

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

***Processos de Tratamento de Efluentes Aquosos:
da Compilação de Técnicas Existentes
a Estudos de Casos***

Autor: Magno Schiavolin

Orientadora: Prof^ª. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Setembro, 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

54210275

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
T/ UNICAMP
Sch31p
V. _____ Ex. 1
TOMBO BC/ 47136
PROC. 16-392/01
C D X
PREC. R\$ 11,00
DATA 12-01-2002
N.º CPD

CM00162399-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sch31p

Schiavolin, Magno

Processos de tratamento de efluentes aquosos: da compilação de técnicas existentes a estudos de casos / Magno Schiavolin.-- Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel.

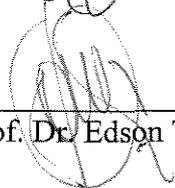
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Águas residuais. 2. Fenóis – Separação. 3. Extração por solventes. 4. Destilação. 5. Resíduos industriais – Aspectos ambientais. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

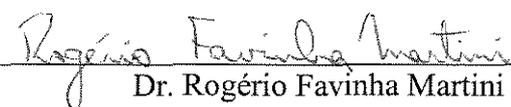
Dissertação de Mestrado defendida por Magno Schiavolin e aprovada em 20 de setembro
de 2001 pela banca constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)

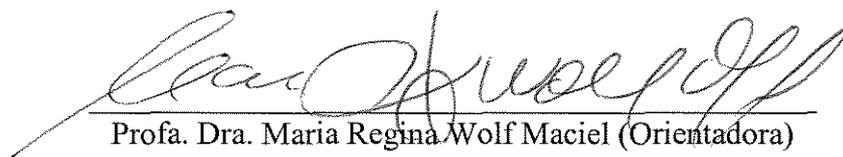


Prof. Dr. Edson Tomaz



Dr. Rogério Favinha Martini

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado em Engenharia Química e aprovada pela comissão Julgadora em 20 de setembro de 2001



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)

Dedico este trabalho aos meus pais,
Antônio e Edith, por serem meu
exemplo de vida

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida;

Aos meus pais, por todo carinho recebido;

À minha orientadora, Maria Regina, pela orientação neste trabalho, sempre com muito estímulo, profissionalismo e amizade;

Aos meus amigos e amigas do Lopca – FEQ: Favinha, Rubens, Urso, J. Marcos, Cristiano, Vanessa, Paulinha e demais, principalmente à Patrícia e Cláudia pelas informações e contribuições para a conclusão desse trabalho;

Às minhas grandes amizades: Carlos(CRODA), Cláudia(Pira), Marilena e Vili (Prefeitura), Klélia (Bio), Dega (M.Gatti), Paulão (Pira) e Marcinha (REPLAN);

Ao Fernando pelo companheirismo e toda paciência ao meu lado, além de seu exemplo como profissional;

Às pessoas que partilharam momentos importantes de minha vida: Elaine, Carla e Sandra (EQ92);

Aos meus primos de Piracicaba: Anderson, Victor, Fábio e Renato, pela amizade eterna;

À Soraya, pelas palavras certas no momento certo;

E a todos os professores e funcionários da FEQ.

O autor

RESUMO

Há sempre a necessidade da redução de gastos em várias etapas da indústria química e nas suas ramificações. No que diz respeito à minimização da geração de poluentes, há diversos processos de tratamento aplicados às correntes aquosas residuais, contudo os gastos para adequação destas correntes com a legislação vigente podem ser altos, de modo que é fundamental obter-se uma compreensão melhor dos processos de separação empregados nos tratamentos de tais correntes.

Neste trabalho, dois sistemas foram estudados: fenol/água e etanol/água, onde ambos necessitam da adição de um solvente para promover a separação. O primeiro sistema é encontrado em diversos segmentos da indústria química e com concentrações variadas, necessitando de algum processo de separação para recuperar o fenol e possibilitar o descarte da corrente aquosa em um corpo receptor. O segundo sistema, etanol/água, está presente em destilarias de álcool, onde os processos de separação, que produzem correntes residuais aquosas, necessitam ser otimizados, minimizando a quantidade de solvente presente até atingir os limites aceitáveis ao meio ambiente.

Três processos de separação foram abordados: extração líquido-líquido, destilação azeotrópica e destilação extrativa. Utilizou-se para isso o simulador comercial de processos HYSYS.Process (Hyprotech). Os solventes utilizados para promover a separação do sistema etanol/água foram: etilenoglicol, ciclohexano e benzeno; e para a separação do sistema água/fenol foram: tolueno, n-hexano e metil-isobutil-cetona (MIBK).

Variáveis dos processos de separação foram analisadas, objetivando uma melhor adequação da corrente residual, perante os limites de parâmetros ambientais estabelecidos.

Dentre os processos utilizados com os diferentes solventes, a extração líquido-líquido, utilizando o MIBK (metil-isobutil-cetona), foi o que promoveu a separação do fenol/água com as menores concentrações de poluentes (fenol e solvente) na corrente aquosa final, estando dentro dos parâmetros ambientais exigidos pela legislação. E para o sistema etanol/água, o processo de destilação azeotrópica com o ciclohexano foi o que apresentou as menores concentrações de poluente (solvente) na corrente aquosa final.

Palavras-chave: água residual, processos de separação, ELL, destilação, etanol, água e fenol

ABSTRACT

There is always the necessity of reducing cost in the several stages of the chemical industry and its ramifications. In respect to the minimization of wastewater generation, there are several treatment processes applied to the wastewater, however the cost to adapt these effluents to the current legislation can be high, so that it is fundamental to obtain a better comprehension of the separation processes used in the treatment of such effluents.

In this work, two systems were studied: phenol/water and ethanol/water, where both of them need the addition of a solvent to promote the separation. The first system is found in several segments of the chemical industry and with varied concentrations, needing a separation process to recover the phenol and to allow one to discard the wastewater in a receiver body. The second system, ethanol/water, is present in alcohol distilleries, where the separation processes, which produce wastewaters, need to be optimized, minimizing the quantity of present solvent until acceptable limits to the environment are reached.

Three separation processes were studied: liquid-liquid extraction, azeotropic distillation and extractive distillation. The commercial simulator HYSYS.Process (Hyprotech) was used. The solvents used to promote the separation of the system water/ethanol were ethyleneglycol, cyclohexane and benzene; and for the separation of the system water/phenol were toluene, n-hexane and methyl-isobutyl-ketona (MIBK).

Variables of the separation processes were analyzed, aiming a better adaptation of the wastewater, before the limits of established environmental parameters.

Among the processes used with the different solvents, the liquid-liquid extraction, using MIBK was the process that promoted the separation of phenol/water with the lowest concentrations of contaminants (phenol and solvent) in the wastewater, being in accordance with environmental parameters demanded by the legislation. And for the system ethanol/water, the azeotropic distillation process with cyclohexane was the process that presented the lowest concentration of solvent in the wastewater.

Key words: wastewater, separation processes, LLE, distillation, ethanol, water and phenol.

DEDICATÓRIA	vii
AGRADECIMENTOS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxiii
NOMENCLATURA.....	xxvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	1
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 2 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS TIPOS DE CONTAMINANTES DA ÁGUA: DESDE A REVISÃO DA LITERATURA ATÉ A DISCUSSÃO DOS PROBLEMAS.	3
2.1. TIPOS DE CONTAMINANTES DA ÁGUA	3
2.2. LEGISLAÇÃO E REGULAMENTAÇÕES.....	10
2.3. TOXICIDADE.....	18
2.4. REUTILIZAÇÃO DA ÁGUA	20
2.5. MINIMIZAÇÃO E CONTROLE DA GERAÇÃO DE POLUENTES.....	23
2.6. FENÓIS	28
2.7. BENZENO.....	31
2.8. ECOLOGIA	32
2.9. CONCLUSÕES.....	33
CAPÍTULO 3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO RELACIONADO AO TIPO DE EFLUENTE.....	35
3.1. HISTÓRICO.....	35
3.2. A IMPORTÂNCIA DO TIPO DE CONTAMINANTE E SUAS CARACTERÍSTICAS	36
3.3. PROCESSOS DE TRATAMENTO PRIMÁRIO, SECUNDÁRIO E TERCIÁRIO	39
3.3. OBJETIVOS DOS DIFERENTES PROCESSOS DE TRATAMENTO	40

3.4. CARACTERÍSTICAS DOS DIFERENTES TIPOS DE PROCESSO DE TRATAMENTO	42
3.4.1. Processos de tratamento químico	44
3.4.2. Processos de tratamento biológico	49
3.4.3. Processos de tratamento físico.....	53
3.4.4. Processos de tratamento térmico	59
3.4.5. Solidificação e Estabilização	60
3.4.6. Desinfecção	61
3.4.7. Processos biológicos versus processos físico-químicos – faixa de aplicação	62
3.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO COM MEMBRANAS	64
3.6. CASOS GLOBAIS DE TRATAMENTO	67
3.7. UTILIZAÇÃO DE UM BIOREATOR DE MEMBRANA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA.....	70
3.8. CONCLUSÕES.....	71
CAPÍTULO 4 – APLICAÇÃO COMPUTACIONAL	73
4.1. INTRODUÇÃO.....	73
4.2. SISTEMA FENOL/ÁGUA	74
4.2.1. Destilação azeotrópica do sistema fenol/água, usando tolueno como solvente ..	75
Análise Ambiental dos Resultados.....	86
4.2.2. Extração líquido-líquido da mistura fenol + água usando n-hexano como solvente	88
4.2.3. Extração líquido-líquido da mistura fenol + água usando metil-isobutil-cetona	91
Análise Ambiental dos Resultados.....	96
4.2.4. Resultados do sistema fenol/água.....	96
4.3. SISTEMA ETANOL/ÁGUA	98
4.3.1. Destilação extrativa do etanol + água usando etilenoglicol como solvente (sistema convencional).....	99
Análise Ambiental dos Resultados.....	104

4.3.2. Destilação extrativa do etanol + água usando etilenoglicol como solvente (sistema alternativo).....	105
Análise Ambiental dos Resultados.....	106
4.3.3. Destilação azeotrópica do etanol + água usando benzeno como solvente	107
Resultados da Análise Ambiental.....	111
4.3.4. Destilação azeotrópica do etanol + água usando ciclohexano como solvente ..	111
Análise Ambiental dos Resultados.....	114
4.3.5. Resultados do sistema etanol/água	115
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabelas	Pág.
Tabela 2.1 – Principais poluentes de despejos industriais	4
Tabela 2.2 – Lista dos compostos orgânicos prioritários da EPA	6
Tabela 2.3 – Características de sólidos/Lodos durante o Tratamento de Resíduos	7
Tabela 2.4 – Classificação das águas no Território Nacional	12
Tabela 2.5 – Padrões de qualidade e de lançamento, segundo CONAMA N20	13
Tabela 2.6 – Padrões de qualidade segundo o Regulamento da Lei 997/76 aprovado pelo decreto 8488/76	15
Tabela 2.7 – Padrões de Emissão (Parâmetros Limitantes) da Água: Tipo 1 e 2	16
Tabela 2.8 – Classes dos Rios da Região de Campinas, SP	17
Tabela 2.9 – Redução dos custos totais apresentados por Mignani <i>et al.</i> (1999)	22
Tabela 2.10 – Variáveis e função objetivo da otimização do processo de extração líquido-líquido	25
Tabela 2.11 – Variáveis e função objetivo na otimização do processo de destilação	26
Tabela 3.1 – Frequência dos processos de tratamento de águas municipais	36
Tabela 3.2 – Contaminantes importantes no tratamento de águas residuárias	37
Tabela 3.3 – Características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias e suas fontes	38
Tabela 3.4 – Tecnologias de tratamento para várias correntes residuais perigosas	41
Tabela 3.5 - Tipos de tratamento associados a alguns parâmetros das águas residuárias	42
Tabela 3.6 – Diferentes tipos de processos de tratamento	43
Tabela 3.7 – Agente precipitante de metais, forma de precipitado e pH ótimo	48
Tabela 3.8 – Aplicabilidade dos processos de membrana	65
Tabela 3.9 – Análise técnico econômica comparativa por Chang,1996	67

Tabelas	Pág.
Tabela 4.1 – Parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL do simulador do sistema água/fenol/tolueno	76
Tabela 4.2 – Análise das variáveis na separação do fenol da água com o tolueno	78
Tabela 4.3 – Variação no número de estágios da coluna no sistema fenol/água/tolueno	79
Tabela 4.4 – Variação da temperatura da corrente do topo da coluna	80
Tabela 4.5 – Análise da especificação da fração molar do fenol no simulador	81
Tabela 4.6 – Variação da composição fenol/água	81
Tabela 4.7 – Variação da taxa de solvente/alimentação usando coluna azeotrópica	82
Tabela 4.8 – Variação da posição da corrente da alimentação e da taxa de S/F	84
Tabela 4.9 – Composição molar e mássica da simulação 15 do processo de destilação azeotrópica	86
Tabela 4.10 – Condições de operação da simulação 15 do processo de destilação azeotrópica	86
Tabela 4.11 – Gasto de energia do refeedor da simulação 15 do processo de destilação azeotrópica	86
Tabela 4.12 – Composição da corrente de água recuperada do processo de destilação azeotrópica usando o tolueno como solvente em 2 simulações selecionadas	87
Tabela 4.13 - Parâmetros de interação a_{ij} e Δ_{ij} para os 3 componentes no modelo NRTL e UNIQUAC do sistema água(1), fenol(2) e n-hexano(3)	89
Tabela 4.14 – Análise dos variáveis na ELL do fenol+água usando n-hexano	90
Tabela 4.15 - Parâmetros de interação a_{ij} e Δ_{ij} para os 3 componentes: água(1), fenol(2) e MIBK(3), no modelo NRTL	92
Tabela 4.16 - Parâmetros de interação a_{ij} para os 3 componentes: água(1), fenol(2) e MIBK(3) no modelo UNIQUAC	92
Tabela 4.17 – Resultados da extração líquido-líquido com MIBK	94
Tabela 4.18 – Condições de operação das correntes na simulação 3 da ELL com MIBK	94

Tabelas	Pág.
Tabela 4.19 – Composição molar e mássica das correntes na simulação 3 da ELL com MIBK	95
Tabela 4.20 – Energia consumida no refeedor e no resfriador da simulação 3 da ELL com MIBK	95
Tabela 4.21 – Alteração da temperatura na corrente de reciclo	95
Tabela 4.22 – Resultados comparativos entre o processo de destilação azeotrópica e Extração líquido-líquido do sistema fenol/água	98
Tabela 4.23 – Parâmetros de interação a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} para o etanol(1), água(2) e etilenoglicol(3) no modelo NRTL	100
Tabela 4.24 – Influência da variação da taxa de solvente/alimentação da destilação extrativa usando etilenoglicol	102
Tabela 4.25 – Comparação entre o consumo de energia entre purezas de etanol requeridas	103
Tabela 4.26 – Composição das correntes do processo destilação azeotrópica (Simulação N.6)	103
Tabela 4.27 – Condições de operação da destilação extrativa etanol/água (Simulação N.6)	103
Tabela 4.28 – Comparação da Energia Total e Composição da Água em 2 Especificações de Etanol	104
Tabela 4.29 – Especificações e resultados da destilação extrativa sistema etanol/água/etilenoglicol - alternativo	106
Tabela 4.30 – Parâmetros termodinâmicos a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} do NRTL pelo Hysys.Process para água(1)/etanol(2)/benzeno(3)	108
Tabela 4.31 – Parâmetros termodinâmicos a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} do NRTL pelo simulador PRO II para água(1)/etanol(2)/benzeno(3)	108
Tabela 4.32 – Resultados de simulações de destilação azeotrópica com benzeno para o sistema etanol/água	110
Tabela 4.33 – Composição das correntes da destilação azeotrópica do sistema etanol/água/benzeno	110

Tabelas	Pág.
Tabela 4.34 – Condições de operação do processo de destilação azeotrópica com o benzeno	110
Tabela 4.35. – Resultados da composição da corrente de água do sistema etanol/água/benzeno	111
Tabela 4.36 - Parâmetros de interação a_{ij} e b_{ij} e Δ_{ij} para os 3 componentes: etanol(1) água (2) e ciclohexano (3) no modelo NRTL	112
Tabela 4.37 – Resultados de simulações de destilação azeotrópica com ciclohexano para o sistema etanol/água	113
Tabela 4.38 – Energia consumida no processo de destilação azeotrópica com o ciclohexano	113
Tabela 4.39 – Resultados da composição das correntes das simulação 3 (destilação azeotrópica com ciclohexano)	114
Tabela 4.40 – Condições de operação da destilação azeotrópica com o ciclohexano (simulação 3)	114
Tabela 4.41 – Composição da água recuperada do processo de destilação azeotrópica com ciclohexano	114
Tabela 4.42– Comparação entre os processos de separação utilizados no sistema etanol/água	115

NOMENCLATURA

- a_{ij} – parâmetro termodinâmico de interação [cal/gmol];
ACGIH – American Conference of Governmental Industrial Hygienist;
 b_{ij} – parâmetro termodinâmico de interação [cal/gmol.K];
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;
DBO₅ – demanda bioquímica de oxigênio (em 5 dias);
DQO – demanda química de oxigênio ;
ELL – equilíbrio líquido-líquido;
ELLV- equilíbrio líquido-líquido-vapor;
ELV – equilíbrio líquido-vapor;
F – vazão da alimentação (kgmol/h);
 i, j – índice referente a um componente qualquer;
MIBK – metil-isobutil-cetona;
N. – número;
NRTL – Modelo termodinâmico (Non-random, two-liquid);
OD – oxigênio dissolvido (mg/L)
P - pressão (atm);
PE – ponto de ebulição;
ppb – parte por bilhão;
ppm – parte por milhão ;
R – razão entre as vazões molares de solvente por alimentação;
Refl. - refluxo da coluna;
S – vazão de solvente (kgmol/h);
SST – sólidos totais em suspensão;
T – temperatura (°C);
UNIFAC – modelo termodinâmico;
UNIQUAC- modelo termodinâmico (Teoria Quase-Química Universal);
x – fração molar de fase líquida;
 α – constante de não-randomicidade do NRTL pela interação binária

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1. Introdução

A redução de gastos em várias etapas da indústria química e nas suas ramificações é um dos grandes desafios para o século XXI. Os gastos com o tratamento de água residual final para determinados processos são altos; além disso, os padrões ambientais de descarte dos efluentes num corpo receptor estão cada vez mais rigorosos, necessitando de adequações de processos e substituições dos existentes.

Há algumas maneiras apresentadas para a redução dos gastos com tratamentos dos efluentes aquosos gerados nos processos industriais. A otimização do processo geral da planta geradora da corrente aquosa poluidora, minimizando as concentrações de resíduos na água, é uma técnica que deve ser empregada hoje, como também, reavaliações do processo utilizado, alterando-o para tecnologias mais modernas.

Para as diversas correntes residuais aquosas de cada processo industrial, apresentam-se processos de tratamento que são lucrativos em alguns casos (Dai *et al.*, 1998) e onerosos em outros (Chang, 1996). A escolha do processo de separação ou tratamento mais adequado para um determinado resíduo é complexa e leva em consideração muitos fatores, como: disposição de energia, área, capital, além das exigências ambientais cada vez mais rigorosas. Somando-se a isso, algumas indústrias, com o advento da fórmula dos 5 erres: reduzir, reutilizar, recuperar, reciclar e repensar, fazem com que cada elemento seja retornado ou reaproveitado dentro do processo ou por outro, diminuindo, assim, os impactos ambientais, e até o custo total do processo (Vilhena & Politi, 2000).

Portanto, há ainda muitas alternativas, otimizações, reavaliações, entre outros fatores a serem estudados dentro de um processo industrial, confirmando o grande desafio apresentado nesta dissertação.

Os casos de estudo foram as correntes residuais dos processos de separação dos sistemas etanol/água e fenol/água. Esses sistemas foram destacados devido à sua presença freqüente em indústrias de álcool, tintas, entre outras. Além do fenol existente na corrente de alimentação do processo de um dos sistemas, os solventes utilizados nos processos de

separação dos casos estudados são importantes contaminantes das águas residuais finais e devem ser minimizados.

Diferentemente dos estudos apresentados, este trabalho releva as concentrações das correntes aquosas finais, comparando com a legislação vigente, tornando-se de grande valia para a seleção de viabilidade dos processos apresentados.

Enfim, o tema restaura a preocupação com tecnologias mais limpas e a viabilização de processos já existentes.

1.2. Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Apresentar os diferentes tipos de poluentes na água residual de sistemas industriais, enfocando o problema ambiental;
- Citar, discutir e sugerir os tipos de tratamento de água, além de relatar os parâmetros atuais exigidos pela legislação ambiental;
- Exemplificar com simulações dos sistemas etanol/água e fenol/água com diferentes solventes em diferentes processos de separação;
- Avaliar, comparativamente, o consumo energético dos processos de separação utilizados;
- Analisar as correntes de saída de água dos processos estudados e compará-la com os parâmetros ambientais exigidos na legislação brasileira.

CAPÍTULO 2 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS TIPOS DE CONTAMINANTES DA ÁGUA: DESDE A REVISÃO DA LITERATURA ATÉ A DISCUSSÃO DOS PROBLEMAS.

2.1. Tipos de contaminantes da água

Vários compostos têm sido usados amplamente no nosso cotidiano, principalmente com a explosão industrial e a descoberta cada vez maior de novos produtos. Tais substâncias agem sobre o ambiente, provocando alterações na estrutura e na função dos organismos vivos. Substâncias potencialmente danosas, disseminadas nos ecossistemas, são definidas como tóxicos ambientais.

Os tóxicos ambientais podem apresentar-se no estado sólido, líquido ou gasoso. Podem, inclusive, estar presentes em águas residuais de processos industriais e representar um perigo ao meio ambiente.

Para a avaliação do impacto da poluição e da eficácia das medidas de controle, é necessária a quantificação das cargas poluidoras afluentes ao corpo de água, tornando necessários levantamentos de campo na área em estudo, incluindo amostragem de poluentes, análises de laboratório, medição de vazões, dentre outros procedimentos. Há, para isso, a utilização de parâmetros indiretos que traduzem o caráter ou potencial poluidor de um despejo (von Sperling, 1995).

Os tipos de contaminantes industriais variam, essencialmente, com o tipo da indústria e com o processo industrial utilizado. Na Tabela 2.1 são enumerados alguns dos principais poluentes nos despejos industriais e algumas das suas origens (Braile & Cavalcanti, 1993; Manahan, 2000). Esse tipo de associação faz com que, após a identificação da fonte poluidora, seja possível a redução do contaminante junto a origem do despejo. O Capítulo 4 dessa dissertação tratará dessa redução com a otimização de alguns processos geradores de correntes aquosas residuais.

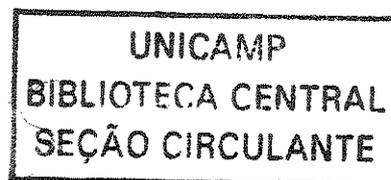


Tabela 2.1 – Principais poluentes de despejos industriais

Poluentes	Origem dos despejos
Acetaldeído	Plásticos, borracha sintética, corante
Acetato de amônia	Tintura em indústrias têxteis e preservação da madeira
Acetileno	Sínteses orgânicas
Ácido acético	Vinícolas, indústrias têxteis, indústrias químicas
Acrilonitrila	Plásticos, borracha sintética, pesticidas.
Amônia	Manufatura de gás de carvão, operações de limpeza com “água amônia”
Anilina	Tinturas, vernizes e borrachas
Arsênio	Mineração, herbicidas, inseticidas
Bário (acetato)	Mordente em tinturas
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Benzeno	Indústria química de síntese de compostos orgânicos, tinturaria e outras operações têxteis
Berílio	Carvão
Boro	Detergentes, resíduos
Butil (acetato)	Plásticos, couro artificial e vernizes
Carbono (dissulfeto)	Manufatura de gases e indústrias químicas
Carbono (tetra-cloreto)	Indústrias químicas
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre(nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfato)	Curtimento, tintura, galvanoplastia, pigmentos
Diclorobenzeno	Solventes para ceras, inseticidas
Dicromato de amônia	Mordentes, litografia, fotografação
Dietilamina	Indústrias petroquímicas, fabricação de resinas, indústria farmacêutica, tintas.
Etilamina	Refinação de óleo, sínteses orgânicas e fabricação de borracha sintética
Fluor	Origem geológica, betume, aditivo à água
Fluoreto de amônia	Tintura em indústrias têxteis e preservação da madeira
Formaldeído	Curtumes, penicilinas e resinas
Furfural	Refino de petróleo, manufatura de vernizes, inseticidas, fungicidas e germicidas
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordente
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia
Mercaptana	Alcatrão de carvão e celulose Kraft
Merúrio (nitrato)	Fabricação de monômeros
Metilamina	Curtimento e sínteses orgânicas
Molibdênio	Origem natural
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos em gavanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização

Tabela 2.1 (continuação) – Principais poluentes de despejos industriais

Poluentes	Origem dos despejos
Nitrato de amônia	Fertilizantes, explosivos, indústrias químicas
orgânico-mercuroso (composto)	Descargas de “água branca” em fábrica de papel
Piridina	Piche de carvão e fabricação de gás
Selênio	Carvão, origem natural
Sódio (bissulfato)	indústrias têxteis, de papel e fermentativas
Sódio (carbonato)	Indústria química e de papel
Sódio (cianeto)	Banhos eletrolíticos
Sódio (cloreto)	Indústrias cloro-álcali
Sódio (fluoreto)	Pesticidas
Sódio (hidróxido)	Celulose e papel, petroquímicas, óleos minerais vegetais, couro, recuperação de borracha
Sódio (sulfato)	Fabricação de papel
Sódio (sulfeto)	Curtumes, celulose Kraft
Sulfato de amônia	Fertilizantes
Sulfato ferroso	Fábricas de conservas, curtumes, têxteis, minas, decapagem de metais.
Sulfúrico (ácido)	Produção de fertilizante, outros ácidos, explosivos, purificação de óleos, decapagem de metais, secagem de cloro.
Uréia	Produção de resinas orgânicas
Zinco	Galvanoplastia
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tinturas.

A Tabela 2.1 não restringe todas as possíveis origens dos contaminantes, mas relata as principais, tornando uma fonte inicial importante para a detecção da origem do poluente. Outras fontes reportam também os contaminantes das águas residuais. A agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USA-EPA) elaborou uma lista contendo 129 poluentes prioritários em águas doces (Tabela 2.2), dos quais 113 são orgânicos, levando-se em consideração a frequência de ocorrência e dados de persistência e toxicidade (Ruocco *et al.*, 1987).

Grande parte dos agentes poluidores lançados no meio aquático se encontram no estado sólido. A principal parcela de sólidos descartados no meio ambiente é originada dos lodos. Os lodos são tipos de resíduos que, freqüentemente, aparecem nas instalações industriais, como subprodutos dos sistemas de tratamento de águas residuárias industriais. São muito diversificados, devido à grande diversidade das indústrias existentes. Originam-se no próprio processo industrial, como resultado de operações de filtração, decantação, destilação ou armazenamento, ou das estações de tratamento de efluentes líquidos ou

gasosos. Alguns são fonte valiosas de nutrientes, podendo ser utilizado como condicionador de solos; no entanto, não é inócuo, porque provém dos processos de sedimentação das estações de tratamento e possui altas concentrações de microorganismos patogênicos. Algumas características de lodos foram relatadas por Metcalf & Eddy (1991) (Tabela 2.3).

Tabela 2.2 – Lista dos compostos orgânicos prioritários da EPA

acroleína	arilonitrila	2-cloronaftaleno	benzo(a)pireno
benzeno	1,2-dicloropropano	isoforona	indeno(1,2,3-c,d)pireno
tolueno	1,3-dicloropropeno	nitrobenzeno	dibenzo(a,h)antraceno
etilbenzeno	cloreto de metileno	2,4-dinitrotolueno	benzo(g,h,i)perileno
tetracloroeto de carbono	cloreto de metila	2,6-dinitrotolueno	4-clorofenil fenil éter
clorobenzeno	brometo de metila	4-bromofenil fenil éter	3,3'-diclorobenzidina
1,2 – dicloroetano	bromofórmio	bis(2-etilhexil)ftalato	benzidina
1,1,1 – tricloroetano	diclorobromometano	di-n-octil ftalato	bis(2-cloroetil)éter
1,1 – dicloroetano	triclorofluorometano	dimetil ftalato	1,2-difenilhidrazina
1,1 – dicloroetileno	diclorodifluorometano	dietil ftalato	hexaclorociclopentadieno
1,1,2,- tricloroetano	clorodibromometano	di-n-butil ftalato	n-nitrosodifenilamina
1,1,2,2,- tetracloroetano	tetracloroetileno	acenaftileno	n-nitrosodimetilamina
cloroetano	tricloroetileno	acenafteno	n-nitrosodi-n-propilamina
2- cloroetil vinil éter	cloreto de vinila	butil benzil ftalato	bis(2-cloroisopropil)éter
clorofórmio	trans-1,2-dicloroetileno	a-endossulfan	heptaclor
fenol	p-cloro-m-cresol	b-endossulfan	heptaclor epóxido
2-nitrofenol	2-clorofenol	endossulfan sulfato	clordane
4- nitrofenol	2,4-diclorofenol	(a) BHC	toxafeno
2,4 – dinitrofenol	2,4,6- triclorofenol	(b) BHC	aroclor 1016
4,6 – dinitro-o-cresol	2,4- dimetilfenol	(g) BHC	aroclor 1221
1,2 – diclorobenzeno	fluoreno	(d) BHC	aroclor 1232
1,3 – diclorobenzeno	fluoranteno	Aldrin	aroclor 1242
1,4 – diclorobenzeno	criseno	dieldrin	aroclor 1248
hexacloroetano	pireno	pp'-DDE	aroclor 1254
hexaclorobutadieno	fenantreno	pp'-DDD	aroclor 1260
hexaclorobenzeno	antraceno	pp'-DDT	2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-dioxina (TCDD)
1,2,4- triclorobenzeno	benzo(a)antraceno	endrin	
bis(2-cloroetóxi)metano	benzo(b)antraceno	endrin aldeído	pentaclorofenol
naftaleno	benzo(k)antraceno		

Todos os contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos. Por esta razão, os sólidos existentes na água residual são analisados separadamente, antes de se apresentar os diversos parâmetros de qualidade da água. As

análises principais são: sólidos em suspensão, sólidos coloidais, sólidos dissolvidos, sólidos orgânicos e sólidos inorgânicos (von Sperling, 1995).

Tabela 2.3 – Características de Sólidos/Lodos durante o Tratamento de Resíduos.

Sólidos/lodo	Descrição
Refugo	Refugos incluem todos os tipos de materiais orgânicos e inorgânicos grandes o suficiente para serem removidos por gradeamento .
Areia/Saibro	Areia é, usualmente, feita de sólidos inorgânicos pesados que sedimenta com velocidade relativa alta. Dependendo das condições de operação, areia pode conter quantidades significantes de orgânicos, especialmente, gorduras e graxas.
Espuma/graxas	Espuma consiste de materiais flocculantes removidos da superfície de tanques de sedimentação primário e secundário. Espumas podem conter: graxas, óleos vegetais e minerais, gordura animal, sabão, etc. A densidade relativa da espuma é, usualmente, 0,95.
Lodo primário	Lodo dos tanques de sedimentação primário são acinzentados e viscosos e, na maioria dos casos, tem um odor extremamente ofensivo. O lodo primário pode ser facilmente digerido sobre condições de operação adequada.
Lodo de precipitação química	Com sais metálicos é, usualmente, escuro, contudo, sua superfície pode ser vermelha se contiver muito ferro. O odor do lodo químico pode ser censurável, mas não é tão ruim quanto o lodo primário. Enquanto o lodo químico é algo viscoso, o hidrato de ferro e alumínio torna-o gelatinoso.
Lodo ativado	Geralmente tem uma aparência flocculante e marrom. Se a cor é escura, o lodo pode ser aproximado de uma condição séptica. Se a cor é mais clara que o usual, pode haver a aeração com a tendência dos sólidos sedimentar-se lentamente. O lodo em boas condições tem um odor inofensivo de terra. O lodo tende a se tornar séptico rapidamente e, então, tem um odor desagradável de putrefação. O lodo ativado irá digerir sozinho o resíduo ou quando estiver misturado com lodo primário.

A composição dos lodos residuais, de tratamento de minerais, sempre comportam uma fração formada por mistura de óxidos, silicatos, carbonatos e metais alcalinos e alcalinoterrosos, sempre associados com alumínio e ferro. Já, os lodos industriais sempre contém outras substâncias: metais pesados, além de ferro e alumínio, na forma dissolvida e insolúvel (Cunha & Guerra, 1999).

O grupo de metais pesados, também presente em águas residuais como sólidos dissolvidos, compreende 40 elementos químicos, com características toxicológicas e efeitos específicos para cada um deles. O teor de chumbo, ferro, níquel e cobre (assim como em

ácidos graxos, hidrocarbonetos e compostos organoclorados) é de 1,5 a 5 vezes superior na capa ultra-superficial da água, estando os metais absorvidos ao material particulado e às moléculas orgânicas. Já os sedimentos de fundo, dos diversos ambientes aquáticos contaminados, contém uma porcentagem de metais pesados que pode ser de 1.000 a 10.000 vezes maior que nas águas (Cunha & Guerra, 1999).

Von Sperling (1995) citou 5 exemplos de metais pesados que se encontram dissolvidos na água: arsênio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio e prata. Vários desses metais se concentram na cadeia alimentar, resultando num grande perigo para os organismos situados nos degraus superiores. Além dos metais pesados, há outros micropoluentes inorgânicos de importância para a saúde pública, como os cianetos e o flúor.

Quanto à presença de líquidos nos resíduos sólidos, esses podem ser retirados por aparatos. Um tipo de aparato é feito com um tubo perfurado onde retira-se o líquido. Posteriormente, o resíduo sólido é removido e compactado. Dessa maneira, o volume e o peso do sólido são reduzidos consideravelmente.

Outra parte dos contaminantes presentes em águas residuais se encontra no estado líquido e dentre os líquidos contaminantes principais da água estão os compostos orgânicos. O número de compostos orgânicos que têm sido sintetizados excede metade de um milhão e alguns 10.000 novos compostos são lançados nos efluentes a cada ano. Como resultado, muitos desses compostos são encontrados na água residual de muitas comunidades ou municípios. Mesmo havendo uma baixa solubilidade de alguns compostos, os pequenos traços desses em água, causam sérios prejuízos ao meio ambiente. Além de serem subprodutos de processos químicos, os compostos orgânicos são usados em processos de separação líquido-líquido. Tais solventes são hidrocarbonetos, não complexos, compostos oxigenados relativamente não-polares, tais como: éteres, cetonas ou ésteres (Long, 1995).

Há três orgânicos aromáticos que merecem destaque como importantes contaminantes, pois estão incluídos em normas ambientais e de potabilidade: o benzeno, o tolueno e o xileno. Entretanto, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na legislação posteriormente discutida, considera os limites admissíveis de descarte para um

corpo receptor, relatando apenas os limites do benzeno, tendo em vista que para os outros dois têm-se concentrações consideradas tóxicas muito mais altas do que aquelas que podem ser percebidas pelo odor e gosto. A ocorrência de benzeno em águas de abastecimento se deve pela contaminação da água por resíduos de indústrias, principalmente de tintas, plástico e de medicamentos.

Outro grupo de compostos orgânicos presentes em águas residuais são os fenóis. São largamente utilizados na manufatura de desinfetantes, resinas sintéticas, indústria química e medicinal, existindo também em águas residuais industriais e de refinaria de petróleo. O fenol ainda é intermediário químico para a produção de xampus e aditivos para óleos lubrificantes.

