

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS

19

Eduardo Cleto Pires / Márcia Helena Rissato Zamariolli
Damianovic / Valéria Del Nery

p0010 *A diversidade dos modernos setores industriais e de seus múltiplos processos de fabricação gera desde efluentes líquidos muito biodegradáveis até rejeitos completamente não biodegradáveis. A partir desta constatação, apresentam-se alguns exemplos de sistemas de tratamento de águas residuárias industriais por processos biológicos, nos quais se observa semelhança com o tratamento de esgoto sanitário. Em seguida, é introduzido um exemplo de efluente industrial não biodegradável, proveniente da eletrodeposição de cromo em oficinas de galvanoplastia. Por fim, são abordados os princípios gerais de algumas das tendências encontradas no tratamento de efluentes industriais, como o uso da água residuária como fonte de matéria-prima, os processos de separação por membranas e os processos oxidativos avançados.*

19.1 INTRODUÇÃO

p0015 O leitor do Capítulo 18 aprendeu que os esgotos sanitários se caracterizam pelo conteúdo biodegradável relativamente uniforme, tanto ao longo do tempo quanto entre as diferentes comunidades urbanas. Os efluentes industriais, por sua vez, podem ser **biodegradáveis**, com características parecidas às dos esgotos sanitários (como os efluentes de indústrias do segmento alimentício), até completamente **não biodegradáveis**, como aqueles das indústrias de tratamento superficial de produtos metálicos, exemplificadas principalmente pelas galvanoplastias.

p0020 As águas residuárias industriais são efluentes provenientes de operações e processos em que se faz uso da água sem que esta fique incorporada ao produto (como águas de lavagens) e da parcela líquida contida na matéria-prima e removida nos processos industriais (como a vinhaça da produção de etanol).

p0025 Ficam acrescidas às águas residuárias substâncias que conferem qualidades físicas, químicas e biológicas correspondentes a sua utilização e geração. Os efluentes industriais apresentam grande diversidade de características, relacionadas com a presença de diferentes contaminantes e à gestão do uso de água e de resíduos, o que dificulta generalizações mesmo dentro de um setor industrial. Assim, comumente são requeridas estratégias direcionadas a remoções de contaminantes específicos.

p0030 Os efluentes industriais, como os do segmento alimentício, de papel e celulose e sucroalcooleiro, apresentam conteúdo predominantemente orgânico e são considerados biodegradáveis. Os efluentes não biodegradáveis são caracterizados pelo conteúdo orgânico recalcitrante ou por serem efluentes predominantemente químicos, como os de galvanoplastia.

p0035 Os sistemas de tratamento de águas residuárias estão inseridos entre as fontes geradoras e os locais para disposição final dos efluentes (corpos de água receptores ou o solo) e visam a minimizar os efeitos deletérios causados ao ambiente pelo aporte de substâncias em concentrações indesejáveis. O projeto de sistemas de tratamento é um dos mais desafiadores aspectos da engenharia ambiental. Projetistas e pesquisadores envolvidos no tema de sistemas de tratamento de águas residuárias industriais deparam-se com grandes desafios para propor alternativas de mitigação do efeito do lançamento e/ou reúso de efluentes industriais. Sistemas de tratamento de efluente industrial devem ser integrados ao processo produtivo, considerando, previamente, medidas de minimização de vazão, de contaminação e de carga orgânica por meio de modificações racionais no processo industrial. A gestão ambiental em empresas será alvo de estudo no Capítulo 30.



p0040 A etapa inicial para elaboração de projeto de sistema de tratamento de efluentes industriais deve contemplar o **inventário e as modificações no processo industrial** a partir da determinação de vazões, das cargas de contaminantes, da identificação da possibilidade de reciclagem e de reúso de água no processo industrial e, por fim, da possibilidade de recuperação de subprodutos. Os sistemas de tratamento são compostos por várias unidades, cada uma delas cumprindo objetivos específicos. O **grau de tratamento** exigido para os diversos tipos de água residuária pode ser determinado comparando-se as características da água residuária bruta com as exigências previstas na legislação, respeitando os **padrões de emissão e de qualidade** do corpo receptor e as características necessárias para reciclagem ou reúso da água, que será alvo de uma análise detalhada no Capítulo 20.

p0045 A elaboração de projetos exige estudos de alternativas de tratamento que considerem as características das operações e dos processos envolvidos e as potencialidades da indústria em relação à absorção dos custos, à disponibilidade de mão de obra local para operação e manutenção e a outros fatores que sejam considerados importantes pelo projetista ou pelo proprietário das instalações. Resumidamente, as alternativas de sistema de tratamento devem ser baseadas em critérios **técnicos, econômicos e legais**.

p0050 A tendência atual de diversos segmentos industriais está pautada na redução da geração dos efluentes, na reciclagem e reúso e no aproveitamento de subprodutos com foco na cogeração de energia. Para que o leitor tenha uma apreciação dos processos de tratamento de águas residuárias industriais, dividimos este capítulo em duas seções principais: a primeira aborda os efluentes industriais biodegradáveis, e a segunda, os não biodegradáveis. Para encerrar o capítulo, apresentamos algumas das novas tendências e tecnologias que estão se consolidando no mercado, exemplificadas aqui pelos processos de filtração em membranas e pelos processos oxidativos avançados.

st0015

19.2 SELEÇÃO DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO

p0055

O leitor já foi apresentado, no capítulo anterior, a algumas das diretivas que auxiliam na proposição do fluxograma de sistema de tratamento de esgoto sanitário. Procedimento semelhante é utilizado para definir o sistema de tratamento de águas residuárias industriais. O primeiro passo é a caracterização quantitativa e qualitativa da água residuária, visando a conhecer as frações biodegradáveis ou não biodegradáveis e demais componentes a serem removidos.

p0060

No caso de efluentes biodegradáveis, é importante conhecer a relação entre as frações facilmente biodegradáveis e as pouco ou não biodegradáveis. A **relação Demanda Bioquímica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio (DBO/DQO)** é a mais comumente utilizada para verificação do conteúdo orgânico biodegradável. Quanto mais próximo da unidade, maior é a fração de componentes biodegradáveis existente na água residuária, o que direciona à escolha por processos biológicos de tratamento. Considera-se que relações de DBO/DQO maiores que 0,3 indicam que a água residuária é passível de ser tratada por processo biológico, enquanto valores menores que 0,15 indicam que dificilmente o tratamento biológico pode ser aplicado. Esses valores não são absolutos e, em especial, deve ser avaliada a presença de compostos tóxicos aos microrganismos usados nos processos biológicos de tratamento. Na presença de compostos tóxicos, o tratamento biológico deve ser precedido de etapa para remoção desses componentes ou, quando possível, de adaptação dos microrganismos à presença dos tóxicos.

p0065

As águas residuárias geradas pela agroindústria, exemplificadas pela indústria de abate de animais e frigoríficos, indústrias de papel e celulose e indústria sucroalcooleira, são consideradas biodegradáveis. A remoção de matéria orgânica presente nestas águas residuárias pode ser realizada por processos biológicos aeróbios e anaeróbios singulares ou combinados. De acordo com as características da água residuária industrial, os sistemas biológicos podem ser precedidos de unidades para remoção de sólidos e gorduras. Os processos biológicos vastamente utilizados são lodos ativados e suas variantes, filtros biológicos, lagoas de estabilização e reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo.

p0070

Os efluentes não biodegradáveis, em geral, requerem caracterização detalhada para definição de processos físico-químicos destinados à formação de precipitados e sua posterior remoção por operações físicas de separação. Alternativamente, para baixas concentrações dos poluentes, podem ser indicados processos de absorção ou adsorção, sistemas de filtração, osmose reversa ou resinas de troca iônica. São exemplos típicos de efluentes não biodegradáveis, os resultantes de processos eletrolíticos de deposição de metais e de indústrias do ramo eletromecânico.

Grandes complexos industriais podem gerar, simultaneamente, efluentes biodegradáveis e não biodegradáveis e, dependendo de suas características, o tratamento segregado dessas águas residuárias é recomendado. A Figura 19.1 apresenta um fluxograma simplificado que auxilia na seleção de sistema de tratamento. Destaca-se, mais uma vez, que, antes de proceder à avaliação de alternativas de tratamento, deve ser verificada a possibilidade de controle na fonte, minimizando a geração dos efluentes. Essa é uma atividade que exige conhecimento detalhado dos processos industriais e, por isso, foge do escopo do presente capítulo.

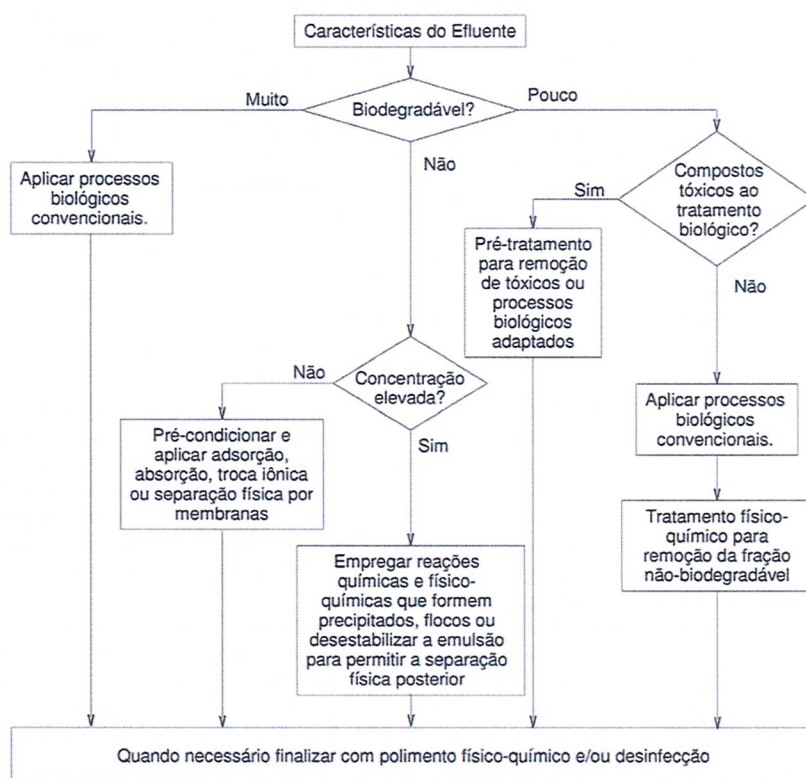


FIGURA 19.1 Fluxograma simplificado para seleção do processo de tratamento a ser aplicado a uma água residuária industrial.

