante de novos conhecimentos e, principalmente, pela orientação firme e preciosa ao longo de toda a elaboração do trabalho de conclusão.

Aos demais professores, pela formação recebida e amizade demonstrada no convívio junto a instituição.

Aos amigos, pela compreensão e apoio nos momentos em que estive ausente, pelas várias caronas dadas sem exigências monetárias.

A toda a minha família, principalmente aos meus pais, Romualdo e Rosa, pelo enorme apoio moral durante todo período do curso.

A todos aqueles que indiretamente ou diretamente contribuíram na elaboração deste trabalho os meus sinceros agradecimentos.

“O que os olhos não vêem, o coração não sente. A sabedoria popular traduz um dos grandes desafios que enfrenta a gestão de recursos hídricos. As águas que correm em superfície estão longe dos olhos e muitas vezes longe de boas práticas de proteção e sustentabilidade. ”

Marina Silva
(Ministra do Meio Ambiente, 2006)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de uma célula de eletrodialise	18
Figura 2: Foto da coluna estacionária com carvão ativado	23
Figura 3: Foto da fonte utilizada, Corrente CC Digital EQ030 C CIDEPE	25
Figura 4: Célula eletrodialise utilizada no experimento de bancada	26
Figura 5: Representação gráfica comparativa dos valores de pH do efluente bruto x efluente tratado pelo método de adsorção com carvão ativado, na diferentes datas de coletas.....	29
Figura 6: Aepresentação gráfica comparando a temperatura do efluente bruto x efluente tratado pelo método de adsorção com carvão ativado em relação as diferentes datas.....	30
Figura 7: Representação gráfica da turbidez comparando efluente bruto x efluente tratado pelo método de adsorção com carvão ativado nas diferentes datas de coleta.....	31
Figura 8: Foto comparativa do efluente tratado x efluente bruto pelo método de adsorção com carvão ativado 13/09/2011.....	32
Figura 9: Aepresentação gráfica da condutividade comparando efluente bruto x efluente tratado pelo método de adsorção com carvão ativado comparando as diferentes datas.....	33
Figura 10: Representação gráfica dos valores de percentagem de redução em comparação entre as diferentes correntes, em intervalos de meia hora e uma hora:	37
Figura 11: Foto comparativa do efluente bruto x efluente tratado pelo método de eletrodialise 11/11/2011	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

mL - Mililitros

AMV – Membrana polimérica íon seletiva aniônica

CMV – Membrana polimérica íon seletiva catiônica

NO₂ – Dióxido de nitrogênio

NO₃⁻ - Íon nitrato

NH₄NO₃ – Nitrato de amônio

g/L – Gramas por litro

pH – Potencial hidrogeniônico

UJ - Unidades Jackson

SI – Sistema internacional

NTU – Unidades nefelométricas

COT – Carbono orgânico total

L - Litro

CO₂ – Dióxido de carbono

NO – Óxido nítrico

O₃ - Ozônio

A – Ampère

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros e método de análise	20
Tabela 2: Resultados das análises do efluente bruto	27
Tabela 3: Resultados das análises do efluente tratado	28
Tabela 4: Resultado da análise de nitrogênio total.....	34
Tabela 5: Resultados das análises do processo de eletrodialise com corrente 0,1 A.....	35
Tabela 6: Resultados das análises do processo de eletrodialise com corrente 0,2 A.....	36
Tabela 7: Resultados das análises do processo de eletrodialise com corrente 0,3 A.....	36
Tabela 8: Análises realizadas no efluente após tratamento por eletrodialise com corrente 0,1 A.....	39

SUMÁRIO

1 RESUMO DA PROPOSTA	11
2 INTRODUÇÃO	12
3 OBJETIVOS	13
3.1 Geral	13
3.2 Específico	13
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1 Águas	14
5 METODOLOGIA	20
5.3 Turbidez	21
5.5 Carbono orgânico total	21
5.6 Nitrogênio total	22
5.7 Tratamento por adsorção com carvão ativado	22
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
6.1 Carvão ativado	27
6.1.1 pH	28
6.1.2 Temperatura	29
6.1.3 Turbidez	30
6.1.4 Condutividade	33
6.1.5 Nitrogênio total	34
6.2 Eletrodialise	34
7 CONCLUSÃO	43
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 RESUMO DA PROPOSTA

No Brasil, nos dias de hoje, ainda existe muita água à disposição para o uso em indústrias, tanto no decorrer do processo como na limpeza. Mas há o desrespeito a natureza ao descarregarem efluentes em seus cursos hídricos que causam danos à flora e a fauna. Por meio deste trabalho, faz-se uma proposição de tratamento do efluente proveniente da produção de explosivo de encartuchado, pelo método de adsorção com carvão ativado como tratamento convencional, em uma coluna estacionária com uma vazão em torno de 10 mL/ minuto, e pelo método de eletrodialise com passagem de material sobre uma membrana semipermeável, de marca Selemion (AMV e CMV) aniônica e catiônica, respectivamente, tendo o objetivo final de recuperação de nitratos e nitritos residuais, transformando-os como forma de reaproveitamento. As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata de efluente gerado antes do tratamento, após tratamento convencional, após tratamento de eletrodialise, sendo analisado em termos de percentagem de nitrato recuperado, sendo elas: temperatura, pH, turbidez, condutividade, carbono orgânico total e nitrogênio total. Com a realização destes testes de bancada, comprovou-se a eficiência do tratamento convencional, estando em desacordo com a legislação a carga de nitrogênio total após tratamento. O método de eletrodialise com corrente de 0,1 A foi determinada como sendo a mais indicada, fornecendo uma percentagem de redução de 31,61% após uma hora de tratamento. Esperava-se uma redução com valores mais expressivos, mas houve a comprovação de uma separação de resíduo gerado, talvez seja necessário um tratamento com um tempo maior de duração para atingir uma percentagem de redução mais satisfatória, ou ainda a aplicação desta técnica em fluxo.

Palavras-chave: Tratamento de efluente. Análises físico-químicos. Método de eletrodialise.

2 INTRODUÇÃO

Verifica-se que o Brasil tem água mais do que suficiente nos rios em qualquer uma de suas regiões geográficas. Logo, nada justifica permanecer na vala comum dos países com escassez de águas, para proporcionar desenvolvimento essencial, para melhorar os meios de vida da sua população, para sustentar o seu crescimento e, eventualmente, estabilizá-lo em nível adequado. Portanto, mercados abertos e competitivos, dentro e entre os países, deverão fomentar a inovação de tecnologias que assegurem o uso eficiente cada vez maior da água, além de proporcionarem oportunidades a todos para melhorar suas condições de vida. No entanto, esses mercados devem dar os sinais corretos, os preços dos bens e serviços devem ser os mais baixos possíveis, de tal forma que os custos de sua produção, usos, reciclagem e disposição final dos resíduos líquidos e sólidos atendam as perspectivas do desenvolvimento sustentado. Isso é fundamental e mais fácil de alcançar mediante uma síntese dos instrumentos econômicos destinados a corrigir as distorções e estimular a inovação, o contínuo aprimoramento, com padrões reguladores para orientar o desempenho de iniciativas voluntárias por parte do setor privado, com objetivos básicos do desenvolvimento sustentável.

Neste contexto, o presente trabalho pretende investigar a eficiência do tratamento atual (carvão ativado) e propor métodos mais eficientes em termos de redução de quantidade de óleos e espumas, quantidade de nitritos e nitratos, com o objetivo de minimização de despejo em corpo receptor, em concordância com legislação vigente, estando este trabalho de acordo com propostas de sistemas que visam a uma produção mais limpa, com possibilidade de reaproveitamento de resíduo gerado no próprio processo, com redução de perdas.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Analisar a possibilidade de um tratamento eficiente com reaproveitamento de nitritos e nitratos no próprio processo.

3.2 Específico

- Avaliar a eficiência de tratamento de efluentes no processo de adsorção com carvão ativado.
- Avaliar a eficiência no processo de eletrodialise com o intuito de separação de resíduo gerado.
- Observar a possibilidade de reaproveitamento desse resíduo recuperado.
- Observar percentagem de resíduo recuperado.
- Verificar a viabilidade dessa reutilização.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Águas

A água é um dos elementos de maior importância para todas as formas de vida na Terra. Ela está presente em todos os organismos vivos, em conjunto com uma infinidade de outras substâncias. Além disso, transporta diversos compostos nutritivos dentro do solo, movimenta turbinas na produção de energia elétrica, refrigera máquinas e motores, ajuda a controlar a temperatura de nossa atmosfera e cumpre uma série de outras funções de extremo valor (Magossi, 2008).