Os pesticidas organoclorados também são contaminantes orgânicos utilizados por várias décadas no controle de insetos, fungos, pragas nas lavouras, etc. A presença de pesticidas em água consumida acima dos limites toleráveis pode acarretar prejuízos à saúde que vão desde sintomas de envenenamento, como dor de cabeça, distúrbios gastrointestinais, etc, até danos ao fígado, rins e sistema nervoso, além de efeitos cancerígenos, dependendo do tipo de pesticida.

Os solventes halogenados também merecem destaque. Esses constituem um grupo de compostos orgânicos muito utilizados na indústria, principalmente, indústrias de plásticos, de tintas e corantes, etc. Quando esses compostos se encontram em uma concentração excessiva, são potencialmente cancerígenos, sendo alguns deles também causadores de danos ao fígado e rins. Em águas subterrâneas profundas, a sua persistência por períodos longos é favorecida pela pressão e pela temperatura em que a água é submetida. Por esse motivo, as águas subterrâneas devem ser analisadas periodicamente.

Nos corpos receptores também há presença de gases dissolvidos em águas essenciais ao meio ambiente. Dentre esses gases, estão incluídos o O_2 para peixes e CO_2 para as algas fotossintetizantes. Já, a presença de outros gases, como bolhas de N_2 supersaturado na água podem provocar a morte de peixes (Manahan, 2000).

Um parâmetro relevante para a contaminação da água por gases é a solubilidade desse gás na água, devendo-se estimar, assim, níveis permissíveis desse componente na

água. O cálculo da solubilidade de gases na água é feito pela Lei de Henry, que diz que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial daquele gás.

Para a sobrevivência do meio aquático, é requerido um nível maior que 5 mg/L de oxigênio dissolvido (CONAMA N.20 – classe 2). A concentração de oxigênio na água sem contaminante, a 25°C em equilíbrio com o ar a pressão atmosférica é de 8,32 mg/L. Na presença de um poluente orgânico, a quantidade de oxigênio tende a cair, devido ao seu consumo na degradação biológica do material orgânico. Por isso, as mortes de peixes ou qualquer organismo aquático não ocorrem somente pela toxicidade do poluente lançado, mas, também, pela deficiência do oxigênio dissolvido que foi consumido na biodegradação. Além disso, o valor da solubilidade do oxigênio dissolvido é diminuído com o aumento da temperatura; portanto, uma temperatura alta do poluente aumenta a temperatura da água, que, conseqüentemente, prejudica a sobrevivência dos organismos aquáticos. Ao lado disso, há um limite estabelecido na Resolução CONAMA N20, com relação a temperatura do lançamento de efluente permitida (< 40°C).

Outro gás presente em águas residuais é o H₂S dissolvido, sendo possível sua remoção por dessorção, precipitação e oxidação, pois sua toxicidade é reportada em 10 ppm. Valores de concentrações na ordem de 1 ppm já são perceptíveis com aroma de “ovo podre” (Janssen *et al.*, 1999).

Burgess *et al.* (2001) traz uma revisão das correntes residuais gasosas, inclusive a presença em água residual final, relatando vantagens e desvantagens de vários processos de tratamento utilizados.

Comparados com os contaminantes líquidos, há uma menor proporção de contaminantes gasosos em água residual e, portanto, poucos relatos são apresentados.

2.2. Legislação e Regulamentações

Nos EUA, a legislação para proteger a qualidade da água potável começou com o Ato do Serviço de Saúde Pública de 1912. Neste Ato, foram criados os padrões de qualidade da água, mas só foi consolidado em 1974 com o Ato da água potável (Safe Drink Water Act – S.D.W.A.) que continha duas diretrizes: estabelecer padrões nacionais e

monitorar a qualidade da água. Após mais de duas décadas, em 1986, emendas de reforço foram adicionadas ao SDWA, exigindo a aceleração do passo da fixação dos padrões da filtração de todo o armazenamento de águas superficiais e da desinfecção de todos os sistemas aquáticos (Long, 1995).

Em Israel, aumentaram-se os esforços para melhorar a condição pobre dos rios e correntes no país. Esses esforços resultaram na criação da “Administração para a recuperação dos Rios de Israel”, com dois principais tópicos: monitoramento da qualidade da água nos rios, onde a maioria das águas é residual tratada (controle de qualidade da água descartada no rio e da água que corre dentro do rio); e reposição da água requerida para recuperação dos rios e correntes (Juanico & Friedler, 1999).

No Brasil, a legislação Federal teve grande passo com a resolução CONAMA N° 20, de 18 de junho de 1986, ainda vigente, que classifica as águas, no território Nacional, em: doces, salobras e salinas; considerando essa classificação essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos. Considera, também, que no enquadramento dos corpos de água deve estar baseado nos níveis de qualidade que deveriam se enquadrar, afim de atender às necessidades da comunidade, não afetando a saúde, o bem-estar humano, bem como, o equilíbrio ecológico aquático. Com isso, reformula a classificação existente para melhor distribuir os usos e melhora a especificação dos parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos. Portanto, a resolução CONAMA estabeleceu a classificação de águas doces (salinidade inferior a 0,5 %), salobras (salinidade de 0,5 a 30 %) e salinas (salinidade igual ou superior a 30 %) e seus respectivos destinos no Território Nacional (Tabela 2.4).

O foco do nosso estudo neste trabalho se dará nas águas doces de classe: 1 (Art. 4º), 2 (Art. 5º), 3 (Art. 6º) e 4 (Art. 7º) da Resolução CONAMA N 20, devido ao fato de que a maioria dos lançamentos de efluentes no Brasil ocorrer em rios (água doce).

Para as diferentes classes de águas doces, são estabelecidas, pela CONAMA N.20 (Federal), limites e/ou condições, como mostrados na Tabela 2.5. O artigo 21, também acrescentado à esta Tabela, relata as condições de lançamento dos efluentes direta ou indiretamente nos corpos de água.

Tabela 2.4. Classificação das Águas no Território Nacional

Água	Classe	Destino
Doces	Especial	abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas
	1	abastecimento doméstico após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana;
	2	abastecimento doméstico após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana;
	3	abastecimento doméstico após tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à dessedentação de animais;
Salinas	4	à navegação; à harmonia paisagística; aos usos menos exigentes;
	5	à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana;
Salobras	6	à navegação comercial; à harmonia paisagística; à recreação de contato secundário;
	7	à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana;
	8	à navegação comercial; à harmonia paisagística; à recreação de contato secundário

CONAMA, 1992

No caso das águas de classe 4 serem utilizadas para abastecimento público, aplicam-se os mesmos limites de concentrações, para as substâncias potencialmente prejudiciais, estabelecidos para as classes 2 e 3.

Os padrões de potabilidade da água não serão analisados. As suas definições fazem parte da Portaria nº 36/90 do Ministério da Saúde, onde se definem os conjuntos de valores máximos permissíveis nas águas destinadas ao consumo humano (Heller & Casseb, 1995). Esse valores não serão abordados, pois o objetivo deste trabalho não é de alcançar padrões de água potável, mas uma água possível de ser descartada em um corpo receptor.

Tabela 2.5. Padrões de qualidade e lançamento segundo a Resolução CONAMA N20

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Art. 21	Unidade
Materiais flutuantes	VA	VA	VA	VA	-	-
Óleos	VA	VA	VA	TI	<20	mg/L
Graxas	VA	VA	VA	TI	<50	mg/L
Subst. que comuniquem gosto ou odor	VA	VA	VA	NO	-	-
Corantes artificiais	VA	RP	RP	-	-	-
Subst. que formem depósitos objetáveis	VA	VA	VA	-	-	-
Subst. Sedimentáveis que contribuam para os assoreamentos dos canais de navegação	-	-	-	VA	<1	mg/L
DBO ₅	<3	<5	<10	-	-	mg/L
OD	>6	>5	>4	>0,5	-	mg/L
Turbidez	< 40	<100	<100	-	-	unT
Cor	natural	< 75	<75	-	-	mg Pt/L
pH	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	5,0 – 9,0	-
Temperatura	-	-	-	-	< 40	°C
1,1 dicloroetano	0,0003	0,0003	0,0003	-	-	mg/L
1,2 dicloroetano	0,01	0,01	0,01	-	-	mg/L
2,4 – D	4,0	4,0	20,0	-	-	µg/L
2,4,5 – T	2,0	2,0	2,0	-	-	µg/L
2,4,5 – TP	10,0	10,0	10,0	-	-	µg/L
2,4,6 triclorofenol	0,01	0,01	0,01	-	-	mg/L
Aldrin	0,01	0,01	0,03	-	-	µg/L
Alumínio	0,1	0,1	0,1	-	-	mg/L
Amônia não ionizável	0,02	0,02	-	-	5,0	mg/L
Arsênio	0,05	0,05	0,05	-	0,5	mg/L
Bário	1,0	1,0	1,0	-	5,0	mg/L
Benzeno	0,01	0,01	0,01	-	-	mg/L
Benzo-a-pireno	0,00001	0,00001	0,00001	-	-	mg/L
Berílio	0,1	0,1	0,1	-	-	mg/L
Bifenilas policloradas (PCB's)	0,001	0,001	0,001	-	-	µg/L
Boro	0,75	0,75	0,75	-	5,0	mg/L
Cádmio	0,001	0,001	0,01	-	0,2	mg/L
Carbaril	0,02	0,02	70,0	-	-	µg/L
Chumbo	0,03	0,03	0,05	-	0,5	mg/L
Cianetos	0,01	0,01	0,2	-	0,2	mg/L
Clordano	0,04	0,04	0,3	-	-	µg/L
Cloretos	250	250	250	-	-	mg/L
Cloro residual	0,01	0,01	-	-	-	mg/L
Clorofórmio	-	-	-	-	1,0	mg/L
Cobalto	0,2	0,2	0,2	-	-	mg/L
Cobre	0,02	0,02	0,5	-	-	mg/L
Compostos organofosforados e carbonatos totais	10,0	10,0	100,0	-	1,0	µg/L
Cromo hexavalente	0,05	0,05	0,05	-	1,0	mg/L
Cromo trivalente	0,5	0,5	0,5	-	2,0	mg/L
DDT	0,002	0,002	1,0	-	-	µg/L
Demeton	0,1	0,1	14,0	-	-	µg/L
Dicloroetano	-	-	-	-	1,0	mg/L
Dieldrin	0,005	0,005	0,03	-	-	µg/L
Dodecacloro + Nonacloro	0,001	0,001	0,001	-	-	µg/L
Endossulfan	0,056	0,056	150	-	-	µg/L
Endrin	0,004	0,004	0,2	-	-	µg/L

Tabela 2.5 (cont.) Padrões de qualidade e lançamento segundo a Resolução CONAMA 20

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Art. 21	Unidade
Epóxido de heptacloro	0,01	0,01	0,1	-	-	µg/L
Estanho	2,0	2,0	2,0	-	-	mg/L
Ferro solúvel	0,3	0,3	5,0	-	15,0	mg/L
Fluoretos	1,4	1,4	1,4	-	10,0	mg/L
Fosfato total	0,025	0,025	0,025	-	-	mg/L
Gution	0,005	0,005	0,005	-	-	µg/L
Heptacloro	0,01	0,01	0,1	-	-	µg/L
Índice de fenóis	0,001	0,001	0,3	<1,0	0,5	mg/L
Lindano (gama-BHC)	0,02	0,02	3,0	-	-	µg/L
Lítio	2,5	2,5	2,5	-	-	mg/L
Malation	0,1	0,1	100,0	-	-	µg/L
Manganês	0,1	0,1	0,5	-	1,0	mg/L
Merúrio	0,0002	0,0002	0,002	-	0,01	mg/L
Metoxicloro	0,03	0,03	30,0	-	-	µg/L
Níquel	0,025	0,025	0,025	-	2,0	mg/L
Nitrato	10	10	10	-	-	mg/L
Nitrito	1,0	1,0	1,0	-	-	mg/L
Paration	0,04	0,04	35,0	-	-	µg/L
Pentaclorofenol	0,01	0,01	0,01	-	-	mg/L
Prata	0,01	0,01	0,05	-	0,1	mg/L
Selênio	0,01	0,01	0,01	-	0,05	mg/L
Sólidos dissolvidos totais	500	500	500	-	-	mg/L
Subs. Tenso-ativas que reagem com o azul de metileno	0,5	0,5	0,5	-	-	mg/L
Sulfatos	250	250	250	-	-	mg/L
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado)	0,002	0,002	0,3	-	1,0	mg/L
Tetracloroeto de carbono	0,003	0,003	0,003	-	-	mg/L
Tetracloroeteno	0,01	0,01	0,01	-	-	mg/L
Toxafeno	0,01	0,01	5,0	-	-	µg/L
Tricloroeteno	0,03	0,03	0,03	-	1,0	mg/L
Urânio total	0,02	0,02	0,02	-	-	mg/L
Vanádio	0,1	0,1	0,1	-	-	mg/L
Zinco	0,18	0,18	5,0	-	5,0	mg/L
Compostos organoclorados não listados	-	-	-	-	0,05	mg/L

VA= virtualmente ausente

CONAMA,1992

RP = somente removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais

NO= não objetáveis

TI= toleram-se irridicências

O artigo 22, da Resolução CONAMA N20, traz a seguinte informação: “não será permitida a diluição de efluentes industriais com águas não poluídas, tais como: água de abastecimento, água do mar e água de refrigeração”; descaracterizando a possibilidade de diluições das correntes, com o intuito de atender os parâmetros ambientais de lançamento exigidos.

No âmbito Estadual (SP) das legislações das águas, o decreto 8.468 de 8 de setembro de 1976 regulamentou a Lei 997 de 31 de maio de 1976 e na seção I, Art. 10º, Art. 11º, Art. 12º e Art. 13º, os padrões de qualidade de efluentes de classe 1, 2, 3 e 4, respectivamente, são citados. Para estas classes, têm-se os limites máximos e/ou condições dos parâmetros, conforme Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Padrões de qualidade segundo o Regulamento da Lei 997/76 aprovado pelo decreto 8488/76

Parâmetros	Limites máximos e/ou condições				Unidade
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	
Materiais flutuantes	N.T.L.	V.A.	V.A.	V.A.	
Subst. Solúveis em hexano	N.T.L.	V.A.	V.A.	V.A.	
Subst. que comuniquem gosto ou odor	N.T.L.	V.A.	V.A.	Não objetáveis	
Corantes	N.T.L.	Somente os que são removíveis por coagulação, sedimentação e filtração	Somente os que são removíveis por coagulação, sedimentação e filtração	Somente os que são removíveis por coagulação, sedimentação e filtração	
DBO ₅	N.T.L.	5*	10*	Podem ser elevados *	mg/L (20°C)
OD	N.T.L.	>5	>5	>0,5	mg/L de O ₂
Coliformes	N.T.L.	5000 (com restrições)	-	-	unid/L
Amônia	N.T.L.	0,5	0,5	0,5	mg/L de N
Arsênio	N.T.L.	0,1	0,1	0,1	mg/L
Bário	N.T.L.	1,0	1,0	1,0	mg/L
Cádmio	N.T.L.	0,01	0,01	0,01	mg/L
Cromo	N.T.L.	0,05	0,05	0,05	mg/L
Cianeto	N.T.L.	0,2	0,2	0,2	mg/L
Cobre	N.T.L.	1,0	1,0	1,0	mg/L
Chumbo	N.T.L.	0,1	0,1	0,1	mg/L
Estanho	N.T.L.	2,0	0,2	0,2	mg/L
Fenóis	N.T.L.	0,001	0,001	1,0	mg/L
Flúor	N.T.L.	1,4	1,4	1,4	mg/L
Mercúrio	N.T.L.	0,002	0,002	0,002	mg/L
Nitrato	N.T.L.	10,0	10,0	10,0	mg/L de N
Nitrito	N.T.L.	1,0	1,0	1,0	mg/L de N
Selênio	N.T.L.	0,01	0,01	0,01	mg/L
Zinco	N.T.L.	5,0	5,0	5,0	mg/L

N.T.L. = Não são tolerados lançamentos

Braille & Cavalcanti (1993)

V.A. = virtualmente ausente (Art. 15 = são teores desprezíveis de poluentes, cabendo à CETESB, quando necessário, quantificá-los caso por caso.)

* = podem ser maiores caso o estudo de autodepuração do corpo receptor demonstre que os teores mínimos de Oxigênio Dissolvido previstos não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições críticas de vazão.

Nessa mesma lei, são apresentados os parâmetros empregados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) de monitoramento da qualidade dos efluentes. Os padrões de emissão dos efluentes são representados em uma seção posterior (seção II) da mesma Lei e diferenciados por tipo do efluente/corpo receptor (Tabela 2.7) com a seguinte designação:

Tipo 1 (Art. 18): efluentes de qualquer fonte poluidora lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água;

Tipo 2 (Art. 19): efluentes de qualquer fonte poluidora lançados em sistema público de esgoto provido de estação de tratamento.

Tabela 2.7. Padrões de Emissão (Parâmetros Limitantes) da Água: Tipo 1 e Tipo 2

Parâmetro	Limites máximos		Unidade --
	Tipo 1	Tipo 2	
pH	entre 5,0 e 9,0	Entre 5,0 e 9,0	
Temperatura	40	40	°C
Materiais sedimentáveis	1,0	10	ml/l (sed. de 1 h)
DBO ₅	60	10	mg/L
Subst. solúveis em hexano	100	100	mg/L
Regime de lançamento	24	24	h/dia
Variação na vazão	50 %	50 %	da vazão horária média
Arsênio	0,2	0,2	mg/L
Bário	5,0	-	mg/L
Boro	5,0	-	mg/L
Cádmio	0,2	0,2	mg/L
Chumbo	0,5	0,5	mg/L
Cianeto	0,2	0,2	mg/L
Cobre	1,0	1,0	mg/L
Cromo hexavalente	0,1	0,5	mg/L
Cromo total	5,0	5,0	mg/L
Estanho	4,0	4,0	mg/L
Fenóis	0,5	5,0	mg/L
Ferro solúvel	15,0	30,0	mg/L
Fluoretos	10,0	10,0	mg/L
Manganês solúvel	1,0	-	mg/L
Mercurio	0,01	0,01	mg/L
Níquel	2,0	2,0	mg/L
Prata	0,02	0,1	mg/L
Selênio	0,02	0,2	mg/L
Sulfeto	-	50,0	mg/L
Zinco	5,0	5,0	mg/L

(Braille & Cavalcanti, 1993)

Cabe ressaltar a baixa frequência de efluentes do tipo 2 (lançados em sistema público de esgoto provido de estação de tratamento) no Estado de São Paulo.

No parágrafo 1.º do Artigo 18, na mesma Lei, comenta que, além de obedecerem os limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com os limites e parâmetros para determinada classificação da água desse corpo receptor (Tabela 2.6).

Ocorrendo valores limites de um componente ou parâmetro em ambas as legislações vigentes (Federal e Estadual), a CETESB adotar-se o valor mais restritivo. Assim, faz-se necessário o conhecimento de ambas as legislações vigentes para a conclusão do valor permitido de lançamento. Também, a inexistência de um parâmetro limite dentre os citados na legislação, não possibilita seu lançamento em um corpo receptor qualquer. Neste caso, a CETESB pode designar um estudo de toxicidade (item 2.3) para avaliar o efeito do composto ao meio ambiente ou designar outros parâmetros de controle, como DBO e DQO para a avaliação de poluentes.

Os rios receptores dos efluentes se classificam de acordo com uma classe d'água(1, 2, 3 e 4) estabelecida no Decreto Estadual 10.755 de 22/11/77. Os principais rios da região de Campinas (SP) são reportados na Tabela 2.8. De acordo com a classe estabelecida, existem parâmetros definidos para lançamentos de efluentes, que já estão relatados na Tabela 2.5 (Federal) e Tabela 2.6 (Estadual).

Tabela 2.8. Classes dos Rios da região de Campinas, SP

Rio Anhumas	Classe 4
Rio Atibaia	Classe 2
Rio Capivari	Classe 2
Rio Quilombo	Classe 3

Recentemente, em 17 de julho de 2000, foi criada a ANA (Agência Nacional de Águas), pela Lei 9984, uma nova entidade Federal implementada para a política Nacional de Recursos Hídricos, com o intuito de coordenar o sistema de gerenciamento de Recursos Hídricos.

2.3. Toxicidade

A toxicidade é uma propriedade inerente do agente químico que produz efeitos danosos a um organismo qualquer, quando este é exposto a determinadas concentrações durante um certo tempo.

O risco que um agente químico impõe ao ambiente aquático é avaliado pelo danos que suas concentrações ambientais, conhecidas ou estimadas, podem causar.

A abordagem da toxicidade de um agente químico se faz importante no que se refere ao estabelecimento dos critérios para controlar o nível de agentes tóxicos em efluentes.

Os limites máximos ou mínimos de parâmetros de lançamentos de efluentes líquidos (Tabelas 2.5 e 2.7) de uma corrente residual são analisados através das substâncias específicas que compõem este resíduo. No entanto, ao se considerar a grande quantidade de substâncias possíveis de serem lançadas no ambiente aquático por atividades industriais, verifica-se que esse número, em relação às quais foram estabelecidos padrões, na legislação, é inferior ao valor necessário para um controle efetivo (Gherardi-Goldstein, 1990). Além do mais, há substâncias presentes em correntes residuais que não se encontram com valores previstos na legislação. Nesses casos, é necessário se fixar um projeto específico de ensaio de toxicidade desse composto ou efetuar um controle por outros parâmetros designados pela CETESB, como DQO e DBO.

No ensaio de toxicidade, os organismos aquáticos, representativos das comunidades biológicas de corpos de água receptoras, são expostos a várias concentrações do efluente, ou a fatores ambientais, durante um determinado tempo, verificando-se, assim, quais os efeitos sobre os organismos-teste causado pelos efluentes. É possível, então, através desse teste de toxicidade do efluente líquido, compatibilizar seu lançamento com as características desejáveis do corpo receptor de tal forma que não causem efeitos tóxicos de natureza aquática crônica à biota aquática, principalmente, quando um dos seus principais usos se referir à proteção da fauna e da flora (Gherardi-Goldstein, 1990).

Normalmente, os testes de toxicidade são realizados com os seguintes organismos: *Chlorella vulgaris* ou *Selenastrum capricornutum* (algas), *Daphnia similis* ou

Ceriodaphnia sp. (microcrustáceos – consumidores primários) e *Cheirodon notomelas*, *Hemigrammus marginatus* ou *Poecilia reticulata* (peixes - consumidores secundários). É recomendável avaliar o efeito de um determinado efluente em mais de uma espécie testada (Gherardi-Goldstein, 1990).

Segundo Gherardi-Goldstein (1990), existem normas estabelecidas pela CETESB para o teste de toxicidade, que incluem métodos padronizados, escolha mais adequada dos organismos aplicados ao efluente em estudo, escolha da diluição da água e o procedimento da coleta da amostra.

As respostas do teste de toxicidade podem ser: (1) toxicidade aguda (TU_a) - quando a toxicidade é severa o suficiente para produzir resposta rápida (tipicamente uma resposta observada em 48 ou 96 h); (2) toxicidade crônica (TU_b) - quando o impacto da toxicidade continua por um longo período, geralmente 1/10 do tempo da expectativa de vida. A toxicidade é expressa segundo as equações 2.1 e 2.2, onde: CE50 é definida como a concentração do efluente na diluição que causa mortalidade de 50% da população teste; e CENO é definida como a maior concentração do efluente que não causa efeito observável.

$$TU_a = 100/CE50 \quad (2.1)$$

$$TU_b = 100/CENO \quad (2.2)$$

Além do teste de toxicidade do efluente, deve-se considerar se o corpo receptor possui a condição de mistura completa (o efluente logo se dispersa totalmente nas águas do corpo receptor) ou de mistura incompleta (o efluente se dispersa lentamente). Havendo a dispersão lenta, é necessário considerar possíveis violações dos padrões de qualidade da água.

Com o propósito de avaliar a qualidade das águas de diferentes corpos hídricos, Zagatto & Goldstein (1991), realizou testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis* em diversos rios e de uma represa do Estado de São Paulo, inclusive fez uma análise comparativa entre os resultados dos testes de toxicidade e os das análises físico-químicas e biológicas que são realizados periodicamente no programa anual de monitoramento da qualidade das águas. Um estudo mais específico de toxicidade de efluentes das indústrias da

bacia do rio Piracicaba foi feito por Zagatto *et al.* (1988), com o objetivo de estimar o impacto que efluentes industriais podem causar em organismos aquáticos.

2.4. Reutilização da água

A reutilização da água está relacionada intimamente com a redução de gastos no processo: redução de energia, redução de gastos no tratamento da água, redução no consumo de água, enfim, vários tipos de contribuições. Contrário à disposição do efluente tratado, a água recuperada e reutilizada permite maior flexibilidade no seu manejo e, conseqüentemente, maior possibilidade em se adotar novas tecnologias.

Enquanto o preço da água pura é cada vez mais alto em todos os países, a reutilização da água pode abaixar os custos da produção para níveis acessíveis (Stevens & Walrand-Görller, 1995).

As aplicações da água reutilizada de uso dominante encontram-se na irrigação de terra de uso agrícola, parques e campos de golfe. Entretanto, tem sido considerada com progresso a utilização de água recuperada em áreas urbanas, tais como: lavagem de banheiros e resfriamento e/ou combate a incêndio (Mujeriego & Asano, 1999).

Mujeriego & Asano (1999) mostraram esquemas de reuso da água e os objetivos do tratamento de resíduos com exemplos de aplicações, relatando os valores limites para uso urbano, culturas de alimentos, culturas diversas, uso em recreação, reuso no meio ambiente, reuso industrial e reuso potável. O reuso pela indústria da sua própria água deve ter as seguintes características: DBO < 30 mg/L; Sólidos solúveis totais < 30 mg/L e coliforme fecal < 200/100 mL, depois do tratamento secundário para o efluente e desinfecção.

Asano & Levine (1996) demonstraram que o tratamento de efluentes secundários pela filtração direta ou adsorção em carvão pode ser considerado equivalente ao tratamento completo. Pelos resultados de remoção viral, verificou-se que o tratamento de efluentes secundários pela filtração direta ou carvão ativado, seguido de adequada desinfecção, pode ser usada para manter efluente microbiologicamente seguro, que é satisfatório para a descarga em áreas fechadas de recreação não restritas. Baseado em resultados biológicos,

viroológicos e químicos de uma série de amostras de vegetais, a segurança da irrigação com efluente filtrado é comparada ao uso da água pura local. Após cinco anos de experimentos, os resultados mostram, estatisticamente, poucas diferenças significantes nas medidas de solo ou parâmetros atribuídos a tipos diferentes de águas. Um lado benéfico do estudo foi a evidência de que a colheita anual de cereais irrigado com água residual reciclada, apresentou-se, significativamente, maior que os cereais produzidos pela irrigação usando água pura local. O maior benefício deste estudo foi a demonstração do custo baixo alternativo de produção de reciclagem de água residual para irrigação. O custo do efluente produzido filtrado (depois do tratamento secundário) foi estimado ser de U\$0,06/m³, excluindo custos de bombeio e transporte.

Por outro lado, Bouwer *et al.* (1998) mencionam que o aumento na irrigação de culturas e plantas urbanas por efluente de água residual bem tratada possa ter um significativo efeito no solo a longo prazo, necessitando de uma análise de impacto (GIA-Groundwater Impact Analises).

Mignani *et al.* (1999) descreveram o tratamento com a reutilização da água na Itália em uma fábrica têxtil e mostraram a redução de custo (Tabela 2.9). A água, depois de utilizada, é coletada em duas correntes: na primeira, com vazão aproximada de 370000 m³/ano, coletam-se todos os poluentes aquosos para tratamento biológico, onde os contaminantes são reduzidos a um nível possível para descartar em um tratamento público externo adicional; e a segunda, de aproximadamente 230000 m³/ano de água de resfriamento, adicionada a 60000 m³/ano de chuva e outras águas, sendo descartada em um rio. Toda a água que entra na fábrica é filtrada nos leitos de areia. Parte da água é desmineralizada, usando uma planta de resinas de troca iônica feita por trocadores catiônicos de ácido forte, seguida por um desgaseificador e por um trocador aniônico de base forte. Os regenerantes são: ácido clorídrico e soda cáustica. A segunda parte é amenizada também no regenerador de resina de troca catiônica. A água que vem do subsolo a 13° C é parcialmente usada como água de resfriamento. Dessa forma, houve redução da necessidade da água (recirculada), da energia elétrica consumida, do consumo de regenerantes e, conseqüentemente, da quantidade descartada de sais; houve, ainda, redução do custo do tratamento da água pela planta externa e eliminação do tratamento “softening”.

Tabela 2.9 – Redução dos custos totais apresentados por Mignani *et al.* (1999)

Quantidade recirculada (m ³ /ano)	Redução de energia elétrica	Redução de regenerantes	Redução do custo total (Liras/ano)	Redução do custo total (≅US\$/ano)
175,000	42,500 m ³ /ano	110 t/ano de HCl+NaOH	133,200,000	110,500
350,000	85,000 m ³ /ano	220 t/ano de HCl+NaOH	266,400,000	221,100

Um caso interessante, baseado na produção de suco de laranja concentrado, foi descrito por Almató *et al.* (1997). Esse tipo de indústria usa grandes quantidades de água, devido às características do processo e à freqüente tarefa de limpeza que é exigida. O objetivo foi a minimização do uso da água limpa. No caso estudado, se nenhuma água fosse reutilizada, a quantidade de água para satisfazer o valor exigido no processo seria de 279,2m³. Devido à alta pureza exigida, parte da água do processo, 176,3 m³, teria que ser suprida, indispensavelmente, por água limpa, mas o restante foi suprido por água limpa.

Chang (1996) relatou que para a reciclagem da água, tanto o sistema de osmose reversa, como de troca iônica, são possíveis. Entretanto, já que o SDT (sólidos dissolvidos totais) na água a ser tratada é, normalmente, maior (maior que 500 ppm), o tratamento não pode ocorrer somente com troca iônica, mas com a combinação de osmose reversa e troca iônica, podendo fornecer uma água reciclada deionizada com menos de 3 µ-mho/cm de condutividade. Esse sistema deve gerar menos que 7000 litros/ano de solução rejeitada, que é menos que 10 % do total de corrente residual do processo estudado.

Buhrmann *et al.* (1999) analisaram a utilização da água reutilizada na África do Sul pela instalação de uma planta de osmose reversa espiral para água da mina e água de refrigeração. Esse tipo de planta foi requerida por 2 razões: (a) para substituir uma planta de eletrodialise reversa com custos de manutenção e operação menores; e (b) para assegurar que o suprimento de carvão no local, já que a mina, que supria a planta, estava ameaçada de fechar. O resultado foi um baixo custo, uma qualidade mais adequada da corrente para torres de resfriamento e rejeição de líquido zero.

No Japão, em 1986, o volume total de água residuária reutilizada (excluindo água reciclada) foi de 64 milhões de m³/ano, usada para vários propósitos, tais como: agricultura, indústrias, etc. Neste sentido, Kuribayashi (1991) determinou por experimentos, a

aceitabilidade de 4 tipos de águas residuárias de correntes artificiais: efluente de um processo de lodo ativado convencional; efluente de um processo biológico de remoção de fosfato; efluente de um processo biológico de remoção de fosfato com posterior cloração pela adição de hipoclorito de sódio; e efluente de um processo biológico de remoção de fosfato com posterior ozonização. Com relação à transparência dos efluentes, o efluente de um processo biológico de remoção de fosfato com posterior ozonização foi o mais apropriado dos resultados, quando comparado com os outros 3 processos e também a cor do efluente foi reduzida pela ozonização.

Na Itália, cerca de 46-48%, em média, do total da água natural (300 bilhões m³/ano) é considerada perdida naturalmente (evaporação, transpiração, etc). Do consumo total de água (50 bilhões m³/ano), 25% é requerido pela indústria. No norte da Itália, as pesquisas são abundantes e o objetivo do tratamento avançado da água residual não é a recuperação da água, mas o controle de poluição. O estudo do reuso da água feito por Bonomo *et al.* (1999) teve como objetivo o uso na agricultura, especialmente, nas regiões do Sul da Itália, além de acrescentar as áreas que estão em crise ambiental.

2.5. Minimização e controle da geração de poluentes

Com o intuito de minimizar a geração de poluentes na fonte, há algumas estratégias utilizadas, que consistem no desenvolvimento de ações a fim de promover a redução de desperdícios, a conservação de recursos naturais, a redução ou eliminação de substâncias tóxicas, a redução da quantidade de resíduos gerados por processos e produtos e, conseqüentemente, a redução de poluentes lançados ao meio ambiente.

Vários outros termos são utilizados no mundo todo para definir o conceito de minimização de poluentes: Produção mais limpa (Cleaner Production), Prevenção à Poluição (Pollution Prevention), Tecnologias Limpas (Clean Technologies), Redução na fonte (Source Reduction) e minimização de resíduos (Waste Minimization); sendo, em alguns casos, considerados sinônimos e em outros casos, complementares.

Rocca *et al.* (1993) relataram, basicamente, duas estratégias para minimização de resíduos: redução na fonte e reciclagem. Manahan (2000) já ampliou as duas estratégias na seguinte seqüência desejada dos fatos:

- a) não produzir o resíduo;
- b) se não puder deixar de produzi-lo, produza em mínimas quantidades;
- c) recicle-o;
- d) se não puder ser reciclado, trate-o;
- e) se não puder tratá-lo, armazene-o de uma maneira segura;
- f) se não puder armazená-lo, monitore os efeitos adversos.

As práticas de minimização de resíduos têm-se mostrado economicamente vantajosas, já que oferecem possibilidades de redução dos custos de disposição de resíduos associadas à alteração das características qualitativas e quantitativas dos resíduos, além da obtenção de produtos comerciáveis obtidos no tratamento/separação dos resíduos.

A verificação das possibilidades de minimização de resíduos começa por um perfeito entendimento do processo (Rocca *et al.*, 1993). A escolha da melhor opção, para uma determinada situação, dependerá de um estudo prévio de viabilidade técnica e econômica a ser realizado pela organização, bem como da avaliação dos benefícios ambientais e econômicos resultantes das medidas a serem implementadas.

Nos tratamentos requeridos no controle de poluentes, incluem-se os tratamentos preliminares, primários e secundários, além do tratamento adicional requerido para o reuso e recuperação da água, sendo, normalmente, designado como tratamento terciário ou avançado.

O volume de resíduo produzido deve ser avaliado. Como exemplo, Hermanowicz (1999) declarou que numa cidade de 1 milhão de habitantes, têm-se: quantidade de água requerida: 700.000 Mg/d; de alimentação: 1.800 Mg/d e combustível 8.200 Mg/d; e nestas proporções uma quantidade de água residual de 560.000 Mg/d, lixo sólido de 1.800 Mg/d e 520 Mg/d de poluentes. Isso revela o alto volume de poluentes e a grande demanda de tratamentos eficazes.

Em relação à redução do poluente na fonte ou nas correntes finais do processo de separação, pode-se fazer uso de procedimentos de otimização do processo já existente. A otimização envolve tanto o projeto de um equipamento como a determinação da condição ótima de operação de um equipamento. Edgar & Himmelblau (1988) relataram a otimização de processos de extração líquido-líquido (Tabela 2.10) e de processos de destilação (Tabela 2.11) no estado estacionário com estudos de variáveis independentes.

Em geral, a otimização do processo de destilação pode ser organizada em ordem crescente de complexidade:

- 1) Determina-se a condição ótima de operação para uma coluna existente, que trabalhará em uma condição específica (especificar produtos desejados ou fração recuperada) num mínimo custo sendo dadas as alimentações;
- 2) Determina-se o número de estágios mínimo na coluna para promover a separação;
- 3) Determinam-se as localizações ótimas de alimentação e das correntes laterais.