19.3 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS BIODEGRADÁVEIS

Independentemente do grau de biodegradabilidade de uma água residuária, pode ser necessária a implantação de unidades de tratamento preliminar-primário (anteriormente aos reatores biológicos) para remoção de sólidos grosseiros, sólidos finos e gorduras, entre outros, que afetam negativamente o desenvolvimento dos processos biológicos e físico-químicos. As unidades de tratamento preliminar e primário usuais são grades, peneiras, caixa de retenção de gorduras, sistema de flotação e decantadores com ou sem auxiliar químico. Muitas vezes, para atendimento à legislação, pode ser necessária a implantação de tratamento terciário para remoção de matéria orgânica remanescente, nutrientes e microrganismos (Figura 19.2).

Nesse item, são apresentados os sistemas destinados ao tratamento de águas residuárias orgânicas geradas no segmento da agroindústria, como abate de animais, produção de papel e celulose e sucoalcooleira. Além dos compostos orgânicos biodegradáveis, a presença de compostos orgânicos nitrogenados, sulfurosos e tóxicos define a complexidade dos sistemas de tratamento aplicados a esse tipo de indústria.

A utilização de processos aeróbios, anaeróbios/anóxicos, separadamente ou combinados, possibilita a remoção da matéria orgânica biodegradável, nutrientes e demais poluentes. O processo aeróbio pode ser a

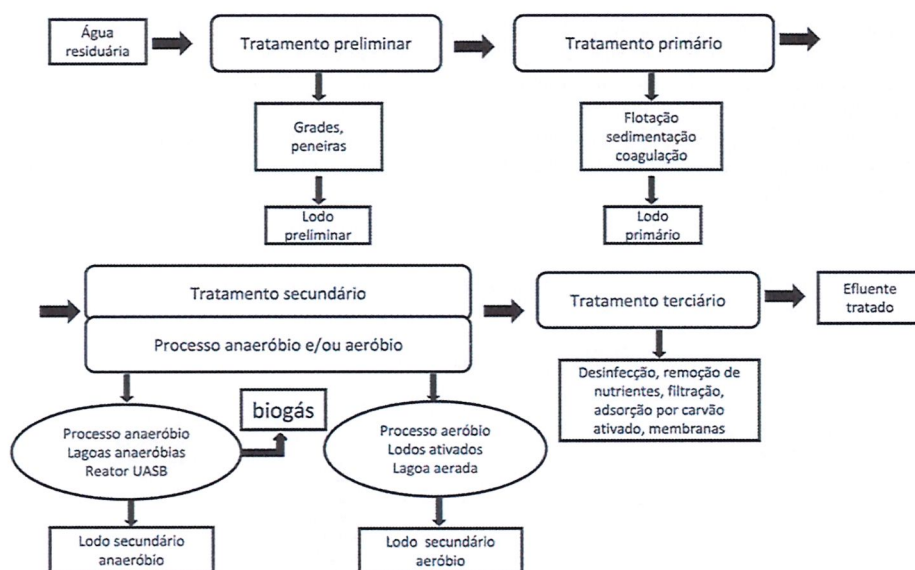


FIGURA 19.2 Fluxograma de sistema de tratamento de água residuária biodegradável.

melhor escolha para a adequação da qualidade da água residuária aos padrões de lançamento devido à partida rápida, à potencialidade de tratamento de águas residuárias diluídas, em baixas temperaturas e deficientes em alcalinidade, entre outros. Essas características estão associadas à versatilidade da população microbiana na degradação de matéria orgânica complexa e à elevada produção de material sólido (lodo). O processo anaeróbico, por sua vez, dispensa a introdução de oxigênio e gera reduzida quantidade de material sólido (lodo), em função da transformação de parcela expressiva do conteúdo orgânico em biogás, potencialmente utilizável para geração de energia. Devido à síntese mais lenta de biomassa, requer maior tempo para atingir o desempenho desejado (partida).

A remoção de matéria orgânica biodegradável por processos biológicos foi amplamente explorada no Capítulo 18, referente aos esgotos sanitários. Abordagem similar é dada à remoção de matéria orgânica em águas residuárias de origem industrial, contempladas as interferências das demais substâncias presentes no processo biológico de remoção da matéria orgânica. Os processos biológicos são afetados por compostos tóxicos orgânicos (por exemplo, fenol, BTEX e formaldeído) presentes nas águas residuárias. Entretanto, estratégias adequadas permitem a adaptação e/ou remoção desses compostos em ambientes aeróbios, anaeróbios ou em ambos.

A atual tendência de reúso e reciclagem de águas residuárias industriais, que pode resultar em acúmulo de sais como o sulfato, sulfeto, nitrato, entre outros, e as exigências restritivas da legislação ambiental, impõem a adequação dos sistemas de tratamento, com enfoque na remoção de compostos nitrogenados e sulfurosos. A descarga de efluentes contendo esses compostos limita a possibilidade de reúso e afeta diretamente o ambiente, principalmente devido à toxicidade, propriedades corrosivas, odor desagradável e demanda de oxigênio, ocasionando a deterioração de corpos de água.

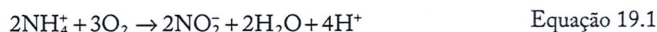
19.3.1 Remoção de Compostos Nitrogenados

Nitrogênio inorgânico (amônia) e nitrogênio orgânico (ureia e aminoácidos) são os principais compostos nitrogenados presentes em águas residuárias. A remoção destes compostos é necessária para evitar a eutrofização e a alteração das características da qualidade da água nos corpos receptores.

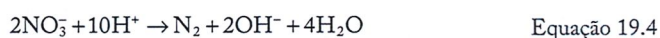
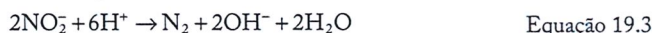
A remoção biológica de compostos nitrogenados presentes em águas residuárias ocorre por **nitrificação** e **desnitrificação**, segundo o ciclo biogeoquímico do nitrogênio no ambiente, que foi visto em detalhes no Capítulo 7. Nos reatores utilizados no tratamento de águas residuárias, com as condições ambientais e operacionais controladas, estas reações podem ocorrer em intervalo de tempo reduzido.

Na nitrificação, reação mediada por bactérias autotróficas, conforme as Equações 19.1 e 19.2, ocorre a oxidação biológica do amônio (NH_4^+), formando nitrato (NO_3^-) como produto final. A nitrificação é um processo aeróbico em duas etapas, em que a oxidação de 1 mg de NH_4^+ a NO_3^- (nitrificação) requer

3,43 mg de O₂ e, a oxidação de 1 mg de NO₂⁻ a NO₃⁻ (nitração) requer 1,14 mg de O₂. A disponibilidade de bicarbonato é indispensável para o fornecimento de alcalinidade e carbono inorgânico. Normalmente, a nitrificação é a etapa limitante do processo de remoção de nitrogênio, devido ao crescimento lento das bactérias nitrificantes e a sua relação direta com a temperatura.



p0120 Na desnitrificação heterotrófica, cujas principais reações sequenciais são apresentadas nas equações 19.3 e 19.4, bactérias oxidam o carbono orgânico utilizando o nitrato comoceptor de elétrons sob condições anóxicas, produzindo N₂ como produto final.



p0125 A amônia tem efeito inibidor sobre as bactérias nitrificantes, principalmente na forma não ionizada, NH₃. O equilíbrio entre as concentrações do íon amônio (NH₄⁺) e amônia livre é diretamente influenciado pelo pH e pela temperatura. O controle dessas condições ambientais e a adaptação dos microrganismos são determinantes para que o processo ocorra adequadamente. A faixa ótima de pH para ocorrência da nitrificação é de 7,5 a 8,5. Quanto mais elevado o pH, maior a fração do íon da amônia livre (NH₃). A faixa de pH recomendada para desnitrificação situa-se entre 6,0 e 9,0.

p0130 A etapa de desnitrificação depende da disponibilidade de doadores de elétrons, que no caso da desnitrificação heterotrófica pode ser o carbono orgânico, presente na água residuária ou adicionado, como, por exemplo, o etanol. A disponibilidade de elétrons deve atender à demanda, calculada estequiometricamente para redução das formas oxidadas (nitrato ou nitrito) a nitrogênio gasoso. Outra via para desnitrificação é a autotrófica, em que, por exemplo, o sulfeto pode atuar como doador de elétrons. Essa via será abordada posteriormente quando se tratar da integração dos ciclos do nitrogênio e do enxofre.

p0135 Novas tecnologias empregadas para a remoção de compostos nitrogenados têm sido propostas, com base em rotas biológicas alternativas para oxidação da amônia e conversão ao nitrogênio gasoso.

p0140 O **processo ANAMMOX**, que se baseia na oxidação anaeróbia da amônia utilizando o nitrito comoceptor de elétrons, requer menos oxigênio para a nitrificação, interrompida em nitrito, e dispensa fonte externa de carbono para a desnitrificação. Apesar das vantagens citadas, o processo ANAMMOX é limitado pela baixa velocidade de crescimento das bactérias e pela demanda de nitrito. O processo destina-se à remoção de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, como encontrada em águas residuárias de abatedouros, efluentes de digestores de lodo, entre outros.