Na natureza, a água pode ser encontrada em três diferentes estados físicos: sólida, líquida ou gasosa. A água no estado líquido representa nada menos que 98% de todo o seu volume na Terra. É neste estado que ela tem maior utilidade para todos os organismos vivos, sendo representada em sua grande maioria (97%) pelos mares e oceanos conforme Magossi, 2008.

O pouco que resta (cerca de 3%) é constituído pelas águas continentais, que podem ser superficiais ou subterrâneas. As águas superficiais correspondem aos rios, lagos e lagoas, e as subterrâneas aos depósitos d'água chamados "lençóis freáticos". Numa comparação, as águas continentais subterrâneas são milhares de vezes mais abundantes que as superficiais e, de modo geral, conseguem manter-se livre da maioria dos poluentes, pois estão localizadas a grandes profundidades no solo (Magossi, 2008).

Na natureza, a água no estado líquido nunca se encontra completamente pura. Isso ocorre porque ela possui uma enorme capacidade de solubilizar outras substâncias, principalmente sais minerais, gases e matéria orgânica. Dependendo da quantidade de sais nela dissolvidos, pode-se ter três tipos de águas: as águas doces (dos rios, lagos e lagoas), que não apresentam sabor salino e normalmente são potáveis; as salobras (como as dos manguesais e lagoas), que têm suave gosto de sais; e, por fim, as salgadas (dos mares e oceanos), que possuem grande quantidade de sais (Magossi, 2008).

Além destes, existem muitos outros tipos de água em nosso planeta, dependendo sempre das substâncias nela solubilizadas. As sulfurosas, por exemplo, são aquelas que trazem substâncias à base de enxofre, as ferruginosas são ricas em ferro, etc (Magossi, 2008).

As águas doces servem basicamente para a nossa alimentação e são exclusivamente continentais. Isso dá uma ideia da importância desse tipo de água, que representando apenas cerca de 1% de toda água líquida da Terra (Magossi, 2008).

A água potável não pode conter grandes quantidades de sais. Deve possuí-los, sim, em quantidades ideais, pois muitos deles são essenciais a nossa saúde. (Magossi, 2008).

O maior problema de mau uso dos recursos hídricos é que estão sendo transformados em depósitos de esgotos e de lixo, além das atividades industriais que possuem um consumo também elevado, em uma indústria siderúrgica, por exemplo, são consumidos cerca de 600 litros de água para cada quilo de aço produzido (Magossi, 2008).

Em relação a fenômenos naturais que ocorrem nestes sistemas, pode-se citar a bioacumulação e a eutrofização. A bioacumulação é o fenômeno através dos quais os organismos vivos retêm, dentro de si, certas substâncias tóxicas sem conseguir eliminá-las. Com isso, mesmo que um organismo viva em um ambiente pouco poluído, ele pode, ao longo de sua vida, através da sua alimentação ou respiração, contaminar-se com doses cada vez maiores de substâncias nocivas, podendo inclusive levar a sua letalidade (Magossi, 2008).

A eutrofização pode ser denominada de “fertilização” das águas de rios, lagos, represas ou mesmo do mar; ela ocorre continuamente com o depósito de várias substâncias nutritivas (por meio das chuvas, queda de folhas, etc.) que vão alimentar as algas, os peixes e outros organismos aquáticos. Quando essa “fertilização” acontece lentamente, de modo a contribuir para o equilíbrio ecológico do ambiente aquático, é chamado de eutrofização natural. Porém, certas atividades humanas, como a agricultura, fazem chegar às águas superficiais uma quantidade de nutrientes maior que a normal. Isso se deve às várias substâncias que são usadas na lavoura e melhoram a fertilidade das terras, ou seja, os adubos. Arrastados pelas enxurradas, essas substâncias, ricas principalmente em fósforo e nitrogênio, chegam até os rios e lagos, provocando uma eutrofização acentuada, ou seja, uma superfertilização da água. Este fenômeno acarreta um desenvolvimento anormal de organismos autótrofos, que acabam por consumir a maior parte do oxigênio da água, levando a óbito peixes e comprometendo a qualidade da água (Magossi, 2008).

Devido ao descarte de grande quantidade de nitrogênio, com o excesso de íons nitrato em águas residuais, que fluem para o mar, tem-se como resultado, por exemplo, no mar Báltico, a uma camada super povoada de algas, que poluem o mar após sua morte (Baird Colin, 2002).

4.2 Nitrogênio

Em um processo de nitrificação catalisado por microorganismos, a amônia e o íon amônio são oxidados para nitrato, enquanto no processo de desnitrificação correspondentes, nitrato e nitrito são reduzidos para nitrogênio molecular (N_2). Em ambientes aeróbicos, como na superfície dos lagos, o nitrogênio existe na forma mais oxidada, o nitrato, ao passo que, em ambientes anaeróbicos, como no fundo dos lagos estratificados, o nitrogênio existe em suas formas completamente reduzidas, amônia e o íon amônio. A maior parte das plantas pode absorver o nitrogênio unicamente na forma de íon nitrato, de maneira que tanto a amônia e o íon amônio, usados como fertilizantes devem ser primeiramente oxidados por microorganismos para que sejam úteis à vida das plantas (Baird, 2002).

O excesso de nitrato (NO_3^-) na água potável constitui um risco para a saúde, visto que pode resultar em metemoglobinemia tanto em bebês recém nascidos, como em adultos com uma determinada deficiência enzimática. O nitrito combina-se com a hemoglobina do sangue e promove sua oxidação, impedindo, como consequência, a absorção e o transporte adequados do oxigênio para as células (Baird Colin, 2002).

Nitrato de amônio (NH_4NO_3) é o mais importante entre os fertilizantes nitrogenados, em virtude do elevado teor de nitrogênio (33%), baixo custo de fabricação e de sua simplicidade, graças ao seu nitrogênio de ação rápida do nitrato e ação lenta do amônio (Schreve, 1997).

Em algumas águas naturais, o nitrogênio ocorre de forma inorgânica e orgânica. Existem formas importantes de nitrogênio do ponto de vista ambiental que se diferem no grau de oxidação do átomo de nitrogênio. As formas mais reduzidas são, a amônia NH_3 , e seu ácido conjugado, o íon amônio, NH_4^+ . A forma mais oxidada é o íon nitrato, NO_3^- , que existe em sais, soluções aquosas e no ácido nítrico, HNO_3 . Em solução, as mais importantes formas são os íons nitrito, NO_2^- , e o nitrogênio molecular, N_2 , conforme Colin Baird, 2002.

4.3 Explosivos

De acordo com Schreve (1997) a partir de 1860, a dinamite dominou durante um século a indústria de explosivos de desmonte, em virtude de serem manuseados quase que completamente sem perigo, e terem o custo reduzido. O termo “agente de desmonte” é constituído por misturas de nitrato de amônio, contendo, muitas vezes, outro oxidante, sensibilizado com combustíveis não explosivos, como óleo ou cera, disperso num meio fluído, constituindo o explosivo de maior tonelagem fabricada.

4.4 Adsorção com carvão ativado

O método de adsorção é empregado para a separação de moléculas dissolvidas em líquidos. São diversos os materiais concebidos para realizar a adsorção, sendo eles, o carvão ativado o mais utilizado nas formas de leito. É uma substância adsorvente, possuindo uma elevada área superficial com elevada porosidade, com grande vantagem de poder se regenerar, ou seja, é possível reativar o seu poder de adsorção. A adsorção ocorre quando uma molécula de contaminante é atraída para a superfície do leito de carvão ativado, ficando ali mantida. Em muitos casos esse mecanismo de atração ocorre sem reação química, por adsorção física, sendo regida por um fenômeno que se explica em essência pela ação de força de Van der Waals e pela porosidade. São motivadas por dois fatores: baixa solubilidade do poluente na corrente líquida e à afinidade deste com o material adsorvente. O carvão ativado na forma de pó pode ser utilizado na fabricação de unidades de adsorção para tratamento de efluentes, a forma granular é mais frequente. Seu uso se dá em geral, em colunas estacionárias, através das quais os despejos líquidos fluem, a fim de que os contaminantes sejam removidos conforme Rebouças, 2004.