Tabela 2.10 – Variáveis e função objetivo da otimização do processo de extração líquido-líquido

Variável(is) independente(s)	Função objetivo
Temperatura no estágio	Valor do soluto extraído menos custo de operação e de equipamento
Número de estágios Razão de fluxo de solvente da alimentação pela taxa de retenção do líquido ou sólido	Valores de soluto recuperado menos custo de equipamentos, materiais e solventes
Número de estágios Fator de extração	Fator de recuperação
Número de estágios Taxa de fluxo de solvente	Valor dos produtos menos custo da alimentação, solvente e cargas fixas
Fator do “scale up”	Custo de capital, valor solvente não extraído, custo de operação, custo da perda de solvente e custo de trabalho
Velocidade das 2 fases contínuas Velocidade “stirrer”	Taxa de extração total e outras funções mais complexas de variáveis dependentes e independentes
Fator de extração em um estágio da coluna	Fator de separação global
Taxa de alimentação, de refluxo e de purga	Custo do material

Preocupou-se em relatar aqui as otimizações em relação aos processos de separação: destilação e extração líquido-líquido, pois são os processos abordados no Capítulo 4.

A condição de operação otimizada para um determinado processo não deverá ter o mesmo *design* para outra condição. Supondo que a corrente de alimentação do processo sofra uma alteração, então a condição de operação deverá ser ajustada para conseguir atingir a objetivo requerido no processo, mesmo que isso resulte em um custo alto, maiores consumo de energia e outros parâmetros diferenciados da condição anterior. Isto é característica dos processos contínuos.

Tabela 2.11 – Variáveis e função objetivo na otimização do processo de destilação

Variáveis independentes	Função objetivo
Calor fornecido	Calor fornecido pelo refeedor
Taxa de corrente de produto, ou razão de refluxo	
Razão de refluxo	Custo capital da coluna, condensador, refeedor mais custo de operação do vapor
Razão de refluxo	Custo de capital da coluna, condensador, refeedor mais custo de operação do vapor
Taxa de vapor e configuração da coluna	Custo de capital da coluna, condensador, refeedor mais custo de operação do vapor
Fator de absorção	Número de estágios teóricos total
Número de pratos mínimo	Custo de capital e operação
Taxa de escoamento do destilado, refluxo e 2 fases	Lucro, separação maximizada, produtividade maximizada de topo, fundo Minimizar consumo de energia
Taxa de refluxo	Valores de recuperação de produtos menos custo de energia
Número de pratos acima e abaixo da alimentação	Soma do quadrado da diferença entre os valores calculados e especificados das variáveis selecionadas.

Alguns casos de otimização de processos com a diminuição de resíduos têm ocorrido em diversas indústrias químicas e são relatados por Vilhena & Politi (2000). Na Tetra Pak Ltda. – fabricante de embalagens cartonadas - o peso de uma embalagem longa

vida teve redução de 25 % de seu peso, correspondendo hoje apenas 5 % do peso total do produto. O processo de recuperação de embalagens pós-consumo consiste na desagregação do papel através de agitação mecânica em equipamento chamado “hidrapulper”. O papel obtido é utilizado na fabricação de caixas de papelão, embalagens para ovos, palmilhas para sapatos ou papel para impressão e escrita. Um sistema de recirculação da água de refrigeração foi implementado com o sistema de gestão ambiental em 1997.

No caso da Souza Cruz S.A., no ano de 1999, o tratamento e o reaproveitamento de resíduos extrapolou a meta de 78% dos despejos industriais e a partir de 2001, o objetivo da empresa é reciclar 100 % dos resíduos industriais.

A Nestlé Brasil Ltda., em 1999, obteve uma economia de 3,4 milhões de m³ de água, esta redução no consumo de água passou de 15.944 para 12.724 m³ por tonelada de produto. Reduziu, também, 27 mil toneladas de resíduos sólidos de sua produção.

Na Mercedes-Benz do Brasil S.A. houve redução significativa da emissão de SO_x e de tambores acumulados na central de resíduos. E aliado a isso, houve a implantação da pintura à base de água realizado em Juiz de Fora (MG), diminuindo, consideravelmente, o uso de solventes orgânicos, reduzindo em 75% o nível de poluentes lançados no ar.

No processo da fabricação de cerveja, não existe descarte de substâncias tóxicas, nem de produtos químicos ou metais pesados, na CIA. de Bebidas das Américas – AMBEV. Subprodutos, como o bagaço de malte, são utilizados na dieta de gado leiteiro e na piscicultura. O bagaço gerado na CIA. é suficiente para alimentar 720 mil cabeças de gado, que produzem cerca de 7 milhões de litros de leite por dia.

Na Danone S.A., o soro do leite, se for lançado diretamente no curso de água sem tratamento, é prejudicial, devido à sua elevada demanda química de oxigênio. Contudo, devido à sua composição, apresenta um grande potencial agrícola, podendo ser utilizado em ferti-irrigação, método este citado em diversos trabalhos científicos em vários países. Portanto, a carência de nutrientes e matéria orgânica do solo de áreas mineradas pode ser suplantada, empregando-se soro de leite como adubo líquido. Um ensaio prático com a aplicação do soro no solo, foi feito em Pirangi –MG e apresentados em relatório ao órgão ambiental estadual de Minas Gerais, onde obteve-se significativa melhoria na sua fertilidade (Vilhena & Politi, 2000).

2.6. Fenóis

Os fenóis são encontrados em correntes de águas residuais de refinarias de petróleo, produção petroquímica, produção de resinas fenólicas e conversão de carvão.

Fenol e derivados são tóxicos protoplasmáticos, apresentando a propriedade de combinar-se com proteínas teciduais (Oga, 1996).

A USEPA (Autoridade de Proteção do meio ambiente dos EUA) listou 11 fenóis como poluentes principais, devido à sua toxicidade, ocasionando prejuízo aos organismos aquáticos, incluindo a bioacumulação nos tecidos dos peixes. Dentre os listados estão: os clorofenóis, que são conhecidos pelo seu odor e usados na fabricação do papel, os nitrofenóis que estão presentes em inseticidas e os alqui-fenóis, pelo uso na indústria petroquímica.

Em relação à legislação, o Artigo 21 da CONAMA 20 prevê um lançamento máximo de fenol no efluente classe 2 de 0,5 mg/L. Vale lembrar que esse limite depende do padrão de qualidade do corpo receptor (classificação nas respectivas classes de águas).

O fenol prejudica todo tipo de célula e alega-se ser o causador de um número enorme de envenenamentos. Os efeitos acumulativos do fenol ocorrem no sistema nervoso central e pode levar à morte após meia hora depois da exposição. Doses fatais podem ser absorvidas pela pele (Manahan, 2000). Outro relato, são os efeitos cancerígenos relatados pela exposição ao fenol (Oga, 1996).

O maior problema causado pela presença de fenol na água ocorre pela produção de compostos clorofenóis, quando é adicionado cloro ao tratamento d'água. Os clorofenóis, mesmo em baixas concentrações, produzem um gosto e cheiro característico de “remédio” na água. As concentrações, que causariam algum efeito prejudicial à saúde, são muito superiores àquelas que alteram o sabor e o odor da água, o que reduz muito os riscos toxicológicos, ocasionados por essas substâncias.

Onze métodos de determinação de pequenas quantidades de fenol são descritos: cromatografia, espectrofotometria depois de reação com reagentes, absorção de um inerte de fenol, métodos fotométricos e eletrolíticos, titulação potenciométrica, polarografia,

sensores de quartzo piezométrico, adsorção na sílica, extração líquida e finalmente, a cristalização (método universal e eficiente para impurezas de solução aquosa). Eksperiandova *et al.* (1999) relataram a concentração máxima detectada de fenol em água não clorada de 0,001 mg/L e clorada de 0,002 mg/L no método de cristalização fotométrico. Christophersen & Cardwell (1996) detalharam o uso do 4-amino-antipirina no processo colorimétrico, reportando resultados expressos em fenóis totais, embora o 4-amino-antipirina não reage com os nitro e pára-fenóis substituídos, mas é usado devido à simplicidade.

Vários processos existem na recuperação do fenol de água residual: utilizando como solvente o éter di-isopropílico (processo Phenosolvan) ou o metil-isobutil-cetona (processo Chem-Pro). Ambos os processos são eficazes e são usados comercialmente (Long, 1995).

Uma técnica de degradação dos clorofenóis foi descrita por Pérez *et al.* (1997), utilizando o tratamento biológico com o uso do microorganismo *Phanerochaete chrysosporium*.

Fortuny *et al.* (1998) separaram o fenol da água por oxidação catalítica de ar úmido em um reator de leito fixo num regime de escoamento gotejante, usando tanto o carvão ativado, como o óxido de cobre suportado por gamma-alumina. Os resultados mostraram que o carvão ativado sem o metal suportado dá uma conversão de fenol mais alta.

Hirata *et al.* (1998) descreveram um tratamento de águas residuárias fenólicas num leito fluidizado de três fases, contendo biofilme e lodo suspenso. O coeficiente de biodegradação do fenol determinado foi de $1,25 \cdot 10^{-2}$ kgfenol/m²-biofilme/dia.

No estudo de Miro *et al.* (1999), um catalisador de cobre suportado com sílica ou gamma-alumina foi preparado em um reator de leito gotejante para a oxidação do fenol. O experimento foi conduzido por nove dias e o reator operou a 140 °C usando ar como oxidante. Os resultados mostraram que o catalisador com sílica suportada é mais sensível ao aumento da acidez, resultando num curto tempo de vida do catalisador. Com a gamma-alumina suportada também há uma perda rápida de atividade, mas, subseqüentemente, estabiliza-se com uma conversão de fenol residual diversas vezes mais alta que o

catalisador com a sílica suportada. Para ambos os casos, o pH mais alto reduziu a taxa de reativação catalítica, pois preveniu a formação de óxidos de cobre e, conseqüentemente, aumentando a vida do catalisador.

Outro relato é feito por Debellefontaine *et al.* (1996), onde usaram a oxidação úmida por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a separação não só do fenol, mas de outros orgânicos (tolueno, nitrobenzeno, etc.). Pela eliminação dos componentes iniciais e a redução da DQO, concluiu-se que o processo é muito eficiente para o tratamento da maioria dos poluentes. Outro resultado discutido é sobre o custo total de capital para o processo em função da DQO.

Um estudo feito por Yang *et al.* (1998) relacionou a biodegradação da água residual em um leito fluidizado de três fases, reduzindo a concentração de fenol de 4100 mg/L para 20 – 25 mg/L numa taxa de fenol de 2,73 kg/(m³.d). Para promover a biodegradação, a bactéria de gênero *Alcaligenes spp* foi concentrada neste leito.

Gupta *et al.* (1998) analisaram o “bagasse fly ash”, um resíduo gerado em indústrias de açúcar do Himalaia, como sendo um adsorvente de fenol e p-nitrofenol de custo baixo. A remoção quase completa do fenol de 50 cm³ de água residual (0,4 cm³/min) foi obtida em uma coluna com 4 gramas de adsorvente e a utilização desses dados serviriam de base para um projeto em larga escala. Na dessorção do adsorvente foi utilizado 8% de NaOH, chegando a uma remoção de 98 % de fenol, com formação de sais de sódio fenólico.

Tai & Jou (1998) descreveram uma nova técnica utilizando adsorção de carvão ativado granular com radiação de microondas para decomposição do fenol. A energia do microondas induz um movimento molecular pela rotação dos dipolos e migração dos íons. Os resultados demonstraram: a retenção de uma solução de 50 mg/L de fenol para níveis próximos de zero. A recuperação do carvão ativado é feita convertendo o fenol em compostos orgânicos não tóxicos, tais como H_2O e CO_2 . O CO não foi encontrado em todo o experimento.

2.7. Benzeno

O benzeno é um líquido incolor, volátil, ponto de ebulição de 80,1 °C e inflamável. É utilizado há muitos anos, em diversos processos, mas o uso industrial no Brasil vem diminuindo, progressivamente, em virtude da proibição do seu uso como solvente industrial (Portaria Nº 3 do Ministério do Trabalho, de março de 1982). Estima-se, atualmente, uma utilização global de 32 milhões de toneladas por ano (Oga, 1996).

O benzeno é encontrado em indústrias de síntese química de vários compostos, entre os quais o álcool, siderúrgicas de carvão mineral e na indústria petroquímica (produção de benzeno). Segundo Manaham (2000), o benzeno inalado é rapidamente absorvido pelo sangue, sendo metabolizado pelo organismo e convertido em fenol, além de serem produzidos outros derivados oxigenados do benzeno. Também o benzeno é irritante para a pele, produzindo sensações de queimação e edemas (Manaham, 2000).

O benzeno pode ser biotransformado no organismo, a nível hepático e, em menor proporção, na medula óssea, sendo classificado pela Internacional Agency for Cancer Research (IACR) como carcinogênico do Grupo I (suficientes evidências de carcinogênese em animais e na espécie humana) (Oga, 1996).

Segundo Eckenfelder & Englande (1996), o benzeno, dissolvido em água, também possui características tóxicas. Nesse mesmo trabalho, os autores destacaram que a adição de carvão ativado ao processo de lodo ativado mostrou eficácia para redução dos traços de orgânicos.

A NESHAP (Padrão Nacional de Meio Ambiente de Poluentes Perigosos do Ar - USA) determina a necessidade de um reservatório coberto se o benzeno contido na água residual exceder a concentração de 10 mg/L (Eckenfelder & Englande, 1996).

O artigo 21 da CONAMA n. 20, que fixa os padrões de lançamento e qualidade na água, permite um lançamento de benzeno de até 0,01 mg/L. O decreto Estadual de São Paulo 8468/76 não fixa tal parâmetro. De acordo com o Art. 15 da CONAMA N.20, os órgãos de controle ambiental, como a CETESB (SP), poderão acrescentar outros parâmetros ou tornar mais restritivos os estabelecidos nesta Resolução, tendo em vista as condições locais. Esse estudo dos limites é feito por avaliação de ensaios de toxicidade.

Rogers (1996) citou o benzeno como um composto facilmente biodegradável e d'Hennezel *et al.* (1998) propuseram rotas para sua degradação.

2.8. Ecologia

O impacto de poluentes no ecossistema, geralmente, permanece por semanas ou meses depois da poluição ter cessado. Por isso, pequenos episódios de poluição podem não ser detectados, se somente um monitoramento da qualidade da água semanal ou mensal é empregado. Entretanto, um estudo geral biológico, depois do desaparecimento do poluente, trará informações valiosas da natureza do poluente e da localização de sua descarga, além de predizer se as condições de descargas desse poluente, provocará um impacto ambiental (devido ao acúmulo de substâncias tóxicas na cadeia alimentar).

A introdução de matéria orgânica em corpo de água resulta, indiretamente, em um consumo do oxigênio dissolvido. Isso se deve aos processos de estabilização da matéria orgânica promovidos pelas bactérias decompositoras, pois utilizam-se do oxigênio disponível no meio líquido para a sua respiração. O decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido tem diversas implicações do ponto de vista ambiental.

Em condições normais, um rio é capaz de receber uma carga apreciável de resíduos orgânicos, eliminando-a, gradativamente, mediante ações naturais que se processam ao longo de vários quilômetros do seu percurso. Entretanto, quando o curso de água fica sem uma quantidade suficiente de oxigênio dissolvido, ocorre a morte dos orgânicos aeróbios e a aplicação desta água fica praticamente impossibilitada para diversos usos e finalidades.

Ainda não se chegou a uma conscientização eficaz da necessidade de tratamento dos resíduos, tanto industriais como urbanos, antes do seu descarte ao meio ambiente, haja visto, a frequência alta de documentários atuais relatando casos de contaminação na água pelo esgoto urbano e pelos efluentes industriais.

Há alguns programas dissipados pelas indústrias, como: “A semana do meio ambiente”, “Coleta seletiva do lixo”, que auxiliam na conscientização, mas muitos estudos ainda deverão ser implantados, com o intuito de prevenir e reverter a situação poluidora existente e diminuir os problemas ambientais futuros.

2.9. Conclusões

A literatura reporta, com freqüência, os diversos tipos de contaminantes da água e a legislação tende a definir padrões de lançamento para os novos compostos que estão presentes nas correntes residuárias.

Dos contaminantes que podem afetar a biota de um determinado local, estão o fenol e o benzeno. Ambos foram destacados pela freqüência em correntes residuais, além de ambos possuírem toxicidade alta.

Tendo em vista a problemática existente relacionando a qualidade da água, há diferentes métodos de otimização de processos, com objetivo de reduzir os contaminantes presentes na corrente aquosa final. Um desses métodos utilizados no Capítulo 4 é a redução do contaminante na fonte (caso etanol/água/solvente), além das otimizações de condições mais adequadas de processo, minimizando os poluentes na corrente residual aquosa (caso fenol/água/solvente).

Outro importante relato é a grande quantidade de água utilizada em processos industriais e, portanto, sua reutilização é de extrema importância para viabilizar outros processos e a irrigação de solos.

No sentido de viabilizar os processos de tratamento da água, vários países já estão mobilizados pela necessidade de reutilização da água. No Brasil, ainda vemos grande parte das indústrias descartando a maior parte da água no efluente, que poderia ser reaproveitada em outra parte do processo.

No capítulo seguinte serão abordados vários tipos de tratamento e as indicações para os diferentes tipos de poluentes industriais.

CAPÍTULO 3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO RELACIONADO AO TIPO DE EFLUENTE

3.1. Histórico

Antigamente, as águas captadas de várias fontes não necessitavam de tratamentos sofisticados para a sua utilização e, dependendo do local de captação, não havia a necessidade de nenhum tratamento dessas águas. Com a introdução de produtos industrializados diariamente, não se consegue evitar a presença de correntes residuárias de processos industriais e o seu descarte ao meio ambiente. Gradativamente, agentes inicialmente inofensivos, vêm provocando danos irreparáveis. Um exemplo disso é o estado lastimável do Rio Tietê, que cruza a cidade de São Paulo, onde, ao longo dos anos, grandes quantidades de resíduos industriais foram se acumulando no leito do Rio (Silva *et al.*, 1999). Acrescentado a isso, há um problema maior de poluição nos rios que se deve a grande quantidade de esgoto urbano não tratado lançado.

As primeiras tecnologias de tratamento de água se concentravam no tratamento para consumo humano. O problema aumentou com o crescente número de contaminantes encontrados nos efluentes, ocasionados por atividades humanas, como o uso de fertilizantes de uso doméstico (Silva *et al.*, 1999), necessitando, assim, de outros tipos de processos de tratamento.

Na Tabela 3.1 são apresentados, de uma forma ampla, a freqüência dos principais processos de tratamento das águas municipais, com os respectivos objetivos (Heller & Casseb, 1995). Os processos com maior freqüência são comumente encontrados nas estações de tratamento de água para abastecimento municipal. Já, os menos freqüentes são encontrados em sistemas de tratamento de resíduos industriais.

Diante do crescente número de contaminantes, nos últimos anos, aumentou-se a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais. Essas tecnologias tendem a ser mais inovativas e menos onerosas, além de priorizarem a componente ambiental. Contudo, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. Uma questão tão importante quanto tratar o que

já está poluído, é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo (item 2.5), evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Nesse sentido, são necessárias, em muitos casos, mudanças na tecnologia de produção.

Tabela 3.1. Frequência dos processos de tratamento de águas municipais

Processos		Objetivos
Mais freqüentes	Menos freqüentes	
Clarificação		Remoção de turbidez, de microrganismos e de alguns metais pesados.
Desinfecção		Remoção de microrganismos patogênicos
Fluoretação		Proteção da cárie dentária infantil.
Controle de corrosão e/ou de incrustação		Acondicionar a água, de tal maneira a evitar efeitos corrosivos ou incrustantes no sistema abastecedor e nas instalações domiciliares.
	Abrandamento	Redução da dureza, remoção de alguns contaminantes inorgânicos
	Adsorção	Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, controle de sabor e odor.
	Aeração	Remoção de contaminantes orgânicos e oxidação de substâncias inorgânicas, como o Fe e Mn.
	Oxidação	Remoção de contaminantes orgânicos e de substâncias inorgânicas, como o Fe e o Mn.
	Tratamento com membranas	Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos
	Troca iônica	Remoção de contaminantes inorgânicos.

3.2. A importância do tipo de contaminante e suas características

O método de tratamento está intimamente ligado às características do efluente a ser recebido no processo de tratamento. Além disso, o efluente tem contaminantes específicos que devem ser destacados pela sua influência ao meio ambiente.

Metcalf & Eddy (1991) relataram os principais contaminantes no tratamento de águas residuárias (Tabela 3.2), além de apresentarem as principais características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias e respectivas fontes, que contribuem para a avaliação dos resíduos e seus possíveis tratamentos (Tabela 3.3).

Tabela 3.2. –Contaminantes importantes no tratamento de águas residuárias

Contaminante	Motivo de importância
Sólidos Suspensos	Sólidos suspensos podem ser a causa de depósito de lodo e de desenvolvimento de condições anaeróbias quando o efluente líquido não tratado é lançado no meio aquático.
Orgânicos Biodegradáveis	Desenvolvimento de condições sépticas se lançado sem tratamento ao ambiente; sua estabilização biológica pode levar à exaustão da reserva de O ₂ .
Patogênicos	Causadores de algumas doenças
Nutrientes	Juntamente com o carbono, fósforo e nitrogênio são nutrientes essenciais para o crescimento. Se lançados no ambiente aquático, estes nutrientes podem levar ao crescimento de colônias de algas indesejáveis e eutrofização.
Poluentes Perigosos	São compostos orgânicos e inorgânicos importantes, por apresentarem carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade ou toxicidade. Muitos destes compostos são encontrados em águas residuárias.
Orgânicos refratários	Estes compostos orgânicos tendem a resistir a métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos. Exemplos típicos incluem surfactantes, fenóis e pesticidas agrícolas.
Metais Pesados	Metais pesados em águas residuárias são provenientes, geralmente, de atividades comercial e industrial e devem ser removidos quando o efluente for reutilizado.
Inorgânicos Dissolvidos	Alguns constituintes inorgânicos como cálcio, sódio e sulfato são adicionados à água de abastecimento doméstico e devem ser removidos se o efluente for reutilizado

A maioria dos trabalhos apresentados relaciona o tipo de tratamento ao tipo de indústria química. Imhoff (1996) comentou os processos de tratamento de resíduos de acordo com o tipo de indústria geradora desse resíduo (indústrias de laticínios, cervejas, açúcar, etc). Braile & Cavalcanti (1993) destacaram também os principais poluentes de despejos industriais associando a origem do despejo (tipo de indústria).

Tabela 3.3. – Características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias e suas fontes

CARACTERÍSTICAS	FONTE
Propriedades físicas	
Cor	Resíduos domésticos e industriais, degradação natural de materiais orgânicos.
Odor	Águas residuárias em decomposição e resíduos industriais
Sólidos	Abastecimento de água potável, resíduos domésticos e industriais, erosão de solos, infiltração
Temperatura	Resíduos domésticos e industriais
Constituintes químicos	
<i>Orgânicos</i>	
Carboidratos, gorduras, óleos e graxas, proteínas, poluentes perigosos, surfactantes, compostos orgânicos voláteis	Resíduos domésticos e industriais
Pesticidas	Resíduos agrícolas
Fenóis	Resíduos industriais e urbanos
Outros	Degradação natural de materiais orgânicos
<i>Inorgânicos</i>	
Alcalinidade e cloretos	Resíduos domésticos, abastecimento de água potável, infiltração de água subterrânea
Metais pesados	Resíduos industriais
Nitrogênio	Resíduos domésticos, agrícolas e industriais
PH e poluentes perigosos e tóxicos	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Fósforo	Resíduos domésticos, comerciais e industriais, drenagem natural da água
Enxofre	Abastecimento de água potável, resíduos domésticos, comerciais e industriais
<i>Gases</i>	
Gás sulfídrico e metano	Decomposição de resíduos domésticos
Oxigênio	Abastecimento de água potável, infiltração com a superfície da água.
Constituintes biológicos	
Animais e plantas	Cursos de água abertos e plantas de tratamento de efluentes
Protistas	Resíduos domésticos, infiltração com a superfície de água e plantas de efluentes
Vírus	Resíduos domésticos

O descarte de água não poluída para planta de tratamento de esgoto municipal não é praticável e tem que ser evitado tanto quanto possível, pois aumentaria a quantidade (volume) de água a ser tratada sem ter necessidade. Um exemplo desse tipo, é a água de

resfriamento. Também, as águas residuais com baixos teores de poluentes devem sofrer tratamentos na sua origem. Além disso, o descarte da água poluída para a planta de tratamento não é praticável quando há orgânicos e/ou metais pesados não aceitáveis. Somente na presença de quantidades relativamente baixas desses poluentes, é possível o descarte para uma estação de tratamento de esgoto municipal (Dorussen & Wassenberg, 1997).

A caracterização física e química do poluente têm sua importância, pois direciona a seleção dos possíveis processos de tratamento a serem adotados, inclusive pode estimar a origem do despejo, quer seja industrial, doméstica e/ou ocorrida de fenômenos naturais. O trabalho de tratamento do efluente fica mais complexo se não há nenhum indício da fonte poluidora do despejo.

3.3. Processos de tratamento primário, secundário e terciário

Métodos de tratamento em que a aplicação de forças físicas são predominantes são conhecidos como operações unitárias e os métodos de tratamento em que a remoção de contaminantes é provocada por reações químicas e biológicas são conhecidos por processos unitários.

Atualmente, os processos e operações unitárias estão agrupados em tratamentos primário, secundário e avançado.

O tratamento convencional da água residual consiste na combinação de processos de tratamento primários, secundários e terciários (físicos, químicos e biológicos), sendo que os dois primeiros são utilizados na remoção de sólidos suspensos solúveis, metais, nutrientes orgânicos e patogênicos e os tratamentos terciários são utilizados na remoção de contaminantes suspensos e dissolvidos, metais específicos e outros constituintes prejudiciais, podendo, inclusive, serem utilizados após o processo de tratamento convencional biológico (lodo ativado, lagoa de oxidação, etc).

O tratamento avançado é uma função crítica no tratamento efetivo de resíduo industrial, alcançando os objetivos de água de qualidade para uma reutilização e para proteção da saúde pública.

No tratamento público de água também há essas divisões, onde há as operações físicas, como a sedimentação e o gradeamento (tratamento primário), que são utilizadas na remoção dos sólidos flutuantes e dos sedimentáveis encontrados na água; os processos químicos são usados para remoção da maioria dos compostos orgânicos (tratamento secundário); e no tratamento avançado ou terciário, combinações adicionais de processos e operações unitárias são usadas para remoção de outros constituintes, tais como: nitrogênio e fósforo, que não são reduzidos significativamente no tratamento secundário. O processo de desinfecção para remoção de organismos patogênicos é, freqüentemente, o tratamento final, prioritário para a estocagem e a distribuição (Metcalf & Eddy, 1991).

Esses diferentes processos estarão sendo comentados e discutidos no item 3.4. deste trabalho, com suas respectivas características, divididos em processos químicos, biológicos e físicos, além dos processos de tratamento térmico, estabilização e desinfecção.

3.3. Objetivos dos diferentes processos de tratamento

O objetivo principal de um processo de tratamento se resume na redução do nível de poluente(s) ou quaisquer outros interferentes a níveis requeridos pelo destino final. Algumas exigências de descarte de um poluente no meio ambiente são reportadas em legislações ambientais (item 3.2). Quando o destino final encontra-se em outra parte da indústria e não é descartada no meio ambiente, as exigências podem mudar. Outros objetivos dos processos de tratamento podem estar associados ao principal ou apresentar-se em segundo plano, como o custo de capital envolvido, o gasto energético do processo, entre outros.

Após serem definidos o(s) objetivo(s) do tratamento, segue-se para a escolha do tratamento mais adequado da corrente residual.

Freeman (1989) descreveu uma lista (Tabela 3.4) de tecnologias de tratamento para várias correntes residuais perigosas e Weber & Leboeuf (1999) também fizeram um estudo semelhante (Tabela 3.5).

Tabela 3.4. - Tecnologias de tratamento para várias correntes residuais perigosas

Processos de tratamento	Correntes residuais perigosas											Forma do resíduo		
	corrosivos	Cianetos	Solventes halogenados	Orgânicos não-halogenados	Orgânicos clorados	Outros orgânicos	Resíduo oleoso	PCBs	Água com metais	Água com orgânicos	Reativos	Solo contaminado	Líquido	Sólidos/lodo
Separação/filtração		X	X	X	X	X		X	X			X		
Adsorção em carvão								X	X	X		X		X
Dessorção por vapor e ar			X	X	X	X			X			X		
Recuperação eletrolítica								X				X		
Troca iônica	X							X	X			X		
Membranas								X	X			X		
Precipitação química	X							X				X		
Redução/oxidação química		X							X			X		
Ozonização		X		X		X				X		X		X
Evaporação			X	X	X	X	X					X	X	
Solidificação	X	X									X	X	X	
Incineração de injeção líquida			X	X	X	X	X					X		X
Forno rotativo			X	X	X	X	X	X			X	X	X	X
Incineração em leito fluidizado			X	X	X	X	X	X			X	X	X	X
Pirólise			X	X	X	X					X	X	X	

Nota-se que alguns processos de tratamento são usados para mais de uma finalidade, confirmando o fato de se definirem os objetivos do tratamento a fim de chegar ao processo mais indicado. Há processos escolhidos que podem eliminar ou reduzir não só um poluente específico, mas outros que se fazem necessários.

A relação existente na Tabela 3.5 torna-se útil quando têm-se alguns parâmetros (como DBO) e/ou contaminantes (como compostos orgânicos, metais, etc.) da corrente residual com valores elevados, pois indicam os processos possíveis para o tratamento residual. Claramente, se conclui que são necessárias várias outras análises, como disposição de área, de recursos financeiros, de tecnologia, entre outras, afim de se chegar no processo de tratamento mais viável.

Tabela 3.5. - Tipos de tratamento associados a alguns parâmetros das águas residuárias

Parâmetros/Tipos de contaminantes	Tipos de tratamento						
	Bio-processo (an/aeróbio)	biomembranas	Oxidação química	Adsorção no carvão ativado	Adsorção em polímero.	Micro e ultrafiltração	Osmose reversa
Sólidos dissolvidos			X				X
Sólidos suspensos	X	X				X	
Demanda bioquímica de Oxigênio	X	X		X		X	X
Patogênicos			X			X	X
Compostos orgânicos não voláteis	X	X		X	X		X
Compostos orgânicos voláteis	X	X	X	X	X		X
Metais	X						X

3.4. Características dos diferentes tipos de processo de tratamento

Theodore & Reynolds (1987) relataram diferentes tipos de tratamento divididos em 3 categorias: tratamentos químicos, físicos e biológicos. Marters (1991) apresentou os processos de tratamento térmico e solidificação/estabilização, acrescentados à Tabela 3.6.

Os processos físicos incluem a separação gravitacional, sistema de mudança de fase e várias operações de filtração, incluindo adsorção. Os processos químicos podem ser utilizados para remoção de material coloidal, cor, turbidez odor, ácidos, álcalis, metais

pesados e óleos, ocorrendo interações químicas no resíduo. Além disso, os reagentes químicos são usados para neutralizar ácidos e álcalis. Já, os tratamentos biológicos usam microorganismos para degradarem os compostos orgânicos da corrente residual.

Os efluentes inorgânicos são tratados, preferencialmente, por processos físico-químicos, onde fazem parte tanto processos físicos quanto os químicos. Os efluentes com contaminantes orgânicos podem receber tratamento por um processo físico-químico ou biológico. Os processos biológicos são indicados quando o efluente orgânico apresenta características biodegradáveis (Gontarski, 2000). Suschka *et al.* (1996) relataram os compostos orgânicos voláteis mais comuns em processos de tratamento: tolueno, benzeno, xileno, 1-3,5-trimetilbenzeno, 1,4-diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio e tetracloroetileno. Muitos dos compostos orgânicos são tratados e decompostos em processos biológicos. Outros, como cloro-orgânicos, já são muito pouco biodegradáveis, dificultando a aplicabilidade de um tratamento biológico.

Tabela 3.6 – Diferentes tipos de processos de tratamento

Categorias	Processos
Químicos*	calcinação, oxidação catalítica, eletrólise, hidrólise, neutralização, oxidação, fotólise, precipitação e redução.
Biológicos*	lodo ativado, lagoa aerada, digestores anaeróbios, compostagem, tratamento enzimático, filtros biológicos e lagoas de estabilização.
Físicos*	adsorção em carvão, adsorção em resina, centrifugação, destilação, eletrodialise, evaporação, extração líquido-líquido, filtração, precipitação, sedimentação, flotação, cristalização fria, separação magnética de alto gradiente, troca iônica, osmose reversa, dessorção pelo ar (air stripping), dessorção pelo vapor (steam stripping) e ultrafiltração.
Térmicos**	incluem a incineração e a pirólise
Solidificação e estabilização**	remoção do excesso de água de um resíduo e solidificando-o pela mistura com um agente estabilizador

* Theodore & Reynolds (1987) ** Marters (1991)

3.4.1. Processos de tratamento químico

Calcinação

A calcinação é um processo de decomposição térmica, onde se utiliza de fornalhas abertas, fornos rotatórios, e leitos fluidizados para promover a decomposição. Temperaturas de operação de, aproximadamente, 982°C(1800°F) à pressão atmosférica podem produzir um pó seco de sedimentos, bem como soluções aquosas, livres de substâncias voláteis. É um dos poucos processos em que se pode manipular satisfatoriamente os sedimentos. Uma vantagem real da calcinação é que se pode concentrar, destruir e destoxicar em uma única etapa. Componentes orgânicos são, geralmente, destruídos enquanto os inorgânicos são reduzidos em volume e lixiabilidade. A energia requerida é alta (Theodore & Reynolds, 1987).

Oxidação Catalítica

A catálise é uma modificação do mecanismo e da taxa da reação química, podendo reduzir o custo operacional e a necessidade energética. Algumas pesquisas em laboratório usam alguns processos catalíticos, como a oxidação de cianetos, sulfetos e fenóis, e a decomposição de solução de hidrócloro de sódio. A oxidação catalítica não é amplamente usada no tratamento de resíduos perigosos, mas é freqüentemente empregada como uma alternativa para incineração e na decomposição de resíduos orgânicos. Normalmente, a catálise pode reduzir a temperatura de operação e portanto, conservar a energia. O processo de catálise pode ter um alto investimento, mas baixo custo operacional. Vieira & Fatibello-Filho (1998) e Malato *et al.* (1999) desenvolveram tratamentos por catálise em água residual.

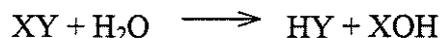
Eletrólise

É um tipo de reação que inclui oxidação (perda de elétrons) ou redução (ganho de elétrons), ocorrendo na superfície de eletrodos imersos em um eletrólito, sob a influência de

um potencial aplicado. O processo eletrolítico pode ser usado para aproveitamento de metais pesados, incluindo metais tóxicos de soluções aquosas concentradas. Uma aplicação freqüente é a recuperação para reciclagem ou reuso de metais, como cobre e de resíduos. A eletrólise não é usada para resíduos orgânicos ou líquidos viscosos e sujos. A aplicação no tratamento de resíduos é limitada pelo custo. A emissão de gases pode ocorrer e, se estes são perigosos e não podem ser liberados na atmosfera, outros tratamentos, como a absorção, são necessários. Os resíduos aquosos do processo podem necessitar outros tratamentos também. Ultimamente, alguns trabalhos têm utilizado a eletrólise para o tratamento de águas residuais (Njau *et al.*,2000; Israilides *et al.*,1997; Naumczyk *et al.*,1996 e Chiang *et al.*,1997).