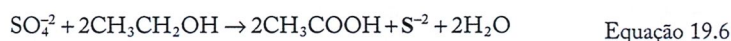
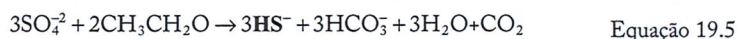
p0145 Outro processo de remoção biológica de nitrogênio que merece atenção é a **nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS)**, em que os processos de oxidação da amônia e redução das formas oxidadas (nitrito e nitrato) ocorrem em uma mesma unidade. A ocorrência dos dois processos simultaneamente é possível devido à presença de região anóxica na camada interna de biofilmes, formados em materiais suportes inseridos nos reatores. Nas camadas externas, em contato com o meio aerado, desenvolve-se a biomassa nitrificante e nas camadas internas, onde o oxigênio não consegue chegar por difusão, desenvolve-se a biomassa desnitrificante. Processos simultâneos de nitrificação e desnitrificação (SND) apresentam vantagens sobre os sistemas em que esses processos ocorrem separadamente, uma vez que ambos os processos acontecem no mesmo ambiente e sob as mesmas condições operacionais. Em plantas operadas em processo contínuo, o NDS possibilita a redução de custos e dispensa a construção de unidade destinada à etapa anóxica. O processo NDS também apresenta vantagens em relação à limitação da adição de fonte externa de álcali, que é gerado durante a desnitrificação.

st0030 19.3.2 Remoção de Compostos Sulfurosos

p0150 Entre os compostos sulfurosos presentes em águas residuárias, estão o ácido sulfúrico (usado como agente de digestão em processo *kraft* de indústria de papel), o tiosulfato (usado no branqueamento em indústria de papel) e o dióxido de enxofre (usado no branqueamento de açúcar ou como sequestrador de oxigênio). Nos abatedouros de aves, o nitrogênio e o enxofre estão presentes na composição da matéria orgânica de origem proteica.

p0155

A remoção biológica de compostos de enxofre de águas residuárias apresenta interesse crescente, principalmente pela redução de custos associados em relação às tecnologias que utilizam processos físicos e químicos e pela possibilidade de reutilização do enxofre elementar. Ocorre por **reações sequenciais de oxirredução**, segundo o ciclo biogeoquímico do enxofre (Capítulo 7). Sob anaerobiose, ocorre conversão das formas mais oxidadas de enxofre a sulfeto (Equações 19.5 e 19.6). Nas décadas de 1970 e 1980, foi dada ênfase à prevenção ou minimização do processo de redução de sulfato em sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo este íon, em função dos efeitos deletérios ao processo metanogênico, entendido como a principal rota para degradação da matéria orgânica, e do processo de geração de produtos com características indesejadas, como o H_2S . A relação DQO/sulfato é um dos fatores determinantes para o estabelecimento da redução de sulfato. O valor de 0,67 indica, teoricamente, que há sulfato suficiente no meio para que toda matéria orgânica seja oxidada pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), que geram dióxido de carbono, sulfeto e água como produtos finais. Para águas residuárias em que o conteúdo de matéria orgânica supera o valor utilizado na sulfetogênese, como no efluente de indústria de papel e vinhaça, a participação de arqueas metanogênicas (produtoras de metano) é indispensável para remoção da matéria orgânica remanescente. A aplicação de medidas operacionais adequadas possibilita a integração da metanogênese com a redução de sulfato, segundo rotas de biodegradação consideradas complexas. Em reatores anaeróbios em escala real tratando águas residuárias orgânicas ricas em sulfato, os processos de sulfetogênese e metanogênese coexistem.

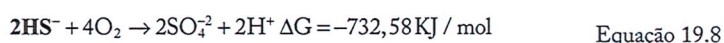
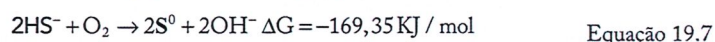


p0160

O sulfeto gerado na redução do sulfato é emitido na fase gasosa ou permanece na fase líquida em função das condições ambientais (sobretudo do pH). Diferentemente da desnitrificação, em que o produto final (N_2) pode ser dispensado para a atmosfera, o gás sulfeto apresenta efeito tóxico, odor desagradável e alto poder de corrosão. Diversas medidas para mitigar os efeitos deletérios do sulfeto são propostas. Alternativas como *air stripping* (Capítulo 17), precipitação química e oxidação têm sido comumente utilizadas para remoção de sulfeto de águas residuárias. Os processos oxidativos empregados para remoção de sulfeto utilizam aeração (catalisada ou não), cloração, ozonização, tratamento com permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio. Nesses processos, além de enxofre elementar, podem ser formados tiosulfato e sulfato. Essas tecnologias demandam grande disponibilidade de energia e geram compostos e resíduos secundários tóxicos.

p0165

Como opção, o sulfeto gerado pode ser oxidado biologicamente em ambiente aeróbio ou anóxico a enxofre elementar (insolúvel) e ser removido das correntes líquida (efluente tratado) e gasosa (biogás) ou reoxidado a sulfato, conforme as Equações 19.7 e 19.8, respectivamente.

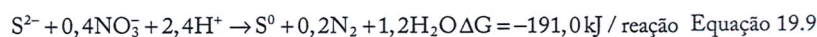


p0170

A utilização da biotecnologia para remoção de sulfeto oferece como vantagens os custos reduzidos de investimento, baixa necessidade de energia, reduzida geração de resíduo secundário e possibilidade de conversão direta de sulfeto a enxofre elementar. Bactérias do gênero *Thiobacillus* estão entre os organismos presentes na natureza com capacidade de oxidar compostos inorgânicos de enxofre. *Thiobacillus* possui requerimentos nutricionais simples, com potencial de oxidação de sulfeto, sulfeto e enxofre elementar. Sob baixa concentração de oxigênio ($< 0,1 \text{ mg/L}$) e consequente baixo consumo de energia, o enxofre elementar (S^0), substância insolúvel, é o principal produto da oxidação do sulfeto. Entre os processos de separação disponíveis estão: filtração, flotação, extração, processo de membrana e sedimentação, que é considerado o método mais viável economicamente e tecnicamente desde que sejam formadas partículas mais densas que a água. Dados relativos à manutenção da estabilidade por longos intervalos de tempo dos processos integrados (condição necessária para ser considerada opção

tecnológica) e técnicas adequadas de controle da geração e separação do enxofre elementar ainda estão em fase de desenvolvimento.

p0175 Os ciclos do nitrogênio e do enxofre podem interagir de diversas formas, sendo de particular importância a interação que ocorre pela ação de microrganismos quimioautotróficos capazes de promover a desnitrificação, utilizando compostos oxidados de nitrogênio como receptores de elétrons e compostos inorgânicos reduzidos de enxofre como doadores de elétrons. Este processo alternativo de desnitrificação apresenta como principais vantagens, em relação à desnitrificação heterotrófica (que necessita de matéria orgânica), menor produção de lodo, necessidade de controle menos rígido de dosagem de doadores de elétrons, e doadores de elétrons mais baratos que materiais orgânicos como metanol ou etanol. Além disso, os doadores de elétrons podem ser provenientes da própria água residuária, como é o caso de efluentes contendo sulfeto em sua composição. A utilização do processo como pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios também tem merecido atenção dos pesquisadores. A oxidação de sulfeto por bactérias desnitrificantes quimioautotróficas pode levar à formação de enxofre elementar ou sulfato, em função das condições fisiológicas, de acordo com as duas equações a seguir.



Equação 19.10

st0035 19.3.3 Características de Águas Residuárias Industriais

p0180 Águas residuárias industriais biodegradáveis apresentam diversidade de características relacionadas com os diversos segmentos industriais (Tabela 19.1).

u0010

t0010

TABELA 19.1 Características de águas residuárias industriais predominantemente orgânicas

Segmento industrial	Parâmetros								
	pH	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	O&G (mg/L)	NT (mg N/L)	Nam (mg N/L)	PT (mg PO ₄ ³⁻ /L)	Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	Sulfeto (mg S ²⁻ /L)
Abatedouro de frango	6,5-7,5	2.400-5.000	1.200-2.700	70-310	100-370	30-110	10-55	—	—
Abatedouro de bovinos	6,6-7,5	4.000	1.100-5.500	270	180	—	25	—	—
Abatedouro de suínos	6,6-7,6	2.500	570-1.700	150	150	—	25	—	—
Refrigerante	4,5-5,8	1.000-11.300	800-6.800	—	4-34	1-10	2-20	—	—
Graxaria: efluente de lavagem de pisos e caminhões	5,6-7,1	3.715-33.000	2.394-18.600	313-1.836	1.085-4.216	326-1.133	59-584	100-330	6-20
Graxaria: efluente do condensador do digestor de vísceras	8,4-9,7	446-3.680	471-2.611	40-91	369-1.877	300-1.004	0,01-4,8	18-29	0,5-29
Graxaria: efluente do condensador do digestor de penas	9,0-9,7	1.672-3.345	947-2.915	51-104	443-1.626	404-1.294	0,01-4,0	75-200	124-560
Reciclagem de papel	5,0-6,0	7.800-15.950	3.960-15.950	—	—	—	—	220-600	—
Açúcar e álcool (misto)	3,9-4,6	31.500-45.000	19.800	—	370-710	—	100-380	300-3.800	—
Álcool (caldo)	3,5-4,6	15.000-33.000	6.000-16.500	—	150-1.200	—	10-2.100	600-800	—
Açúcar (melaço)	3,0-5,4	65.000-150.000	25.000-60.000	—	450-200	—	70-1.200	2.000-6.800	—

O&G: óleos e graxas; NT: nitrogênio total; Nam: nitrogênio amoniacal; PT: fósforo total.

- u0015 *Um exercício importante é a verificação do potencial poluidor de águas residuárias industriais comparativamente aos esgotos sanitários.*
- u0020 *O leitor deve recordar que esgotos sanitários concentrados atingem concentração de matéria orgânica em torno de 400 mg/L como DBO e 800 mg/L como DQO e que um indivíduo gera, em média, 54 gDBO/dia (180L esgoto/dia * 300 mgDBO/L).*
- u0025 *Assim, a população equivalente de uma destilaria de álcool que produz 250.000 L de etanol por dia, gerando 3.500 m³/dia de vinhaça, é de aproximadamente um milhão de habitantes.*

19.3.4 Estudos de Caso

- st0040 Os estudos de casos apresentados neste capítulo trazem fluxogramas, projetos e dados operacionais de sistemas de tratamento de águas residuárias em **escala plena**. São apresentados dados de vazão, volume, eficiência das unidades, além de dados médios de monitoramento com caracterização físico-química do afluente e do efluente das unidades e a comparação do efluente final com os padrões de lançamento exigidos pela legislação.