Não existem limites para concentração de contaminante na corrente de alimentação; na prática, recomenda-se que o método de adsorção não seja implementado em situações em que o efluente apresente nível de contaminação superior a 10 g/L. Além disso, a presença de sólido suspenso no meio afeta de maneira negativa o desempenho da adsorção, seja em virtude da elevação da perda de carga no leito de adsorção, seja pelo entupimento dos poros. A escolha do equipamento de adsorção depende de muitos fatores, tais como o tipo e a

A alimentação se dá nos compartimentos centrais, excluídos os compartimentos dos eletrodos e a saída pelo lado oposto à entrada nos compartimentos de solução diluída, seguindo para a célula subsequente (Nunes, 2004)

A eletrodialise é utilizada na dessalinização e desmineralização de águas. Segundo Ramalho (1991), é um método promissor na eliminação de nutrientes inorgânicos de águas residuárias como fósforo e nitrogênio (Nunes, 2004).

Para evitar problemas de obstrução de membranas, é necessário pré-tratamento, devendo ser removidos sólidos em suspensão. A obstrução acarreta também a redução da corrente elétrica, aumentando a resistência e, conseqüentemente, menor eficiência do equipamento. Periodicamente, é necessário efetuar limpeza das membranas, retirando o sistema de operação (Nunes, 2004).

5 METODOLOGIA

Neste estudo foi utilizado efluente proveniente da indústria de explosivos. As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar de 1L, no período de julho a setembro de 2011. Coletou-se os efluentes em duas situações diferentes, uma amostra de efluente bruto, antes e outra após este ter passado por um processo de adsorção, sendo utilizado carvão ativado. Utilizando um tratamento tecnológico mais avançado, foram realizadas, novamente, coletas de efluente bruto antes e outra após este ter passado por um tratamento de eletrodialise, com intuito de concentrar nitratos para um possível reaproveitamento. As análises foram realizadas em triplicata mediante os seguintes métodos: pH – pHmetro Metrohm 827; Temperatura (termômetro); Condutividade – Condutivímetro Metrohm 856; Carbono orgânico total e inorgânico – Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-VCPH – Shimadzu; Turbidez em águas pelo método nefelométrico – marca DIGIMED modelo DMTU; Nitrogênio total – Shimadzu por quimiluminescência TNM - 01

Na tabela 1, estão representados os parâmetros analisados e seus respectivos métodos utilizados.

Tabela 1: Parâmetros e método de análise.

<i>Parâmetros analisados</i>	<i>Método</i>
pH	Potenciometria
Temperatura	Termometria (Termômetro)
Turbidez	Nefelométrico
Condutividade	Condutivímetro
COT	Combustão e infravermelho
Nitrogênio Total	Shimadzu por quimiluminescência

5.1 pH

É determinado por equipamento potenciométrico, que consiste basicamente num eletrodo acoplado a um circuito elétrico. O eletrodo é imerso na solução cujo pH se deseja conhecer, e o valor do pH é indicado num visor digital (VIANA. 2001).

5.2 Temperatura

É determinada mediante imersão do termômetro no efluente, e então aguarda-se até que haja a estabilização e então realiza-se a medida.

5.3 Turbidez

Este método denominado nefelométrico consiste em equipamento de tungstênio e detectores fotoelétricos, capazes de detectar a luz que é dispersa em um ângulo de 90° com a luz incidente (MACÊDO, 2001).

Completou-se a cubeta com o efluente e esta foi inserida no equipamento, acionando-se o equipamento mediante pressão do botão start.

5.4 Condutividade

Fez-se uma limpeza do eletrodo com água deionizada para garantir a retirada de qualquer contaminante residual, conseqüentemente proporcionando uma leitura confiável, inseriu-se o eletrodo do Condutivímetro Metrohm 856 em uma amostra de efluente bruto e tratado, sendo promovida a limpeza do eletrodo entre uma leitura e outra.

5.5 Carbono orgânico total

A análise direta do teor de matéria orgânica é avaliada por meio da medida da concentração de COT. A técnica é baseada na oxidação da matéria orgânica pela introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de aproximadamente 670°C,

empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio. Desta forma, a água é vaporizada e o carbono do analito transformado em CO_2 , sendo posteriormente quantificado em um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico é medido utilizando-se uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, que permite a sua transformação em CO_2 , que é quantificado da mesma forma descrita anteriormente. O carbono orgânico total é então deduzido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico (Harris, 2001).

5.6 Nitrogênio total

Neste método para determinação de nitrogênio orgânico, tem-se a combustão da amostra a 1.100°C por alguns minutos, para converter o nitrogênio em óxido nítrico, NO. O ozônio (O_3) é então introduzido na mistura gasosa, oxidando o óxido nítrico para dióxido de nitrogênio. Essa reação emite radiação visível (quimiluminescência) e mede-se a sua intensidade, que é proporcional ao teor de nitrogênio da amostra conforme Skoog, 2006.

5.7 Tratamento por adsorção com carvão ativado

Em uma coluna estacionária, previamente segura na haste, adicionou-se um pedaço de algodão evitando o entupimento da torneira, logo após adicionou-se água deionizada para a compactação do algodão. Em seguida, aproximadamente 45g do carvão ativado, na forma granular, foi adicionado lentamente na coluna, de forma homogênea, atingindo uma altura de 7 cm, para compactar o carvão ativado adicionou-se água destilada pelas paredes da coluna com o auxílio da pisseta, neste momento, juntamente com uma proveta e um cronômetro determinou-se a vazão da coluna que ficou em torno de 10 mL / minuto. Deslizou-se o efluente bruto pelas paredes da coluna estacionária transpassando pelo carvão ativado com o intuito de reterem contaminantes contidos nesse efluente. Esse processo se manteve até que se atingiu em torno de 300 mL de efluente tratado e em seguida foram realizadas as análises propostas neste trabalho.

Na figura 2, está representada a coluna estacionária utilizada para tratamento de adsorção com carvão ativado.