Hidrólise

A hidrólise é uma reação de um sal com água produzindo um ácido e uma base:



A reação, geralmente, requer alta temperatura e pressão, um ácido ou uma base, e algumas vezes um catalisador. A alimentação do fluxo pode ser aquosa, lodos e sedimentos. O processo pode ser usado para uma variedade de resíduos, mas é pouco aplicado. A indústria de petróleo usa a hidrólise para recuperar ácido sulfúrico de sedimentos no tratamento ácido de óleos leves. Esse processo também pode ser usado para remover produtos tóxicos de resíduos que possuem carbonatos, componentes organofosforados e outros pesticidas. A energia necessária varia com a aplicação, mas é geralmente alta. Alguns produtos da hidrólise são tóxicos e também necessitam de outros tratamentos. Os custos operacionais são completamente dependentes da aplicação e podem ser extremamente altos.

Andreasen *et al.* (1997), Janning *et al.* (1998) e Barlindhaug & Odegaard (1996) relataram trabalhos de tratamento de resíduos por hidrólise.

Neutralização

O processo tem uma aplicação ampla para líquidos aquosos e não-aquosos e sedimentos, sendo amplamente utilizado no tratamento de resíduos, promovendo um ajuste do valor do pH para 7 (neutralidade), com a adição de outro composto, geralmente bases e ácidos. O tratamento das correntes não muda, essencialmente, a forma física, exceto possíveis precipitações ou evolução de gases. É freqüentemente usada nas indústrias de baterias, alumínio, substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, fotografia, explosivos, metais, farmacêutica e têxtil. A reação pode ocorrer em reatores contínuos sendo o fluxo da corrente residual a favor da corrente ou contra a corrente do agente neutralizador, dependendo dos resultados desejados e das características do fluxo residual. A reação pode ser em fase líquida, gasosa ou ambas. O que limita este tipo de reação é a dependência da temperatura e a formação de resíduos. Resíduos, como precipitados ou gases que se formam, podem ser tratados por outros tipos de processos, por exemplo: purificação ou absorção.

Rocca *et al.* (1993) citaram que os principais agentes ácidos empregados são: ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. Os alcalinos incluem soda cáustica, hidróxido de cálcio e carbonatos. Paraskevas & Lekkas (1997), Adin *et al.* (1998) e Ribordy *et al.* (1997) utilizaram a neutralização em processo de tratamento de águas residuais.

Oxidação

Nesse tipo de processo um ou mais elétrons são transferidos de uma substância química sendo oxidado por um agente oxidante (substância química de transferência). O uso no tratamento de resíduos perigosos é a descontaminação, como exemplo: é usada para mudar cianeto para cianato, que é menos tóxico, oxidando, completamente, o cianeto em dióxido de carbono e nitrogênio. A oxidação também pode ajudar na precipitação de certos íons, em casos onde o íon mais oxidado tem uma baixa solubilidade.

Alguns agentes oxidantes são: cloro (Theodore & Reynolds, 1987), ozônio e ozônio com ultra-violeta (Jochimsen *et al.*, 1997), peróxido de hidrogênio (Pak *et al.*, 1999

e Goto *et al.*, 1998) e permanganato de potássio (Nielsen *et al.*, 1997). À temperatura ambiente, o uso de oxidantes fortes como cloro e ozônio é bem aplicado para baixas concentrações de poluentes orgânicos (Debellefontaine *et al.*, 1996). Contudo, o cloro pode converter contaminantes hidrocarbonetos em derivados mais prejudiciais: os trialométanos; e o ozônio, apresentar-se instável quimicamente, além de sempre evitar o seu escape para a atmosfera (Davis *et al.*, 1994).

Fotólise

A fotólise é a quebra de ligações químicas sob a influência da luz ultravioleta ou luz visível. A extensão da degradação varia de acordo com o componente e a luz usada. A conversão completa de uma substância orgânica em CO₂ e H₂O por esse método é altamente improvável e os componentes, parcialmente degradados, podem ser perigosos. Esse processo não é muito usado e sua aplicação na recuperação de solventes contaminados por pesticidas pode ser usado no futuro (Theodore & Reynolds, 1987). Um estudo da aplicação da fotólise no tratamento de água residual foi feito por Buldini *et al.* (2000) e também por Teixeira (1997).

Precipitação

Esse processo envolve a interação de um equilíbrio iônico para produzir precipitados insolúveis. A precipitação química está relacionada com processos de separação de sólidos, como a filtração, para remover sedimentos. Metais indesejáveis e ânions são, geralmente, removidos de fluxo de resíduos, convertendo-os em formas insolúveis. Os dois ânions mais comuns para precipitação são hidróxidos e sulfitos (Long, 1995). Entretanto, outros ânions específicos são freqüentemente usados, quando a recuperação do metal é o objetivo do tratamento. Os hidróxidos metálicos insolúveis precipitam da solução como um soluto gelatinoso. Os metais bivalentes que precipitam como hidróxidos são cádmio, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, níquel, estanho e zinco. Os íons que precipitam como hidróxido trivalente são alumínio, cromo, bismuto, ouro, ferro, antimônio e titânio.

A Tabela 3.7 descreve os principais metais que podem ser precipitados, além de citar um agente precipitante, o precipitado formado e o pH ótimo da precipitação. A preferência dos ânions para precipitação são preliminarmente hidróxidos, sulfetos e ocasionalmente sulfatos, carbonatos e cloretos (National Research Council (1983), apud: Long, 1995).

A razão por se ter uma faixa de pH ideal é que muitos hidróxidos metálicos são anfóteros. Eles agem como base ou ácido. O metal serve como cátions em bases e como parte de ânions em ácidos. Na presença de bases fortes (pH alto), os hidróxidos metálicos podem redissolver, diminuindo sua precipitação.

Tabela 3.7 – Agente precipitante de metais, forma de precipitado e pH ótimo

Metal	Agente Precipitante	Forma do precipitado	pH ótimo
Cd, Pb	Na ₂ CO ₃	CdCO ₃ , PbCO ₃	7,5-8,5
Pb, Hg, Ni, Cu, Cd, Au, Ag, Pt	NaBH ₄	Metais elementares	8-11
Ba	Na ₂ SO ₄	BaSO ₄	4-5
Ag	NaCl	AgCl	7-10
Fe ⁺³ , Al, Cr	Na ₃ PO ₄	FePO ₄ , AlPO ₄ , CrPO ₄	Ácido

National Research Council (1983)

Long (1995) relatou as vantagens e desvantagens de se precipitar metais com o sulfato. Chung (1988) realçou a desvantagem da precipitação por sulfato. Braile & Cavalcanti (1993) dizem que o tratamento pela precipitação com o sulfato ferroso, como agente precipitante, é o tratamento químico mais empregado na Europa. Já, a precipitação com sais de alumínio é contra-indicada por alguns autores: primeiro, porque a floculação é precária em pH elevado e em segundo lugar, pela grande quantidade de lodo que se forma. Este lodo é muito gelatinoso, secando com dificuldade. O tratamento com o cloreto férrico dá um resultado muito bom, com um efluente perfeitamente transparente e com ligeira cor amarelada. Porém o preço é elevado, principalmente no Brasil. Adin *et al.* (1998) compararam a utilização do sulfato de alumínio e do cloreto de ferro como agentes precipitantes.

Redução

Na redução química, um ou mais elétrons são transferidos do agente redutor para a substância química reduzida. A reação de redução é, normalmente, seguida por uma etapa de separação, tal como a precipitação onde ocorrerá a remoção dos componentes reduzidos.

Alguns agentes redutores comuns são: o dióxido de enxofre, metabissulfito de sódio, bissulfito de sódio e sais de ferro para reduzir cromo; borohidreto de sódio para reduzir mercúrio; e hidreto de metal alcalino para reduzir chumbo. Dióxido de enxofre é, normalmente, usado como um gás. A redução do cromo com metabissulfito de sódio e bissulfito de sódio é altamente dependente do pH e da temperatura. Hidróxido de sódio pode ser adicionado para controlar o pH durante a reação. A redução química é muito usada para o tratamento de resíduos de cromo. O cromo é muito tóxico em seu estado hexavalente (Cr^{6+}), porém quando em estado trivalente (Cr^{3+}) é muito menos tóxico e precipitará em uma solução alcalina formando um hidróxido (Theodore & Reynolds, 1987).

4.4.2. Processos de tratamento biológico

Os processos biológicos também envolvem reações químicas, mas são diferenciados dos processos químicos pois essas reações ocorrem devido a presença de microorganismos. Sua aplicação mais comum é em tratamento de resíduos para a decomposição de compostos orgânicos.

Devido ao baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos, o tratamento biológico é, provavelmente, a técnica mais utilizada. O princípio do tratamento é a conversão por microorganismos da matéria orgânica presente em CO_2 e H_2O , nos processos aeróbios e CH_4 e CO_2 , nos anaeróbios (Teixeira, 1997).

Há várias desvantagens do tratamento biológico, dentre elas: grande quantidade de biomassa gerada; o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (Debellefontaine, 1996; Woods *et al.*, 1989); a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (Augugliaro *et al.*, 1991);

não é apropriado para águas tóxicas, nem para águas com DQO acima de 10 g/L (Debellefontaine, 1996).

Vários trabalhos são apresentados na literatura para tratamentos biológicos. El-Gohary *et al.* (1995) usaram o tratamento biológico em resíduos domésticos e industriais (misturados) em uma combinação de filtro biológico seguido do processo de lodo ativado, pois somente o uso de filtro biológico não produziu um afluyente de acordo com o Padrão Nacional de resíduos aquosos na superfície da água, inclusive citou a mais apropriada condição de operação para tratamento contínuo.

Para a remoção do fósforo, Pitman & Boyd (1999) relataram que o método com custo mais eficaz foi via processo biológico, complementado, quando necessário, com a adição de sais metálicos.

Para o tratamento biológico do fenol, Dai *et al.* (1998) relataram que as concentrações limites de fenol devem ser menores que 265 mg/L. Para Braile & Cavalcanti (1993) o valor limite para o tratamento biológico do fenol não deve passar de 200 mg/L, pois ocorre morte das bactérias utilizadas no tratamento.

Lodo ativado

É o processo de tratamento biológico de resíduo mais usado. Os microorganismos retêm para dentro da célula (citoplasma) a substância orgânica, através da parede celular, onde as substâncias orgânicas são oxidadas e hidrolisadas produzindo energia e outros compostos celulares. Esse processo deve, geralmente, ser precedido por neutralização, remoção de metais e possíveis sólidos suspensos (quando for > 1%). O processo é, geralmente, seguido de uma separação, no caso sedimentação, para remover o lodo biológico da corrente de água residual. A maioria do lodo biológico é reciclada e uma parte é purgada e coletada para receber tratamento e/ou destino final, como aterros.

Hadj-Sadok & Gouzé (2001) comentaram sobre as estimativas dos modelos de processo de lodo ativado e Jianlong *et al.* (2000) relatam a bioadsorção do pentaclorofenol de soluções aquosas por lodo ativado. Estratégias de minimização da produção de lodo é relatado por Liu & Tay (2001).

Lagoa aerada

É uma base impermeável com aeração artificial, onde a reação nos microorganismos é a mesma que no lodo ativado, mas não ocorre o reciclo do lodo biológico. São processos que requerem menos energia e com custos de operação baixo, entretanto, uma área maior de terra é necessária. O tempo de retenção da lagoa aerada é maior que o lodo ativado e a eficiência na remoção não é tão alta.

Youssef & Dahhou (1996) relatam um estudo do controle preditivo de uma lagoa aerada para um processo de tratamento de água residual. Este controle consistiu na determinação da concentração residual dos níveis de poluente e da biomassa.

Digestão anaeróbia

Microorganismos que não requerem oxigênio para a respiração são empregados. A célula usa parte deste composto orgânico para seu crescimento e parte é convertido em metano e dióxido de carbono. Um equilíbrio de pH, temperatura e concentrações são necessários, tornando o processo menos indicado para correntes de resíduos industriais.

Moeller & Torres (1997) e Mata-Alvarez *et al.* (2000) utilizaram-se da digestão anaeróbia para promover o tratamento de resíduos. Os primeiros incluem, além da digestão anaeróbia, a digestão aeróbia em lodo ativado e os segundos autores estudaram a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos sólidos.

Compostagem

É a digestão aeróbia por microorganismos no solo. Os organismos decompõem orgânicos e derivados. Esse processo difere de outros processos biológicos, pois podem tolerar algumas substâncias tóxicas e metais. Realiza-se, essencialmente, pela acumulação do resíduo na terra e com aeração ocasional, movendo o solo. É comumente usado para resíduos orgânicos e requer digestão completa em torno de 3 ou 4 meses (Theodore & Reynolds, 1987).

Tratamento enzimático

Envolve a aplicação de proteínas específicas. As enzimas atacam tipos específicos de compostos, moléculas específicas ou uma ligação específica, sendo inibidas pela presença de inorgânicos insolúveis, sensíveis ao pH e à variação de temperatura, além disso não são adequadas para variações nas concentrações. Um método de remoção de fenol de água residual foi descrito por Lee *et al.*(1996).

Filtros biológicos

São usados para decompor as correntes residuais orgânicas. As reações biológicas são similares às que ocorrem no processo de lodo ativado e de lagoa aerada. Os microorganismos são retidos por um suporte e a água residual é gotejada através dele. A energia requerida é baixa, embora bombas de reciclo são utilizadas para a recirculação do efluente do filtro. A eficiência não é muito alta (50 a 85%), sendo usado em conjunto com outros métodos, tais como lodo ativado.

Exemplos do uso dos filtros são apresentados por Evangelho *et al.* (2001) e Mpanias & Baltzis (1998).

Lagoa de estabilização

São reservatórios rasos em que os resíduos sofrem decomposição biológica. A aeração é fornecida pelo vento e a digestão anaeróbia pode ocorrer perto do fundo de reservatórios mais profundos. Esse método pode ser aplicado apenas para baixas concentrações de orgânicos e sólidos suspensos < 0,1%. É usado num passo de tratamento final. A vantagem é o baixo custo de energia e as desvantagens são: a alta seletividade para sólidos suspensos e inorgânicos e a necessidade de uma grande área para implantação.

As necessidades de terreno podem ser reduzidas em sistemas de lagoas de estabilização em série, que incluem lagoas anaeróbias ou aeradas, para a remoção de matéria orgânica (DBO), seguidas de lagoas facultativas, para melhorar a qualidade microbiológica da água (Léon, 1999).

3.4.3. Processos de tratamento físico

Os processos de tratamento físico mais comuns são: sedimentação, filtração, floculação e evaporação solar. Os tratamentos físicos podem ser divididos em duas categorias: os processos de separação de fases e os processos de separação de componentes.

Os processos de separação de fases são empregados para reduzir o volume do resíduo e concentrar o resíduo perigoso em uma das fases antes do tratamento futuro ou recuperação do material. Filtração, centrifugação e flotação são usadas no resíduo que contém grandes partículas. E se há orgânicos voláteis, evaporação ou destilação é usada.

Processos de separação de componentes removem partículas iônicas ou espécies moleculares sem o uso de agentes químicos. Como exemplos existem os trocadores iônicos, osmose reversa, ultrafiltração, dessorção pelo ar, e adsorção em carvão, sendo os dois primeiros usados para remoção de componentes iônicos e inorgânicos e os dois últimos são usados para remoção de compostos voláteis e gases.

Há vários processos de tratamento físico citados na literatura e na seqüência são apresentados a maioria deles.

Adsorção em carvão ativado

A adsorção se baseia na fixação dos átomos, moléculas ou íons de um gás ou líquido na superfície de um sólido. Essa técnica envolve o uso de materiais finamente divididos ou microporosos que apresentam grande área de superfície ativa e sejam adsorventes fortes. Um tipo de adsorvente utilizado é o carvão ativado. Nesse tipo de processo, um leito de filtro de carvão ativado é acondicionado em um recipiente para absorver certos componentes. É sugerido, para isso, que a concentração do resíduo na corrente residual aquosa seja de 1% ou menos. A *United States Environmental Protection Agency* (1991), recomenda orgânicos dissolvidos < 5 % e valores menores de metal dissolvido e outros contaminantes. Melhores resultados são encontrados quando: o componente é ligeiramente insolúvel na água, tem um alto peso molecular, alta molaridade, baixa capacidade de ionização e a concentração de sólidos suspensos é < 50 ppm

(Debellefontaine *et al.*, 1996). O custo de energia varia dependendo do tipo de regeneração do carvão usado. A adsorção no carvão ativado é eficaz na remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos. Compostos solúveis são melhores removidos pela ultrafiltração e oxidação. Em alguns casos, testes são necessários para a aplicabilidade do carvão ativado (Theodore & Reynolds, 1987) .

Dentre os processos físico-químicos, a adsorção em carvão ativado é mais eficiente em resíduos perigosos que são pouco solúveis em água e que tem alto peso molecular, tais como: xileno, naftaleno, ciclohexano, hidrocarbonetos clorados, fenol, anilina, corantes e surfactantes. Carvão ativado não é indicado para compostos orgânicos que têm alta solubilidade na água ou são polares.

Há muitos trabalhos na literatura utilizando a adsorção em carvão ativado como tratamento de águas residuais (Tai & Jou, 1999; Groszek, 1997; e Brasquet & Le Cloirec, 1997).

Adsorção por resinas

É usada para remover solutos orgânicos de correntes residuais aquosas. A concentração de soluto na água residual pode ser tão alta quanto 8%. É o método preferido quando a recuperação do adsorbato é desejada, diferenciando da adsorção em carvão, onde o material orgânico é destruído na regeneração do carvão.

Annesini *et al.*(2000) tratou da remoção de poluentes oxigenados de água residual por adsorção em resinas poliméricas.

Centrifugação

Processo de separação sólido-líquido usado em tratamento de resíduos municipais e comerciais. O líquido e o sólido são separados pelas forças centrífugas. O sólido coletado deve ser tratado e descartado ou recuperado. Guerrero *et al.* (1997 e 1998) relataram o uso da centrifugação como umas das técnicas de tratamento utilizadas nas indústrias de carne e peixes.

Destilação

Há vários tipos de processos de destilação, entre eles: convencional, extrativa, azeotrópica, reativa, com eletrólitos, entre outros. Dois tipos de destilação são apresentados no Capítulo 4: azeotrópica e extrativa, num estudo de separações dos sistemas fenol/água e etanol/água.

King *et al.* (1999) relataram alguns casos do uso da destilação azeotrópica levando em consideração o impacto ambiental, onde consideravam o sistema CBR (“Case Based Reasoning”), que ajuda no projeto das seqüências do processo, objetivando a separação de misturas azeotrópicas ternárias e podendo ser incorporado a outros sistemas, aumentando, assim, a função do computador durante o projeto.

Eletrodialise

É um processo comumente usado na dessalinização da água salobra. Uma desvantagem desse processo é que se pode produzir gases inflamáveis ou tóxicos durante a operação. A separação da corrente aquosa acontece através do uso de membranas sintéticas e em um campo elétrico. A membrana permite que somente um tipo de íon ultrapasse e pode escolher entre remover ânions ou cátions. O campo elétrico causa a movimentação dos íons negativos e positivos em direções opostas, onde uma corrente será rica em um particular íon e pobre no outro. É importante que o pH seja controlado. Wisniewski & Wisniewska (1999) relataram o uso da eletrodialise em tratamentos de correntes aquosas.

Evaporação

O processo de evaporação é similar ao da destilação, com exceção do vapor que não é coletado e condensado, a menos que compostos orgânicos estejam presentes. Usualmente, as correntes residuais escoam através de tubos de metal que são aquecidos por vapor de baixa pressão fora das paredes do tubo. Outros modos de operação utilizados são: evaporação solar ou aquecimento de reservatórios abertos. O processo concentra os resíduos perigosos da corrente residual e reduz seu volume. Duarte & Neto (1996)

relataram a otimização da separação sólido/líquido, usando um decantador, seguida da utilização de evaporadores para eliminar a fração líquida para a atmosfera (água), concentrando os resíduos sólidos dissolvidos na água.

Extração líquido-líquido

Nesse processo, a corrente residual entra em contato com outra corrente líquida em que a corrente residual é imiscível. Os solutos orgânicos são solúveis no solvente extrator e são distribuídos entre duas outras correntes (correntes extrato e refinado). As recuperações do soluto e solvente ocorrem por processos de dessorção ou destilação.

É usada para remoção e recuperação de solutos orgânicos de correntes residuais aquosas ou não. As concentrações de soluto nessas correntes variam de poucas centenas de partes por milhão a poucos por cento. Embora essa tecnologia esteja bem desenvolvida, não é comumente usada no tratamento de resíduos perigosos, além de não constituir soluções para pequenas quantidades de poluentes. Devido às regulamentações ambientais cada vez mais restritas, seu uso têm aumentado. A extração tem sido utilizada para remoção de fenóis, óleos e ácido acético de correntes aquosas.

Na extração líquido-líquido, as análises para a determinação do solvente mais adequado são complexas e dependem de algumas propriedades básicas, como exemplo: a seletividade e coeficiente de distribuição dos componentes.

Cusack (1996) comentou de quando se utilizar da extração líquido-líquido na solução de problemas com águas residuárias, além de mencionar seqüências do processo, alguns critérios da seleção de solventes e algumas limitações do processo. Schwuger *et al.* (2001) citaram a extração líquido-líquido reativa com surfactantes complexos para a remoção de metais pesados, como sendo uma tecnologia alternativa ambiental para o futuro.

No Capítulo 4 são apresentados duas simulações do processo de extração líquido-líquido para a separação do fenol da água. Uma delas é utilizando o n-hexano como solvente e em outra o metil-isobutil-cetona (MIBK).

Filtração

É uma separação líquido-sólido comumente usada no processo de tratamento de resíduos aquosos, purificando o líquido e removendo os sólidos suspensos. É, geralmente, seguida de floculação e sedimentação, para remoção maior dos sólidos. O líquido, contendo o sólido, é passado através de poros médios. A passagem do líquido pode ocorrer por gravidade, pressão positiva ou vácuo. Remove partículas suspensas maiores que 3 µm. É indicado para concentração de partículas (como SST – sólidos em suspensão total) < 20 mg/L, podendo seu efluente vir de um sedimentador primário ou secundário. Reduz organismos patogênicos, sendo excelente como um pré-tratamento para desinfecção (Debellefontaine *et al.*, 1996).

Sedimentação

A sedimentação é definida como a separação de partículas sólidas suspensas do líquido pela gravidade. Após o precipitado sólido, a separação do líquido é feita pela filtração ou centrifugação. Entretanto, para sistemas residuais aquosos usa-se, normalmente, a sedimentação. A sedimentação pode ocorrer em reatores em batelada, ou por equipamentos contínuos (mais comuns), especialmente quando há grande volume de água residual (Long, 1995).

Flotação

O objetivo desse processo é separar sólidos de uma suspensão aquosa e a isolar de um determinado material presente em um resíduo, sendo que, nesse último caso, é necessário que se faça uma dispersão do resíduo em meio aquoso. O processo é usado para concentrar água residual, formando um lodo e removendo assim, sólidos tóxicos ou valiosos. O processo pode ser utilizado para a remoção de óleos e graxas, metais pesados, cianetos, entre outros, além de ser, geralmente, utilizado na remoção de hidróxidos metálicos e carbonatos. Aldrich & Feng (2000) e Gnriss & Peter-Frölich (1996) relataram o uso da flotação em tratamentos de águas residuais.

Separação magnética de alto gradiente

É utilizada na remoção de materiais magnéticos, de uma variedade de correntes residuais perigosas. Uma concentração para um bom funcionamento do processo é 10 a 15 % de sólidos. Bahaj *et al.* (1998) relataram a aplicação da separação magnética de água residual contendo óxido de ferro.

Troca iônica

A troca iônica consiste na passagem de um efluente por um leito de resina promovendo a troca de contaminantes iônicos presentes no efluente por íons menos agressivos que se situam na resina. O contaminante é fixado na resina e o efluente original fica descontaminado, sendo a resina, eventualmente regenerada, liberando, assim, os contaminantes em um volume de líquido muitas vezes menor que o volume original. Portanto, é utilizada, geralmente, para remover concentrações diluídas de metais pesados e ânions de correntes residuárias aquosas. Esse processo está amplamente desenvolvido, mas não é comumente utilizado nas indústrias. Um relato de Tiravanti *et al.* (1997) menciona a troca iônica para remoção de metais, principalmente o Cromo III, de águas residuais.

Osmose Reversa

É usada para remoção de materiais orgânicos e inorgânicos das correntes de água residual. A concentração desses componentes dissolvidos encontra-se, usualmente, em torno de 34000 ppm ou menos. É mais comumente utilizada na dessalinização de água. A osmose reversa emprega uma membrana semi-permeável que permite a passagem de moléculas do solvente, mas impede a passagem do material orgânico e inorgânico dissolvido. Um gradiente de pressão é aplicado para causar a separação do solvente e soluto. Alguns compostos podem prejudicar a membrana e devem ser removidos. O investimento do capital e custo de operação dependem da concentração do resíduo.

Ma *et al.* (2001) usaram a osmose reversa para a concentração de material orgânico dissolvido originados de águas residuárias .

Dessorção por ar

É um processo, geralmente, utilizado para a remoção da amônia de tratamentos biológicos de água residual, com objetivo de reduzir a concentração de nitrogênio. É também usado para remover orgânicos voláteis e outros gases. Chiang *et al.* (1998) trabalhou em um estudo dos coeficientes de transferência de massa e constantes de Henry de poluentes orgânicos halogenados em colunas de dessorção por ar.

Dessorção por vapor

É usado para remover concentrações de amônia, H₂S, e outros componentes orgânicos voláteis. Têm sido utilizada para a recuperação de enxofre de refinarias e orgânicos, tais como fenol, de correntes residuais. O processo ocorre em uma coluna de destilação que pode ser de pratos ou empacotada. O vapor é adicionado no fundo da coluna, arrastando os compostos orgânicos voláteis. Essa corrente de vapores orgânicos concentrados pode ser tratada para recuperar seus componentes. Cusack (1996) citou a dessorção por vapor na retirada de traços de tolueno e MIBK da água.

3.4.4. Processos de tratamento térmico

Os principais objetivos dos processos de tratamento térmico são: redução de volume do resíduo, remoção de voláteis e destruição de materiais tóxicos e patogênicos. O processo de tratamento térmico mais comum é a incineração (Marters, 1991).

Incineração

A incineração envolve a exposição do resíduo a altas temperaturas, usualmente a 900°C, em uma atmosfera oxidante, que é normalmente utilizada no tratamento de resíduos em geral. O calor necessário para o incineração vem da oxidação do carbono e hidrogênio contido no resíduo. Em alguns resíduos, que é o caso de resíduos aquosos diluídos, é

necessário um suplemento de combustível, pois não queimam sozinhos. Normalmente, para soluções aquosas, a incineração não se mostra como o processo mais adequado, pois deve-se gastar uma quantidade de energia muito grande para a vaporização da água antes de começar a destruição dos compostos orgânicos (Huang *et al.*, 1993).

Esse tratamento é apropriado para efluentes que tenham como característica DQO > 100 g/l, mas é penalizado pelo alto custo da energia, pelos problemas de corrosão e problemas ecológicos que podem disseminar pó para a atmosfera (Debellefontaine *et al.*, 1996).

Incineração por Oxidação úmida na fase líquida

Compostos orgânicos e espécies inorgânicas oxidáveis podem ser oxidadas pelo oxigênio em solução aquosa. A origem do oxigênio é o ar. Também, o peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) pode ser usado como oxidante, junto com a radiação ultravioleta. Temperaturas de 175-327 °C e pressões altas são necessárias. Pressões altas permitem uma alta concentração de oxigênio a ser dissolvido na água e altas temperaturas permitem que a reação ocorra.

É aplicado para a destruição de cianetos e degradação de inseticidas organoclorados, benzeno, uréia e numerosos outros materiais (Manahan, 2000). É muito bem indicado para $10 < \text{DQO} < 100 \text{ g/l}$. Além disso, o lixo tóxico pode ser tratado e a recuperação de energia é viável (Theodore & Reynolds, 1987).

3.4.5. Solidificação e Estabilização

A estabilização consiste em um estágio de pré-tratamento, através do qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. Fixam-se, por meio de reações, elementos ou compostos tóxicos, em polímeros impermeáveis ou em cristais estáveis. A solidificação, por sua vez, é uma forma de tratamento que gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado,

melhorando tanto a integridade estrutural, quanto as suas características físicas, tornando assim, mais fácil seu manuseio e transporte.

As aplicações desses processos são para resíduos com menos de 10 % de constituintes orgânicos, tornando não recomendável para resíduos com mais de 20 % de orgânicos.

Os processos de solidificação/estabilização são classificados como fixação inorgânica e técnicas de encapsulamento. A fixação inorgânica baseia-se no emprego de materiais como cimento, cal, silicatos e argilas, enquanto que para as técnicas de encapsulamento são empregados polímeros orgânicos específicos. Em Rocca *et al.* (1993), são apresentados vários empregos da solidificação/estabilização em diferentes tipos de resíduos, além de diversas técnicas internacionais e algumas delas patenteadas.

3.4.6. Desinfecção

É um componente essencial para recuperação e sistemas de tratamento de água residuárias. O objetivo principal da desinfecção é a destruição/inativação de organismos patogênicos. A desinfecção é usada como um processo de tratamento final. A prática da desinfecção é baseada na adição de produtos químicos oxidantes fortes, tais como o cloro, bromo, ozônio e peróxido de hidrogênio. A radiação ultravioleta é uma técnica alternativa para promover a desinfecção. O tipo mais comum de desinfecção é a adição de taxas de 5 a 15 mg/L de Cloro, com um contato de tempo recomendado de 30 minutos a 2 horas (Mujeriego & Asano, 1999). Havendo a necessidade de uma desclorinização, essa ocorrerá, freqüentemente, em um último passo, usando dióxido de enxofre ou outro agente redutor. Na desinfecção por ultravioleta, as doses viáveis para o processo de desinfecção química está entre 100 a 120 mWs/cm². Uma filtração é usualmente essencial para prevenir microorganismos patogênicos que reduzem a eficiência da desinfecção UV.

3.4.7. Processos biológicos versus processos físico-químicos – faixa de aplicação

O conceito de biodegradabilidade da matéria orgânica é fundamental para a aplicação do tratamento biológico de resíduos sólidos ou líquidos, pois apenas são passíveis de sofrer esse tipo de tratamento os compostos orgânicos biodegradáveis. O resíduo orgânico, portanto, para ser decomposto por atividade biológica, deve servir como alimento ou fonte produtora de energia ao organismo, o que implica, obviamente, na existência de uma enzima necessária à sua decomposição. A esse respeito, verifica-se que nenhum organismo vivo possui necessariamente uma carga enzimática capaz de decompor moléculas orgânicas inexistentes na natureza viva. Tal é o caso de muitos dos defensivos agrícolas organoclorados e dos detergentes sintéticos. No entanto, existem muitos compostos conhecidos como tóxicos, que por serem sintetizados biologicamente, podem sofrer biodegradação, tais como cianetos, fenóis, etc (Braile & Cavalcanti, 1993).

A biodegradabilidade de um composto pode ser relacionada à relação entre os valores de DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias à 20°C) e DQO (demanda química de oxigênio) da corrente residual (Braile & Cavalcanti, 1993):

- Se a relação DQO/DBO₅ é baixa:
 - a fração biodegradável é elevada;
 - provável indicação de tratamento biológico
- Se a relação DQO/DBO₅ é alta:
 - a fração não-biodegradável é elevada;
 - se a fração não-biodegradável não for importante em termos de poluição do corpo receptor: possível indicação de tratamento biológico;
 - se a fração não-biodegradável for importante em termos de poluição do corpo receptor: possível indicação de tratamento físico-químico;

A relação DQO/DBO₅ varia também à medida que a água residual passa pelas diversas unidades de tratamento. A tendência da relação é de aumentar, devido à redução paulatina da fração biodegradável, ao passo que a fração inerte permanece

aproximadamente inalterada (von Sperling, 1995). Também, na determinação do valores de DBO₅, deve-se atentar ao fato da ocorrência de algumas substâncias inibidoras da ação biológica (cloro, por exemplo), pois havendo a presença dessas substâncias, deve-se eliminar essa ação biocida previamente. Essa eliminação poderia ser feita com a adição de sulfito de sódio (Braile & Cavalcanti, 1993).

von Sperling (1995) exemplificou várias características das águas residuárias e de diferentes tipos de efluentes (diferentes origens), auxiliando na caracterização dos valores de DBO e DQO.

Na aplicação do tratamento biológico para o tratamento do resíduo, algumas recomendações são importantes:

- Não permitir que lancem águas residuárias com sólidos dissolvidos ou despejos tóxicos ao tratamento;
- Sempre corrigir o pH e manter a temperatura ideal para a ação dos microorganismos;
- Dosar substâncias ricas em nutrientes (nitrogênio e fósforo);
- Evitar chegar cargas orgânicas altas ao tratamento biológico;
- Manter o lodo biológico sempre em atividade;

Para o tratamento físico-químico da água, há algumas informações importantes a serem destacadas: 1) como ocorre a adição de um componente na água para promover a sua separação, têm-se maior quantidade de constituintes dissolvidos na água, podendo aumentar os problemas ambientais, principalmente quando este novo componente é tóxico e não se consegue sua total remoção; 2) esses processos possuem um maior custo operacional e de manutenção, pois, geralmente, necessitam de maior quantidade de energia, custo de manutenção e operacional; 3) mas há uma maior aplicabilidade, pois abrangem tanto a separação de compostos biodegradáveis como não biodegradáveis da água.

Outro fator relevante a ser destacado é a viabilidade econômica de um processo de tratamento físico-químico, podendo em alguns casos transformar-se de um processo somente com aspecto ambiental em um aspecto lucrativo dentro da indústria (Dai *et al.*, 1998).

Um dos tratamentos físico-químico abordado nas simulações (Capítulo 4) foi a separação de substâncias orgânicas dissolvidas na água, utilizando-se colunas de extração, dessorção e destilação. A quantidade de orgânicos presentes na corrente de alimentação é um importante dado para a seleção desses tipos de processos, principalmente, quando não há disponibilidade de espaço (área) para a aplicação de um tratamento biológico, como exemplo, as lagoas de estabilização.

3.5. Processos de tratamento com membranas

Dentre os processos de tratamento avançados, e alguns já relatados, a aplicação de membranas nos tratamentos de efluentes surgiu como uma das alternativas promissoras para o tratamento físico-químico avançado, completando ou substituindo processos usualmente empregados, como: coagulação química, floculação e filtração granular média.

Os processos de membranas incluem microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise. Microfiltração é efetiva para remoção de partículas e pode ser competitivo com filtração média granular convencional. A ultrafiltração é efetiva para remoção de partículas e macromoléculas. Nanofiltração e osmose reversa são efetivas para remoção de íons dissolvidos. Enquanto os processos de membranas possuem aplicações múltiplas, a sua vida útil depende estritamente de prevenir inundação da membrana e descamação, além das interações químicas. É altamente dependente de um pré-tratamento apropriado. Nesse pré-tratamento inclui-se filtração para remoção de partículas grossas e rugosas e adição de produtos químicos. O pós-tratamento inclui estabilização do pH da água para prevenir corrosão e dessorção.

Na Tabela 3.8, há um resumo da aplicabilidade dos processos de membrana descrito por Weber & Leboeuf (1999). Já Chang (1996) é um pouco mais restrito quanto aos valores apresentados na Tabela 3.8, comentando que: a *microfiltração* remove partículas na escala de 10 a 100 microns de diâmetro, tal como pigmentos ou “gelatin”; *membranas de ultrafiltração* são aplicadas à filtração na escala de 1 a 10 micron, podendo remover substâncias tais como sílica coloidal e emulsão de látex; na *nanofiltração*

partículas de 1 a 0,1 micron de escala são removidas, como sais e a maioria dos compostos orgânicos presente; e na *membrana de osmose reversa* rejeitam-se partículas tão pequenas (0,1 a 0,001 microns de tamanho), incluindo materiais iônicos, sais dissolvidos e a maioria de compostos orgânicos presente.