- p0210 Os padrões do efluente final de sistemas de tratamento de água residuárias, lançado direta ou indiretamente em corpos hídricos receptores, são apresentados no Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente no estado de São Paulo (Artigos 18 e 19), e na Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (Artigo 34). A Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementou e alterou a Resolução nº 357 (Artigo 16), conforme visto no Capítulo 18. As tecnologias disponíveis devem ser utilizadas para que o efluente do sistema de tratamento de águas residuárias atenda aos padrões de qualidade especificados.

- p0215 Os padrões de lançamento utilizados nos estudos de caso apresentados são: pH entre 5-9; concentração máxima de 100 mg/L (para óleos e graxas), de 20 mg/L (para óleo mineral) e 50 mg/L (óleos animais e vegetais); concentração máxima de nitrogênio amoniacal de 20 mg/L. A DBO deve ter o valor máximo de 60 mg/L ou a eficiência de remoção de DBO do sistema de tratamento global deve ser igual ou superior a 80%. O lançamento de efluente final de sistema de tratamento de águas residuárias diretamente em corpos hídricos receptores não pode alterar o padrão de qualidade do corpo receptor. A título de exemplo, corpos hídricos de Classe 2 devem apresentar valores de DBO de até 5 mg/L em qualquer amostra coletada a jusante dos lançamentos.

Estudos de Caso I e 2: Abatedouro de Aves

- st0045 A indústria de abate de animais caracteriza-se por elevado uso de água no processo industrial e pela geração de águas residuárias com significativas concentrações de matéria orgânica, óleos e graxas e sólidos em suspensão. As características dos efluentes variam de acordo com o tipo de animal e a quantidade de água utilizada por animal abatido. As águas residuárias industriais são geradas nas operações de higienização do processo industrial, de equipamentos e das instalações.

- p0225 A indústria brasileira de abate de frango atingiu, em 2010, a produção de 12,3 milhões de toneladas de carne, colocando o Brasil como terceiro produtor e primeiro exportador mundial. Em geral, sistemas de tratamento de águas residuárias de abatedouros de aves são constituídos por unidades para remoção de sólidos grosseiros, sólidos em suspensão e óleos e graxas (por tratamento biológico anaeróbio e/ou aeróbio) e, caso necessário, tratamento terciário para remoção de matéria orgânica remanescente e nutrientes. Como o processo é intermitente com vazões e concentrações variáveis, pode ser utilizado tanque de equalização.

- p0230 São apresentados dois estudos de casos de sistema de tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves com fluxogramas distintos.

- p0235 O primeiro estudo de caso refere-se a um sistema de tratamento da água residuária industrial constituído por conjunto de peneiras rotativas e estáticas, tanque de equalização, sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) (câmara de saturação de 2,5 m³ e flotador de 75 m³), reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (reator UASB) (1.260 m³), lagoa aerada seguida de lagoa facultativa (1,3 ha) e tratamento complementar físico-químico por flotação por ar dissolvido (FAD) (50 m³) (Figura 19.3). A vazão do efluente industrial é de 1.260 m³/dia. O efluente final é lançado em corpo hídrico receptor de Classe 2. O sistema de tratamento foi projetado para atendimento aos padrões de lançamento do Artigo 18 da legislação estadual, aos padrões de lançamento do Artigo 34 (CONAMA nº 357) e Artigo

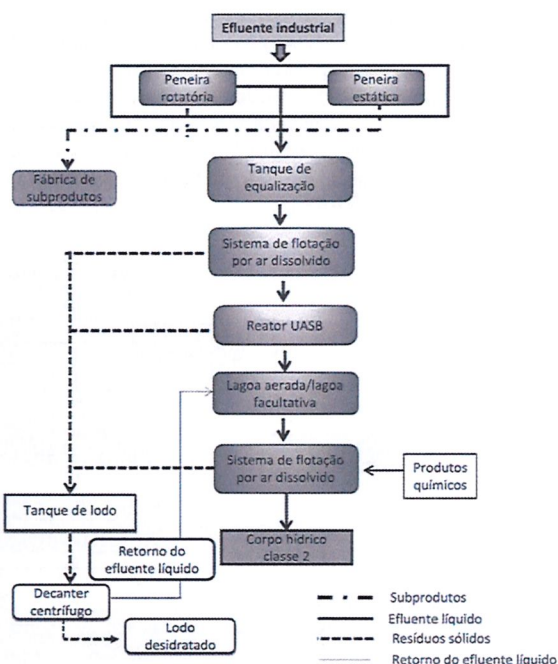


FIGURA 19.3 Fluxograma do sistema de tratamento de abatedouro de aves – Estudo de Caso I

16 (CONAMA nº 430), e à qualidade de corpo hídrico receptor de Classe 2. A caracterização da água residual e do afluente e efluente de cada unidade, as eficiências de remoção de matéria orgânica e a comparação com os requisitos da legislação são apresentadas na Tabela 19.2.

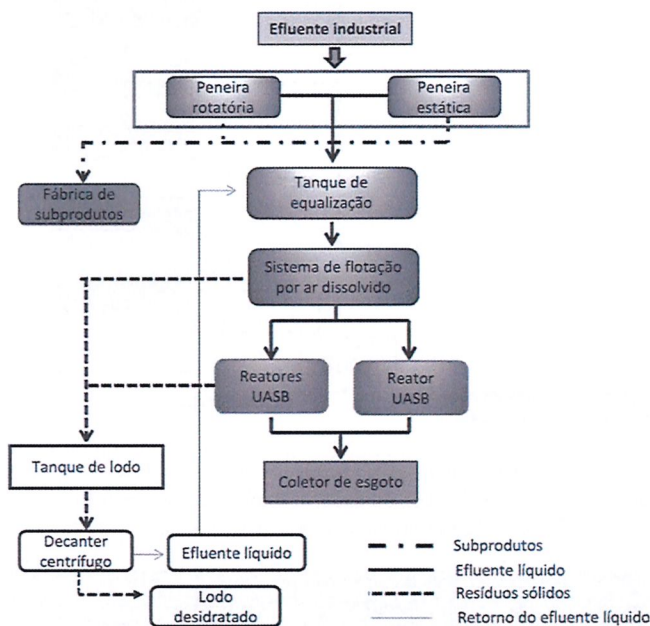
TABELA 19.2 Parâmetros físico-químicos médios de monitoramento do sistema de tratamento de águas residuárias, eficiência das unidades e parâmetros da legislação – Estudo de Caso I

Parâmetros	Efluente industrial	Efluente FAD primário	Efluente reator UASB	Efluente lagoas	Efluente final	Legislação	
						1*	2*
pH (faixa)	7,1-7,7	7,1-7,4	7,2-7,8	7,0-8,5	7,1-7,5	5-9	5-9
DQO (mg/L)	3.840	1.820	620	280	100	—	—
DBO (mg/L)	1.990	1.000	320	103	25	≤ 60 mg/L ou eficiência ≥ 80%	Eficiência de remoção ≥ 60%
O&G (mg/L)	130	70	45	25	10	≤ 100 mg/L	≤ 50 mg/L
NTK (mgN/L)	240	200	170	50	15	—	—
Namon (mgN/L)	45	97	145	28	3	—	≤ 20 mg/L
PT (mgPO4/L)	40	35	35	30	2	—	—
Eficiência de remoção das unidades do sistema de tratamento e do tratamento total							
Eficiência de remoção (%)	FAD primário	Reator UASB	Lagoas	FAD terciário	Sistema total		
DQO	53	66	55	64	97	—	—
DBO	90	68	68	76	99	≥ 80%	≥ 60%
O&G	46	36	44	60	92	—	—
Corpo hídrico receptor							
Parâmetros	Montante		Jusante		3*		
pH	7,4	7,3	—	pH	7,4	7,3	—
DBO (mg/L)	3	4	≤ 5 mg/L	DBO (mg/L)	3	4	≤ 5 mg/L

O&G: óleos e graxas; NTK: nitrogênio total Kjeldahl; Nam: nitrogênio amoniacal; *1 Artigo 18 da legislação estadual; *2 Artigo 34 da CONAMA nº 357 e Artigo 16 da CONAMA nº 430; *3 Qualidade do corpo hídrico receptor de Classe 2 (CONAMA nº 357).

p0240

O segundo estudo de caso, por sua vez, refere-se a um sistema de tratamento constituído por conjunto de peneiras rotativas e estáticas, tanque de equalização (300 m³), sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) (80 m³) e dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (reator UASB) (450 m³ cada reator) (Figura 19.4). A vazão do efluente industrial é de 900 m³/dia. O efluente final é lançado em sistema de rede coletora de esgoto municipal. O sistema de tratamento foi projetado para atendimento ao Artigo 18 da legislação estadual. A caracterização da água residuária e do afluente e efluente de cada unidade, as eficiências de remoção de matéria orgânica e a comparação com os requisitos da legislação são apresentadas na Tabela 19.3.



f0025

FIGURA 19.4 Fluxograma do sistema de tratamento de abatedouro de aves – Estudo de Caso 2.

t0020

TABELA 19.3 Parâmetros físico-químicos médios de monitoramento do sistema de tratamento de águas residuárias, eficiência das unidades e parâmetros da legislação – Estudo de Caso 2

Parâmetros	Efluente industrial	Efluente FAD primário	Efluente Reator UASB	Legislação	
				1*	2*
pH (faixa)	6,2-6,5	5,2-6,9	7,0-7,5	5-9	5-9
DQO (mg/L)	3.400	1.370	310	—	—
DBO (mg/L)	1.840	830	160	≤ 60 mg/L ou eficiência de remoção > 80%	Eficiência de remoção ≥ 60%
O&G (mg/L)	194	75	35	≤ 100 mg/L	≤ 50 mg/L
NTK (mgN/L)	170	143	162	—	—
Eficiência de remoção das unidades do sistema de tratamento e do tratamento total					
Eficiência de (%)	FAD primário	Reator UASB	Sistema remoção total		
DQO	60	77	98	—	—
DBO	55	81	97	≥ 80%	≥ 60%
O&G	61	53	68	—	—

O&G: óleos e graxas; NTK: nitrogênio total Kjeldahl; *1 Artigo 18 da legislação estadual; *2 Artigo 34 da CONAMA nº 357 e Artigo 16 da CONAMA nº 430.