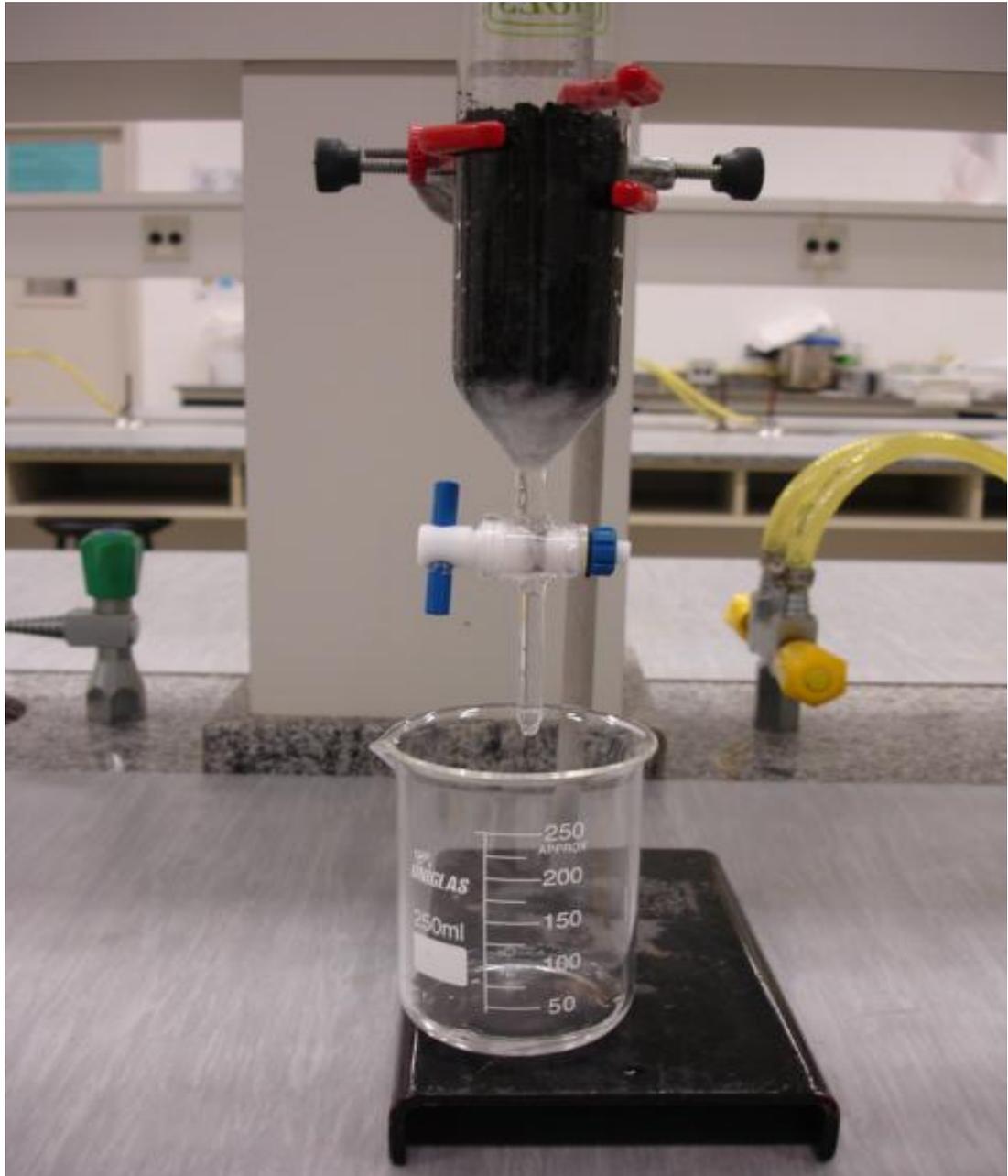


Figura 2: Foto da coluna estacionária utilizada no tratamento com carvão ativado, dia 13/09/2011.

5.8 Tratamento por eletrodialise

Utilizou-se uma célula de acrílico composta por três compartimentos, sendo eles: compartimento central que será chamado de célula concentrada, onde se localizará o efluente bruto, separado por membranas permeáveis íons seletivas, de marca Selemiom (AMV e CMV) aniônica e catiônicas, respectivamente, há outros dois compartimentos, com capacidade para ± 220 mL de solução de nitrato de sódio (NaNO_3) 5% para que ocorra a passagem de corrente elétrica acarretando na migração dos íons, o da esquerda com membrana permeável aos cátions, o da direita com membrana permeável aos ânions. Nesta célula foi aplicada corrente pelo equipamento Fonte Programável de Corrente CC Digital EQ030 C CIDEPE, que variou de 0,1 A a 0,3 A, sendo os experimentos realizados em triplicata, avaliou-se o tratamento em termos de eficiência, após meia hora e uma hora, conectado a este equipamento há dois eletrodos que são inseridos na célula, o eletrodo com carga negativa (cátodo), imerso na célula da esquerda, e o eletrodo com carga positiva (ânodo) imerso na célula da direita. Com o decorrer do tempo (30 minutos e 60 minutos), as soluções do compartimento foram homogenizadas e coletou-se 10 mL de cada compartimento e diluiu-se em um balão volumétrico de 100 mL, os sais dissolvidos da célula concentrada, transpassaram-se pela membrana permeável concentrando as células diluídas, na membrana permeável a ânions, houve a passagem de íons com cargas negativas, pela membrana permeável a cátions, íons com cargas positivas.

Na figura 3, está representada a fonte utilizada no processo de eletrodiálise no experimento de bancada.



Figura 3: Foto da fonte utilizada, Corrente CC Digital EQ030 C CIDPEPE.

Na figura 4, está representada a célula de eletrodialise utilizada no experimento de bancada.

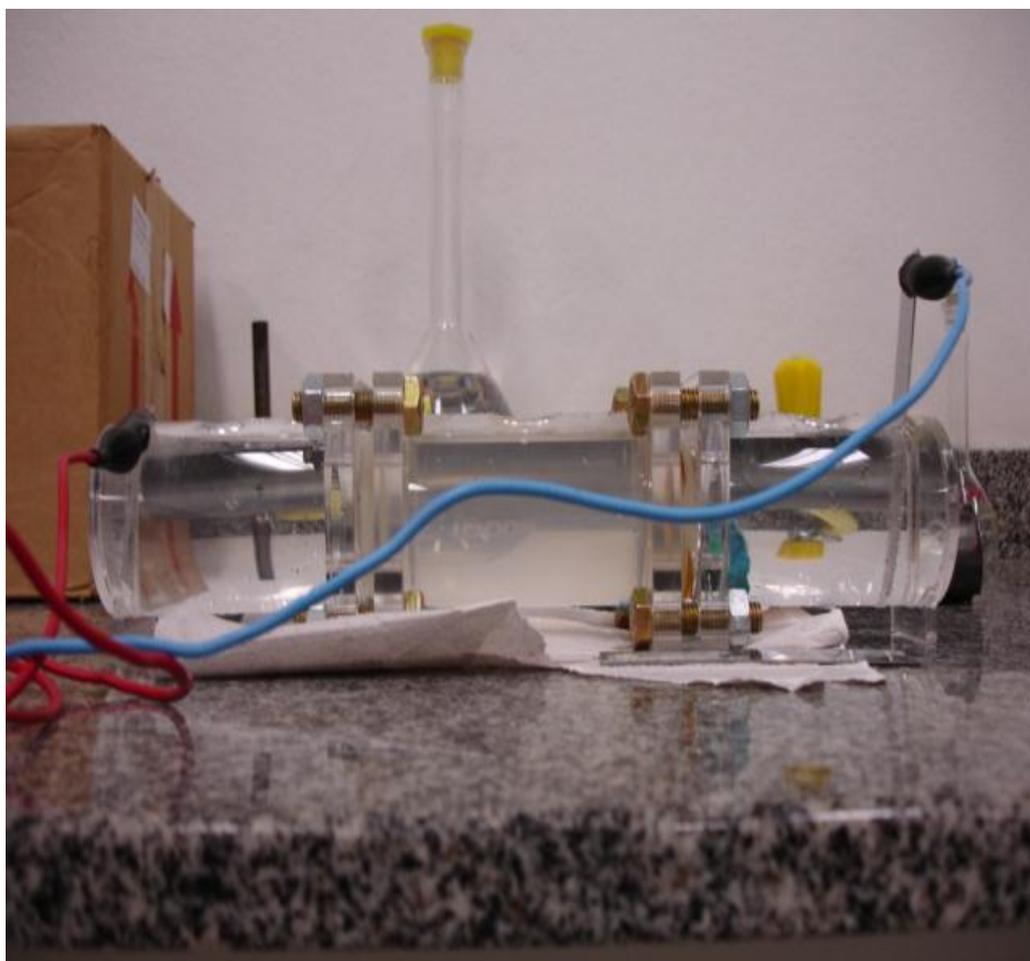


Figura 4: Célula eletrodialise utilizada no experimento de bancada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, serão apresentados os resultados das análises após tratamento com carvão ativado, sendo eles pH, temperatura, turbidez, condutividade e nitrogênio total. Com uma breve discussão de cada parâmetro analisado.

Como o valor médio de carbono orgânico total (COT) apresentou níveis baixos, em torno de 80 mg/L, com uma vazão de efluente de 56,16 m³/dia, apresentando-se dentro das normas estabelecidas conforme 128-CONAMA PORTARIA N° 05/89 – SSMA, que pode ter uma carga de DQO ≤ 450 mg/L para vazões de $20 \leq Q < 200$ m³/dia, portanto não houve necessidade de acompanhamento deste parâmetro para monitoramento de descarga após o tratamento de carvão ativado e eletrodialise.

Em uma segunda etapa, serão apresentados os resultados obtidos antes e após a aplicação de eletrodialise.

6.1 Carvão ativado

Na tabela 2, estão descritos os resultados das análises antes do tratamento com carvão ativado (efluente bruto).

Tabela 2: Resultados das análises do efluente bruto.

<i>Datas das coletas</i>	<i>pH</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>Condutividade (μS/cm)</i>	<i>NT (mg/L)</i>
13/09/2011	6,262	21	45,2	14.350,0	3.197,0
27/09/2011	6,260	21	43,6	15.030,0	5.831,0
19/10/2011	6,267	22	44,3	14.510,0	3.324,0

NT = Nitrogênio total

Na tabela 3, estão descritos os valores das análises realizadas após tratamento com carvão ativado.