Tabela 3.8 – Aplicabilidade dos processos de membrana

Processos de membrana	Tamanho médio do poro da membrana (microns)	Contaminantes
Microfiltração	200	Sólidos suspensos, turbidez e patogênicos
Ultrafiltração	2-50	Macromoléculas, vírus e proteínas
Nanofiltração	<2	Cor, orgânicos, pesticidas e metais
Osmose Reversa	<1	Sólidos dissolvidos e nitratos

O tratamento biológico por membranas tem sido comparativamente expandido e, em particular, os custos de capital são altos. Para se atingir uma água de alta qualidade, são necessárias membranas de alta tecnologia com bombas a alta pressão (Stevens & Walrand-Görller, 1995).

Um esquema da configuração do processo de tratamento de água integrado com uso de membrana é descrito na Figura 3.1. Nesse caso, com a introdução do tratamento da ultrafiltração e osmose reversa, a água reciclada é liberada para o tratamento na resina de troca iônica com a salinidade total altamente reduzida. Conseqüentemente, a quantidade de regenerantes pode ser reduzida, além do custo no passo da troca iônica (Mignani *et al.*, 1999)

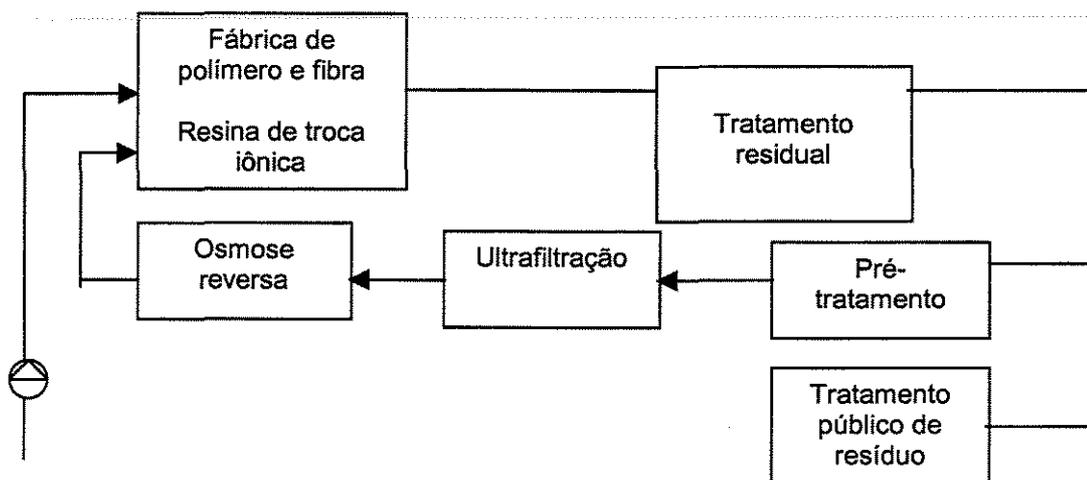


Figura 3.1. - Fluxograma para tratamentos de águas residuárias integrado

O processo do pré-tratamento da água para o processo de osmose reversa é descrito por Buhrmann *et al.* (1999), onde é combinada água de resfriamento com água da mina para clarificação e remoção da turbidez junto com a adição de floculante e coagulante. Esse pré-tratamento reduz em 50 % a alcalinidade e 93 % na turbidez. A corrente de saída do clarificador está sujeita a um controle de pH pela adição de HCl, seguida da cloração para o controle da atividade biológica nos filtros de areia (Figura 3.2).

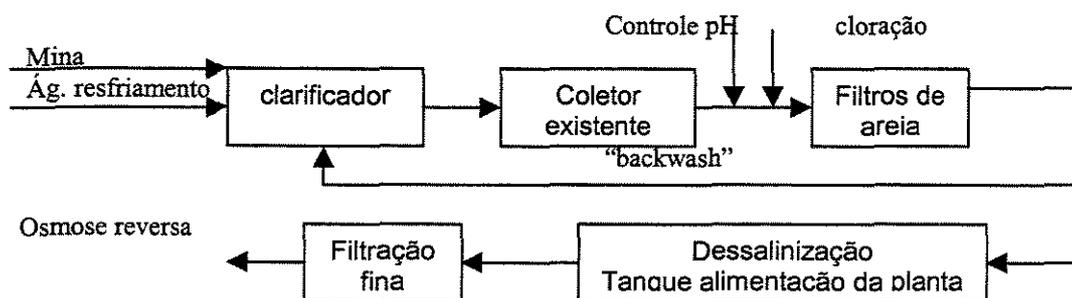


Figura 3.2. – Fluxograma de pré-tratamento de águas residuárias

Weber & Leboeuf (1999) também relataram que as membranas têm sido melhoradas em relação à capacidade de rejeição de contaminantes. Membranas de acetato de celulose convencional foram aprimoradas com a aplicação de camadas químicas resistentes de materiais de poliamida ou poliéster localizadas no topo da membrana de acetato de celulose. Para a aplicação de osmose reversa, esses compostos poliméricos promovem uma fina camada que possui superfície de cargas positiva e negativa. O resultado foi um fluxo de água alto devido à alta rejeição, originando, assim, repulsão íon-íon.

Chang (1996) incluiu processos de membranas como separações alternativas (osmose reversa, troca iônica e deposição eletrolítica) para a redução de cobre da água residual, embora o processo de precipitação pode reduzir bruscamente a concentração de cobre. A análise técnica e econômica dessas separações alternativas, incluindo custos de operação e manutenção, trabalho, produtos químicos, concordância permitida e regulamentada e disposição do resíduo, é mostrada na Tabela 3.9.

Marinas (1991) relatou vários tipos de tratamentos, incluindo a osmose reversa: microfiltração da água alimentada e condicionamento químico. As membranas de osmose

reversa dependem das condições de operação e parâmetros da qualidade da água. A produtividade da remoção dos contaminantes aumentam com a pressão hidráulica. Os parâmetros da qualidade da água, tais como : concentração, composição e pH também afetam a eficiência da remoção de contaminantes. A prática do processo de pré-tratamento, tal como a microfiltração e condicionamento químico, pode minimizar o desenvolvimento da deteriorização resultando a inundação da membrana por precipitados inorgânicos, macromoléculas orgânicas e microorganismos.

Tabela 3.9 – Análise técnico econômica comparativa por Chang (1996)

Avaliação	Osrose Reversa	Troca iônica	Célula eletrolítica	evaporação	Precipitação
Quantidade de resíduo	Baixa	Baixa-média	Baixa-média	Baixa	Substancial
Água recuperada	Alta	Alta	Baixa	Média	Baixa
Sólidos dissolvidos totais no efluente	≈20 -35 ppm	≈ 1 – 10 ppb	≈ 100 ppm	≈ 50 ppm	1,000–3,000 ppm
Potência em malha fechada	Alta	Alta	Baixa	Baixa-média	Baixa
Operação/ Manutenção	US\$ 3K/ano	US\$ 3K/ano	US\$3-5K/ano	US\$ 3K/ano	US\$5-8 K/ano
Uso prod. químicos	Baixo	Médio	Baixo	zero-baixo	Médio-alto
Autorização	Não	Não	Não	sim	Sim
Energia	Baixa	Baixa	Média	média-alta	Média
Espaço	Médio	Médio	Médio-grande	pequeno-médio	Grande
Trabalho	Médio	Médio	Médio-alto	alto	Alto
Global	Bom	Bom	Razoável-bom	Razoável-bom	Razoável
Custo do capital	US\$30–40 K	US\$25–40 K	US\$ 25 –45 K	US\$20–40 K	US\$40 – 65 K
Capacidade	20 litros/min	20 litros/min	400-800 litros	200-400 litros/hora	20 – 50 litros/min

3.6. Casos globais de tratamento

Segundo Di Bernardo (1993) a água pode conter uma variedade de impurezas dotadas de carga superficial negativa, originando forças (Coulomb) que as impedem de aproximarem uma das outras. Para as impurezas serem removidas, faz-se necessário alterar

algumas características de meio aquático através de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

Nos processos de galvanoplastia, os despejos industriais causam graves problemas por conterem metais pesados e utilizarem grande quantidade de volume de água. De acordo com Cartwright (1994), as tecnologias mais indicadas para tratamento de efluentes aquosos de galvanoplastia são a osmose reversa e a eletrodialise.

Água residual diluída e não tóxica são, normalmente, tratadas em uma planta de tratamento biológico para posterior disposição. Entretanto, quando resíduos aquosos são recebidos de uma variedade de origens em uma grande organização industrial e tratados em uma única planta de tratamento residual biológico, algumas destas correntes residuárias podem ser muito tóxicas e serem muito reativas para serem aceitas como alimentações na planta de tratamento residual. Além disso, correntes residuárias diferentes podem ser incompatíveis, devido ao potencial das reações químicas entre elas, lançando gases tóxicos para a atmosfera. Segundo Long (1995), isso realmente ocorre em processos com água residuárias de processos químicos de indústrias metálicas e resíduos químicos de laboratórios. Tais resíduos devem ser pré-tratados para removerem metais tóxicos ou outros íons tóxicos. Eles devem ser trazidos para um pH neutro, antes que eles possam ser enviados para um local a ser tratado ou local público de tratamento de água. A incompatibilidade de tais correntes residuais é devido, usualmente, a uma corrente que contém um material com potencial de formação de tóxicos, tais como, ânions sulfeto e cianeto, que podem lançar HCN e H₂S tóxicos para a atmosfera. Alguns exemplos de tais incompatibilidades são:

- (1) correntes aquosas de água residual contendo cromo e cianeto originárias do acabamento de metais, onde o pH ácido reduz o cromo do estado de valência VI para o estado de valência III, devendo lançar gás HCN tóxico;
- (2) correntes altamente básicas e correntes capazes de lançar vapores tóxicos, tais como amônia na presença de bases.

Uma lista completa de incompatibilidades é dada no Apêndice E do National Research Council (1983) (apud: Long, 1995).

Em um trabalho de Eckenfelder & Englande (1996), foram esquematizadas as possibilidades de tratamento a partir da água residual do processo. Para águas residuárias com metais pesados, são possíveis os processos de: oxidação/redução; precipitação, filtração e troca iônica. Para poluentes orgânicos: oxidação química, oxidação de ar úmido, tratamento anaeróbio, adsorção em carvão granular, resinas poliméricas e osmose reversa. E, finalmente, para amônia e orgânicos voláteis: dessorção por ar ou vapor (Figura. 3.3).

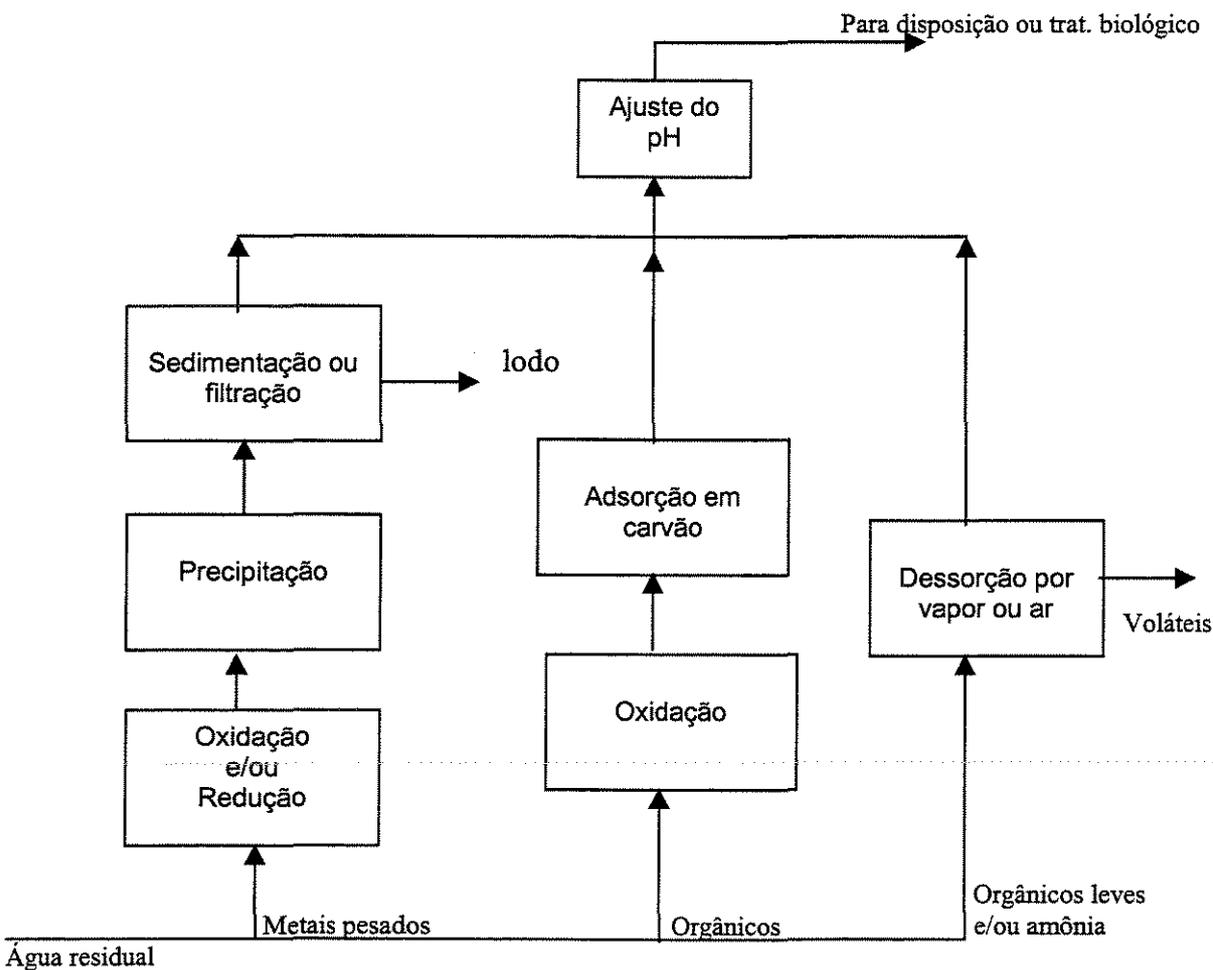


Figura 3.3. - Fluxograma para tratamentos de águas residuárias

Mignani *et al.* (1999) descreveram um caso de racionalização do uso de água de fábrica têxtil localizada no Norte da Itália. A água utilizada na fábrica vinha de poços profundos localizados a 170 m abaixo do nível da fábrica. A quantidade de água usada era de aproximadamente 510.000 m³. A água foi utilizada para resfriamento e outros usos.

Após o uso, a água poluída é enviada para o tratamento biológico, onde ocorre o primeiro passo da descontaminação. Depois do tratamento biológico da água, a qualidade encontrada na resina não foi suficiente para descartar no meio ambiente. O custo pode ser estimado. A base do processo escolhido é o tratamento da parte da água vinda do tratamento biológico interno, com um primeiro passo usando a ultrafiltração e como um segundo passo, a osmose reversa.

3.7. Utilização de um bioreator de membrana para o tratamento de água

Há um novo foco de tratamento de água residuária: a combinação de bioreatores com a tecnologia de membrana de separação. Esse tipo de aplicação contribui para um sistema de tratamento de água residuária muito compacto com uma excelente qualidade de efluente, mas sua aplicação demanda um alto custo.

O uso de um bioreator de membrana difere de um sistema de tratamento biológico convencional por apresentar:

- ✓ Alta concentração de biomassa;
- ✓ Produção de calor;
- ✓ Consumo de oxigênio;
- ✓ Qualidade boa do efluente;
- ✓ Produção baixa de lodo.

Alguns exemplos de aplicação podem ser vistos em Van Dijk *et al.* (1997)

Outro relato de uso de bioreatores de membrana foi feito por Jeffrey *et al.* (1998), onde se ressalta a escala em que o sistema de bioreator deve ser usado para sistemas de reuso de água; e ainda é considerado um caso particular de unidade de tratamento, onde utiliza-se o bioreator de membrana para suprir uma falta de água potável.

Os resíduos industriais e municipais que contêm traços de compostos orgânicos, cujas concentrações são baixas demais para sustentar uma população biológica em sistema de reator normal, podem ser tratados através do uso de uma biomembrana de filme fixo

permeável para orgânicos em um lado, enquanto suporta crescimento do biofilme no outro lado (Weber & Leboeuf, 1999).

3.8. Conclusões

Nesse capítulo, foram apresentadas revisões bibliográficas de processos de tratamento, bem como suas características principais.

Verificou-se que os parâmetros físico-químicos dos efluentes são ferramentas importantes para a determinação da origem do resíduo e de seus possíveis tratamentos, principalmente quanto à seleção entre um tratamento biológico ou físico-químico.

Também foram destacadas características, aplicações e exemplos de diferentes processos de tratamento (físicos, químicos, biológicos e térmicos) sempre com o foco em correntes aquosas residuais. Desse estudo houve poucos trabalhos encontrados na literatura que utilizaram da destilação e da extração líquido-líquido como processos de separação no tratamento de correntes residuais aquosas. Portanto, no Capítulo 4, serão apresentadas as simulações e otimizações de processos no tratamento de correntes de água com fenol. E, também, serão apresentadas otimizações dos processos de destilação extrativa e azeotrópica para promover a separação do etanol/água, com o intuito de se evitar a utilização de um processo de tratamento das correntes residuais finais aquosas.

CAPÍTULO 4 – APLICAÇÃO COMPUTACIONAL

4.1. Introdução

Neste trabalho, houve dois casos principais de estudo: os sistemas fenol/água e etanol/água.

O sistema fenol/água está presente na produção petroquímica, em correntes residuais de refinarias de petróleo, produção de resinas fenólicas e conversão de carvão, tornando-se, portanto, amplamente presente em diversos segmentos químicos. Como as mínimas concentrações de fenol na água são prejudiciais ao meio ambiente (item 2.6), um processo de separação do sistema fenol/água é sempre necessário.

O outro sistema estudado foi o etanol/água, presente nas destilarias de álcool. Além da utilização do etanol como aditivo ou substituto para a gasolina, também é uma fonte renovável de energia, confirmando seu grande interesse comercial.

Como o sistema etanol/água é uma mistura azeotrópica, para promover a separação total dos componentes, utilizam-se de solventes, que ao final do processo poderão se tornar possíveis contaminantes das correntes finais. Eis aqui a grande relevância de uma das partes do trabalho: anular a presença de solventes nas águas residuais finais desse processo além de maximizar a separação do etanol e propor a substituição de solventes tóxicos.

Há na literatura diversos critérios para seleção do solvente mais apropriado. Winkle (1967) comentou alguns deles:

- ✓ Não deve reagir com qualquer um dos componentes que está sendo separado;
- ✓ Não deve ser tóxico ou corrosivo;
- ✓ Deve ser estável;
- ✓ Seu custo deve ser baixo;
- ✓ Deve ter baixa viscosidade, para uma maior eficiência dos pratos;
- ✓ Deve ter habilidade para alterar o equilíbrio entre os componentes a serem separados.

Para todos os processos e sistemas analisados neste trabalho utilizou-se do simulador Hysys.Process 1.5 (Hyprotech). Os parâmetros do simulador, modelos adotados e outros detalhes computacionais serão detalhados em cada processo analisado.

Os processos de separação avaliados foram:

- ✓ Destilação azeotrópica
- ✓ Destilação extrativa
- ✓ Extração líquido- líquido

As destilações azeotrópicas e extrativas são comuns na indústria química, uma vez que é impossível a separação dessas misturas (fenol/água e etanol/água) por destilação convencional, pois sendo misturas azeotrópicas, estas comportam-se como componentes puros quando submetidos a um processo de destilação. Tanto na destilação extrativa como na azeotrópica, há a adição de um terceiro componente selecionado para promover a separação (agente de separação).

Na destilação azeotrópica ocorre a formação de um novo azeótropo quando o solvente é adicionado e, além disso, há a ocorrência da separação de fases líquidas, o que a diferencia da destilação extrativa.

No processo de extração líquido-líquido, há a introdução de um terceiro componente, onde o componente a ser extraído é solúvel no solvente e o solvente, insolúvel nos demais (caso ideal). Na prática, todos os componentes são solúveis num certo grau uns nos outros, e a separação só é viável quando as solubilidades são suficientemente diferentes.

4.2. Sistema fenol/água

Primeiramente, para promover a separação do sistema fenol/água foi utilizado o processo de destilação azeotrópica utilizando o tolueno como solvente. Esse tipo de solvente promove a formação de um azeótropo binário, com um dos componentes da alimentação, ao invés de formar um azeótropo ternário, o que usualmente ocorre com outros solventes.

Em segundo lugar, foi proposto o método de extração líquido-líquido usando o n-hexano como solvente e, posteriormente, o MIBK (metil-isobutil-cetona), sendo esse último solvente o mais indicado por Cusack (1996), como também mencionado por Long (1995) no processo chamado Chem-Pro.

Nos processos biológicos, como já foram citados, não ocorre a adição de solventes (geralmente tóxicos), mas, para o caso do fenol, o processo biológico somente é viável quando existe uma concentração de fenol menor que 200 mg/L (Braile & Cavalcanti, 1993) ou 265 mg/L (Dai *et al.*, 1998).

A concentração do fenol no ponto de azeotropia para a mistura água+fenol é de 0,019 (fração molar) que equivale a 91884 mg/L de fenol. Estudou-se, posteriormente, a variação da composição da corrente. Essa composição mínima foi utilizada neste estudo haja visto a maior dificuldade de separação nesta região de concentração do fenol (formação de um azeótropo). O processo de destilação é recomendado para correntes concentradas de fenol, não sendo indicado quando se deseja separar concentrações baixas (ppm) de fenol da água.

Na seqüência são apresentados, os três processos de separação estudados para a mistura (fenol/água): destilação azeotrópica com tolueno, extração líquido-líquido com n-hexano e a extração líquido-líquido com o metil-isobutil-cetona (MIBK), sempre com o foco da obtenção de correntes aquosas finais com o mínimo de contaminante, além da otimização dos processos.

4.2.1. Destilação azeotrópica do sistema fenol/água, usando tolueno como solvente

O solvente escolhido, tolueno (PE = 110,6°C), forma um novo azeótropo (binário) quando adicionado ao sistema fenol/água, portanto, para esse sistema seria possível a separação por destilação azeotrópica. A escolha do tolueno como solvente na separação do fenol pela destilação azeotrópica se deve ao fato da maior eficiência da separação, de acordo com os resultados obtidos por Xavier (2000), que ainda comentou da necessidade da retirada de traços de tolueno da fase aquosa, o que faz parte do objetivo desse trabalho.

Com a adição do tolueno na coluna, forma-se um produto de fundo contendo basicamente fenol, e um produto de topo, contendo basicamente tolueno e água (Figura 4.1). O ponto de ebulição do azeótropo água/fenol é 99,5 °C e do azeótropo tolueno/água 85,0 °C.

Na Figura 4.1, apresenta-se o fluxograma do processo de destilação azeotrópica com a nomenclatura designada das correntes.

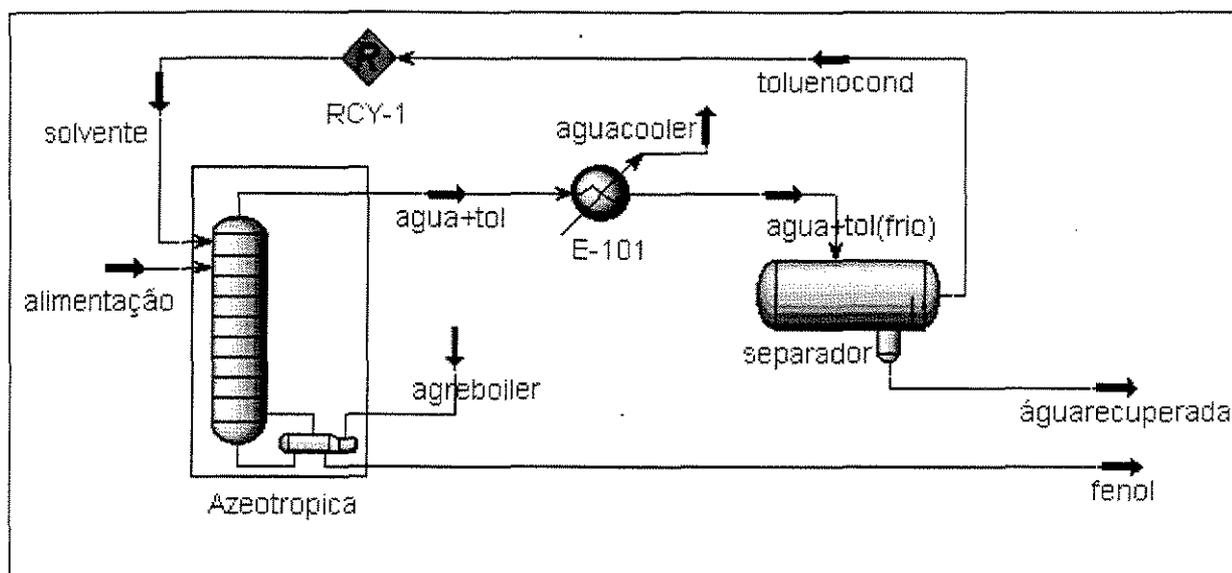


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de destilação azeotrópica do sistema água/fenol/tolueno

O modelo termodinâmico escolhido para os cálculos da fase líquida desse processo foi o NRTL, por ser um modelo que representa bem o sistema (Novák *et al.*, 1987). Não estão disponíveis dados experimentais no DECHEMA para os sistemas água/tolueno e tolueno/fenol, por isso foram utilizados os parâmetros binários existentes no banco de dados do simulador (Tabela 4.1). Xavier (2000) relatou que é de se esperar que os sistemas tenham comportamento semelhante ao calculado e que não foi detectada a presença de azeótropos ternários, conforme Horsley (1973) relatou. Prestes (1995) também escolheu o NRTL para os cálculos do coeficiente de atividade da fase líquida no equilíbrio de fases.

Tabela 4.1 - Parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL do simulador Hysys.Processo do sistema água(1), fenol(2) e tolueno(3)

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13} [cal/gmol]	a_{31} [cal/gmol]	a_{23} [cal/gmol]	a_{32} [cal/gmol]
NRTL	2422,759	1840,776	4293,937	5642,37	847,767	-64,343
	$\alpha_{12}=0,632$		$\alpha_{13}=0,200$		$\alpha_{23}=0,172$	

Considerou-se para efeitos comparativos dos resultados, a fase vapor como sendo ideal. Foram testados modelos para a fase vapor e nenhuma diferença significativa foi observada. A variação da pressão não implicou num deslocamento do azeótropo a um nível desejado (Prestes, 1995), portanto, foi usado no processo a pressão de 1 atm.

Para as simulações feitas no Hysys.Process foram adotadas as seguintes especificações:

- Fração molar de fenol de 99,999%;
- Uma corrente de alimentação de 100 kgmol/h com composições variadas de fenol, anteriores ao ponto azeotrópico (Tabela 4.2);
- Pressão do sistema de 1 atm.; e
- temperatura da corrente da alimentação de 30°C e do solvente, inicialmente, de 30°C;

Um estudo das influências das variáveis do processo foi feito (Tabela 4.2). Tentou-se anular a presença de solvente e fenol na corrente aquosa final, além de minimizar: o custo de energia total, a quantidade de solvente e o número de operações do processo, objetivando uma maior eficiência no processo global.

A metodologia adotada deu-se pelas variações sucessivas das variáveis do processo (em **negrito** – Tabela 4.2), alterando-se uma variável do processo e fixando-se as demais. O objetivo foi obter o maior número de possibilidades para uma corrente residual aquosa final (“aguarecuperada”) com uma fração molar de água mais próxima de 1 (sem a presença de outros componentes).

As variáveis analisadas foram: número de estágios da coluna de destilação azeotrópica, posição da alimentação, relação entre a vazão do solvente e a vazão da alimentação (R), a composição da alimentação, a temperatura de resfriamento da corrente de topo da coluna e a especificação do fenol. Os valores e resultados dessas variáveis se encontram discutidos individualmente.

Tabela 4.2. - Análise das variáveis na separação do fenol da água com o tolueno

Simulação	Número de estágios	Posição da alimentação do Solvente	Posição da alimentação (fenol/água)	R (vazão de solvente/alimentação)	Composição alimentação (fração molar de fenol)	Especificação do fenol recuperado (fração molar)	Temperatura da corrente "água+tol(frio)" (°C)	RESULTADOS	
								Energia do resfriador (kJ/h)	Fração molar da água recuperada
1	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
2	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	10	6,537.10 ⁶	0,99987
3	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	15	6,501.10 ⁶	0,99986
4	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	20	6,464.10 ⁶	0,99984
5	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	25	6,427.10 ⁶	0,99982
6	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
7	10	1	5	0,5	0,2	0,99990	5	6,570.10 ⁶	0,99989
8	10	1	5	0,5	0,2	0,99990	25	6,423.10 ⁶	0,99982
9	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
10	10	1	5	0,5	0,15	0,99999	5	6,644.10 ⁶	0,99989
11	10	1	5	0,5	0,10	0,99999	5	6,716.10 ⁶	0,99989
12	10	1	5	0,5	0,05	0,99999	5	6,787.10 ⁶	0,99989
13	10	1	5	0,5	0,019	0,99999	5	6,832.10 ⁶	0,99989
14	10	1	5	3,5	0,2	0,99999	5	2,181.10 ⁷	0,99989
15	10	1	5	3,2	0,2	0,99999	5	2,006.10 ⁷	0,99989
16	10	1	5	3,0	0,2	0,99999	5	1,930.10 ⁷	0,99989
17	10	1	5	2,0	0,2	0,99999	5	1,430.10 ⁷	0,99989
18	10	1	5	1,5	0,2	0,99999	5	1,180.10 ⁷	0,99989
19	10	1	5	1,2	0,2	0,99999	5	1,031.10 ⁷	0,99989
20	10	1	5	1,0	0,2	0,99999	5	9,314.10 ⁶	0,99989
21	10	1	5	0,8	0,2	0,99999	5	8,321.10 ⁶	0,99989
22	10	1	5	0,6	0,2	0,99999	5	7,331.10 ⁶	0,99989
23	10	1	5	0,4	0,2	0,99999	5	6,345.10 ⁶	0,99989
24	10	1	5	0,2	0,2	0,99999	5	5,360.10 ⁶	0,99989
25	10	1	5	0,12	0,2	0,99999	5	4,961.10 ⁶	0,99989
26	10	1	5	0,09	0,2	0,99999	5	5,010.10 ⁶	0,99225
27	10	1	5	<0,09	0,2	0,99999	5	Não	Convergiu
28	10	1	5	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
29	10	1	6	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
30	10	1	6	0,2	0,2	0,99999	5	5,360.10 ⁶	0,99989
31	10	1	6	1,0	0,2	0,99999	5	9,314.10 ⁶	0,99989
32	10	1	7	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
33	10	1	7	0,2	0,2	0,99999	5	5,360.10 ⁶	0,99989
34	10	1	7	1,0	0,2	0,99999	5	9,314.10 ⁶	0,99989
35	10	1	8	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
36	10	1	8	0,2	0,2	0,99999	5	5,360.10 ⁶	0,99989
37	10	1	8	1,0	0,2	0,99999	5	9,314.10 ⁶	0,99989
38	10	1	9	0,5	0,2	0,99999	5	6,573.10 ⁶	0,99989
39	10	1	9	0,2	0,2	0,99999	5	não	Convergiu
40	10	1	9	1,0	0,2	0,99999	5	9,314.10 ⁶	0,99989

Variação do número de estágios

A variação do número de estágios (10, 20 e 30) na coluna azeotrópica implicou em uma recuperação de água com as concentrações de tolueno constantes (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Variação do número de estágios da coluna do sistema: fenol/água/tolueno

Número de estágios da coluna azeotrópica	Fração molar de tolueno na água recuperada	Concentração de tolueno na água recuperada (ppm)	Composição de fenol na água recuperada (mg/L)
10	0,00011	579	3
20	0,00011	579	3
30	0,00011	579	3

Mesmo com o aumento no número de estágios a fração molar de tolueno (solvente) permaneceu a mesma. Por esse motivo, nas simulações subsequentes, foi escolhida uma coluna de 10 estágios para as simulações (Tabela 4.2), por representar um menor custo de fabricação e operação.

Variação da temperatura da corrente do topo da coluna azeotrópica (“água+tol”)

A alteração da temperatura da corrente do topo da coluna azeotrópica, foi promovida pelo resfriador (“E-101” - Figura 4.1) antes de chegar-se ao condensador. Essa corrente resfriada foi denominada de “água+tol(frio)”. A partir dessa alteração têm os resultados da Tabela 4.4 (simulações 1 a 5 da Tabela 4.2).

Com a diminuição da temperatura dessa corrente, houve uma separação maior das fases no separador. Isso ocorreu devido à variação da solubilidade entre os compostos, diminuindo, assim, as quantidades de fenol e, principalmente, de tolueno na fase pesada do separador (água recuperada).

Tabela 4.4. – Variação da temperatura da corrente do topo da coluna

Simulação	Temperatura da corrente “água+tol” resfriada (°C)	RESULTADOS			
		Energia do refeedor (kJ/h)	água recuperada (fração molar)	Composição de tolueno na água recuperada (mg/L)	Composição de fenol na água recuperada (mg/L)
1	5	6,573.10 ⁶	0,99989	579	3
2	10	6,537.10 ⁶	0,99987	649	4
3	15	6,501.10 ⁶	0,99986	724	4
4	20	6,464.10 ⁶	0,99984	805	4
5	25	6,427.10 ⁶	0,99982	891	4

A partir desse resultado, as outras análises do processo, foram feitas sempre com o intuito de se resfriar a corrente “água+tol”(Figura 4.1) à 5° C. Pode-se concluir que, para a faixa de temperatura analisada (de 5 à 60°C), quanto menor for a temperatura da corrente “água+tol(frio)”, maior será a separação da água recuperada.

Variação da especificação da composição do fenol recuperado

A especificação da composição do fenol recuperado depende da pureza de fenol requerida no processo (Tabela 4.5 – simulações 6 e 7 da Tabela 4.2).

Assumiui-se, para análise de outras variáveis uma especificação para o fenol de 0,99999 (fração molar), mas pode haver diminuição do gasto de energia total quando, por exemplo, for requerida uma pureza de fenol de 99,00 %, sem comprometer a qualidade da água recuperada (mesma quantidade de fenol e tolueno presentes), representando, assim, uma economia de 6,45 % do gasto de energia do refeedor, como pode ser observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Análise da especificação da fração molar do fenol no simulador

Simulação	Especificação do fenol (fração molar)	RESULTADOS			
		Energia Refervedor (kJ/h)	Fração molar da água recuperada	Composição de fenol na água recuperada (mg/L)	Composição de tolueno na água recuperada (mg/L)
6	0,99999	$6,573.10^6$	0,99989	3	579
7	0,99990	$6,570.10^6$	0,99989	3	579
7A*	0,99900	$6,553.10^6$	0,99989	3	579
7B*	0,99000	$6,130.10^6$	0,99989	3	579

* novas simulações

Variação da composição do fenol/água na alimentação

Pelos resultados da composição fenol/água na corrente de alimentação (Tabela 4.6 - simulações 9 a 13 da Tabela 4.2), conseguiu-se a mesma eficácia na separação quando houve uma maior concentração de fenol na água, porém chegou-se a um gasto de energia menor.