Estudo de Caso 3: Indústria de Insumos para Ração Animal (Graxaria)

A matéria-prima utilizada na indústria de produção de insumos para ração animal (graxaria) é um sub-produto dos abatedouros de aves, constituída principalmente por penas e vísceras geradas nos abatedouros. Esse material é transportado em caminhões para as graxarias e encaminhado, separadamente, para digestores de penas e vísceras no processo industrial.

O efluente líquido industrial das graxarias é gerado no processo de lavagem de pisos e de caminhões transportadores (linha 1), e nos condensadores de gases provenientes dos digestores de vísceras e penas (linha 2). O efluente gerado na linha 1 é caracterizado por elevada concentração de matéria orgânica, óleos e graxas e nutrientes. O efluente gerado na linha 2 apresenta elevado pH, baixa concentração de sólidos em suspensão e elevada concentração de compostos de enxofre e de nitrogênio.

O estudo de caso refere-se a um sistema de tratamento constituído por peneira estática, tanque de remoção de gordura (5 m³) e sistema de lagoa de estabilização com lagoa anaeróbia (4.690 m³) seguida de lagoa facultativa (0,85 ha e 17.000 m³) (Figura 19.5). As vazões do efluente industrial de lavagem de pisos e de caminhões e dos efluentes líquidos dos condensadores dos digestores de penas e vísceras são de 70 m³/dia cada, totalizando 140 m³/dia. O efluente final é lançado em sistema de rede coletora de esgoto municipal. O sistema de tratamento foi projetado para atendimento ao Artigo 18 da legislação estadual. A caracterização da água residuária e do afluente e efluente de cada unidade, as eficiências de remoção de matéria orgânica e a comparação com os requisitos da legislação são apresentadas na Tabela 19.4.

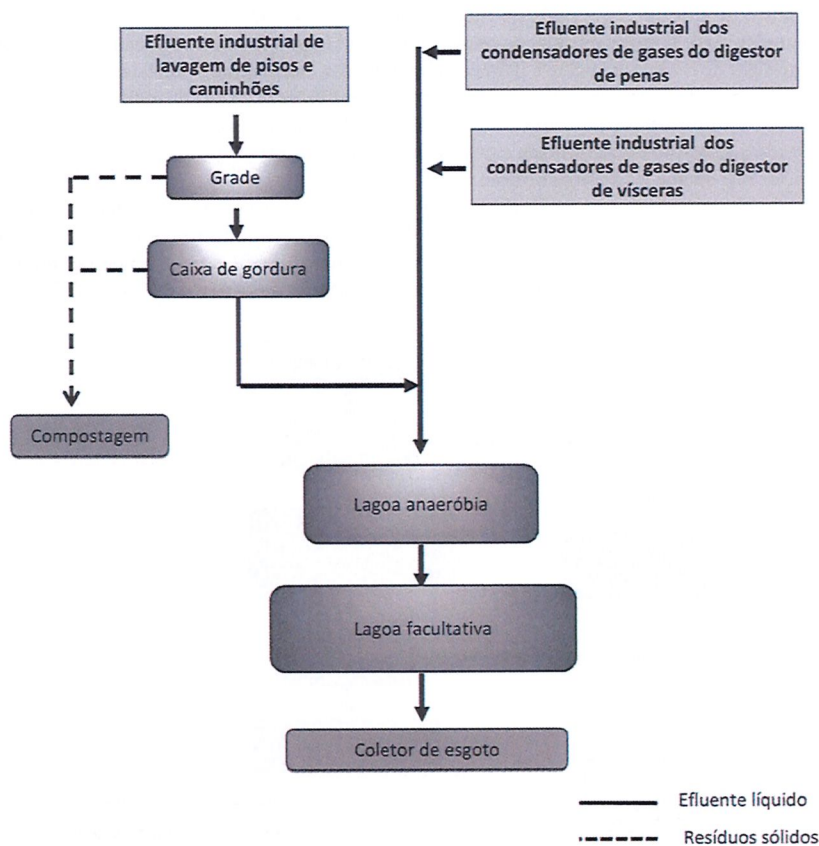


FIGURA 19.5 Fluxograma do sistema de tratamento de graxaria – Estudo de Caso 3.

r0025

TABELA 19.4 Parâmetros físico-químicos médios de monitoramento do sistema de tratamento de águas residuárias – Estudo de Caso 3

Parâmetros	Efluente industrial	Efluente de penas e vísceras	Afluente da lagoa anaeróbia	Efluente da lagoa anaeróbia	Afluente da lagoa facultativa	Efluente da lagoa facultativa	Legislação	
							1*	2*
pH (faixa)	5,5-6,8	8,4-9,5	5,7-6,9	6,9-7,4		7,7-8,5	5-9	5-9
DQO (mg/L)	12.290	1.726	6.299	560	1.087	567	–	–
DBO (mg/L)	6.398	1.090	3.760	349	682	274	≤ 60 mg/L ou eficiência ≥ 80%	Eficiência de remoção ≥ 60%
O&G (mg/L)	1.298	68	640	70	70	63	≤ 100 mg/L	≤ 50 mg/L
NTK (mgN/L)	1.000	768	–	–	–	205	–	–
Sulfeto (mgS ²⁻ /L)	1	500	–	–	–	0	–	≤ 1mg/L
Eficiência de remoção das unidades do sistema de tratamento e do tratamento total								
Eficiência de remoção (%)	Caixa de gordura	Lagoa anaeróbia	Lagoa facultativa	Sistema total				
DQO	49	91	48	92		–	–	
DBO	41	91	60	85		≥ 80%	≥ 60%	
O&G	51	89	10	91		–	–	

O&G: óleos e graxas; NTK: nitrogênio total Kjeldahl; *1 Artigo 18 da legislação estadual; *2 Artigo 34 da CONAMA nº 357 e Artigo 16 da CONAMA nº 430.

st0055

Estudo de Caso 4: Indústria de Bebidas

p0260

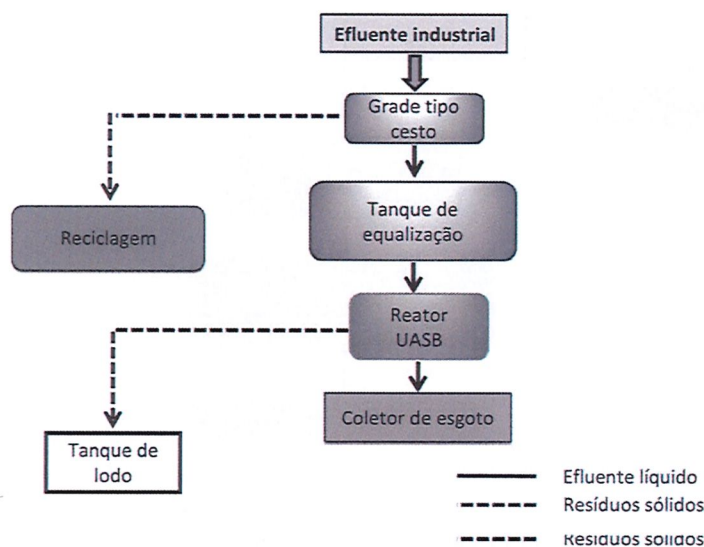
A indústria de bebidas inclui os fabricantes e distribuidores de refrigerantes, água mineral, bebidas energéticas, bebidas esportivas, bebidas à base de café e chás, bebidas nutricionais e bebidas com conteúdo alcoólico. A demanda destes produtos está relacionada com a localização da indústria, fatores demográficos, gosto do consumidor e estilo de vida que influenciam o consumo.

p0265

De maneira geral, as águas residuárias nessas indústrias são geradas descontinuamente nas operações de higienização de pisos, máquinas e demais equipamentos, normalmente realizadas no final de cada etapa de produção. As águas residuárias apresentam concentrações variáveis de matéria orgânica e baixas concentrações de nutrientes e gorduras. As características da água residuária podem variar em questão de horas, devido à alteração da quantidade e qualidade de cada matéria-prima, às perdas de matéria-prima na produção e às operações de higienização.

p0270

O estudo de caso refere-se a uma indústria que processa diferentes tipos de bebidas como sucos, isotônicos, refrigerantes e bebidas com conteúdo alcoólico. O sistema de tratamento é constituído por grades tipo cesto, tanque de equalização (200 m³) e reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (reator UASB) (460 m³) (Figura 19.6). A vazão do efluente industrial é de 240 m³/dia. O efluente



r0035

FIGURA 19.6 Fluxograma do sistema de tratamento de indústria de refrigerante – Estudo de Caso 4.

final é lançado em sistema coletor de esgoto municipal. O sistema de tratamento foi projetado para atendimento ao Artigo 18 da legislação estadual.