Tabela 3: Resultados das análises do efluente tratado com a técnica de carvão ativado.

<i>Datas das coletas</i>	<i>pH</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Turbidez</i>	<i>Condutividade (μS/cm)</i>	<i>NT (mg/L)</i>
13/09/2011	7,231	22	23,2	13.510,0	2.360,0
27/09/2011	7,342	22	22,4	13.890,0	2.214,0
19/10/2011	7,105	23	23,3	13.410,0	1.054,0

NT = Nitrogênio total

6.1.1pH

Na figura 5, estão representados os valores comparativos referentes ao pH, entre o efluente bruto e efluente tratado após tratamento com carvão ativado.

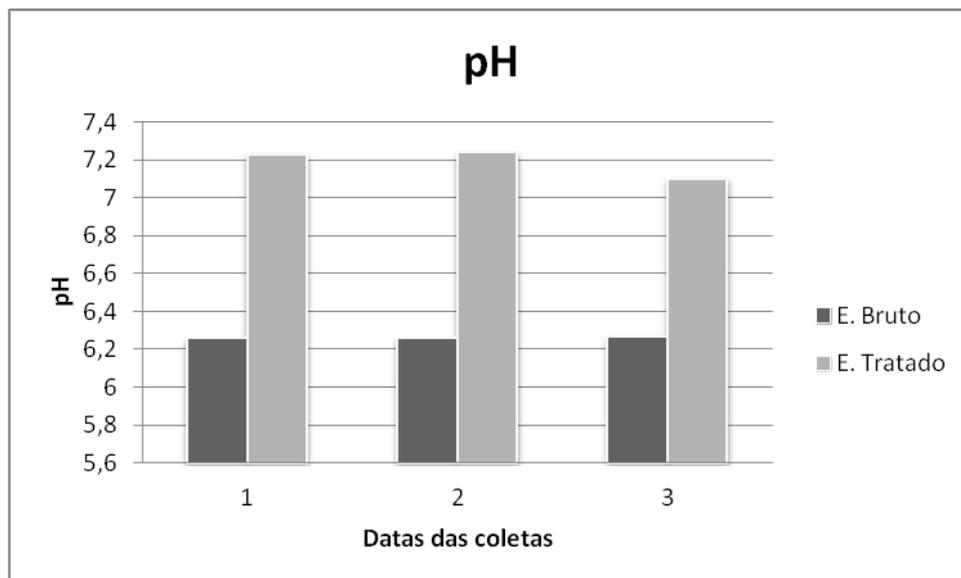


Figura 5: Representação gráfica comparativa dos valores de pH do efluente bruto x efluente tratado por carvão ativado, nas diferentes datas de coleta.

Nos valores de pH, ocorrem um pequeno aumento comparado com os valores do efluente bruto nas três análises, de 6,262, 6,260, 6,267 para 7,231, 7,342 e 7,105 respectivamente. Estando dentro dos padrões estabelecidos, conforme 128-CONAMA PORTARIA N° 05/89 – SSMA, efluentes líquidos de fontes poluidoras só poderão ser lançados nos corpos d'água direta ou indiretamente com valores de pH entre 6,0 e 8,5.

6.1.2 Temperatura

Na figura 6, estão representados os valores comparativos em relação à temperatura entre o efluente bruto e efluente tratado após tratamento com carvão ativado.

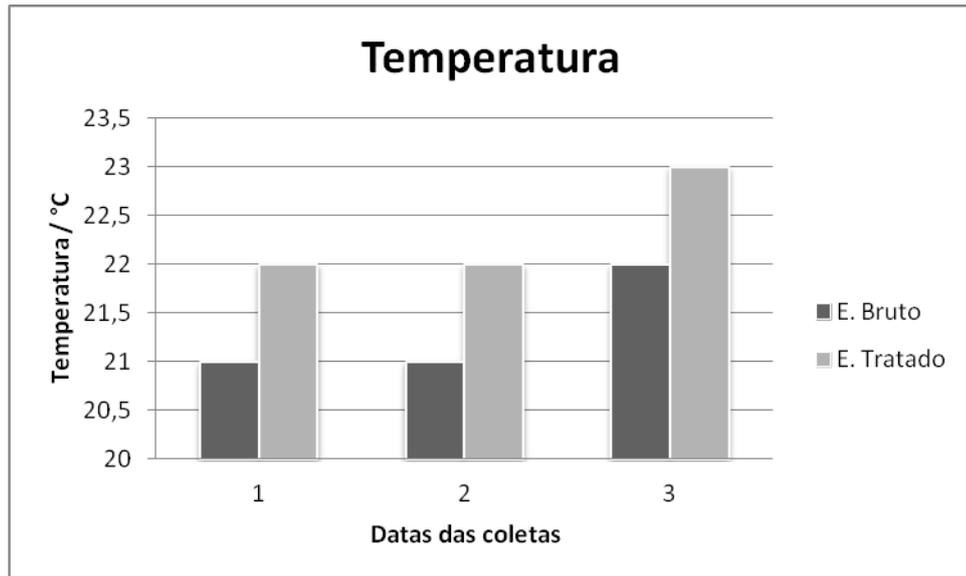


Figura 6: Apresentação gráfica comparando a temperatura do efluente bruto x efluente tratado (carvão ativado) em relação as diferentes datas.

Conforme 128-CONAMA PORTARIA N° 05/89 – SSMA, efluentes líquidos de fontes poluidoras só poderão ser lançados nos corpos d'água direta ou indiretamente com valores inferior a 40°C, e de acordo com a tabela observou-se que a temperatura máxima atingida após tratamento foi de 23°C, estando dentro das normas legais.

6.1.3 Turbidez

Na figura 7, estão representados os valores comparativos em relação à turbidez entre o efluente bruto e efluente tratado no processo de adsorção com carvão ativado.

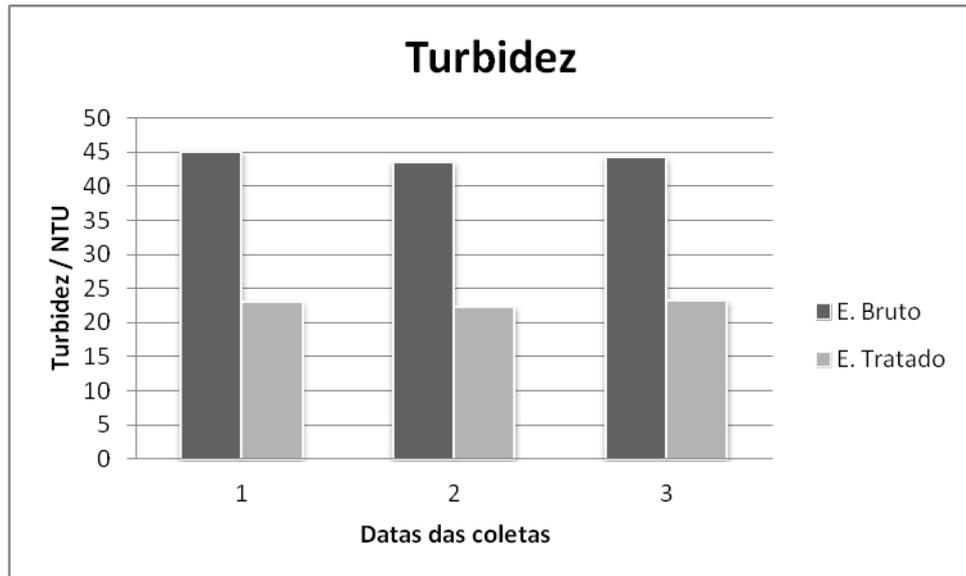


Figura 7: Representação gráfica da turbidez comparando efluente bruto x efluente tratado após carvão ativado, nas diferentes datas de coleta.

Na figura 7, pode-se observar que após tratamento de adsorção com carvão ativado houve uma redução considerável na turbidez, passando de 45,2, 43,6 e 44,3 NTU para 23,2, 22,4 e 23,3 NTU respectivamente. De acordo com o padrão estabelecido pela Resolução CONAMA N°357 de 17 de março de 2005, para Águas Doces, seção II Art. 14, cap. III, valores até 40 unidades nefelométricas (UNT) são permitidos.