Tabela 4.6. – Variação da composição fenol/água

Simulação	Fração molar de fenol na alimentação	RESULTADOS	
		Energia Refervedor (kJ/h)	água recuperada (fração molar)
9	0,2	$6,573.10^6$	0,99989
10	0,15	$6,644.10^6$	0,99989
11	0,10	$6,716.10^6$	0,99989
12	0,05	$6,787.10^6$	0,99989
13	0,019	$6,832.10^6$	0,99989

O gasto de energia no refervedor é menor, quando há uma quantidade de fenol maior na alimentação, devido à menor proporção de água na coluna que será retirada no topo, consumindo, assim, uma menor quantidade de energia para a sua evaporação. Além disso, o tolueno mostrou-se como um solvente que atinge um mesmo grau de separação (fração molar na água recuperada), tanto para uma alimentação com 2% de fenol, quanto para 20% de fenol (molar).

Variação da vazão de solvente/alimentação (R) usado na coluna azeotrópica

Dependendo das condições do processo de destilação azeotrópica há uma vazão ótima de solvente a ser utilizada. A diminuição na vazão de solvente reduz o gasto de energia, mas há um valor de solvente mínimo para a convergência dos resultados no simulador. Esse valor, para o nosso caso em estudo, ficou estipulado em torno de 12 kgmol/h para 100 kgmol/h de alimentação (fração molar 0,2 de fenol e 0,8 de água) equivalente a $R = 0,12$ (Tabela 4.7). E quando foi utilizada uma vazão menor (9 kgmol/h) de solvente, ocorreu um aumento no valor da energia (Simulação 26 da Tabela 4.7), chegando a não haver a convergência dos dados (valor de $R < 0,09$ – Simulação 27). Nesses casos, o simulador apresentou a informação de “fatal error”.

Tabela 4.7 – Variação da taxa de solvente/alimentação usando coluna azeotrópica

Simulação	R (vazão solvente/alimentação)	Resultados			
		Energia do refeedor (kJ/h)	Fração molar da água recuperada	Composição de fenol na corrente de água recuperada (mg/L)	Composição de tolueno na corrente de água recuperada (mg/L)
14	3,5	$2,181 \cdot 10^7$	0,99989	<0,5	579
15	3,2	$2,006 \cdot 10^7$	0,99989	<0,5	579
16	3,0	$1,930 \cdot 10^7$	0,99989	1	579
17	2,0	$1,430 \cdot 10^7$	0,99989	1	579
18	1,5	$1,180 \cdot 10^7$	0,99989	1	579
19	1,2	$1,031 \cdot 10^7$	0,99989	2	579
20	1,0	$9,314 \cdot 10^6$	0,99989	2	579
21	0,8	$8,321 \cdot 10^6$	0,99989	2	579
22	0,6	$7,331 \cdot 10^6$	0,99989	3	579
23	0,4	$6,345 \cdot 10^6$	0,99989	3	579
24	0,2	$5,360 \cdot 10^6$	0,99989	4	579
25	0,12	$4,961 \cdot 10^6$	0,99989	3	579
26	0,09	$5,010 \cdot 10^6$	0,99225	32564	765
27	<0,09	Não	Convergiu	-	-

O aumento da vazão do solvente (aumento de R) implicou em uma maior separação do fenol da água recuperada pela destilação azeotrópica (Figura 4.2), mas com um maior gasto de energia (Tabela 4.7).

A linha de tendência traçada, no gráfico da Figura 4.2, revela o comportamento esperado da concentração de fenol na água, com a alteração no valor da vazão solvente/alimentação (R). O simulador apresentou resultados de concentração de fenol em números inteiros, na ordem de ppm, dando a idéia inicial de que teriam valores constantes em partes do gráfico, necessitando, assim, traçar essa linha de tendência. Como o limite mínimo de fenol detectado no simulador foi de 0,5 ppm, reportou-se pontos no gráfico como valores menores que 0,5 ppm.

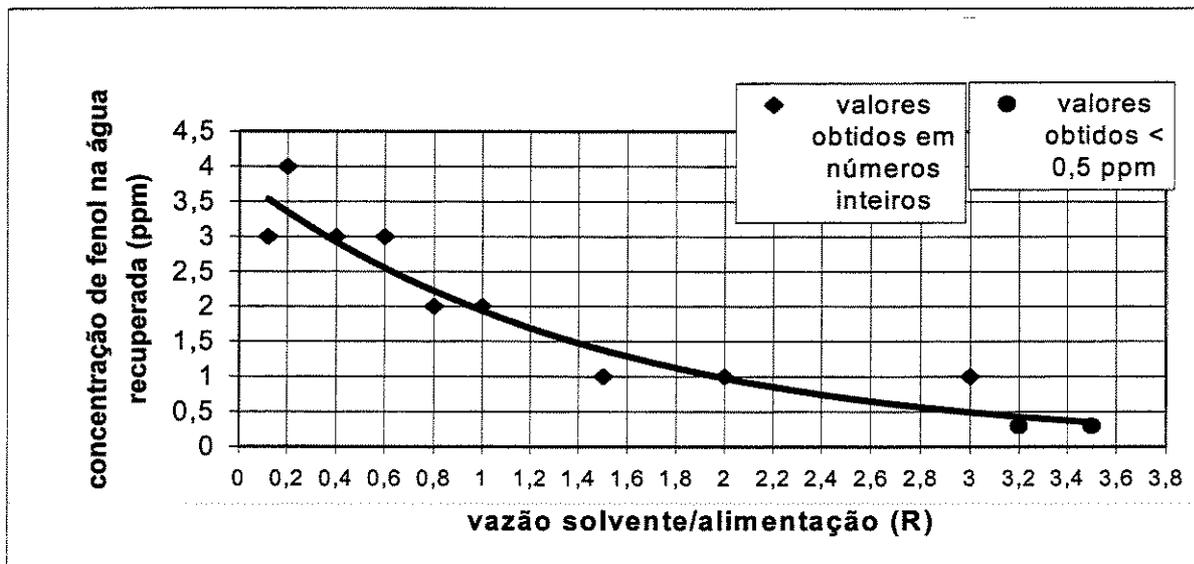


Figura 4.2 – Variação da taxa de solvente/alimentação versus concentração de fenol na água recuperada

A quantidade de tolueno presente na água não mostrou-se alterada com a variação de R, permanecendo na concentração de 579 ppm.

Variação da posição da corrente de alimentação

Na Tabela 4.8 (simulações da Tabela 4.2), mostra-se a alteração tanto da posição da alimentação, quanto da razão vazão de solvente/alimentação (R), o que permite avaliar a influência das variáveis simultaneamente. Foram incluídas outras simulações (41 a 48) para efeitos comparativos.

Tabela 4.8 – Variação da posição da corrente da alimentação e da taxa de S/F

Simulação	Posição da alimentação do Solvente	Posição da alimentação.	R (vazão solv/alimentação)	RESULTADOS			
				Energia do refeedor (kJ/h)	Fração molar da água recuperada	Composição de fenol na corrente de água recuperada (mg/L)	Composição de tolueno na corrente de água recuperada (mg/L)
24	1	5	0,2	5,360.10 ⁶	0,99989	3	579
28	1	5	0,5	6,573.10 ⁶	0,99989	3	579
20	1	5	1,0	9,314.10 ⁶	0,99989	2	579
17	1	5	2,0	1,430.10 ⁷	0,99989	1	579
14	1	5	3,5	2,181.10 ⁷	0,99989	<0,5	579
29	1	6	0,5	6,573.10 ⁶	0,99989	3	579
30	1	6	0,2	5,360.10 ⁶	0,99989	3	579
31	1	6	1,0	9,314.10 ⁶	0,99989	3	579
41*	1	6	3,5	2,157.10 ⁷	0,99989	1	579
32	1	7	0,5	6,573.10 ⁶	0,99989	3	579
33	1	7	0,2	5,360.10 ⁶	0,99989	3	579
34	1	7	1,0	9,314.10 ⁶	0,99989	3	579
35	1	8	0,5	6,573.10 ⁶	0,99989	3	579
36	1	8	0,2	5,360.10 ⁶	0,99989	3	579
37	1	8	1,0	9,314.10 ⁶	0,99989	3	579
38	1	9	0,5	6,573.10 ⁶	0,99989	3	579
39	1	9	0,2	Não	Convergiu	-	-
40	1	9	1,0	9,314.10 ⁶	0,99989	3	579
42*	1	4	0,5	6,573.10 ⁶	0,99988	17	579
43*	1	4	0,2	5,360.10 ⁶	0,99988	7	579
44*	1	4	1,0	9,314.10 ⁶	0,99988	24	579
45*	1	4	3,5	2,157.10 ⁷	0,99988	25	579
46*	1	3	0,5	6,573.10 ⁶	0,99987	98	579
47*	1	3	0,2	5,360.10 ⁶	0,99988	54	579
48*	1	3	1,0	9,314.10 ⁶	0,99986	118	579

* simulações incluídas para comparação

Na Figura 4.3 estão apresentados, graficamente, os resultados da concentração de fenol obtida na corrente final em função da posição da alimentação principal (corrente de fenol+água). Os resultados com menores concentrações de fenol encontram-se com a posição da corrente da alimentação no prato central (Nº5) e o solvente no topo (Prato Nº1). A alimentação num prato anterior ao 5, diminui o contato dos líquidos na coluna, prejudicando a separação (maior quantidade de fenol). Com o aumento de R, contribuiu-se para uma pequena diminuição do fenol na água recuperada, apenas em posições da alimentação nos pratos 6, 7, 8 e 9, mas para os pratos anteriores ao 5 (pratos 3 e 4) o aumento de R implicou em maiores concentrações de fenol na água recuperada.

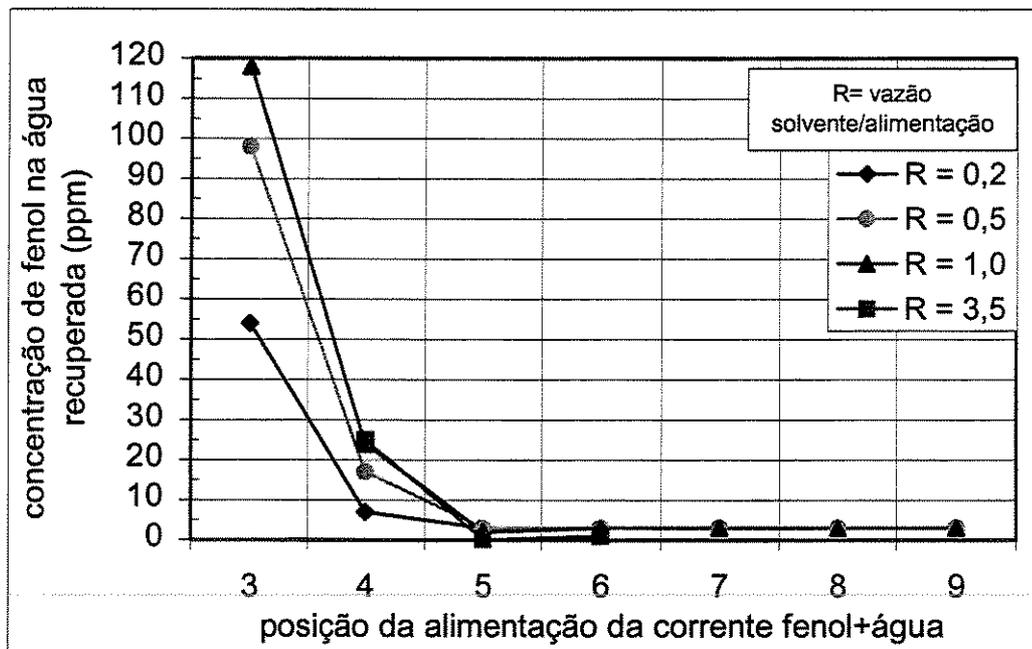


Figura 4.3 – Concentração de fenol na corrente final versus posição da alimentação em coluna de 10 pratos (com prato 1 no topo)

As condições gerais do processo da simulação 15 (Tabela 4.7) são reportadas nas Tabelas 4.9, 4.10, e 4.11, onde apresentou-se água recuperada com níveis de fenol $< 0,5$ mg/L, portanto, dentro dos padrões ambientais, mas sem grande contribuição para a diminuição da composição de tolueno na água (579 ppm).

Tabela 4.9 – Composição molar e mássica da simulação 15 do processo de destilação azeotrópica

Composição							
	solvente	alimentação	agua+tol	fenol	agua+tol(frio)	toluenocond	águarecuperada
Fração molar (Fenol)	0.000000	0.200000	0.000002	0.999990	0.000002	0.000003	0.000000
Fração molar (H ₂ O)	0.000000	0.800000	0.199999	0.000010	0.199999	0.000007	0.999887
Fração molar (Tolueno)	1.000000	0.000000	0.799999	0.000000	0.799999	0.999990	0.000113
Fração mássica (Fenol)	0.000000	0.586354	0.000003	0.999998	0.000003	0.000003	0.000000
Fração mássica (H ₂ O)	0.000000	0.433646	0.046601	0.000002	0.046601	0.000001	0.999420
Fração mássica (Tolueno)	1.000000	0.000000	0.953396	0.000000	0.953396	0.999996	0.000579

Tabela 4.10.- Condições de operação da simulação 15 do processo de destilação azeotrópica

Fluxo material								
		solvente	alimentação	agua+tol	fenol	agua+tol(frio)	toluenocond	águarecuperada
Fração vapor		0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperatura	C	5.000	30.00	102.7	181.6	5.000	5.000	5.000
Pressão	atm	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fluxo molar	kgmole/h	320.0	100.0	400.0	20.00	400.0	320.0	80.01

Tabela 4.11 - Gasto de energia no refeedor da simulação 15 do processo de destilação azeotrópica

Energia		
		agrebóiler
Energia	kJ/h	2.006e+07

O consumo de energia do refeedor da simulação 15 (Tabela 4.11) será utilizado para efeitos comparativos entre os processos estudados.

Análise Ambiental dos Resultados

Os melhores resultados simulados (Tabelas 4.2, 4.7 e 4.8) encontram-se na Tabela 4.12, que contém dados comparativos das corrente finais de água recuperada com a legislação vigente, inclusive mencionando a quantidade de energia do refeedor requerida no processo e a razão (R) da simulação.

Tabela 4.12– Composição da corrente de água recuperada do processo de destilação azeotrópica usando o tolueno como solvente em 2 simulações selecionadas

Simulação	Energia Refervedor (kJ/h)	R	Componente na água recuperada	ou mg/L ppm	Máximo permitido
15	$2,006 \cdot 10^7$	3,2	Fenol	< 0,5	0,5 ppm (CONAMA N. 20 – Federal); 0,5 ppm (Lei 997/76 – seção II - tipo1-s/ estação de tratamento - Estadual); 5 ppm (Lei 997/76 - seção II - tipo2 – lançados em rede de esgoto provido de tratamento)
			Tolueno	579	200 ppm (níveis toxicológicos – ACGIH)
25	$4,961 \cdot 10^6$	0,12	Fenol	3	0,5 ppm (CONAMA N. 20 – Federal); 0,5 ppm (Lei 997/76 – seção II - tipo1-s/ estação de tratamento - Estadual); 5 ppm (Lei 997/76 - seção II - tipo2 – lançados em rede de esgoto provido de tratamento)
			Tolueno	579	200 ppm (níveis toxicológicos – ACGIH)

Dos resultados apresentados, a separação do sistema fenol/água com tolueno apresentou favoráveis contribuições para a água recuperada (menor quantidade de fenol e tolueno na água) com:

- ✓ a diminuição na temperatura da corrente de saída do topo da coluna;
- ✓ alteração na vazão da corrente de solvente (S);
- ✓ alteração na posição da corrente de alimentação na coluna.

Uma boa estimativa de posições ótimas da alimentação é a entrada de solvente no topo da coluna e da alimentação (fenol/água) no prato central da coluna.

Não houve contribuições com:

- ✓ aumento no número de estágios (pratos) da coluna (fixado mínimo de 10);

- ✓ aumento da pureza de fenol exigida no processo;
- ✓ alteração da composição fenol/água na corrente da alimentação;

Um dado relevante é a presença de 579 ppm de tolueno na água. Os níveis toxicológicos do ACGIH reportam valores tóxicos limitantes de 200 ppm, portanto valores acima do exigido. Shim & Yang (1998) sugere tratamentos por um bioreator de leito fibroso que tolera concentrações de tolueno de até 1000 mg/L. Esse bioreator de leito fibroso poderia ser um tipo de processo que permitiria a associação com essa corrente advinda do processo de destilação pelo tolueno.

A temperatura da água recuperada na destilação azeotrópica do fenol se encontra à 5°C, portanto dentro dos limites estabelecidos (CONAMA N.20 e Lei Estadual 997/76). Por apresentar baixa temperatura, essa corrente de água poderia ser usada como líquido refrigerante, aproveitando essa energia.

Deve-se ressaltar a grande contribuição desse item (4.2.1) quanto a minimização de contaminantes na água em processos já existentes na indústria, mas deve-se considerar ainda, muitos aspectos financeiros para a aplicação desse processo, haja visto a presença de tolueno na água recuperada final. Dentre esses aspectos financeiros podemos citar: a necessidade de recuperação do fenol (produto comercializado), a quantidade de fenol presente na água inicialmente, a disponibilidade de energia para esse processo, entre outros.

4.2.2. Extração líquido-líquido da mistura fenol + água usando n-hexano como solvente

O processo de separação líquido-líquido possui uma coluna extratora (Fig. 4.4) onde ocorre o contato entre a alimentação do solvente (fundo) com a corrente alimentada (topo), que neste caso é a corrente fenol+água. Esse contato entre os componentes do sistema está relacionado ao coeficiente de distribuição e seletividade de cada um dos compostos.

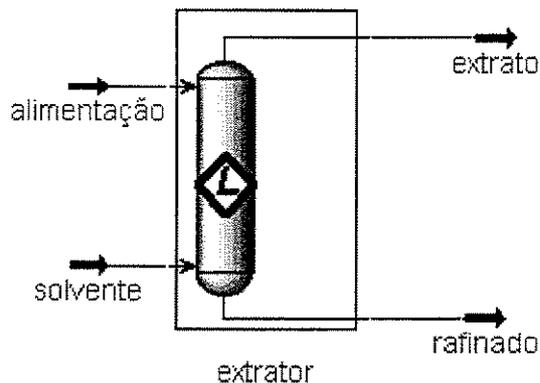


Figura 4.4 – Extração líquido-líquido

Na separação do fenol da água pela extração líquido-líquido, foi escolhido o n-hexano por ser um solvente já utilizado na destilação azeotrópica.

A extração líquido-líquido, para esse sistema água(1), fenol(2) e hexano(3), foi simulada tanto usando o modelo termodinâmico NRTL como o UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida (Tabela 4.13). Os parâmetros de interação binários para o par fenol/hexano e para o par água/hexano foram fornecidos pelo Hysys.Process (Tabela 4.13).

Tabela 4.13. Parâmetros de interação a_{ij} e α_{ij} para os 3 componentes nos modelos NRTL e UNIQUAC Sistema água(1), fenol(2) e n-hexano(3)

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13}^* [cal/gmol]	a_{31}^* [cal/gmol]	a_{23}^* [cal/gmol]	a_{32}^* [cal/gmol]
NRTL	2422,759	1840,776	4736,983	3300,610	290,978	2633,131
	$\alpha_{12}=0,632$		$\alpha_{13}=0,200$		$\alpha_{23}=0,200$	
UNIQUAC	1054,300	-553,575	1470,914	-157,129	-185,881	1281,143

Valores do banco de dados do Hysys.Process, *= valores estimados pelo Hysys.Process com UNIFAC-ELL.

Nessa extração, a composição das correntes de saída no topo (extrato) e fundo (refinado) da coluna, servem de primeira análise para a aplicabilidade do processo (Tabela 4.14). Também, a Figura 4.5 reporta as linhas de amarração do equilíbrio das fases líquidas a 1atm e 30° C (condições de operação analisadas). Para se obter melhores resultados, variou-se a relação vazão de solvente/alimentação (R) e também, a composição da alimentação (fenol + água).

Tabela 4.14 – Análise dos variáveis na ELL do sistema fenol+água usando n-hexano

Simulação	Número de estágios	Fração molar de fenol na alimentação	R	Composição (fração molar) do Extrato			Composição (fração molar) do refinado		
				Água	Fenol	n-hexano	água	fenol	n-hexano
				1	10	0,2000	2,0	0,0008	0,0032
2	10	0,2000	0,5	0,0008	0,0032	0,9960	0,8004	0,1985	0,0011
3	10	0,0500	0,5	0,0008	0,0027	0,9965	0,9511	0,0487	0,0002
4	10	0,0001	0,5	0,0008	0,0001	0,9991	0,9998	0,0001	0,0001

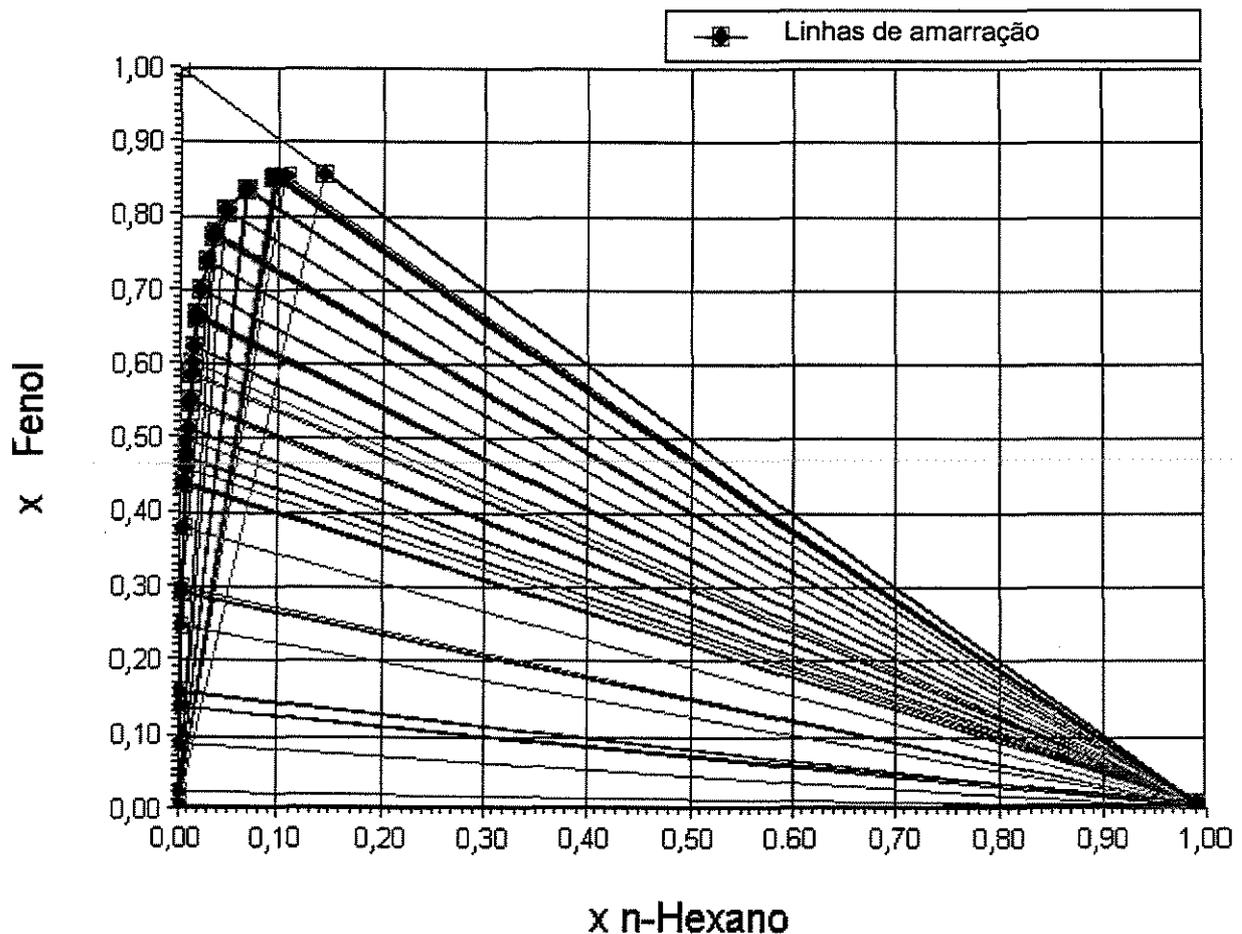


Figura 4.5 – Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido do sistema água/n-hexano/fenol a 30°C e 1 atm

Com os resultados das simulações, observa-se que a corrente de refinado apresentou, praticamente, as mesmas características da composição da alimentação, pois tanto a corrente denominada de extrato, como a corrente denominada de refinado, apresentaram os três componentes (fenol, água e n-hexano), atribuindo assim, poucas contribuições da extração líquido-líquido para esse sistema fenol/água usando o n-hexano. Até para menores concentrações de fenol presentes na alimentação (simulação 4), não se obteve favorável separação.

Aumentou-se também o número de estágios, mas sem contribuições para melhorar a separação, portanto, conclui-se desse estudo, que seria inviável aplicação de um processo de extração líquido-líquido para promover uma separação do fenol da água usando o n-hexano como solvente.

4.2.3. Extração líquido-líquido da mistura fenol + água usando metil-isobutil-cetona

Devido ao alto coeficiente de distribuição, à baixa solubilidade em água, à baixa toxicidade e à estabilidade química, Cusack (1996) sugere o metil-isobutil-cetona (MIBK), quando comparado com tolueno, benzeno, isopropil éter e n-butil acetato, como um bom solvente para a extração líquido-líquido de água residuárias que contenham fenol. A partir dessa informação, utilizamos o MIBK, como o solvente, num processo completo de extração líquido-líquido para um sistema água/fenol.

Para o sistema, água(1), fenol(2) e MIBK(3), tanto para o modelo termodinâmico NRTL como para o UNIQUAC, os pares de interação binária fenol/MIBK foram preditos usando-se o Hysys.Process (Tabelas 4.15 e 4.16). Xavier (2000) relata que os valores dos parâmetros estimados com os métodos UNIFAC-ELL e UNIFAC-ELV, representam valores apropriados para a maioria dos diferentes sistemas estudados em seu trabalho. A partir dessa informação, adotou-se o modelo termodinâmico NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida.

Tabela 4.15. Parâmetros de interação a_{ij} e α_{ij} para os 3 componentes: água(1), fenol(2) e MIBK(3), no modelo NRTL

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13}^* [cal/gmol]	a_{31}^* [cal/gmol]	a_{23}^* [cal/gmol]	a_{32}^* [cal/gmol]
NRTL	2422,759	1840,776	2868,856	973,517	-3035,145	6531,586
	$\alpha_{12}=0,632$		$\alpha_{13}=0,200$		$\alpha_{23}=0,200$	

Valores do banco de dados do Hysys.Process, *= valores estimados pelo Hysys.Process com UNIFAC-ELL

Tabela 4.16. Parâmetros de interação a_{ij} para os 3 componentes: água(1), fenol(2) e MIBK(3) no modelo UNIQUAC

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13}^* [cal/gmol]	a_{31}^* [cal/gmol]	a_{23}^* [cal/gmol]	a_{32}^* [cal/gmol]
UNIQUAC	1054,300	-553,575	148,687	1286,232	-643,045	-332,489

Valores do banco de dados do Hysys.Process, *= valores estimados pelo Hysys.Process com UNIFAC-ELL.

O fluxograma do processo está apresentado na Figura 4.6. Além da coluna de extração líquido-líquido (extrator – 10 estágios), há duas outras colunas: a de recuperação (20 estágios), com propósito da recuperação do solvente, e a de dessorção (10 estágios), para a retirada dos traços de MIBK da água.

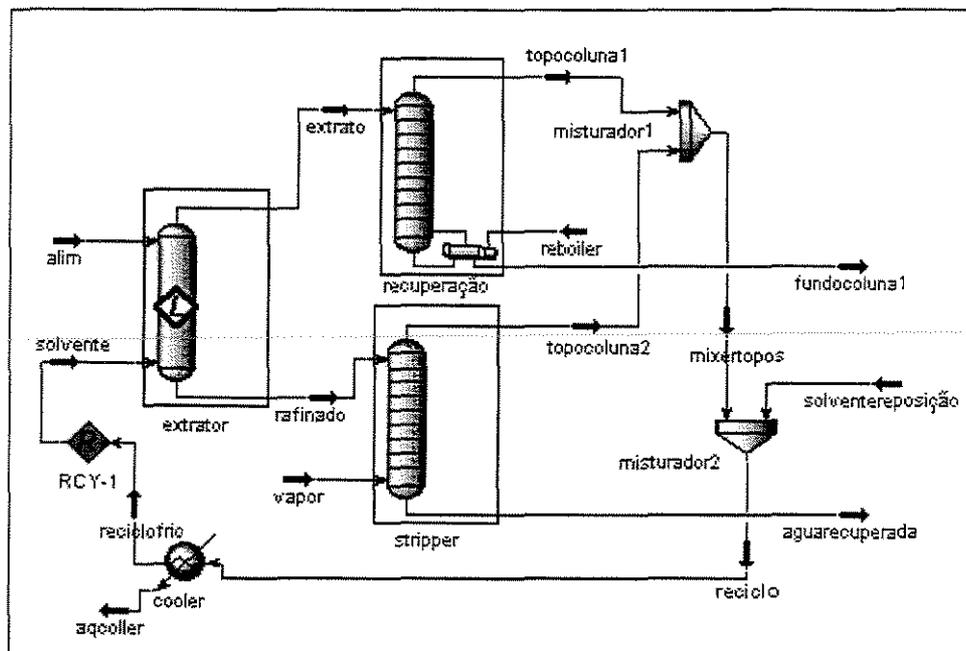


Figura 4.6 – Fluxograma geral, incluindo reciclo do processo de separação fenol/água utilizando MIBK

Partiu-se de uma composição de solvente de 0,8 de MIBK e 0,2 água (fração molar). Não se obtiveram resultados satisfatórios na corrente residual de água (“*aguarecuperada*”) quando há somente solvente puro na corrente denominada *solvente*. O fluxograma da Figura 4.7 representa a análise inicial do processo. A corrente de *reciclo* é adicionada posteriormente, após igualarmos as suas composições e vazões. Houve a necessidade da reposição de MIBK (“*solventereposição*”) para ser possível a adição do refluxo. Isto se deve a perdas de MIBK na corrente do fundo da coluna de recuperação (“*fundocoluna1*”).

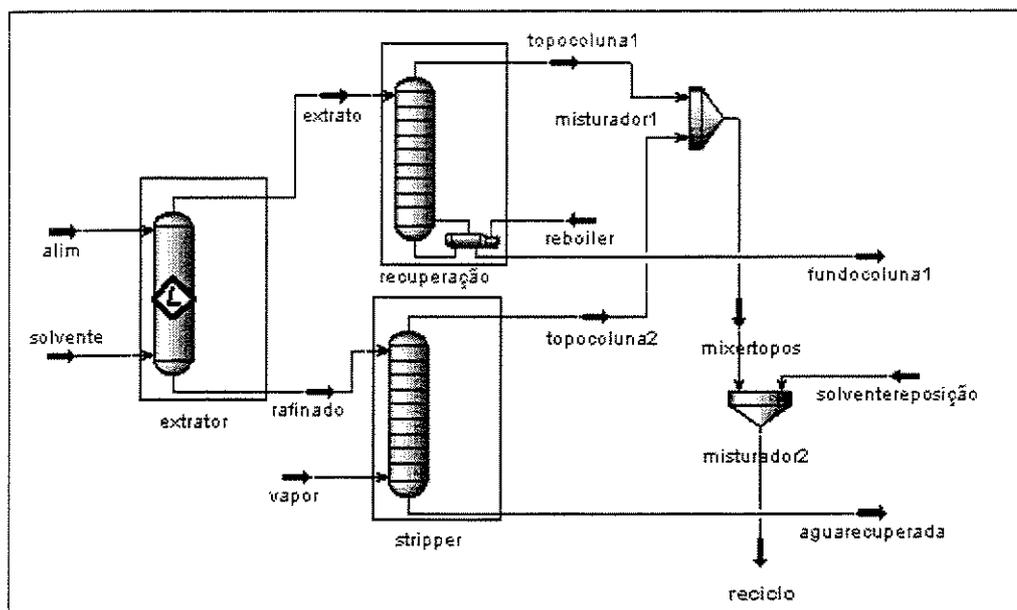


Figura 4.7. – Fluxograma parcial do processo de separação fenol/água utilizando MIBK

Os resultados de diferentes composições de fenol presente na corrente de alimentação (alim) são apresentados na Tabela 4.17. Observou-se que há um aumento na quantidade de solvente a ser repostado, quando se tem mais fenol a ser extraído (composição maior de fenol na alimentação). Isso era esperado, devido à perda existente de MIBK (solvente) na corrente de fenol recuperado (“*fundocoluna1*”). Também, a aplicação do processo de extração líquido-líquido está centrada em correntes mais diluídas, o que realmente diminui o custo com a reposição de solvente.

Tabela 4.17 – Resultados da extração líquido-líquido com MIBK

Simulação	Fração molar de fenol na alimentação	Energia consumida no refeedor (kJ/h)	Fenol na água recuperada (ppm)	Reposição de solvente (kgmol/h)	Vazão de vapor introduzida no stripper (kgmol/h)
1	0,200	$5,274.10^6$	<0,5	2,18	15
2	0,020	$4,658.10^6$	<0,5	0,45	20
3	0,002	$4,587.10^6$	<0,5	0,05	20

O fluxo de material, temperatura das correntes e composições da simulação 3 da Tabela 4.17 são apresentados nas Tabelas 4.18 e 4.19, com o intuito de documentar essas condições para possíveis comparações e/ou aplicações.

Aumentou-se o número de estágios do extrator (maior que 10 pratos), mas nenhuma alteração significativa na composição das correntes de extrato e refinado foi observada.

Tabela 4.18 – Condições de operação das correntes na simulação 3 da ELL com MIBK

Fluxo de material								
		solvente	alim	extrato	refinado	fundocoluna1	topocoluna1	vapor
Fração de vapor		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000
Temperatura	C	25.00	25.00	25.01	25.01	181.9	114.7	100.0
Pressão	atm	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fluxo molar	kgmole/h	100.0	100.0	83.15	116.8	0.2197	82.94	20.00
		topocoluna2	aguarecuperada	mixertopos	solventereposição	reciclo	reciclofrio	
Fração de vapor		1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.8554	0.0000	
Temperatura	C	97.84	100.0	114.5	25.00	107.1	25.00	
Pressão	atm	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Fluxo molar	kgmole/h	3.893	133.0	86.83	13.22	100.0	100.0	

Tabela 4.19 – Composição molar e mássica das correntes na simulação 3 da ELL com MIBK

Composição							
	solvente	alim	extrato	refinado	fundocoluna1	topocoluna1	vapor
Fração molar (Fenol)	0.000137	0.002000	0.002570	0.000000	0.919958	0.000140	0.000000
Fração molar (H2O)	0.199821	0.998000	0.038826	0.997502	0.000000	0.038829	1.000000
Fração molar (MIBK)	0.800042	0.000000	0.958804	0.002498	0.080042	0.960932	0.000000
Fração mássica (Fenol)	0.000154	0.010361	0.002494	0.000000	0.915251	0.000136	0.000000
Fração mássica (H2O)	0.042985	0.989639	0.007214	0.986268	0.000000	0.007233	1.000000
Fração mássica (MIBK)	0.956861	0.000000	0.990291	0.013732	0.084749	0.992832	0.000000
	topocoluna2	aguarecuperada	mixertopos	solventereposição	reciclo	reciclofrio	
Fração molar (Fenol)	0.000000	0.000000	0.000133	0.000000	0.000116	0.000116	
Fração molar (H2O)	0.925029	1.000000	0.078660	0.996224	0.199903	0.199903	
Fração molar (MIBK)	0.074971	0.000000	0.921207	0.003776	0.799981	0.799981	
Fração mássica (Fenol)	0.000001	0.000000	0.000134	0.000000	0.000130	0.000130	
Fração mássica (H2O)	0.889367	1.000000	0.015124	0.979362	0.043006	0.043006	
Fração mássica (MIBK)	0.310632	0.000000	0.984742	0.020638	0.956864	0.956864	

Tabela 4.20 – Energia consumida no refeedor e no resfriador da simulação 3 da ELL com MIBK

Energia			
		refeedor	resfriador
Energia	kJ/h	4.587e+06	4.765e+06

Cusack (1996) relatou que o MIBK seria facilmente desorvido da água como pode ser observado nos resultados da Tabela 4.19, pela comparação da corrente denominada *refinado e aguarecuperada*.