O efluente industrial é caracterizado por pH baixo e presença de carboidratos e alcoóis. A concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) é inferior à requerida para processos biológicos. Fontes externas de nutrientes e alcalinidade são adicionadas no afluente ao reator anaeróbio. A caracterização da água residuária e do afluente e efluente de cada unidade, as eficiências de remoção de matéria orgânica e a comparação com os requisitos da legislação são apresentadas na Tabela 19.5.

t0030

TABELA 19.5 Parâmetros físico-químicos médios de monitoramento do sistema de tratamento de águas residuárias – Estudo de Caso 4

Parâmetros	Efluente industrial	Efluente reator UASB	Legislação	
			1*	2*
pH (faixa)	4,9-6,5	6,9-7,5	5-7	5-7
DQO (mg/L)	4.590	491	–	–
DBO (mg/L)	2.327	235	≤ 60 mg/L ou eficiência ≥ 80%	Eficiência de remoção ≥ 60%
NTK (mgN/L)	6	1	–	–
Namon (mgN/L)	1	1	–	≤ 20 mg/L
PT (mgPO ₄ /L)	6	5	–	–
Eficiência de remoção das unidades do sistema de tratamento e do tratamento total				
Eficiência de remoção (%)		Reator UASB (Sistema total)		
DQO		89	–	–
DBO		90	≥ 80%	≥ 60%

NTK: nitrogênio total Kjeldahl; Nam: nitrogênio amoniacal; PT: fósforo total; *1 Artigo 18 da legislação estadual; *2 Artigo 34 da CONAMA n° 357 e Artigo 16 da CONAMA n° 430.

st0060

19.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS NÃO BIODEGRADÁVEIS

Existem muitos processos de tratamento de águas residuárias industriais não biodegradáveis, o que impossibilita uma abordagem completa em um capítulo de introdução ao assunto. Os autores elegeram as águas residuárias de eletrodeposição de níquel-cromo (níquelagem e cromagem) como exemplo. Essa escolha ocorreu pelo grande número de empresas de galvanoplastia, processo mais comuns de acabamento superficial de metais ferrosos, utilizado por razões estéticas e funcionais.

Processo de cromagem. A cromagem eletrolítica é realizada por meio da deposição controlada de finas camadas metálicas, estabelecidas de acordo com o substrato e com a finalidade dada à cromagem. Esse tipo de acabamento pode ser dado por razões estéticas, para proteção contra corrosão, para aumentar a resistência da superfície da peça, entre outras. Em todos os casos, o processo é governado pelas leis da eletroquímica e apresenta variações em função de sua finalidade.

Origens dos efluentes. O processo de eletrodeposição é dividido em três etapas: i) preparação da superfície; ii) aplicação dos metais por eletrodeposição e iii) etapas de pós-processamento. Os efluentes originam-se nas três etapas. Na primeira, formam-se águas residuárias com os produtos químicos usados para decapagem e limpeza da superfície, normalmente agentes ácidos e alcalinos, além dos próprios banhos, quando esgotados. Na etapa de pós-processamento, podem ser gerados efluentes de banhos polidores e da lavagem das peças. A cromagem eletrolítica gera águas de lavagem alcalinas e ácidas, resultantes da preparação da superfície. Merecem destaque os despejos alcalinos contendo cianetos (CN⁻), despejos ácidos contendo cromo hexavalente (Cr⁶⁺) e despejos ácidos e alcalinos contendo outros metais. Esses despejos apresentam composição variável, dependendo do processo eletrolítico utilizado, da finalidade da cromagem e dos cuidados operacionais. As concentrações de Cr⁶⁺ situam-se entre 50 mg/L e 600 mg/L; de níquel, entre 25 mg/L e 200 mg/L e de cianetos, entre 30 mg/L e 500 mg/L. Podem estar presentes outros metais como cádmio, cobre, chumbo e zinco.

Tratamento químico dos efluentes. A Figura 19.7 mostra o fluxograma típico de uma estação de tratamento de efluentes de cromagem.

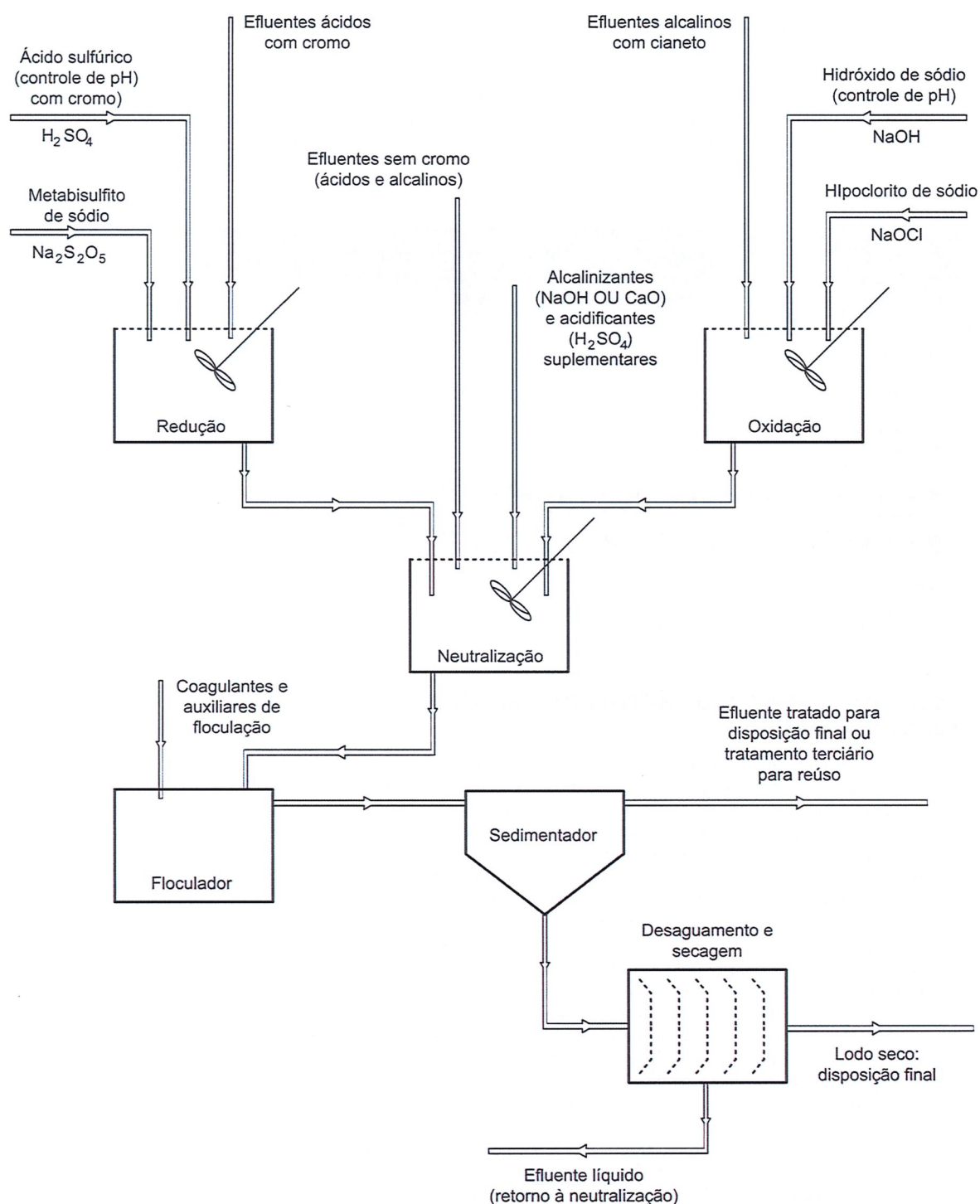
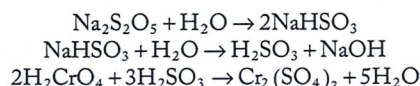


FIGURA 19.7 Fluxograma típico de uma estação de tratamento de efluentes de cromação. Fonte: Adaptado de Braile e Cavalcanti (1993).

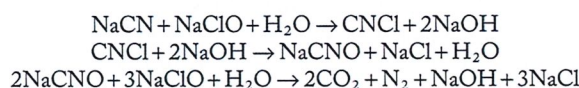
f0040

- p0300 A remoção do cromo hexavalente é feita em duas etapas. Na primeira, o Cr^{6+} é reduzido a cromo trivalente (Cr^{3+}) no tanque de redução e, na segunda, o Cr^{3+} é precipitado no tanque de neutralização, conforme mostra o fluxograma da Figura 19.7. A redução é conseguida com adição de metabisulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), por meio da seguinte cadeia de reações:



- p0305 Nessa sequência de reações, a cor âmbar da solução original contendo Cr^{6+} torna-se azul-esverdeada, típica do cromo trivalente. Outros reagentes que podem ser empregados são o anidrido sulfuroso (SO_2), o sulfito de sódio (Na_2SO_3) e sulfato ferroso (FeSO_4). A redução do cromo é conduzida em pH entre 2,5 e 3,0. O pH é ajustado com adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a quantidade mínima de metabisulfito de sódio é determinada pelo balanço estequiométrico. O metabisulfito de sódio é adicionado em excesso, que pode chegar a 30%, e a quantidade de ácido sulfúrico é estabelecida experimentalmente.

- p0310 A remoção dos cianetos, na forma de NaCN , dá-se por cloração em meio alcalino – pH em torno



de 8,5 –, comumente se empregando o hipoclorito de sódio (NaClO), conforme a cadeia de reações:

- p0315 Essa cadeia de reações completa-se em aproximadamente uma hora. As quantidades requeridas de hipoclorito de sódio também são determinadas por balanço estequiométrico, prevendo-se excesso de 10%.

- p0320 A **neutralização** é conseguida por meio da adição de ácidos e bases em quantidades determinadas experimentalmente em *Jar Test*. Empregam-se, geralmente, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sódio (NaOH), cal virgem (óxido de cálcio, CaO) e cal hidratada [hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Após a neutralização, o pH deve estar entre 8,0 e 8,5 para que ocorra a precipitação dos metais na forma de hidróxidos metálicos. A sedimentação dos hidróxidos pode ser auxiliada com a adição de coagulantes e auxiliares de floculação em um floculador.