Na Figura 8, tem-se uma foto do aspecto visual do efluente após e antes do tratamento com carvão ativado. Percebe-se que houve uma mudança relevante referente à cor e a turbidez do efluente.



Figura 8: Foto comparativa do efluente tratado (carvão ativado) x efluente bruto 13/09/2011.

6.1.4 Condutividade

Na figura 9, estão representados os valores comparativos referentes à condutividade entre o efluente bruto e efluente tratado pelo método de adsorção com carvão ativado.

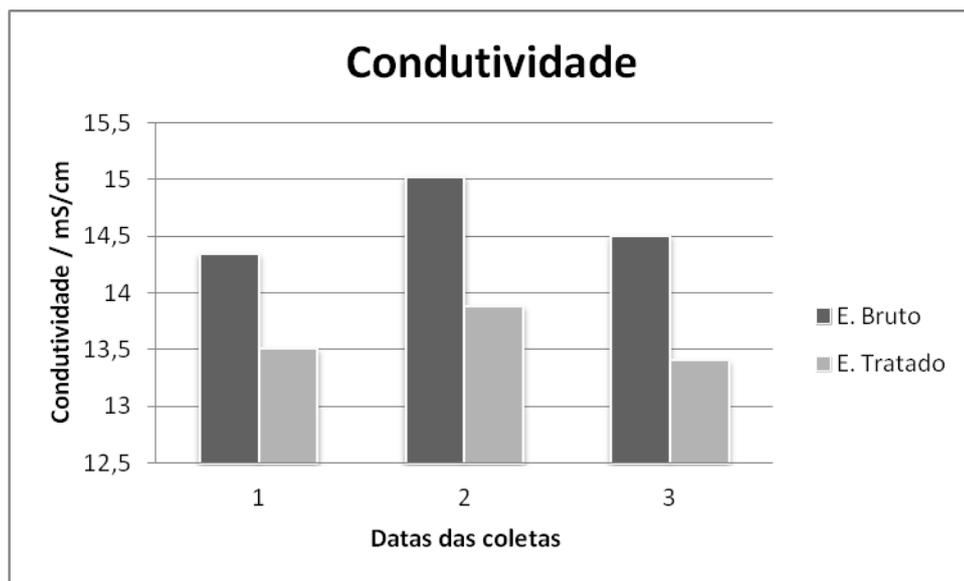


Figura 9: Apresentação gráfica da condutividade entre efluente bruto x efluente tratado pelo método de adsorção com carvão ativado comparando as diferentes datas.

Na figura 9, pode-se observar que houve uma relativa redução de condutividade após tratamento de adsorção com carvão ativado, comprovando a retirada de íons dissociados do meio acarretando na diminuição de condutividade de corrente elétrica. Os resultados foram 13.510,0 13.890,0 e 13.410,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, estando em desacordo conforme Macedo, 2001, a condutividade das águas superficiais e subterrâneas também é bastante variada, podendo ser baixa em torno de 50,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6.1.5 Nitrogênio total

Na tabela 4, estão representados os resultados das análises de nitrogênio total após tratamento de adsorção com carvão ativado.

Tabela 4: Resultado da análise de nitrogênio total.

<i>Efluente</i>	<i>Trat. 1</i> <i>mg/L</i>	<i>Trat. 2</i> <i>mg/L</i>	<i>Trat. 3</i> <i>mg/L</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio</i> <i>Padrão</i>	<i>% de</i> <i>Redução</i>
Bruto	3.197,0	5.831,0	3.324,0	4.117,3	1.212,85	-----
Tratado	2.360,0	2.214,0	1.054,0	1.876,0	584,3	53,23

Os valores de nitrogênio total tiveram uma boa redução se comparados com o efluente bruto nas três análises, chegando a 53,23% de redução. Ainda assim, não alcançando os padrões estabelecidos, conforme 128-CONAMA PORTARIA N° 05/89 – SSMA, efluentes líquidos de fontes poluidoras só poderão ser lançados nos corpos d'água direta ou indiretamente em concentração máxima de 10 mg/L.

6.2 Eletrodiálise

Inicialmente foi avaliada a corrente adequada para a realização dos ensaios de eletrodiálise em termos de redução de nitrogênio, sendo avaliadas as correntes 0,1, 0,2 e 0,3 A, sendo determinada a melhor corrente mediante percentagem de redução de nitrogênio total.

Na tabela 5, estão representados os resultados das análises realizadas de nitrogênio total antes e após tratamento por eletrodialise, com corrente de 0,1 A.

Tabela 5: Resultados das análises do processo de eletrodialise com corrente de 0,1 A.

<i>Efluente</i>	<i>Trat. 1</i>	<i>Trat. 2</i>	<i>Trat. 3</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>% de Redução</i>
	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>			
Bruto	8.066,0	5.172,0	4.085,0	5.774,3	1.680,1	-----
Tratado 30 min.	7.732,0	5.020,0	3.383,0	5.378,3	1.793,4	6,86
Tratado 60 min.	4.239,0	5.085,0	2.523,0	3.949,0	1.065,8	31,61

Na tabela 5, estão apresentados as análises de nitrogênio total realizadas após tratamento por eletrodialise com corrente de 0,1 A, após meia hora, perante a célula concentrada obteve-se uma redução baixa de 6,86%, e após uma hora obteve-se um aumento considerável de redução atingindo 31,61%. De acordo com o resultado, à medida que aumentou o tempo de eletrodialise aumentou a percentagem de redução da célula concentrada. Devido ao maior tempo de corrente inserida no sistema, com maior passagem de cátions e ânions para as células diluídas.

Na tabela 6, estão representados os resultados das análises de nitrogênio total realizadas após tratamento por eletrodialise com corrente de 0,2 A.

Tabela 6: Resultados das análises do processo de eletrodialise com corrente de 0,2 A.

<i>Efluente</i>	<i>Trat. 1</i>	<i>Trat. 2</i>	<i>Trat. 3</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>% de Redução</i>
Bruto	5.489,0	6.461,0	5.903,0	5.951,0	398,3	-----
Tratado 30 min.	4.932,0	3.752,0	6.135,0	4.939,7	693,5	16,99
Tratado 60 min.	4.413,0	3.608,0	5.532,0	4.517,7	788,9	24,08

Conforme resultados visualizados na Tabela 6, no processo de eletrodialise com corrente de 0,2 A, após meia hora obteve-se um resultado de 16,99% de redução de nitrogênio total na célula concentrada, e após uma hora obteve-se uma redução média de 24,08%. Com relação à eletrodialise com corrente de 0,1 A, obteve-se uma redução abaixo do esperado, podendo ter chegado à corrente limite.

Na Tabela 7, têm-se os resultados das análises de nitrogênio total realizadas após tratamento por eletrodialise com corrente 0,3 A.

Tabela 7: Resultados das análises do processo de eletrodialise com corrente de 0,3 A.

<i>Efluente</i>	<i>Trat. 1</i>	<i>Trat. 2</i>	<i>Trat. 3</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>% de Redução</i>
Bruto	5.703,0	3.787,0	4.839,0	4.776,3	783,46	-----
Tratado 30 min.	5.160,0	3.243,0	4.464,0	4.289,0	792,33	10,20
Tratado 60 min.	4.319,0	3.299,0	3.861,0	3.826,3	432,54	19,89

De acordo com a tabela 7, estão representados as análises de nitrogênio total antes e após tratamento por eletrodialise com corrente de 0,3 A, obteve-se uma percentagem de redução após meia hora de 11,45%, e após uma hora obteve-se 19,89% de redução, inferior as outras duas correntes analisadas.

Na figura 10, tem-se uma representação gráfica referente à percentagem de redução de nitrogênio comparando as diferentes correntes elétricas estudadas.