A retirada do resfriador (Figura 4.6) também foi estudada (Tabela 4.21). Sem o resfriamento da corrente de reciclo (107°C) não se obtém concentrações baixas de fenol, como o requerido nos parâmetros ambientais.

Tabela 4.21 – Alteração da temperatura na corrente de reciclo

Temperatura (°C) “reciclofrio”	Concentração de fenol na corrente de água recuperada (ppm)
25	< 0,5
30	1
40	1
50	2
60	3
70	5
80	8

Na corrente de fundo da coluna de recuperação (fundocoluna1), junto com o fenol, houve sempre a presença de MIBK em todas as simulações feitas, não se obtendo, portanto, nesse processo, fenol de alta pureza. Há, geralmente, a presença de 10% (molar) de MIBK, justificando, assim, a necessidade de reposição de solvente no processo.

Análise Ambiental dos Resultados

No processo de extração líquido-líquido do sistema fenol/água, usando MIBK como solvente, a concentração obtida do fenol na água na corrente “aguarecuperada” foi $< 0,5$ mg/L, portanto, dentro dos padrões de exigências ambientais (máximo 0,5 mg/L CONAMA). Não há disponíveis os parâmetros permissíveis de MIBK, seja na literatura ou informados pela CETESB, mas conseguiu-se também o valor menor detectável de $< 0,5$ mg/L nesse processo.

Nesse processo, houve a necessidade de reposição do MIBK (solvente), pois ocorreu sua perda na corrente do fundo da coluna de recuperação (fundocoluna1), descaracterizando esse tipo de processo, quando o propósito da separação do sistema água/fenol for da recuperação de fenol de alta pureza.

4.2.4. Resultados do sistema fenol/água

Preliminarmente, deve-se mencionar que existem infinitas maneiras de proceder as simulações apresentadas para o sistema fenol/água. O intuito principal foi o de obter, principalmente, a recuperação de uma água livre de contaminante (fenol e solvente), minimizando também, os custos de separação.

O solvente n-hexano, utilizado no processo de extração líquido-líquido para a separação fenol/água, apresentou resultados insatisfatórios, não promovendo a separação desejada. Por isso esses resultados não foram comparados com os demais.

Na destilação azeotrópica com o tolueno, ainda é necessário um estudo de toxicidade (item 2.3 deste trabalho) desse solvente presente nesta corrente residual (579 ppm), pois pelos parâmetros da ACGIH (Prestes, 1995), os valores deveriam estar em no máximo 200 ppm. Já,

a concentração de fenol, em vazões altas de solvente, apresentou-se dentro dos padrões ambientais exigidos (<0,5 ppm –CONAMA N.20).

No processo da extração líquido-líquido utilizando o MIBK, obtivemos, na corrente da água recuperada, uma concentração de fenol menor que 0,5 ppm sem a presença de solvente. Por outro lado, o fenol recuperado apresentou-se com sua pureza próxima de 90% (molar), estando presente 8 % de MIBK, necessitando, assim, de uma reposição do solvente no processo. Além disso, deve-se considerar a finalidade do fenol recuperado, pois apresenta, como já dito, em torno de 8% de MIBK (Tabela 4.19).

Em relação ao gasto energético, o processo de destilação azeotrópica, usando tolueno, nas melhores concentrações de água recuperada, foi de $2,006.10^7$ kJ/h, contra $5,274.10^6$ kJ/h consumida na extração líquido-líquido utilizando o MIBK. Essa comparação foi feita com a mesma composição da alimentação (20% fenol – molar), mas com outras diferentes composições de alimentação (2% e 0,2% - Tabelas 4.6 e 4.17), o consumo total energético também foi maior na destilação azeotrópica com o tolueno. Esse maior consumo deve-se ao fluxo maior de solvente (320 kgmol/h) para alcançar chegar aos níveis exigidos de fenol na corrente de água recuperada (contra os 100 kgmol/h de solvente refluxado na Extração líquido-líquido com MIBK).

Os dados comparativos do processo de destilação azeotrópica (utilizando o tolueno) com a extração líquido-líquido (utilizando do MIBK), apresentados na Tabela 4.22, podem servir de auxílio inicial para a seleção do processo mais conveniente. Esses resultados representam as condições onde se obteve uma composição de fenol na água recuperada < 0,5 ppm. Outras composições de fenol na água assemelham-se a este perfil.

Enfim, para ambos os processos descritos, chegou-se a níveis de fenol desejado na corrente final residual, mas somente para a extração líquido-líquido com o MIBK é que foram conseguidos valores reduzidos de solvente na água (< 0,5 mg/L).

Tabela 4.22 – Resultados comparativos entre o processo de destilação azeotrópica e extração líquido-líquido do sistema fenol/água

Parâmetro	Destilação azeotrópica	Extração líquido-líquido
Composição de fenol na água (fração molar)	0,2	0,2
Vazão da alimentação (kgmol/h)	100	100
Vazão de solvente refluxado (kgmol/h)	320	100
Quantidade de solvente repostado (kgmol/h)	0	2,18
Pureza do fenol recuperado (%)	99,99	≈ 90
Composição de fenol na água recuperada (ppm)	<0,5	<0,5
Composição de solvente na água recuperada (ppm)	579 (tolueno)	<0,5 (MIBK)
Total do gasto energético (kJ/h)	$2,006 \cdot 10^7$	$5,274 \cdot 10^6$
Número de colunas no processo	1	3

4.3. Sistema etanol/água

Nesta parte do trabalho, preocupou-se com as correntes residuárias geradas da separação do etanol da água de dois tipos de processos: destilação extrativa com o etilenoglicol como solvente (métodos convencional e alternativo) e destilação azeotrópica usando o benzeno e ciclohexano como solvente.

A seleção do solvente, nos processos que necessitam da adição de um novo componente, deve levar em consideração aspectos como: baixo custo, baixa corrosividade, baixa toxicidade, facilidade de disposição e além desses, para a destilação extrativa, deve possuir afinidade com um dos componentes da alimentação, alto ponto de ebulição e ser facilmente recuperado do extrato.

O processo de destilação extrativa, com os solventes etilenoglicol e glicerina, são viáveis para os casos em que a alimentação é concentrada em etanol (Vasconcelos, 1999). Para soluções diluídas seria necessário pesquisas com um solvente que apresentasse afinidade com o etanol, e não com a água. Não existe na literatura nenhum trabalho considerando essa possibilidade.

A concentração do etanol no ponto de azeotropia da água+etanol, sendo 89% de água e 11 % de etanol (fração molar), foi a composição máxima de etanol suposta na alimentação.

Isto foi determinado, haja visto a maior dificuldade de processos de separação nesta região de concentração. A maioria dos casos estudados provém de concentrações de alimentação de 0,85 de etanol e 0,15 água (molar).

Utilizou-se para a simulação o processador Hysys.Process 1.5 (Hyprotech) e dividiu-se o estudo em 4 partes: destilação extrativa do sistema etanol/água usando etilenoglicol como solvente em um sistema convencional e em um sistema alternativo (Brito, 1997); e destilação azeotrópica com o benzeno e com o ciclohexano.

4.3.1. Destilação extrativa do etanol + água usando etilenoglicol como solvente (sistema convencional)

O processo de destilação extrativa do sistema etanol/água usando o etilenoglicol como solvente está representado na Figura 4.8. Nesse processo, tem-se duas colunas: uma de destilação e a outra de recuperação. O etanol com alta pureza é produto do topo da primeira coluna, enquanto que a água é produto de topo da coluna de recuperação (segunda coluna).

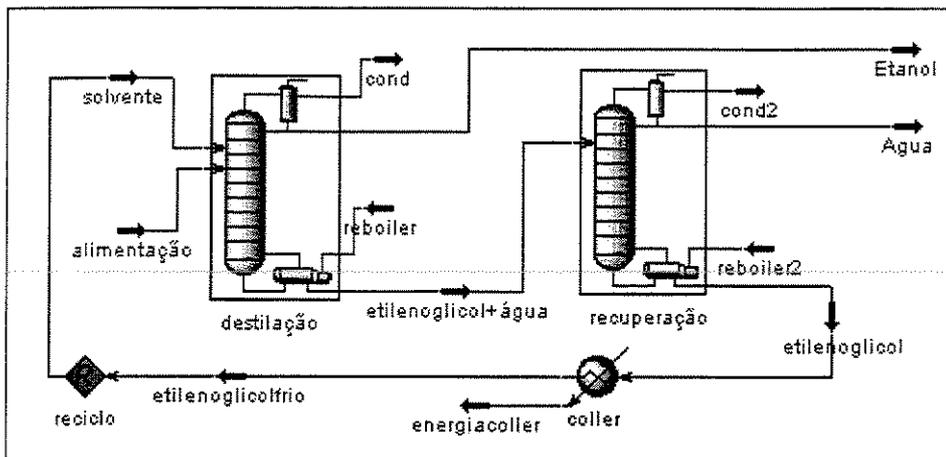


Fig. 4.8.- Processo de destilação extrativa do sistema etanol/água usando etilenoglicol (solvente)

O modelo termodinâmico escolhido para a representação do sistema da fase líquida no equilíbrio do sistema etanol(1)/água(2) usando o etilenoglicol(3) foi o NRTL, por corresponder aos resultados experimentais de uma planta piloto, obtidos por Meirelles (1992). Com base nesses dados experimentais, utilizou-se a maioria dos parâmetros da Tabela 4.23, excluindo os

parâmetros: b_{12} , b_{21} , b_{13} , b_{31} , que são parâmetros de energia que dependem da temperatura entre os componentes i e j . Com a utilização desses parâmetros, não havia convergência de dados, ocorrendo a formação de duas fases líquidas no interior da primeira coluna o que não existe e pode ser comprovado pela própria superfície de equilíbrio do sistema etanol/água/etilenoglicol (Vasconcelos, 1999).

Tabela 4.23 - Parâmetros de interação a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} para o etanol(1) água(2) e etilenoglicol(3) no modelo NRTL

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13} [cal/gmol]	a_{31} [cal/gmol]	a_{23} [cal/gmol]	a_{32} [cal/gmol]
NRTL	-105,447	787,068	3233,053	-1040,121	330,640	-345,587
	b_{12} [cal/gmol.K]	b_{21} [cal/gmol.K]	b_{13} [cal/gmol.K]	b_{31} [cal/gmol.K]	b_{23} [cal/gmol.K]	b_{32} [cal/gmol.K]
	4,380	4,074	-22,165	12,757	1,922	-2,187
	$\alpha_{12}=0,171$		$\alpha_{13}=0,370$		$\alpha_{23}=0,186$	

Meirelles (1992) (modificado:unidades)

Utilizando esse tipo de processo, Meirelles (1992) menciona que para se reproduzir etanol anidro seria necessário uma pureza maior que 99,9% (molar) e, com o uso do etilenoglicol, pode-se obter etanol nesta pureza com um custo relativamente baixo. Completa afirmando que uma coluna com 16 pratos e numa alimentação no prato 12 já se obtém uma pureza de etanol de mais de 99,95% (molar), não alterando significativamente a separação dos componentes se aumentar o número de pratos ou a posição da alimentação. E ressalta, que somente 4 pratos são suficientes na coluna de dessorção para retirada de todo o etanol do produto do fundo, mas a pureza do etanol não será obtida se não usarmos no mínimo 10 pratos. Partindo dessas observações, para as simulações no Hysys.Process, o processo de destilação extrativa teve objetivos maiores: analisar as correntes residuais.

Vasconcelos (1999) sugeriu especificações para a coluna de destilação: vazão de etanol (destilado) de 89 kgmol/h e razão de refluxo igual a 2. Para o caso estudo deste trabalho, foram especificados os seguintes parâmetros:

- para a coluna de destilação etanol: a composição de etanol do topo (99,5 % - no primeiro estudo e 99,9% molar- no segundo estudo), além da vazão do produto de fundo;
- para o extrator de etilenoglicol: a composição de etilenoglicol do fundo e a vazão de água do topo.

Meirelles (1992) sugeriu uma razão de vazão de solvente/alimentação de 0,6 para uma obtenção de etanol 99,50% (molar) e isto foi obtido pelos resultados simulados. Também relata que mesmo alterando esta razão (entre 0,5 e 2,5) a pureza do etanol apresentou poucas mudanças.

Requerendo uma pureza de etanol de 99,5% (pureza necessária para a adição na gasolina), foram obtidas as composições da corrente de água, conforme Tabela 4.24. Observa-se que para uma pureza de etanol de 99,9 % (molar) as composições da corrente “água” são diferentes. Alterou-se as especificações de vazão de etanol (topo da coluna extrativa) e composição de etilenoglicol (fundo da coluna de recuperação) e os resultados estão contidos na Tabela 4.24. Nestes resultados, foram utilizados sempre 24 estágios na coluna de destilação, inclusive este número foi estudado por Meirelles (1992), sendo um número considerável, pela avaliação de seus resultados. Também, a alimentação do solvente manteve-se no prato 6 e a alimentação fenol/água no prato 18. Na coluna de recuperação do etilenoglicol, foram utilizados 10 estágios, sendo esse um número comum em colunas de recuperação e a alimentação ocorreu no prato central da coluna. As frações molares da alimentação (vazão de 100 kgmol/L) foram fixadas em 0,8500 de etanol e 0,1500 de água.

A necessidade ou não de uma pureza alta no etanol tem que ser considerada. Com uma quantidade recuperada de etanol de 99,5 % (molar), que é a quantidade necessária para adição do etanol à gasolina, obteve-se uma água residual de $\approx 99,8$ % (molar) de pureza, diferente da especificação do etanol de $\approx 99,9$ % que chega a valores de pureza da água de 99,43 % (molar).

Com alteração no estágio da corrente de entrada da alimentação não se observou uma maior separação da mistura. Para colunas extrativas, a posição da alimentação não apresenta importância significativa no consumo de energia, mas é fundamental para obter convergência e, muitas vezes, o aumento dos estágios torna a separação inviável economicamente.

Tabela 4.24 – Influência da variação da taxa de solvente/alimentação da destilação extrativa usando etilenoglicol

Simulação	Especificação de etanol na coluna (fração molar)	Vazão solvente/alimentação	Vazão (kgmol/h), composição (fração molar) e Refluxo (kgmol/h) da corrente “etanol”					Vazão (kgmol/h), composição (fração molar) e Refluxo (kgmol/h) da corrente “água”				
			Vazão	Composição			Refl.	Vazão	composição			Refl.
				água	Etanol	E-glicol			Água	etanol	E-glicol	
1	99,5%	0,08	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	13,2	14,60	0,997996	0,001999	0,000005	0,09
2		0,2	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	2,20	14,60	0,998014	0,001973	0,000013	0,16
3		0,4	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	2,09	14,60	0,998126	0,001848	0,000027	0,29
4		0,6	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	2,24	14,60	0,998105	0,001855	0,000040	0,44
5		0,8	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	2,34	14,60	0,997975	0,001971	0,000054	0,60
6		0,9	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	1,84	14,60	0,997983	0,001956	0,000061	0,73
7		1,0	85,40	0,0050	0,9950	0,0000	1,67	14,60	0,998025	0,001907	0,000068	0,86
8	99,9%	1,0	85,00	0,0010	0,9990	0,0000	1,51	15,00	0,994242	0,005691	0,000067	3,59
9		0,9	85,00	0,0010	0,9990	0,0000	1,50	15,00	0,994310	0,005630	0,000060	6,95
10		0,8	85,00	0,0010	0,9990	0,0000	1,48	15,00	0,994263	0,005684	0,000053	6,33
11		0,6	85,00	0,0010	0,9990	0,0000	1,44	15,00	0,994312	0,005648	0,000040	3,35
12		0,4	85,00	0,0010	0,9990	0,0000	1,42	15,00	0,994293	0,005680	0,000027	1,30
13		0,2	85,00	0,0010	0,9990	0,0000	1,70	15,00	0,994315	0,005672	0,000013	0,89

Vasconcelos (1999), pelo gráfico de fluxo molar de solvente versus consumo de energia, cita uma razão da vazão de etilenoglicol/alimentação de 0,9. Esse valor foi obtido diminuindo a vazão de solvente (menor refluxo requerido para efetuar a separação) até o ponto onde ocorre um aumento no gasto de energia devido ao refluxo que aumenta. Com esta razão (0,9) é mostrado um comparativo no gasto total energético entre as simulações 6 e 9 (Tabela 4.25).

O gasto energético requerido no processo é maior quando se deseja uma pureza de etanol de 99,9% (molar). Isto ocorre devido, principalmente, a maior energia fornecida pelo refeedor da coluna de recuperação (Tabela 4.25).

Tabela 4.25 – Comparação entre o consumo de energia entre purezas de etanol requeridas destilação extrativa com o etilenoglicol

Simulação	Especificação de etanol (molar)	Energia do refeedor da coluna de destilação (kJ/h)	Energia do refeedor da coluna de recuperação (kJ/h)	Energia total dos refeedores (kJ/h)
6	99,5%	$1,104.10^7$	$1,527.10^6$	$1,256.10^7$
9	99,9%	$9,889.10^6$	$5,396.10^6$	$1,528.10^7$

Na diminuição da razão: vazão solvente/alimentação, há uma menor quantidade de solvente no processo, necessitando de um maior refluxo no processo para conseguir as especificações desejadas.

Pela simulação 6 (Tabelas 4.24 e 4.25), com a especificação de 99,5% de etanol, relatamos as composições da correntes (Tabela 4.26) e outros parâmetros como fluxo de material, temperatura e fração de vapor, documentando, assim, as condições do processo (Tabela 4.27).

Tabela 4.26 – Composição das correntes do processo destilação azeotrópica (Simulação 6)

Composição							
	alimentação	solvente	Etanol	eglicol+água	Água	etilenoglicol	etilenoglicolfrio
Fração molar (Etanol)	0.850000	0.000001	0.995002	0.000272	0.001956	0.000000	0.000000
Fração molar (H ₂ O)	0.150000	0.013784	0.004998	0.150658	0.997983	0.013820	0.013820
Fração molar (Eglicol)	0.000000	0.986215	0.000000	0.849070	0.000081	0.986180	0.986180
Fração mássica (Etanol)	0.935448	0.000001	0.998040	0.000226	0.004985	0.000000	0.000000
Fração mássica (água)	0.064552	0.004040	0.001960	0.048967	0.994804	0.004051	0.004051
fração mássica (Eglicol)	0.000000	0.995959	0.000000	0.950807	0.000210	0.995949	0.995949

Tabela 4.27 – Condições de operação da destilação extrativa etanol/água (Simulação 6)

Fluxo material								
		alimentação	solvente	Etanol	eglicol+água	Água	etilenoglicol	etilenoglicolfrio
Fração vapor		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperatura	C	70.00	80.00	78.19	164.2	99.75	193.7	80.00
Pressão	atm	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
fluxo molar	kgmole/h	100.0	90.40	85.40	105.0	14.60	90.40	90.40

Análise Ambiental dos Resultados

A corrente de água recuperada sai da coluna com uma temperatura muito alta (99,7 °C), portanto inviabilizada para um descarte qualquer, sem prévia consideração. Há a necessidade de reduzirmos esta temperatura para haver um descarte futuro ou utilizar-se esse calor como líquido para aquecimento em outra parte do processo.

Os resultados simulados 6 e 9 (Tabela 4.28) apresentam a ocorrência de ≈ 200 ppm de etilenoglicol na água final recuperada, além da presença de etanol em ambas as simulações e em maior concentração quando se especifica uma corrente de etanol requerido com maior pureza.

Tabela 4.28 – Comparação da Energia Total e Composição da Água em 2 Especificações de Etanol

Parâmetro	Composição e parâmetros da corrente d'água final	
	6	9
Simulação		
Especificação de etanol (%)	Etanol 99,50	Etanol 99,90
Fração molar de água recuperada	0,997983	0,994310
Fração mássica de etilenoglicol na água recuperada	0,000210	0,000205
Fração mássica de etanol na água recuperada	0,004985	0,014270
Vazão da água recuperada (kgmol/h)	14,6	15,0
Razão Solvente/alimentação	0,9	0,9
Total de energia (kJ/h)	$1,256 \cdot 10^7$	$1,528 \cdot 10^7$

Não há parâmetros ambientais específicos em relação ao limite de etilenoglicol na água permitido para descarte. Sabe-se que é um produto tóxico, portanto, necessita ainda a retirada desses traços por outro processo de tratamento. Os limites permitidos de etilenoglicol seriam avaliados pelos parâmetros: DBO e DQO, de acordo com informações da CETESB,. Já, pelos parâmetros da EPA (Environmental Protection Agency, 1985) os limites são fixados em 100 mg/L de etilenoglicol e foi considerado esse valor para as conclusões.

Face a isso, a destilação extrativa convencional não atribui às correntes finais a viabilidade de um lançamento em um corpo receptor sem a associação de outro processo de tratamento. As comparações com outros processos estão sendo discutidas no item 4.3.5 deste trabalho.

4.3.2. Destilação extrativa do etanol + água usando etilenoglicol como solvente (sistema alternativo)

Para a destilação extrativa do etanol/água com etilenoglicol, Brito (1997) relatou um processo alternativo. Esse processo consiste na retirada lateral de vapor de água através de uma corrente lateral do destilador, com o solvente saindo na base da coluna e o etanol no topo (Figura 4.9).

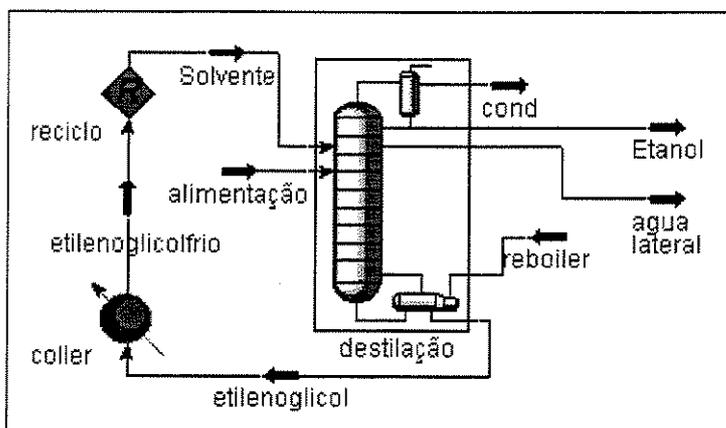


Figura 4.9 – Processo de destilação extrativa (nova configuração)

Utilizando o modelo NRTL e os parâmetros binários citados na Tabela 4.23 para o cálculo do equilíbrio de fases (fase líquida), com as observações já destacadas na destilação extrativa convencional, os resultados são mostrados na Tabela 4.29. As especificações desse processo foram: razão de refluxo, composição de etanol na corrente do topo e vazão da água lateral.

As frações molares da alimentação foram fixadas em 0,85 de etanol e 0,15 de água, com uma vazão de 100 kgmol/h.

Trabalhou-se com uma perda de carga de 0,0070 atm por prato na coluna como sugerido por Brito (1997), com 24 estágios, sendo a alimentação (etanol/água) feita no 12º estágio e o solvente entrando no topo da coluna (1º estágio).

A água residual apresentou composições com mais de 99,0% de pureza (molar), com valores maiores, quando se especifica uma composição de etanol requerida em 99,5 % (Tabela 4.29).

Tabela 4.29 – Especificações e resultados da destilação extrativa sistema etanol/água/etilenoglicol - alternativo

Fração molar do etanol	Especificações									
	0,9950					0,9990				
Vazão da água retirada (lateral) (kgmol/h)	14,6	14,6	14,6	14,6	14,6	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Vazão de Solvente/alimentação (R)	0,5	0,2	0,2	0,2	0,9	0,2	0,2	0,3	0,3	0,9
Posição de saída do prato lateral	16	16	18	20	20	16	20	18	20	20
Resultados										
mg/L de etilenoglicol na água final	2818	Não Convergiu	2208	4179	2668	Não Convergiu	3045	3385	6592	17634
Energia no refervedor (10^7 KJ/h)	3,162		1,501	1,033	3,573		1,337	1,615	1,076	1,680

Análise Ambiental dos Resultados

O que podemos observar é a variação da composição da água frente às especificações feitas de 99,5% e 99,9% de etanol (molar) e pelas vazões de água lateral especificada (Tabela 4.29). A composição da corrente de água recuperada apresentou partes de etanol e etilenoglicol em todos os casos simulados, necessitando de um estudo de toxicidade dessa corrente (item 2.3), pois não há padrões estabelecidos na legislação brasileira de limites de etilenoglicol em águas residuais. Como já mencionado, pelos parâmetros da EPA (Environmental Protection Agency, 1985) os limites são fixados em 100 mg/L de etilenoglicol e foi considerado esse valor para as conclusões finais (item 4.3.5).

A posição da saída lateral de vapor de água implica, significativamente, na composição de solvente presente nesta corrente. Portanto, essa posição deve ser avaliada de

acordo com a separação de etanol requerida, como também, disposição de energia para o processo e concentração requerida de etilenoglicol na corrente de água lateral (Tabela 4.29). Uma boa estimativa inicial é submeter a saída lateral perto do prato 20.

Mesmo não havendo a coluna de recuperação nesse processo alternativo (Figura 4.9), o consumo total de energia gasto no refeedor é menor, em alguns casos, que o valor obtido na destilação extrativa convencional (Tabelas 4.25 e 4.29). Isto já foi confirmado por Brito (1999), mas para diminuirmos os contaminantes na água, neste processo alternativo, necessitamos de maior vazão de solvente, e conseqüentemente, maior fornecimento de energia.

Quando se especifica uma pureza de etanol de 99,5 % (molar) o restante de etanol (0,5%) é retirado na corrente lateral de água prejudicando a qualidade da água para descarte.

4.3.3. Destilação azeotrópica do etanol + água usando benzeno como solvente

O processo de destilação azeotrópica para a separação do sistema etanol/água utilizando o benzeno também foi estudado com o intuito de comparar as correntes residuais de seu processo com os demais.

O benzeno é um componente altamente tóxico (item 2.7) e sua presença na água, mesmo em mínimas concentrações, devem ser evitadas. Outro substituto para o benzeno na destilação azeotrópica também será analisado (item 4.3.4). Vasconcelos (1999) afirmou que o ciclohexano é um potencial substituto do benzeno para a destilação azeotrópica, além do etilenoglicol usado na destilação extrativa.

Os parâmetros termodinâmicos do NRTL, originados do banco de dados do Hysys.Process, estão apresentados na Tabela 4.30. Esses dados não foram utilizados devido à não reprodução dos resultados da literatura. Além disso, as superfícies de equilíbrio construídas com estes dados apresentam muitas distorções (Vasconcelos, 1999).

Os parâmetros termodinâmicos dos dados de equilíbrio utilizados no simulador Hysys.Process (Tabela 4.31), foram obtidos pelo simulador PROII (Simulation Sciences, inc.), inclusive sendo os parâmetros utilizados por Vasconcelos (1999).

Tabela 4.30 - Parâmetros termodinâmicos a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} do NRTL pelo Hysys.Process para água(1)/etanol(2)/benzeno(3)

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13} [cal/gmol]	a_{31} [cal/gmol]	a_{23} [cal/gmol]	a_{32} [cal/gmol]
NRTL	-109,634	1332,312	334,152	991,507	3719,395	4843,376
	b_{12} [cal/gmol.K]	b_{21} [cal/gmol.K]	b_{13} [cal/gmol.K]	b_{31} [cal/gmol.K]	b_{23} [cal/gmol.K]	b_{32} [cal/gmol.K]
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	$\alpha_{12}= 0,303$		$\alpha_{13}= 0,291$		$\alpha_{23}= 0,200$	

Tabela 4.31 - Parâmetros termodinâmicos a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} do NRTL pelo simulador PRO II para água(1)/etanol(2)/benzeno(3)

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13} [cal/gmol]	a_{31} [cal/gmol]	a_{23} [cal/gmol]	a_{32} [cal/gmol]
NRTL	-906,076	1065,557	875,301	2925,341	436,514	5735,157
	b_{12} [cal/gmol.K]	b_{21} [cal/gmol.K]	b_{13} [cal/gmol.K]	b_{31} [cal/gmol.K]	b_{23} [cal/gmol.K]	b_{32} [cal/gmol.K]
	0,991	2,017	-0,891	-5,460	10,444	-11,217
	$\alpha_{12}= 0,145$		$\alpha_{13}= 0,535$		$\alpha_{23}= 0,200$	

O fluxograma geral do processo de destilação azeotrópica é mostrado na Figura 4.10. Diferenciando da destilação azeotrópica no caso do fenol (item 4.2.1), esse processo apresenta mais uma coluna chamada de *desidratação*, onde ocorre a retirada de água com maior pureza.

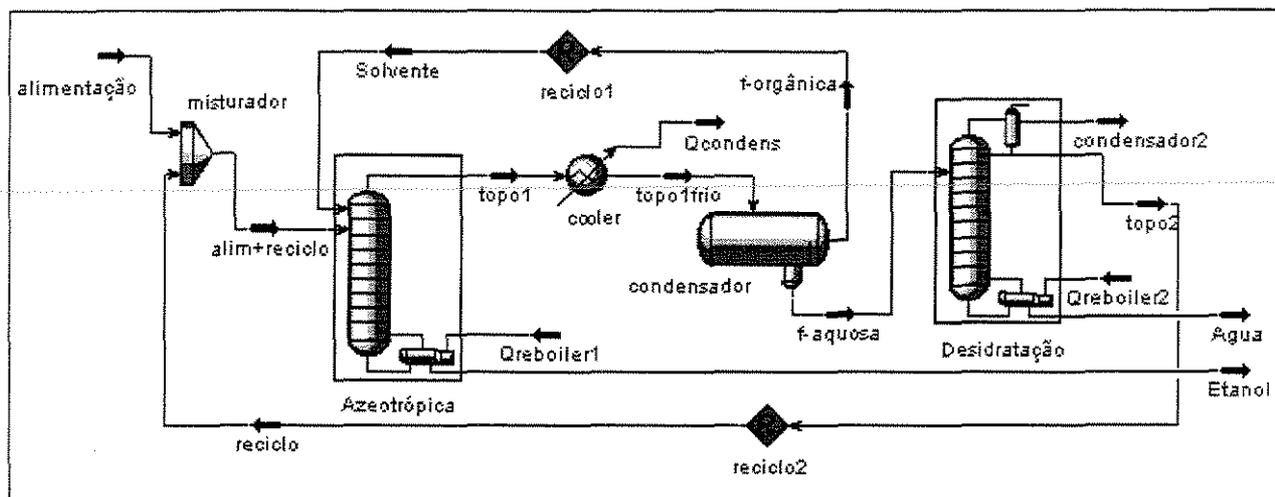


Figura 4.10. – Fluxograma da destilação azeotrópica para o sistema etanol/água/benzeno

Vasconcelos (1999) relatou uma metodologia desenvolvida para a inclusão das correntes de reciclo 1 (Fig. 4.10), que auxiliou nessa parte do trabalho. Utilizou-se nesse

processo uma coluna com 30 pratos com entrada da corrente “alim+reciclo” no prato 6. Algumas observações e outros detalhes mais específicos da simulação, com intuito de produzir a corrente de água com máxima pureza, estão apresentados na seqüência:

- 1) Inicialmente, fixou-se uma corrente de reciclo com vazão nula;
- 2) Estipulou-se as composições das correntes denominadas “alimentação” e “solvente”, com entrada de solvente não puro no topo (um bom valor inicial é uma fração molar de 0,6 benzeno e 0,4 de etanol), além de: temperatura, vazão e pressão das duas correntes. A convergência nos resultados da simulação é conseguida não entrando com solvente puro, já de início. O valor inicial da razão de vazão de “solvente” por vazão da “alimentação” utilizado foi de 3,0;
- 3) Especificou-se a composição de saída do etanol no fundo da coluna azeotrópica, primeiramente em 0,9900 e aumentou-se esse valor especificado gradativamente até 0,9999 (fração molar), dependendo da concentração de etanol requerida. É interessante realçar que continua havendo a presença de etanol na corrente de topo (“topo1”);
- 4) A fase orgânica, com uma composição diferente da composição do solvente (“solvente”) é reciclada na coluna. Como uma primeira alternativa, simplesmente conecta-se o refluxo e analise o comportamento da simulação, às vezes, não resulta numa convergência dos dados. Outra alternativa é comparar essas composições e alterar a composição do solvente até reproduzirem composições semelhantes e a partir daí, introduzir o “reciclo1”.
- 5) A fase aquosa (fundo da condensador – “f-aquosa”) é destinada a uma outra coluna (desidratação) de 10 estágios com alimentação no 5º estágio, onde foram atribuídas especificações de: razão de refluxo de 1 e composição de água na corrente “água” de 0,999999 (fração molar);
- 6) A corrente do topo da coluna de desidratação (“topo2”) deverá ser reciclada na coluna azeotrópica, misturando-se na corrente de alimentação (misturador). No caso simulado não houve problemas com a introdução desse reciclo (“reciclo2”).

Na Tabela 4.32, estão reportados os resultados de 4 simulações comparativas principais, com 2 tipos de composições estipuladas de etanol na alimentação (0,85 e 0,89-fração molar) de 2 diferentes tipos de pureza de etanol desejada (99,50% e 99,99%- molar). Percebe-se que nos diferentes tipos de simulação a composição de benzeno na água recuperada permaneceu inalterada < 0,5 mg/L e conforme a alimentação possui maior concentração em etanol, a energia requerida no processo diminui, Isto é de se esperar, pelo fato de apresentar menor quantidade de água a ser retirada no topo da coluna azeotrópica (menor quantidade de calor fornecida pelo refeedor).

Tabela 4.32 – Resultados da destilação azeotrópica com benzeno para o sistema etanol/água

Simulação	Composição de etanol na alimentação (fração molar)	Pureza do etanol requerida (molar)	mg/L do componente na água recuperada		Energia consumida nos refeedores (kJ/h)
			Etanol	benzeno	
1	0,85	99,99%	3	<0,5	$1,639.10^7$
2		99,50%	3	<0,5	$1,630.10^7$
3	0,89	99,99%	3	<0,5	$1,225.10^7$
4		99,50%	3	<0,5	$1,221.10^7$

Os resultados mais detalhados da simulação 3, com a composição de cada corrente, fluxo de material, temperatura das corrente, fração molar e pressão de valor estão apresentados nas Tabelas 4.33 e 4.34.

Tabela 4.33 – Composição das correntes da destilação azeotrópica do sistema etanol/água/benzeno

	Composição										
	alimentação	Solvente	alim+reciclo	topo1	Etanol	topo1frio	f-orgânica	f-aquosa	topo2	Água	reciclo
Fração molar (Etanol)	0.850000	0.323771	0.811831	0.345971	0.999900	0.345971	0.323885	0.486673	0.700420	0.000001	0.700074
Fração molar (H2O)	0.150000	0.047051	0.173893	0.105458	0.000000	0.105458	0.047034	0.474319	0.243440	0.999999	0.243851
Fração molar (Benzeno)	0.000000	0.629178	0.014276	0.548571	0.000099	0.548571	0.629282	0.039008	0.056140	0.000000	0.056075
Fração mássica (Etanol)	0.935448	0.229801	0.898009	0.262638	0.999831	0.262638	0.229728	0.659193	0.786284	0.000003	0.786156
Fração mássica (H2O)	0.064652	0.013059	0.075217	0.031305	0.000000	0.031305	0.013053	0.251228	0.106864	0.999997	0.107080
Fração mássica (Benzeno)	0.000000	0.757140	0.028773	0.708057	0.000169	0.708057	0.757221	0.089580	0.106851	0.000000	0.106764

Tabela 4.34 – Condições de operação do processo de destilação azeotrópica com o benzeno

		Fluxo de material										
		alimentação	Solvente	alim+reciclo	topo1	Etanol	topo1frio	f-orgânica	f-aquosa	topo2	Água	reciclo
Fração de vapor		0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Temperatura	C	35.00	60.00	43.80	65.12	78.16	60.00	60.00	60.00	69.85	100.0	69.84
Pressão	atm	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Fluxo molar	kgmole/h	100.0	310.7	134.2	359.8	95.02	359.8	310.6	49.20	34.19	15.01	34.15

Resultados da Análise Ambiental

Após várias simulações chegou-se às composições da corrente de água recuperada apresentada na Tabela 4.35 (simulação 3 -Tabela 4.32).