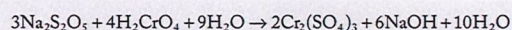
- p0325 Completada a floculação, o efluente do tanque de neutralização é encaminhado ao sedimentador, onde ocorre a separação do lodo. O efluente do sedimentador é, então, descartado ou direcionado a tratamento terciário para eventual reúso. O lodo é desaguado por meio de filtros-prensa, por exemplo. Quando não dirigido a reprocessamento, o lodo deve ser descartado em aterros industriais aptos a receberem resíduos Classe I (ver Capítulos 14 e 22).

b0010 EXEMPLO

- p0330 Determinar o consumo de metabisulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) para tratar 1,0 m³ de água residuária de uma galvanoplastia cuja concentração de Cr^{6+} é de 500 mg/L.

st0065 SOLUÇÃO

- p0335 Para simplificar o equacionamento, podemos resumir a cadeia de reações do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ com o íon cromato a:



Ou seja, 4 moles de H_2CrO_4 ($58 \text{ g/mol} \times 4 \text{ moles} = 232 \text{ g}$) reagem com 3 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ($94 \text{ g/mol} \times 3 \text{ moles} = 282 \text{ g}$) [See pdf page 494]

Verificando-se que cada mol de cromo (24 g/mol) forma 58 g de H_2CrO_4 (58 g/mol), conclui-se que existem 1.208,3 g de H_2CrO_4 no efluente descartado. Assim, uma simples regra de três mostra que, estequiometricamente, são necessários 1.468,7 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Considerando-se que a prática indica que é necessário adicionar cerca de 10% a mais, a reação se completará com a adição de aproximadamente 1.620 g de metabisulfito de sódio.

p0340

p0345

st0070 19.5 NOVAS TENDÊNCIAS

- p0350 Três forças dirigem o mercado do tratamento de águas residuárias industriais: i) a industrialização crescente requer a necessidade de **padrões mais restritos** para o lançamento de efluentes, respeitando a capacidade suporte do ambiente; ii) o **custo** da água tem aumentado, o que incentiva a **economia** em sua aplicação nos processos industriais e, sempre que possível, seu **reúso e reciclagem** e iii) a **produção e a recuperação de subprodutos** com valor agregado se mostram vantajosas. Para esta última força, citam-se como exemplos a produção de metano, por seu conteúdo energético, e a recuperação de enxofre, por seu valor como matéria-prima. A substituição de matérias-primas e a adoção de processos produtivos com

objetivo de diminuir a geração de resíduos, incluindo-se aí os efluentes hídricos, também podem ser considerados importantes motivos de inovação no controle ambiental das indústrias.

Este livro possui um capítulo específico sobre o reúso da água, o Capítulo 20, e nele o leitor encontrará mais detalhes sobre o assunto. Aqui, basta saber que essa é uma tendência mundial e que o reúso, ou reciclagem da água, seja diretamente no processo industrial ou em outras aplicações, requer tratamento compatível com o destino desejado. É evidente, portanto, que o reúso da água, em conjunto com a legislação mais restritiva e o conhecimento de compostos que deveriam ser removidos, requer a aplicação de tecnologias de tratamento avançado, entre elas a filtração por membranas e os processos oxidativos avançados, brevemente descritos a seguir sob o viés de aplicação para águas residuárias industriais. Antes, porém, exemplifica-se o uso da água residuária como matéria-prima na produção do metano, considerando-se as potencialidades encontradas na indústria do açúcar e álcool.

Produção de energia. A indústria sucroalcooleira brasileira é mundialmente conhecida pelo pioneirismo e desenvolvimento tecnológico. O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de açúcar e álcool, seguido pela Índia e Austrália. Na região Centro-Sul, a safra 2016/2017 produziu 607 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, gerando 35,6 milhões de toneladas de açúcar e 25,6 bilhões de litros de álcool. Essa região responde por mais de 90% da produção nacional de cana-de-açúcar e de etanol, com importância relevante no estado de São Paulo (UNICA, 2018).

A matéria-prima para as usinas produtoras de açúcar e álcool no Brasil é a cana-de-açúcar. Os produtos da indústria sucroalcooleira são açúcar, álcool anidro (aditivo para a gasolina) e álcool hidratado. A produção de álcool pode ocorrer na fermentação do melaço (subproduto da produção do açúcar), do caldo e de misturas de caldo e melaço (mosto).

A vinhaça é o subproduto líquido proveniente do processo de destilação do álcool, gerada na proporção de 10 L a 18 L por litro de álcool produzido e é caracterizada por elevada concentração de matéria orgânica (DQO e DBO de 60 a 100 vezes superior às de esgoto doméstico), de sais e de nutrientes (potássio, cálcio, magnésio, nitrogênio e fósforo).

Da energia potencial da cana-de-açúcar, 40% são transformadas em álcool e 31% são remanescentes nos subprodutos bagaço (26%) e vinhaça (5%). O bagaço é utilizado extensivamente para atender à demanda de energia no processo produtivo, entretanto o conteúdo de energia remanescente na vinhaça, ainda inexplorado tecnologicamente, é muito significativo no balanço energético.

Usualmente, a vinhaça é usada para adubação e irrigação, processo conhecido como fertirrigação. O processo de degradação anaeróbia antes da fertirrigação reduz a carga orgânica da vinhaça, mantém os sais e os nutrientes importantes para a fertilização do solo, ao mesmo tempo em que produz metano, que pode ser utilizado para produção de energia. O biogás é gerado com 60% a 70% de metano, correspondendo a um poder calorífico de 22,7 MJ/Nm³, ou 50,4 kJ/kg_{CH₄}. Entretanto, o biogás produzido requer purificação antes de sua utilização, principalmente para a remoção do sulfeto de hidrogênio, ou gás sulfídrico (H₂S).

Um trabalho recente de pós-doutorado apresentou o potencial de recuperação de energia a partir do metano gerado em reator anaeróbio em escala piloto (Del Nery, 2012). A partir da carga aplicada de 32kgDQO/m³dia, o conteúdo médio de metano no biogás foi de 65%, o rendimento foi de 0,299 ± 0,066 LCH₄/gDQO removida, a 20 °C e 0,907 atm (76% do rendimento teórico do metano). Assumindo a eficiência de conversão em termos de produção de metano obtida neste trabalho, uma estimativa da quantidade de energia elétrica potencialmente fornecida por uma planta de etanol pode ser realizada a partir de um simples balanço de massa e energia.

EXEMPLO

Uma indústria sucroalcooleira média gera em torno de 1.820.000 m³ de vinhaça durante a safra. Considerando as condições de contorno do experimento em escala piloto, apresentam-se os cálculos de produção de metano e geração de energia a seguir:

AValiação da produção de metano e da geração de energia

Condições de contorno:

- Conteúdo de metano no biogás: 65%
- Temperatura média: 20°C
- DQO da vinhaça: 35 g/L

- Carga orgânica volumétrica aplicada na área de reação (COV): 32kgDQO/m³dia
- Carga orgânica volumétrica removida: 28 kgDQO/m³dia
- Vazão de vinhaça (Q) = 1.820.000.m³/safra = 6740 m³/dia
- Rendimento (R): 0,299 ± 0,066 LCH₄/gDQO removida

Cálculos

- Volume do reator (V):

$$V = (Q \times DQO) / COV$$

EXEMPLO (Cont.)

p0445	O volume da área de reação de um reator anaeróbio seria de 7372 m ³ .	n = Número de moles = massa/mol de CH ₄	p0480
u0070	• Carga orgânica removida (CO removida):	R = Constante dos gases = 0,082 atmL/molK	p0485
	$\text{CO removida} : \text{COV removida} \times V \text{ reator}$	T = Temperatura (K)	p0490
	$\text{CO removida} = 206.416 \text{ kgDQO} / \text{dia}$	A massa de metano gerado seria 37.279 kg/dia. Utilizando a equação a seguir, pode ser calculada a quantidade de energia que seria gerada diariamente.	p0495
u0075	• Produção de metano (CH ₄):	$\text{Eel} = 0,2778 \times \text{Hc} \times \text{MCH}_4 \times \eta_{\text{conv}}$	
	$\text{CH}_4 = \text{RxCO removida}$	Em que:	p0500
	$\text{CH}_4 = 61.719 \text{ m}^3 \text{CH}_4 / \text{dia}^{-1}$	Eel = Quantidade de energia elétrica (kWh/dia)	p0505
p0460	Utilizando a equação a seguir, pode ser calculada a massa de metano equivalente ao volume gerado diariamente.	0,2778 = Fator de conversão de MJ para kWh	p0510
	$\text{PV} = nRT$	Hc = Poder calorífico do metano = 50,6 MJ/kg (The Engineering Toolbox, 2016)	p0515
p0465	Em que:	MCH ₄ = Massa de metano (kg)	p0520
p0470	P = Pressão atmosférica (0,907 atm na cidade de São Carlos-SP)	η_{conv} = Eficiência da conversão da energia química do metano em energia elétrica (43,7%) (dados da Caterpillar, 2016)	p0525
p0475	V = Volume de metano (m ³)	Substituindo estes valores, seriam gerados 228.996 kWh por dia e 6.869.880 kWh por mês, durante a safra. Dados de 2004 a 2015, para o consumo de energia doméstica no sudeste do Brasil, indicam que o consumo médio é de 172 kWh por mês por residência. Assim, esta planta poderia fornecer energia para cerca de 40.000 residências.	p0530

p0535 Outros setores da agroindústria também podem se beneficiar do processamento de seus dejetos e existem alguns exemplos que demonstram a viabilidade técnica e econômica desse tipo de aproveitamento.

p0540 Mais complexa, mas de grande interesse, é a produção de hidrogênio, conseguida por meio de controle rigoroso da digestão anaeróbia, interrompida antes da fase metanogênica. No entanto, enquanto a produção de metano já é uma tecnologia consolidada, a de hidrogênio ainda dá seus primeiros passos. Observa-se que o processo é bastante instável e ainda não se tem notícia de instalações industriais de produção de hidrogênio por meio da digestão anaeróbia. O assunto relacionado com fontes alternativas de energia, como as exemplificadas, é tratado no Capítulo 26.

p0545 Ainda considerando a água residuária como uma fonte de matéria-prima, introduziu-se, no meio industrial, o conceito da biorrefinaria. Uma biorrefinaria é uma planta industrial que, a partir de processos bio-físico-químicos, transforma a matéria-prima em diversos produtos com valor comercial. Com esse objetivo, o processamento anaeróbio dos resíduos pode ser empregado para produção de biopolímeros e ácidos graxos, além de energia, na forma de biogás.