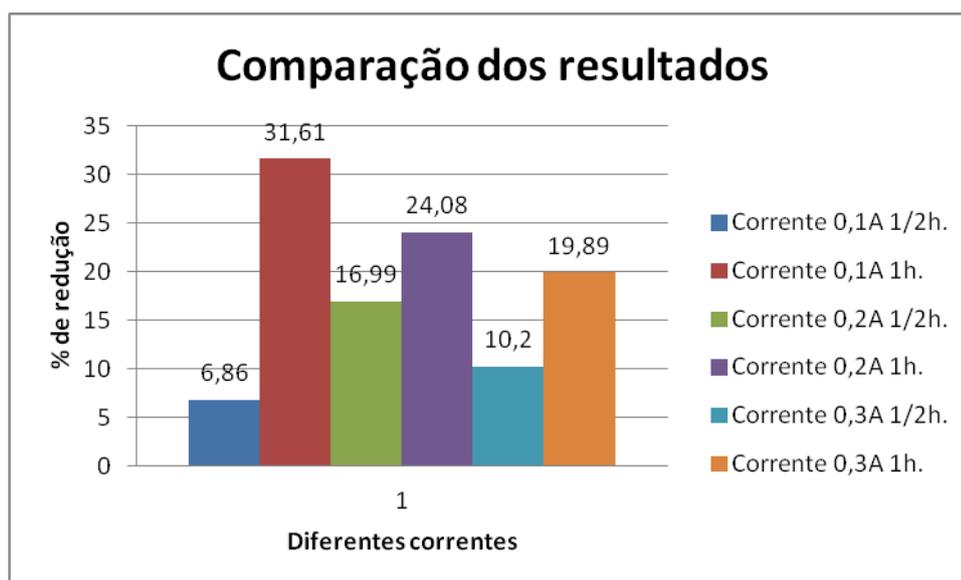


Figura 10: Representação gráfica dos valores de percentagem de redução em comparação entre as diferentes correntes, utilizadas na técnica de eletrodialise, em intervalos de meia hora e uma hora.

De acordo com os resultados de percentagem de redução de nitrogênio total, conforme tabela 15, a corrente de 0,1 A após uma hora foi a que demonstrou um melhor rendimento atingindo 31,61%.

Após levar em conta só os resultados da corrente de 0,1 A, conforme Christra et al, 2006, em seus experimentos de eletrodialise, com a passagem do cátion Al (III) em uma corrente de 0,1 A, com a membrana Selemion (CMV e CMT), em um período de seis horas de ensaio, comprova que aumenta a extração percentual pela passagem de Al^{3+} à medida que o tempo de eletrodialise aumenta. Espera-se que possa atingir valores de maior expressão com a mesma corrente mas com um tempo de aplicação maior.

Na corrente de 0,1 A, a eficiência de remoção de nitrogênio foi de 31,61%, comparando-se este resultado com KESORE et al, 1997, avaliou-se a transferência do íon nitrato pelo processo de eletrodialise mediante diferentes correntes que variaram de 0,1 a 0,5 mA, e em pequenas concentrações de nitrato que se encontravam entre 32 a 93 mg/L. Na corrente de 0,5 mA obteve-se um transporte de nitrato correspondente a 65% em comparação a amostra inicial. Mostra-se que em correntes menores, e portanto, em concentrações muito inferiores, é possível atingir resultados mais expressivos.

No experimento de Hell et al, 1998, avaliando-se a transferência do íon nitrato em um tempo de 3 meses, com uma concentração de nitrato inicial de 120 mg/L, atingiu-se uma remoção de nitrato de 66%. Evidencia-se que existe a possibilidade de aumentar a percentagem de remoção de nitrogênio do efluente.

Em comparação aos dois métodos utilizados para tratamento do efluente, o método com carvão ativado foi o qual obteve-se maior redução em condições de emissão de efluentes líquidos de fontes poluidoras, podendo ser lançados nos corpos d'água direta ou indiretamente, estando ainda em desacordo com o parâmetro referente ao nitrogênio total, pois não atingiu o valor mínimo exigido pela legislação estabelecida conforme 128-CONAMA PORTARIA N° 05/89 – SSMA que regulamente no Estado Rio Grande do Sul, e ainda deve-se considerar que mesmo a eletrodialise proporcionando eficiência de remoção mais baixa, esta técnica pode promover o reuso.

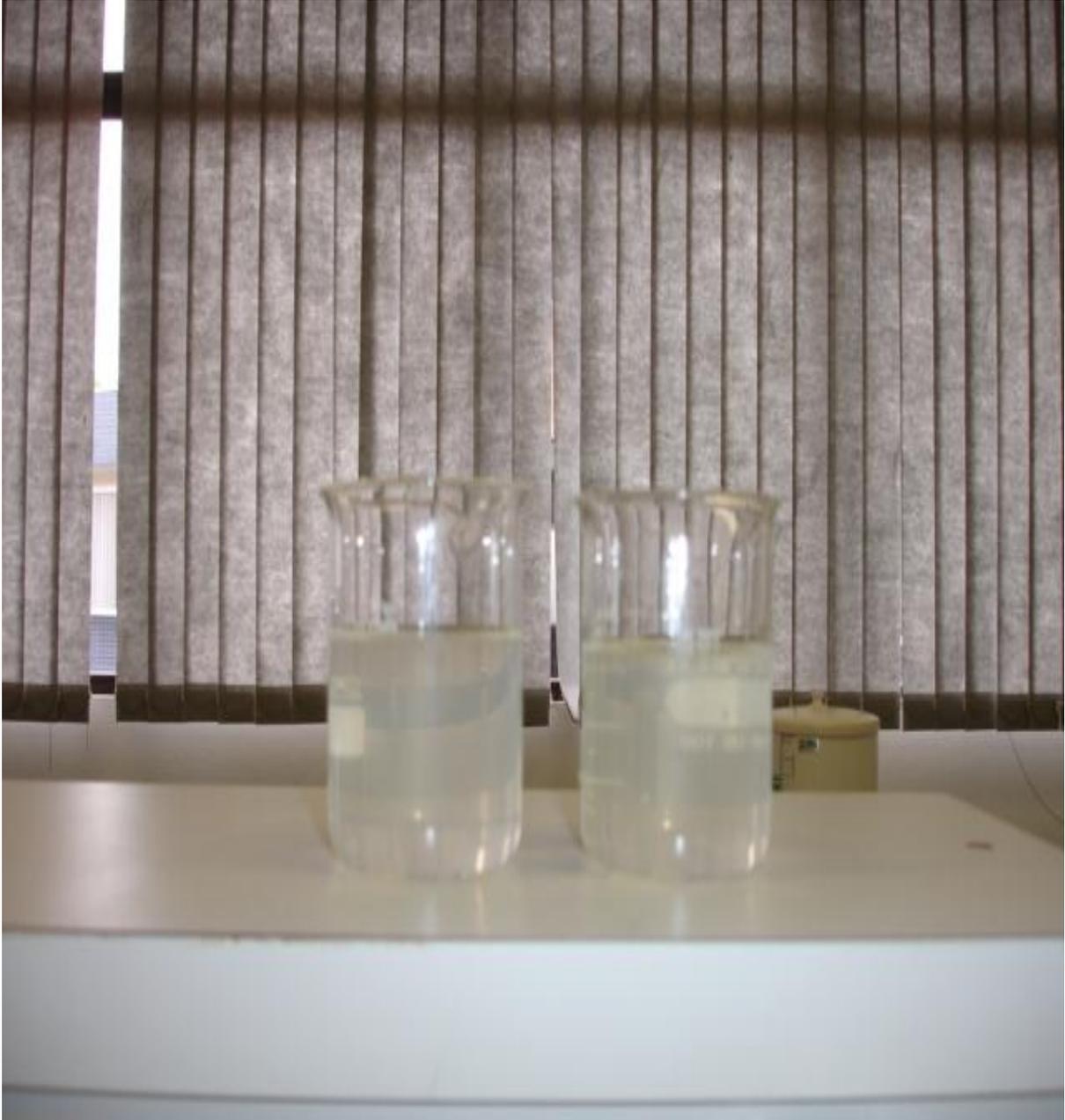
Em face da corrente 0,1 A apresentar os melhores resultados em termos de redução de Nitrogênio, nesta corrente foram também avaliados outros parâmetros de interesse ambiental, sendo eles pH, temperatura, turbidez e condutividade. Conforme apresentado na tabela 8.

Tabela 8: Análises realizadas no efluente antes e após tratamento por eletrodialise com corrente de 0,1 A.