Tabela 4.35. – Resultados da composição da corrente de água do sistema etanol/água/benzeno

	mg/L (ppm)	Máximo permitido
Etanol	3	Não existe.
Benzeno	< 0,5	10 ppb (CONAMA 20 - Federal);

Esses resultados da Tabela 4.35 mostram a eficiência do processo de separação do sistema água/etanol pelo solvente benzeno, resultando em somente 3 ppm de etanol. O maior problema se refere aos limites restritivos de benzeno na corrente residual exigidos na legislação Federal (0,01 mg/L).

Portanto, mesmo sendo alta a eficiência na separação de etanol, através do processo de destilação azeotrópica com o benzeno, não se consegue predizer níveis tão baixos da quantidade de solvente nas águas residuais finais, necessitando de outro processo de tratamento associado a destilação ou selecionando outro tipo de processo, onde não se tenha essa preocupação tão grande com o solvente.

4.3.4. Destilação azeotrópica do etanol + água usando ciclohexano como solvente

Outro processo de destilação estudado para a separação do etanol/água foi a destilação azeotrópica com o ciclohexano como solvente. As correntes finais aquosas desse processo serão analisadas.

Mesmo as destilarias detectando uma grande instabilidade operacional e dificuldade de controle, o solvente ciclohexano é um potencial substituto para o benzeno em processos de separação etanol/água (Vasconcelos, 1999).

O fluxograma do processo de destilação azeotrópica usando ciclohexano como solvente é o mesmo da destilação azeotrópica com o benzeno (Figura 4.10).

O modelo termodinâmico adotado foi o NRTL com os parâmetros binários obtidos pelo banco de dados do Hysys.Process e preditos pelo simulador usando o método UNIFAC – ELL (Tabela 4.36). Xavier (2000) já analisou a aplicabilidade desses parâmetros pela presença do azeótropo ternário no sistema, inclusive os estudados por UNIFAC-ELL onde representou bem o sistema.

Tabela 4.36. Parâmetros de interação a_{ij} e b_{ij} e α_{ij} para os 3 componentes: etanol(1), água (2) e ciclohexano (3) no modelo NRTL

Modelo	a_{12} [cal/gmol]	a_{21} [cal/gmol]	a_{13}^* [cal/gmol]	a_{31}^* [cal/gmol]	a_{23} [cal/gmol]	a_{32} [cal/gmol]
NRTL	-109,634	1332,312	545,702	1253,430	4369,711	3428,929
	b_{12} [cal/gmol.K]	b_{21} [cal/gmol.K]	b_{13} [cal/gmol.K]	b_{31} [cal/gmol.K]	b_{23} [cal/gmol.K]	b_{32} [cal/gmol.K]
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	$\alpha_{12} = 0,303$		$\alpha_{13} = 0,290$		$\alpha_{23} = 0,000$	

* estimados pelo UNIFAC – ELL (Hysys.process)

No processo de destilação azeotrópica para a desidratação do etanol foi observado por Vasconcelos (1999) que o número de estágios da coluna é uma variável importante na otimização de processos de destilação. Para colunas convencionais, existe um número mínimo de estágios para efetuar a separação, aumentando o número de estágios, o consumo de energia diminui até um ponto, a partir do qual não causa mais efeito. Perante isso, utilizou-se de 30 pratos na coluna de destilação com alimentação no prato central. Partindo de uma composição pura de solvente (ciclohexano), o “reciclo1” de solvente (Figura 4.10) foi facilmente adicionado, sem grandes alterações: o próprio reciclo calculou a sua nova composição de entrada de solvente que girou em torno dos 90 % de ciclohexano e 10% etanol (molar).

Não há possibilidade da retirada de todo etanol, com alta pureza, somente com a coluna azeotrópica. Nesse processo, após a separação das fases no separador (f-orgânica e f-aquosa - Figura 4.10), ocorre presença de etanol e ciclohexano em ambas as fases, com proporções diferentes, necessitando assim de uma coluna de recuperação (desidratação).

Quando se deseja recuperar o etanol com maior pureza, por exemplo 99,99%, percebe-se um gasto energético não muito maior quando comparado à pureza de 99,50%

(Tabela 4.37), por isso é importante saber da necessidade ou não da pureza do etanol para a estimativa do gasto de energia. As diferentes composições do etanol em água na corrente de alimentação não caracterizou um aumento significativo do gasto de energia no processo. Pelas simulações existentes na Tabela 4.37, quando se parte de uma maior quantidade de etanol na corrente de alimentação do processo, necessitamos de uma quantidade de energia total maior para uma mesma pureza de água. Mesmo tendo energias menores para a coluna azeotrópica (refervedor1 e resfriador1), as energias da coluna de recuperação (condensador2 e fervedor2) são suficientemente maiores, totalizando um maior consumo total (Tabela 4.38).

Tabela 4.37 – Resultados de simulações de destilação azeotrópica com ciclohexano para o sistema etanol/água

simulação	Composição de etanol na alimentação (fração molar)	Pureza do etanol requerida	mg/L do componente na água recuperada		Energia fervedores (kJ/h)
			etanol	ciclohexano	
1	0,85	99,99%	3	<0,5	$9,354 \cdot 10^6$
2		99,50%	3	<0,5	$9,157 \cdot 10^6$
3	0,89	99,99%	3	<0,5	$9,367 \cdot 10^6$
4		99,50%	3	<0,5	$9,311 \cdot 10^6$

Tabela 4.38 – Energia consumida no processo de destilação azeotrópica com o ciclohexano

Simulação	Energia resfriador “cooler” (kJ/h)	Energia fervedor1 “reboiler1” (kJ/h)	Energia condensador2 (kJ/h)	Energia fervedor2 “reboiler2” (kJ/h)	Energia total (kJ/h)
1	$4,944 \cdot 10^6$	$4,352 \cdot 10^6$	$4,862 \cdot 10^6$	$5,002 \cdot 10^6$	$1,916 \cdot 10^7$
2	$4,854 \cdot 10^6$	$4,267 \cdot 10^6$	$4,756 \cdot 10^6$	$4,890 \cdot 10^6$	$1,876 \cdot 10^7$
3	$4,873 \cdot 10^6$	$4,254 \cdot 10^6$	$4,999 \cdot 10^6$	$5,113 \cdot 10^6$	$1,924 \cdot 10^7$
4	$4,840 \cdot 10^6$	$4,228 \cdot 10^6$	$4,963 \cdot 10^6$	$5,083 \cdot 10^6$	$1,911 \cdot 10^7$

Os resultados da simulação 3 da Tabela 4.37, com a composição das correntes e fluxo de material estão apresentados nas Tabela 4.39 e 4.40. Este resultados servem de comparativo para outras possíveis simulações e podem mostrar a composição final da corrente de água (Figura 4.10).

Tabela 4.39 – Resultados da composição das correntes da simulação 3 (destilação azeotrópica com ciclohexano)

Composição											
	topo1	etanol	f-orgânica	f-aquosa	topo1frio	solvente	topo2	agua	reciclo	alimentação	alim+reciclo
Fração molar (Etanol)	0.332874	0.999900	0.106998	0.811705	0.332874	0.186784	0.772232	0.000001	0.772385	0.890000	0.855394
Fração molar (H2O)	0.172890	0.000000	0.000017	0.385845	0.172890	0.000017	0.224676	0.999999	0.224685	0.110000	0.143702
Fração molar (ciclohexano)	0.494437	0.000100	0.892985	0.002450	0.494437	0.893219	0.003092	0.000000	0.003070	0.000000	0.000903
Fração mássica (Etanol)	0.255343	0.999818	0.061553	0.797467	0.255343	0.061412	0.891993	0.000003	0.892096	0.953898	0.936662
Fração mássica (H2O)	0.051800	0.000000	0.000004	0.198699	0.051800	0.000004	0.101482	0.999997	0.101426	0.046102	0.061532
Fração mássica (ciclohexano)	0.692857	0.000182	0.938443	0.005834	0.692857	0.938584	0.006525	0.000000	0.006478	0.000000	0.001807

Tabela 4.40 – Condições de operação da destilação azeotrópica com ciclohexano (simulação 3)

Fluxo de material												
		topo1	etanol	f-orgânica	f-aquosa	topo1frio	solvente	topo2	agua	reciclo	alimentação	alim+reciclo
Fração vapor		0.9954	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperatura	C	63.24	78.15	60.00	60.00	60.00	60.00	74.12	100.0	74.15	30.00	42.65
Pressão	atm	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fluxo molar	kgmole/h	117.9	88.91	65.14	62.77	117.9	65.13	41.80	10.97	41.68	100.0	141.7

Com a variação da composição do etanol na água, também conseguiu-se a separação do etanol com resultados da composição final da água recuperada próximos ao relatados na tabela 4.37.

Análise Ambiental dos Resultados

A corrente final de água recuperada apresentou-se com as composições dentro do requerido pelos parâmetros ambientais, como pode ser observado na Tabela 4.41.

Tabela 4.41 – Composição da água recuperada do processo de destilação azeotrópica com ciclohexano

	mg/L ou ppm	Máximo permitido
Etanol	3	Não estimado
ciclohexano	< 0,5	<100 ppm - Compostos solúveis em hexano – Legislação Estadual - SP

Pela solubilidade do ciclohexano no hexano, foram considerados limites de 100 ppm (legislação Estadual-SP) para caracterizar o máximo permitido de ciclohexano na corrente

aquosa final. Dessas considerações, percebe-se que essas concentrações estão de acordo com a Legislação, indicando o provável lançamento dessa corrente em um corpo receptor.

4.3.5. Resultados do sistema etanol/água

Nos quatro processos diferentes analisados da separação etanol/água, comparou-se o gasto de energia e as composições da corrente final de água recuperada dos resultados mais apreciáveis (Tabela 4.42).

Tabela 4.42 – Comparação entre os processos de separação utilizados no sistema etanol/água

Parâmetros, especificações e resultados	Destilação extrativa (convencional)		Destilação extrativa (alternativa)		Destilação azeotrópica		Destilação azeotrópica	
	etilenoglicol		etilenoglicol		benzeno		Ciclohexano	
Solvente	etilenoglicol		etilenoglicol		benzeno		Ciclohexano	
% etanol alimentado	85,0		85,0		85,0		85,0	
Pureza etanol requerida	0,9950	0,9999	0,9950	0,9990	0,9950	0,9999	0,9950	0,9999
solvente presente na água recuperada (mg/L)	≈ 200	≈ 200	4179	6592	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Quantidade permissível nas legislações (mg/L)	<100	<100	<100	<100	0,01	0,01	<100	<100
Energia consumida no(s) refervedore(s) (10^7 kJ/h)	1,256	1,528	1,033	1,076	1,630	1,639	0,916	0,935

Vê-se claramente, pelos resultados relatados na Tabela 4.42, que o processo de destilação azeotrópica, usando o ciclohexano, é o que melhor convém aos parâmetros ambientais. Mesmo não havendo a especificação do limite permissível de ciclohexano na água, pode-se caracterizá-lo como componente solúvel em hexano e, portanto, num limite permissível de 100 mg/L.

As quantidades permissíveis de benzeno, na água final recuperada, advêm dos valores reportados na legislação Federal (CONAMA N20).

O consumo de energia com a destilação azeotrópica, usando o benzeno como solvente, esteve mais alto que os valores apresentados por Vasconcelos (1999) ($1,255 \cdot 10^7$ kJ/h), devido a maior quantidade de solvente requerida no processo para conseguir-se a pureza da água final.

Não se obteve sucesso com a corrente final de água da destilação extrativa, principalmente, no processo alternativo sugerido por Brito (1997). Há, dificilmente, uma recuperação de água com concentrações baixas (ordem de mg/L) de etilenoglicol (solvente utilizado). Mesmo para o sistema convencional, onde se utilizou uma coluna de recuperação, apresentou-se concentrações, em torno de 200 mg/L, de etilenoglicol na água.

No sistema de destilação azeotrópica alternativa (Tabela 4.29), poderia diminuir mais a quantidade de etilenoglicol na água, gastando quase o dobro de energia, mas mesmo assim, haveria grande quantidade de etilenoglicol presente.

A quantidade permissível de etilenoglicol advém de dados da EPA (Environmental Protection Agency, 1985), por outro lado, Staples *et al.* (2001) relataram valores de toxicidade do etilenoglicol bem mais altos na água (4106 mg/L). Assumindo-se as exigências da EPA como limite permitido (100 mg/L), não seria indicado o processo de destilação extrativa para a separação etanol/água, sem um outro tratamento para as correntes aquosas residuais.

Para o caso da destilação azeotrópica com o benzeno, reportam-se resultados detectáveis na ordem de 0,5 mg/L, portanto dificilmente este processo caracterizaria as correntes de água final capazes de satisfazer aos limites ambientais de 10 ppb. São, portanto, necessários outros tipos de tratamento associados à destilação azeotrópica.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nos resultados apresentados neste trabalho, foram discutidos os processos de tratamento com as separações de sistemas aquosos e suas implicações ambientais.

As correntes aquosas finais foram comparadas com os limites ambientais, para descarte, fixados pela legislação vigente.

Nos estudos de casos dos processos utilizados, os resultados mais adequados perante a legislação vigente foram: a extração líquido-líquido com o MIBK para separações do sistema fenol/água e o processo de destilação azeotrópica com o ciclohexano para a separação do etanol/água.

Os gastos energéticos foram descritos neste trabalho e comparados entre os processos utilizados, mas sem desconsiderar a exigência de uma menor quantidade de contaminante na corrente aquosa final.

Há, ainda, muito a ser desenvolvido com relação à minimização de resíduos e estudos dos processos utilizados na indústria química, portanto, as sugestões para trabalhos futuros são:

- ✓ Dos melhores processos e condições de operações apresentados neste trabalho, ampliá-los, incluindo controladores clássico (PID) ou controladores avançados (controladores preditivos).
- ✓ Desenvolvimento de um banco de dados dos padrões ambientais permitidos dos componentes utilizados em processos de separação, principalmente em relação aos solventes. Esse banco de dados conteria padrões de diversas fontes (CONAMA, EPA, etc) e poderia ser acoplado ao simulador, contribuindo na identificação rápida de limites ambientais de diversos componentes;
- ✓ Identificação de sistemas industriais que contenham os sistemas abordados neste trabalho, propondo as condições semelhantes às apresentadas.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADIN, A., SOFFER Y., BEN AIM, R., Effluent pretreatment by iron coagulation applying various dose-pH combinations for optimum particle separation, *Water Science & Technology*, v.38, n.6, p.27-34, 1998

ALDRICH, C. & FENG, D., Removal of heavy metal from wastewater effluents by biosorptive flotation, *Mineral Engineering*, v. 13, n. 10-11, p. 1129-1138, 2000

ALMATÓ, M., SANMARTÍ, E., ESPUÑA A., PUIGJANER L., Rationalizing the water use in the batch process industry, *Computers & Chem. Eng.*, v.21, p.971-976, 1997

ANDREASEN, K., PETERSEN, G., THOMSEN, H., STRUBE, R., Reduction of nutrient emission by sludge hydrolysis, *Water Science & Technology*, v.-35, n.10, p. 79-85, 1997

ANNESINI, M.C., GIRONI, F., MONTICELLI, B., Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and Kinetics in fixed beds, *Water Science & Techonology*, v. 34, n. 11 p. 2989-2996, 2000

ASANO, T. E., LEVINE, A. D. Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present, and future, *Water Science & Technology*, v.33, n.10-11, p.1-14, 1996

AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L. SCHIAVELLO, M., SCLAFANI, A., MARCHESE, L., MARTRA, G., MIANO, F., Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion, *Appl. Catal.*, v. 69, p. 323-340, 1991

BAHAJ, A.S., JAMES, P.A.B., MOESCHELER, F.D., Wastewater treatment by bio-magnetic separation: a comparison of iron oxide and iron sulphide biomass recovery, *Water Science & Technology*, v. 38, n.6, p. 311-317, 1998

BARLINDHAUG, J., ØDEGAARD, H., Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification, *Water Science & Technology*, v.34, n.1-2, p. 371-378, 1996

BONOMO, L., NURIZZO, C., ROLLE, E., Advanced wastewater treatment and reuse: related problems and perspectives in Italy, *Water Science and Technology*, v. 40, n.4-5, p. 21-28, 1999

BOUWER, H., FOX, P., WESTERHOFF, P., Irrigating with treated effluent, *Water Environment and Technology*, v.10, n.9, p 115-118, 1998

BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A., *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, São Paulo: CETESB, 1993

BRASQUET, C., LE CLOIREC, P., Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments, *Carbon*, v.35, n 9, p. 1307-1313, 1997

BRITO, R.P., Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração, *tese de doutorado*, UNICAMP, p. 149 a 166, 1997,

BULDINI, P. L., MEVOLI, A., QUIRINI, A., On-line microdialysis-ion chromatographic determination of inorganic anions in olive-oil mill wastewater, *Journal of Chromatography*, v.882, n.1-2, p. 321-328, 2000,

BUHRMANN, F., VAN DER, M. W., HANEKOM, D., FINLAYSON, F. Treatment of industrial wastewater for reuse, *Desalination*, v.124, p.263-269, 1999.

BURGESS, J. E., PARSONS, S. A., STUETZ, R. M., Developments in odor control and waste gas treatment biotechnology: a review, *Biotechnology Advances*, v.19, n.1, p. 35-63, 2001

CARTWRIGHT, P., Pollution prevention drives membrane technologies. *Chemical Engineering*, v.101, n.9, p.84-87, 1994

CHANG, L., An Industrial wastewater pollution prevention study: Evaluation of Precipitation and Separation Processes, *Environmental Progress*, v.15, n.1, p.28-37, 1996

CHIANG, L., CHANG, J., TSENG, S., Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants, *Water Science & Technology*, v. 36, n.2-3, p. 123-130, 1997

CHIANG, P., HUNG, C., MAR, J.C., CHANG, E.E., Henry's constants and mass transfer coefficients of halogenated organic pollutants in an air stripping packed column, *Water Science & Technology*, v. 38, n.6, p. 287-294, 1998

CHUNG, N.K., *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, McGraw-Hill, New York, p.7.24, 1988

CHRISTOPHERSEN, M.J., CARDWELL, T.J., Determination of total phenols in waters and wastewaters using flow injection with electrochemical detection: an alternative to the standard colorimetric procedure, *Analytica Chimica Acta*, v. 323, p.39-46, 1996

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, *Resoluções CONAMA*, 1984 a 1991, 4ª edição, IBAMA, 1992

CUNHA, S. B., GUERRA, A. J. T., *Avaliação e Perícia Ambiental*, Bertrand Brasil, 1999

CUSACK, R.W., Solve Wastewater problems with liquid/liquid extraction, *Chemical Engineering Progress*, v. April, p. 56-63, 1996

DAI, Y., SUN., W., CAI, W., YANG, Y., QU, F., Comparative study on technical economy for the treatment of wastewater containing phenol between complexation extraction process and biological process, *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*, v.18, n.4, p. 293-297, 1998

DAVIS, R. J., GAINER, J. L., O'NEAL, G., WU, I-W., Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Water Environment Resource*, v. 66, n.1, p.50-53, 1994

DEBELLEFONTAINE, H., CHAKCHOUK, M., FOUSSARD, J. N., TISSOT, D., STRIOLO, P., Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation, *Environment Pollution*, v.92, n.2 p. 155-164, 1996

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e ambiental, 1993

DORUSSEN, H.L., WASSENBERG, W.B.A., Feasibility of treatment of low polluted waste water in municipal waste water treatment plants, *Water Science & Technology*, v.35, n.10, p. 73-78, 1997

DUARTE, E.A., NETO, I., Evaporation phenomenon as a waste management technology, *Water Science & Technology*, v. 33, n. 8, p. 53-61, 1996

ECKENFELDER, Jr. W. W. & ENGLANDE, Jr. A. J., Chemical/Petrochemical Wastewater management – Past, Present and Future, *Water Science & Technology*, v.34, n.10, p.1-7, 1996

EDGAR, T. F. & HIMMELBLAU, D. M., Optimization of Chemical Process, McGraw-Hill, p.475-501, 1988

EL-GOHARY, F. A., ABOU-ELELA, S. I., ALY, H. I., Evaluation of biological technologies for wastewater treatment in the pharmaceutical industry, *Water Science & Technology*, v.32, n.11, p.13-20, 1995

EKSPERIANDOVA, L. P., FOKINA, I. I., BLANK, A. B., IVKOVA, T. I., SOUKHOMLINOV, B. P., Determination of small quantities of phenol in water, *Analytica Chimica Acta*, v.396, p.317-320, 1999

EVANGELHO, M. R., GONÇALVES, M.M.M., SANT'ANNA JR, G.L., VILLAS BÔAS, R.C., A trickling filter application for the treatment of a gold milling effluent, *Int. J. Miner. Process*, v. 62, p. 279-292, 2001

FORTUNY, A., FONT, J., FABREGAT, A., Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.19, n 3-4, p.165-173, 1998

FREEMAN, H.M. *Standard Handbook of Hazardous Waste treatment and disposal*. McGraw Hill, New York, 1989, in book: Marters, G.M. *Treatment of Water and Wastes – Hazardous Waste Treatment Technologies*, Prentice Hall International Editions, p. 252-254, 1991

GHERARDI-GOLDSTEIN, E., BERTOLETTI E., ZAGATTO, P.A., ARAÚJO, R. P. A., RAMOS, M. L. L. C., *Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos*, Série Manuais, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, Brasil, CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1990.

GNIRSS, R., PETER-FRÖLICH, A., Biological treatment of municipal wastewater with deep tanks and flotation for secondary clarification, *Water Science & Technology*, v. 34, n. 3-4, p.257-265, 1996

GONTARSKI, C. A. U., Avaliação da utilização de redes neurais aplicadas a processos químicos, *Tese de doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, p. 30, 2000

GOTO, M., NADA, T., OGATA, A., KODAMA, A., HIROSE, T., Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.13, n.1-3, p. 277-282, 1998

GROSZEK, A. J., Irreversible and reversible adsorption of some heavy transition metals on graphitic carbons from dilute aqueous solutions, *Carbon*, v.35, n.9, p.1329-1337, 1997

GUERRERO, L., OMIL, F., MÉNDEZ R., LEMA J. M., Protein recovery during the overall treatment of wastewaters from fish-meal factories, *Bioresource Technology*, v.63 p.221-229, 1998

GUERRERO, L., OMIL, F., MÉNDEZ R., LEMA J. M., Treatment of saline wastewaters from fish meal factories in an anaerobic filter under extreme ammonia concentrations, *Bioresource Technology*, v.61 p. 67-78, 1997

GUPTA, V.K., SHARMA, S., YADAV, I.S., MOHAN, D., Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.71, n.2, p. 180-186, 1998

HADJ-SADOK, M. Z., GOUZÉ, J. L., Estimation of uncertain models of activated sludge processes with interval observers, *Journal of Process Control*, v.11, p. 299-310, 2001

HELLER, L., CASSEB, M. M. S., Abastecimento de água. In: Barros, R.T.V., Chernicharo, C.A.L., Heller, L. e Sperling, M. V. *Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os Municípios*. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, p. 63 e 88, 1995

d'HENNEZEL, O., PICHAT, P., OLLIS, D.F., Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms, *Journal of Photochemistry and Photobiology : Chemistry*, v. 118 p. 197-204, 1998

HERMANOWICZ, S.W., ASANO, T., Abel Wolman's "The Metabolism of Cities" Revisited: A Case for Water Recycling and Reuse , *Water Science & Technology*, v.40, n.4-5, p.29-36, 1999

HIRATA, A., NOGUCHI, M., TAKEUCHI, N., TSUNEDA, S., Kinetics of biological treatment of phenolic wastewater in three-phase fluidized bed containing biofilm and suspended sludge, *Water Science and Technology Wastewater*, v. 38 n. 8-9 part 7, p 205-212, 1998

HORSLEY, L. H., Azeotropic Data-III. *Advances in Chemistry Series 116*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1973

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manage*, v. 13, p.361-377, 1993

ISRILIDES, C. J., VLYSSIDES, A. G., MOURAFETI, V. N., KARVOUNI, G., Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, *Bioresource Technology*, v.61, n.2, p. 163-170, 1997

IMHOFF, K. *Manual de tratamento de águas residuais*, Ed. Edgard Blücher Ltda, 26^a edição, 1996.

JANNING, K. F., LE TALLEC, X., HARREMOËS, P., Hydrolysis of organic wastewater particles in laboratory scale and pilot scale biofilm reactors under anoxic and aerobic conditions, *Water Science and Technology*, v. 38, n.8-9, p. 179-188, 1998

JANSSEN, A.J.H., LETTINGA, G., KEIZER, A., Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, n.1-2, June 15, p. 389-39, 1999

JEFFREY, P., SEATON, R.A. F., STEPHENSON, T. & PARSONS, S., Infrastructure configurations for wastewater treatment and reuse: a simulation based study of membrane bioreactors, *Water Science & technology*, v.38, n.11, p.105-111, 1998

JIANLONG, W., YI, Q., HORAN, N., STENTIFORD, E., Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass, *Bioresource Technology*, v.75, p.157-161, 2000

JOCHIMSEN, J. C., JEKEL, M.R., Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p. 337-345, 1997

JUANICO, M., FRIEDLER, E., Wastewater reuse for river recovery in semi-arid Israel, *Water Science & Technology*, v.40, n.14-5, p.43-50, 1999

KING, J. M. P., ALCÁNTARA, R. B., MANAN, Z. A., Minimising environmental impact using CBR: an azeotropic distillation case study, *Environmental Modelling & Software*, v.14, p. 359-366, 1999

KURIBAYASHI, S., Reuse of treated wastewater in an artificial stream ("Seseragi") in Kawasaki City, Japan, *Water Science & technology*, v.23, n.10-12, p.2209-2214, 1991

LEE, S., HONG, S., SUNG, M., Removal and bioconversion of phenol in wastewater by a thermostable β -tyrosinase, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 19, p. 374-37, 1996

LÉON, S. G., *Tratamento e uso de águas residuárias*, Campina Grande, UFPB, 1999

LIU, Y., TAY, J., Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process, *Biotechnology Advances*, v.19, p.97-107, 2001

LONG, R. B., *Separation processes in waste minimization*, Marcel Dekker, p.197-212, 271 e 431-432, 1995

MA, H., ALLEN, H.E., YIN, Y., Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Water Research*, v.35, n.4, p. 985-996, 2001

MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C., MILOW, B., MALDONADO, M. I., Pre-Industrial Experience in Solar Photocatalytic Mineralization of Real Wastewaters. Application to Pesticide Container Recycling, *Water Science and Technology*, v.40, p.123-130, 1999

MANAHAN, S.E., *Environmental Chemistry*, CRC Pres, 7th ed., 2000

MARINAS, B.J, Reverse osmosis technology for wastewater reuse, *Water Science and Technology*, v.24, n.9, p. 215-227, 1991

MARTERS, G. M., *Introduction to environmental Engineering and Science*, Prentice Hall International Editions, p.224-258, 1991

MATA-ALVAREZ, J, MACAÉ, S., LLABRÉS, P., Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives, *Bioresource technology*, v.74, p. 3-16, 2000

MEIRELLES, A., Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 53, p 281-188, 1992

METCALF & EDDY, INC., *Wastewater engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd edition, McGraw-Hill, 1991

MIGNANI, M., NOSENZO, G., GUALDI, A. Innovative ultrafiltration for wastewater reuse, *Desalination*, v.124, p.287-292, 1999

MIRO, C., ALEJANDRE, A., FORTUNY, A., BENGEOA, C., FONT, J., FABREGAT, A., Aqueous phase catalytic oxidation of phenol in a trickle bed reactor: Effect of the pH, *Water Research*, v.33, n.4, p. 1005-1013, 1999

MOELLER, G., TORRES, L. G., Rheological characterization of primary and secondary sludges treated by both aerobic and anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, v. 61, p. 207-211, 1997

MPANIAS, C.J., BALTZIS, B.C., Biocatalytic removal of mono-chlorobenzene vapor in trickling filters, *Catalysis Today*, v. 40, p.113-120, 1998

MUJERIEGO R., ASANO, T., The role of advanced treatment in wastewater reclamation e reuse, *Water Science & Technology*, v.40, n.4-5, p.1-9, 1999

NAUMCZYK, J., SZPYRKOWICZ, L., ZILIO-GRANDI, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Science & Technology*, v.34, n.11, p. 17-24, 1996

NIELSEN, P. B., CHRISTENSEN, T. C., VENDRUP, M., Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation, *Water Science & Technology*, v.36, n.2-3, p. 391-397, 1997

NJAU, K.N., WOUDE, M. VD., VISSER, G.J., JANSSEN, L.J.J., Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Journal*, v.79, n.3, p.187-195, 2000

NOVÁK, J.P., MATOUS, J., PICK, J., *Liquid-Liquid Equilibria*, Elsevier, p. 62 e 154, 1987

OGA, S. *Fundamentos de toxicologia* – São Paulo: Atheneu Editora de São Paulo, p.194-196, 1996

PAK, D., CHANG, W., Decolorizing Dye Wastewater with Low Temperature Catalytic Oxidation, *Water Science and Technology*, v.40, n.4-5, p. 115-121, 1999

PARASKEVAS, P. A., LEKKAS, T. D., Physicochemical treatment of industrial wastewater with the multistage neutralization process, *Water Science & Technology*, v.36, n.2-3, p. 249-253, 1997

PÉREZ, R.R., BENITO, G.G., & MIRANDA, M.P., Chlorophenol degradation by *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresource Technology*, v. 60, p. 207-213, 1997

PITMAN, A. R., BOYD, L. A., Transforming local government wastewater departments – from adversary to industrial partner, *Water Science & Technology*, v.39, n.10-11, p.39-45, 1999

PRESTES, J. M. – Minimização da emissão de poluentes na síntese de resinas fenólicas, 1995, Unicamp, *dissertação de mestrado*, p.50-52

RIBORDY, P., PULGARIN, C., KIWI, J., PÉRINGER, P., Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial wastewaters, *Water Science & Technology*, v.35, n.4, p. 293-302, 1997

ROCCA, A.C.C., IACAVONE, A.M.B., BARROTTI, A.J., CASARINI, D.C.P., GLOEDEN, G.E., STRAUS, E. L., ROMANO, J.A., RUIZ, L.R., SILVA, L.M., SAITO, L.M., PIRES, M.C., LEÃO, M.L.G., CASTRO NETO, P.P., COLLUCCI, R., CUNHA, R.C.A., *Resíduos Sólidos Industriais*, 2. Ed. São Paulo, CETESB, 1993

ROGERS, H.R., Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, *The Science of the Total Environment*, 185, p.3-26, 1996

RUOCCO, J. JR., AIBA, C. J., HOKAMA, P. C., PIRES, J. M., MENDES, C.A., Identificação de poluentes orgânicos. *Ambiente*, v.3, n.1, p. 147-149, 1987

SCHWUGER, M.J., SUBKLEW, G., WOLLER, N., New alternatives for waste water remediation with complexing surfactants, *Colloids and Surfaces*, 186, p. 229-242, 2001

SHIM, H., YANG, S., Biodegradation of benzene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor, *Journal of Biotechnology*, v. 66, p.99-112, 1999

SILVA, A. M. M., NOVELLI, E. L. B., FASCINELI, M. L., ALMEIDA, J. A., Impact of an environmentally realistic intake of water contaminants and superoxide formation on tissues of rats, *Environmental Pollution*, v. 105, n. 2, p. 243-249, 1999

STAPLES, C.A., WILLIAMS, J. B., CRIAG, G. R., ROBERTS, K. M., Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review, *Chemosphere*, v. 43, p. 377-383, 2001

STEVENS, G, WALRAND-GÖRLLER, C., Treating industrial wastewater by reverse osmosis, *Filtration & Separation*, p. 738-745, September, 1995

SUSCHKA, J. BOZENA, M., KUSZMIDER, G. Volatile Organic Compounds (VOC) at Some Sewage treatment plants in Poland, *Water Science & technology*, v.33, n.12, p.273-276, 1996

TAI, H. & JOU, C. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol, *Chemosphere*, v. 38, n. 11, p. 2667-2680, 1999

TEIXEIRA, C. P. A. B., Destrução de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea, *dissertação de mestrado*, UNICAMP, 1997

THEODORE, L., REYNOLDS, J. *Introduction to Hazardous Waste Incineration*, John Wiley & Sons, Inc., 1987

TIRAVANTI, G., PETRUZZELLI, D., PASSINO, R., Pretreatment of Tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery, *Water Science & Technology*, v. 36, n 2-3, p. 197-207, 1997

VAN DIJK, L., RONCKEN, G.C.G., Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments, *Water Science & Technology*, v. 35, n.10, p.35-41, 1997

VASCONCELOS, C.J.G., Simulação, Otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais, *dissertação de mestrado*, UNICAMP, 1999

VIEIRA, I. C., FATIBELLO-FILHO, O., Flow injection spectrophotometric determination of total phenols using a crude extract of sweet potato root (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) as enzymatic source, *Analytica Chimica Acta*, v. 366, p. 111-118, 1998

VILHENA, A. & POLITI E. *Reduzindo, Reutilizando, Reciclando – A Indústria Ecoeficiente*, São Paulo – Cempre – Compromisso Empresarial para reciclagem: SENAI, p.48-80, 2000.

VON SPERLING, M., *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, p70, 1995

WEBER, W.J. JR., LEBOEUF, E.J., Process for advanced treatment of water, *Water Science & Technology*, v.40, n.4-5, p.11-19, 1999

WINKLE, M. VAN, *Distillation*, McGraw Hill Book Co, Inc., New York, 1967

WISNIEWSKI, J., WISNIEWSKA, G., Water and acid recovery from the rinse after metal etching operations, *Hydrometallurgy*, v.53, p. 105-119, 1999

WOODS, S. L., FERGUSON, J. F., BENJAMIN, M. M., Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, n.1, p.62-68, 1989

XAVIER, P. F., Cálculo e avaliação do fator de separação " α_{ij} " para diversos sistemas de interesse industrial e para outros, para fins de estudo sistemático, *dissertação de mestrado*, UNICAMP, p.7 a 102, 2000

YANG, L., Ma, W., WANG, J., WANG, Y., Study on biodegradation of phenolic wastewater by MD three-phase fluidized bed, *Environmental Science*, v.19, n.6, p.63-65, 1998

YOUSSEF, C.B., DAHOU, B. Multivariable adaptive predictive control of an aerated lagoon for a wastewater treatment process, *Journal Process Control*, 6, n.5 p. 265-275, 1996

ZAGATTO, P. A., GOLDSTEIN, E. G., Toxicidade em águas do Estado de São Paulo, *Ambiente*, v.5, n.1, p. 13-20, 1991

ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E., GOLDSTEIN, E. G., Toxicidade de efluentes industriais da bacia do rio Piracicaba, *Ambiente*, v.2, n.1, p. 39-42, 1988