p0550 **Filtração em membranas.** Esta categoria de tratamento teve sua origem em processos industriais de purificação de produtos líquidos. Inicialmente de custo elevado, não eram economicamente viáveis para aplicação no tratamento de águas residuárias. Com o aumento da produção de equipamentos e meios filtrantes, desenvolvimento de novas membranas e configurações de filtros, o custo de aplicação desse método de tratamento está atingindo valores que o tornam econômico para um maior número de setores industriais. Aplicações das membranas no tratamento de água para consumo humano e na remediação de cursos de água podem ser encontradas nos Capítulos 17 e 24, respectivamente.

p0555 A filtração em membranas baseia-se na separação física do material poluente por meio da passagem da água residuária através de uma membrana filtrante. O líquido que atravessa a membrana, purificado, recebe o nome de filtrado (Capítulo 17). Na face que retém a matéria poluente, forma-se um líquido com elevada concentração do material retido, o retentado ou concentrado. Diversos esquemas de escoamento são empregados para minimizar a formação de uma torta sólida sobre as membranas filtrantes, prolongando a vida útil e a carreira de filtração, ou seja, o tempo que se passa entre uma limpeza e outra da membrana. No entanto, foge do escopo deste capítulo apresentar detalhes construtivos e operacionais sobre esses sistemas, podendo o leitor interessado consultar obras especializadas sobre esse tema (Schneider & Tsutiyu, 2001; Stephenson et al., 2001; Tarleton & Wakeman, 2005).

p0560 Os processos de filtração por membranas são aplicados ao final da cadeia de tratamento das águas residuárias industriais, como forma de pós-tratamento. Verifica-se que as membranas são usadas para reter partículas menores do que $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Acima dessa dimensão, empregam-se processos convencionais. Se não for obedecido o escalonamento da filtração, haverá acúmulo excessivo de sólidos retidos, prejudicando o funcionamento do equipamento de filtração.

p0565 As membranas de osmose reversa (OR) são empregadas para eliminar sólidos dissolvidos, podendo reter íons tão pequenos quanto $10^{-4}\text{ }\mu\text{m}$. Essas membranas, como o nome indica, funcionam segundo o princípio da osmose. Uma membrana semipermeável, que separe duas soluções com concentrações diferentes, permite que as moléculas de água existentes no lado de menor concentração atravessem a membrana, diluindo a solução até que seja alcançado um ponto de equilíbrio, quando se atinge a pressão osmótica. Esse fenômeno pode ser revertido se for aplicada uma pressão contrária do lado em que há concentração elevada de soluto, de modo a compensar a pressão osmótica. Com a pressão aplicada, as moléculas de água atravessam a membrana em direção ao lado de menor concentração, fornecendo água purificada. A pureza do efluente assim obtido depende do soluto poluente e do tipo de membrana utilizada na filtração. A osmose reversa, que nos sistemas sanitários encontrava aplicação apenas na dessalinização de água do mar e água salobra, vem sendo aplicada na purificação de efluentes hídricos industriais para fins de reúso.

p0570 **Processos oxidativos avançados (POAs).** Como visto, os tratamentos físico-químicos convencionais proporcionam a depuração por meio de reações químicas que resultam na formação de um precipitado que é retirado do meio líquido, em alguns casos após a floculação, por um processo físico de separação sólido-líquido. Qualquer que seja o caso, a separação final da fase sólida resulta em um lodo que deve receber disposição final adequada.

p0575 Algumas classes de poluentes, mesmo que biodegradáveis, no entanto, por se encontrarem em baixas concentrações ou exigirem reações químicas ou bioquímicas muito complexas para serem aplicadas em estações de tratamento de águas residuárias, requerem outros métodos de tratamento. Atualmente, para esses casos, é comum o uso de osmose reversa ou adsorção em carvão ativado e resinas de troca iônica. Em ambos os casos, o poluente é concentrado ou em um retentado (osmose reversa) ou em uma matriz sólida (carvão ativado e resinas de troca iônica). Uma alternativa é o uso de processos oxidativos avançados, que proporcionam a eliminação do poluente empregando apenas reações químicas, com pouca ou nenhuma formação de lodo ou outros subprodutos. Esses processos empregam diversos radicais obtidos pela combinação de compostos químicos, catalisadores e fontes auxiliares de energia. Entre esses compostos, os mais comuns são o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conhecido como água oxigenada. Como fontes de energia, empregam-se correntes elétricas, radiação γ , ultrassom e, comumente, a radiação ultravioleta. Um exemplo de catalisador é o dióxido de titânio (TiO_2), empregado em conjunto com a radiação UV. O principal radical utilizado, por sua elevada capacidade de reação e pouca seletividade, é o hidroxila (OH^\bullet).

p0580 Alguns dos processos oxidativos mais utilizados são a ozonização em pH elevado, a ozonização na presença de H_2O_2 , a ozonização catalisada por metais de transição, o processo Fenton com e sem o auxílio da radiação ultravioleta (processo foto-Fenton) e a oxidação em temperaturas supercríticas.

p0585 A maioria dos POA ainda se encontra em estágio de desenvolvimento tecnológico para que seja alcançada a viabilidade econômica. A viabilidade técnica já foi claramente demonstrada para muitas aplicações. Assim, dado o custo ainda elevado, as aplicações industriais são poucas e reservadas para casos muito particulares, nos quais os volumes de efluentes gerados são relativamente pequenos e os resíduos são muito complexos, como é o caso da produção de alguns fármacos. Nesses casos, em geral, aplicam-se processos baseados na ozonização, uma vez que a produção de ozônio em grandes volumes já é uma tecnologia estabelecida e economicamente viável.

p0590 Embora em condições ideais se consiga a completa mineralização dos compostos poluentes, sabemos que, no mundo real, as reações não têm 100% de eficiência. Em decorrência disso, uma questão que deve ser avaliada quando do uso de um POA é a formação de compostos intermediários, que não chegam à mineralização final e podem, eventualmente, ser tão ou mais tóxicos que o poluente original. Assim, deve ser feita sempre uma avaliação da evolução da toxicidade e genotoxicidade dos resíduos, antes e após o tratamento com POA, em adição à avaliação das eficiências globais de remoção e da viabilidade econômica.

b0020 REVISÃO DOS CONCEITOS APRESENTADOS

p0595 As estações de tratamento de águas residuárias industriais sempre têm a fase preliminar de tratamento em comum com as estações de tratamento de esgoto. A partir dessa etapa, as estações industriais podem diferir completamente, dependendo do tipo de água residuária a ser tratado. Quando esses efluentes líquidos são biodegradáveis, os métodos de tratamento assemelham-se aos empregados para a depuração dos esgotos. Porém, características como as cargas orgânicas, que podem ser consideravelmente maiores do que as encontradas em esgoto sanitário, e a presença de substâncias inibidoras ao crescimento microbiano, podem alterar o comportamento dessa classe de águas residuárias em relação aos esgotos sanitários. Quando os efluentes industriais são muito pouco ou completamente não biodegradáveis, os métodos de tratamento diferem totalmente dos empregados para os esgotos sanitários. Utilizam-se, então, tratamentos físico-químicos que, por meio de reações químicas, convertem a matéria poluidora em produtos sólidos e gasosos que podem ser separados da corrente líquida por mecanismos físicos. A aplicação desses processos exige conhecimento detalhado, por parte do projetista, dos processos industriais que geram os resíduos líquidos, para que possam ser escolhidas as reações químicas necessárias ao tratamento. Correntes líquidas com baixas concentrações de poluentes podem exigir processos de absorção ou adsorção, filtração em membranas ou osmose reversa para a depuração. Encontram-se em desenvolvimento processos de oxidação avançada que utilizam radicais oxidantes para atingir a mineralização dos poluentes por meio de reações químicas. No entanto, o custo elevado ainda impede a difusão desses métodos. A diversidade de setores e processos industriais, continuamente em desenvolvimento, exige familiaridade do projetista com o meio industrial e sua contínua atualização. Essa diversidade também torna mais complexa a escolha da cadeia de operações unitárias a ser empregada no tratamento de um dado efluente industrial, requerendo do projetista uma avaliação criteriosa para que sejam alcançados os níveis de eficiência requeridos e com custos compatíveis com o bem produzido.

b0025 SUGESTÕES DE LEITURA COMPLEMENTAR

p0600 As obras em língua portuguesa que apresentam, com abrangência, os sistemas de tratamento de águas residuárias industriais são escassas. Dois livros que se destacam pela riqueza de informações são o *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*, de Wang et al. (2004) e *Handbook of advanced industrial and hazardous wastes treatment*, de Wang et al. (2010). Com o mesmo objetivo, porém sem a mesma abrangência dos livros citados, encontra-se em português o *Manual de tratamento de efluentes industriais*, de José Eduardo W. de A. Cavalcanti (2012). O leitor interessado neste assunto deve ter em mente que as indústrias têm alterado continuamente seus processos produtivos para melhor se adequar às restrições ao lançamento de efluentes. Assim, um método de tratamento de resíduos adequado para as condições atuais pode, em poucos anos, tornar-se antiquado, exigindo atualização contínua por parte do profissional.

bi0010

Referências

- bib0010 CAVALCANTI, J.E.W.A. (2012) *Manual de tratamento de efluentes industriais*. São Paulo: Engenho Editora Técnica, 500p.
- bib0015 DEL NERY, V. (2012) *Produção de biogás por degradação anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar: Investigação de taxas hidráulicas e de cargas orgânicas aplicadas em reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo para otimização do processo*. Projeto de Pós-doutorado Sênior CNPq (9158721/2012-8).
- bib0020 SANTA CRUZ, L.F.L. (2011) *Viabilidade técnica, econômica e ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo (USP), 142p.
- bib0025 SCHNEIDER, R.P., TSUTIYA, M.T. (2001) *Membranas filtrantes para tratamento de água, esgoto e água de reúso*. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p.
- bib0030 STEPHENSON, T., JUDD, S., JEFFERSON, B., BRINDLE, K. (2001) *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. Londres: IWA Publishing, 179p.
- bib0035 TARTETON, S., WAKEMAN, R. (2005) *Solid/liquid separation: principles of industrial filtration*. Elsevier Science, 34 p.
- bib0040 ÚNICA. *União da Indústria de Cana-de-açúcar*. 2018. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dados-Cotacao/estatistica>>. Acesso: março 2018.