<i>Efluente (célula concentrada)</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>Condutividade (μS/cm)</i>
Bruto	6,239	23	44,3	15.820,0
Tratado	6,028	24	43,3	15.060,0

Na figura 11, tem-se uma foto comparativa do aspecto visual do efluente tratado x efluente bruto pelo método de eletrodialise com corrente 0,1 A no dia 11/11/2011. Percebe-se que houve uma leve alteração na cor.

Figura 11: Foto comparativa do efluente bruto x efluente tratado pelo método de eletrodialise 11/11/2011.



De acordo, e comparando os resultados obtidos mediante os dois métodos estudados, observou-se que referente ao pH, o método de adsorção com carvão ativado expressou um melhor resultado deixando os valores de pH muito próximos de 7 (neutralidade). Em relação à temperatura os dois métodos, tanto com carvão ativado como eletrodialise, estão de acordo com legislação vigente, pois se mantiveram em 23 e 24 °C, respectivamente. Referente à turbidez, o método de adsorção com carvão ativado apresentou nível de redução considerável, pois o carvão ativado possui uma propriedade de retenção de sólidos suspensos elevada, no entanto, o método de eletrodialise é específico para a retirada de íons dissociados no meio. Na condutividade, o método mais eficiente também foi o de adsorção com carvão ativado, comprovando maior retirada dos íons presentes no efluente. Em termos de nitrogênio total, o método de adsorção com carvão ativado também obteve uma maior redução chegando a 53,23% enquanto na eletrodialise foi de 31,61%.

Para que se obtivesse um sistema de tratamento eficiente, tornando o efluente em condições de serem lançados em corpos receptores de água direta ou indiretamente estando em concordância com a legislação vigente conforme 128-CONAMA PORTARIA N° 05/89 – SSMA, seria necessário à implantação dos dois tratamentos propostos com a iniciação do tratamento por eletrodialise, este com sistema de tratamento contínuo e, quando da necessidade do descarte, o efluente entraria no sistema de adsorção com carvão ativado com uma adequada quantidade de carvão em uma vazão próxima do determinado pelo experimento, conseguindo assim extrair ao máximo a carga poluidora existente neste efluente. Na questão de reúso de nitrogênio recuperado, este poderia ser na forma de redução da matéria-prima para processo industrial, com uma pequena diminuição de matéria-prima em massa no processo. Em referência ao custo benefício para à implantação do tratamento tecnológico de eletrodialise, mediante os resultados obtidos, se torna inviável, pois as membranas possuem um elevado valor por ainda não serem produzidos nacionalmente. Além desta questão, caso fosse implantado o sistema, este alto investimento agregaria valor no produto de venda para suprir o custo, porém em contrapartida proporcionaria ganhos ambientais.

Com relação ao processo de tratamento de adsorção com carvão ativado, sendo este processo largamente utilizado em nível industrial, são necessárias algumas melhorias na aplicação deste processo, como por exemplo, a adequação do fluxo utilizado durante o processo de tratamento, a quantidade necessária de adsorvente para uma despoluição eficiente, a implantação do sistema em uma coluna estacionária, além de observações e acompanhamentos acerca do tempo de saturação do adsorvente, sendo em alguns casos, necessária a troca do mesmo.

7 CONCLUSÃO

Com a realização destes testes de bancada concluiu-se que o método de adsorção com carvão ativado mostrou-se mais eficiente em termos de lançamento em corpos receptores de água direta ou indiretamente atingido o valor médio de pH em 7,226. A temperatura manteve-se de acordo com a legislação atingindo o valor médio de 22,33°C. Em relação a turbidez obteve-se uma redução atingindo o valor médio de 22,97 NTU estando em acordo com legislação vigente. Nos valores de condutividade houve uma pequena redução atingindo o valor médio de 13.600,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ estando em desacordo conforme Macedo, 2001, para águas superficiais e subterrâneas. Referente ao nitrogênio total não atingiu-se valores adequados para lançamento em corpos receptores conforme legislação vigente, o valor médio de carga do efluente foi de 4.011,3 mg/L, e após tratamento reduziu para 1.876,0 mg/L atingindo uma redução de 53,23%, acredita-se que isso se deve a alta carga de nitrogênio total no efluente, talvez com uma vazão mais lenta possa atingir-se uma maior redução.

No tratamento tecnológico por eletrodiálise concluiu-se que a corrente 0,1 A foi a mais indicada e após uma hora de tratamento atingiu-se uma redução de 31,61%, com um valor médio de redução de 1.825,33 mg/L, tecnicamente este processo é viável tendo que ocorrer algumas adaptações como tempo de eletrodiálise maior para atingir resultados mais expressivos. Este valor médio de redução atingiu cerca de 1,35% da concentração de nitrogênio total necessário para a produção de explosivo, se tornando economicamente inviável. Para descarte em corpos receptores de água o parâmetro de pH está dentro das normas legais vigente atingindo o valor de 6,028. A temperatura está em acordo com legislação, com o valor de 24°C após tratamento. Referente ao parâmetro da turbidez está um pouco acima do permitido estando em desacordo com a legislação atingindo o valor de 43,3 NTU. No parâmetro de condutividade obteve-se o valor de 15.060,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ estando acima dos valores comumente encontrados para águas superficiais.

Para que o efluente de descarte entre nas normas legais vigentes, acredita-se na validade de conjugação dos dois métodos estudados. Primeiramente, o efluente entraria no processo de tratamento por eletrodialise com sistema contínuo, aumentando o tempo de aplicação, conseqüentemente, aumentaria a percentagem de recuperação de nitrogênio. Então o efluente antes de ser descartado em corpos receptores d'água, entraria no sistema de tratamento com carvão ativado, com o escoamento pelas paredes da coluna com uma vazão próxima da estudada. Com isso, acredita-se que o efluente estaria de acordo com a legislação nestes parâmetros estudados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIRD C. **Química Ambiental**, Editora BOOKman, 2º edição , 2002, p. 459, 461

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes nos corpos d'água interiores do estado do rio grande do sul. **Portaria n° 05/89, 16 de março de 1989.**

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias. **Portaria n° 357 de 17 de março de 2005**, para Águas Doces, seção II, Art. 14, cap. III.

CHRISTA K. Laura C. B. Marco A. S. R. Andréa M. B. Jane Z. F. Recuperação de banhos de cromo VI pela técnica de eletrodialise, Publicado pela Revista Brasileira de Ciências Ambientais n° 3, abril 2006.

HARRIS D. C. **Análise Química Quantitativa**, Editora LTC, 5º edição, 2001, p. 368

HELL F. , Lahnsteiner J. , Frischherz H. , Baumgartner G. , Experience with full-scale electro dialysis for nitrate and harness removal, Published Elsevier Science, 1998, p. 173-180.

KESORE K. , Janowski F. , Shaposhnik V.A. Highly effective electro dialysis for selective elimination of nitrates from drinking water, Published Elsevier Science, 1997, p. 17-24.

LEME E. J. A. **Tratamento de águas residuárias**, Editora edufscar, 2007

LIBÂNIO M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**, 2º edição, 2008

MACÊDO J. A. B. **Águas & Águas**, Varela Editora e Livraria, 2001

MAGOSSI L. R. Bonacella P. H. **Poluição das águas**, Editora Moderna LTDA, 2º edição, 2008, p. 6, 9-12, 25, 27-29.

MANNARINO C. F. Ferreira J. A. Campos J. C. Ritter E. Wetlands para tratamento de lixiviados de aterros sanitários-Experiência no aterro sanitário de Piraí e no aterro metropolitano de Gramacho RJ, Revista Engenharia Sanitária Ambiental volume 11- N° 2 abr/jun 2006, p. 108 a 112.

NUNES J. A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**, Editora J. Andrade, 4° edição, 2004, p.185-187

REBOUÇAS A. **Uso Inteligente da Água**, Editora Escrituras, 2004

REBOUÇAS A. C. et al, **Águas Doces no Brasil**, Editora escrituras, 3° edição, 2006, p. 376-377

RICHTER C. & Netto J. M. A. **Tratamento de Água**, Editora Edgard Blucher LTDA, 2007

SHREVE R. Norris Brink J. A. Jr. **Indústrias de Processos Químicos**, Editora Guanabara, 4° edição, 1997, p. 252-253, 317.

SKOOG, West, Holler, Crouch **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, 8° edição, 2006, p. 414,

VIANNA M. R. Editora Imprimatur Artes LTD , 2° edição , 2001

