



Raphael Gonçalves Rieboldt Oliveira

**Avaliação da utilização de lodo ativado e do
processo de ozonização na remediação de
águas subterrâneas oriundas de sistemas
*pump and treat***

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-graduação em Engenharia Civil do
Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Tavares Araruna Júnior
Co-orientador: Prof. Norbert Dichtl

Rio de Janeiro
Setembro de 2014



Raphael Gonçalves Rieboldt Oliveira

Avaliação da utilização de lodo ativado e do processo de ozonização na remediação de águas subterrâneas oriundas de sistemas *pump and treat*

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Tavares Araruna Júnior

Orientador

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Departamento de Engenharia dos Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Maria Cláudia Barbosa

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Patrício José Moreira Pires

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de Setembro de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Raphael Gonçalves Rieboldt Oliveira

Graduou-se em Engenharia Ambiental, pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em 2009. Em 2007, ingressou no corpo técnico da empresa Controllab Ambiental, atuante no ramo de consultoria ambiental, onde atualmente é um dos responsáveis pela área de gerenciamento de passivos ambientais. Ao longo destes anos participou de projetos de caracterização e remediação de passivos em áreas com diferentes tipos de contaminantes. Ingressou no curso de mestrado em Engenharia Civil (Geotecnia) no ano de 2011, atuando na área de geotecnia ambiental. Em 2012, realizou intercâmbio acadêmico na Universidade Técnica de Braunschweig, na Alemanha, onde desenvolveu pesquisa e ensaios laboratoriais na área de tratamento de efluentes oriundos de sistemas de remediação, sob supervisão do Prof. Norbert Dichtl.

Ficha Catalográfica

Oliveira, Raphael Gonçalves Rieboldt

Avaliação da utilização de lodo ativado e do processo de ozonização na remediação de águas subterrâneas oriundas de sistemas *pump and treat* / Raphael Gonçalves Rieboldt Oliveira; orientador: José Tavares Araruna Júnior ; co-orientador: Prof. Norbert Dichtl. – 2014.

120 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia civil – Teses. 2. Áreas contaminadas. 3. Água subterrânea. 4. Efluentes. 5. Oxidação química. 6. Ozônio. 7. Biodegradação. 8. Lodo ativado. 9. Processo combinado. 10. *Pump and treat*. I. Araruna Júnior, José Tavares. II. Pires, Patrício José Moreira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. IV. Título.

CDD: 624

À minha esposa, com muito amor.
“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”
(Simone de Beauvoir)

Agradecimentos

Agradeço à Carla Tulli, que, ao longo desse mestrado, passou da condição de namorada para esposa. Sua dedicação e seu empenho para atingir seus objetivos me serviram, e sempre servirão, de inspiração para que eu possa alcançar os meus. Obrigado por estar sempre ao meu lado, me incentivando, e pelo amor e carinho de sempre.

Aos meus pais, Olga e Ary, agradeço por sempre batalharem para me oferecer um ensino de qualidade e por me apoiarem nas minhas escolhas. Agradeço também à Tia Eda que, assim como meus pais, sempre se preocupou com a minha educação.

Ao meu irmão, Renato Rieboldt, grande biólogo, e também mestrando, agradeço pela troca de experiência ao longo deste mestrado.

Agradeço ao meu orientador, José Araruna, pelos ensinamentos, desde o período de graduação até aqui, e pelo apoio na obtenção da bolsa de estudos para a fase de pesquisas na Universidade de Braunschweig.

Ao meu co-orientador, Norbert Dichtl, agradeço por ter me recebido em Braunschweig e por ter possibilitado o desenvolvimento dos ensaios laboratoriais no *Institute of Sanitary and Environmental Engineering*.

Agradeço aos colegas do *Institute of Sanitary and Environmental Engineering*, em especial à Katrin Bauerfeld, pelo auxílio e pelos conselhos no desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço aos técnicos do laboratório, Erdmuthe Oberberg e Michael Aspeleiter, por me auxiliarem na montagem dos ensaios e na realização das análises, e não poderia deixar de lembrar dos chocolates, quase que diários.

Agradeço ao Dr. Hubertus Wichmann, do *Institute of Environmental and Sustainable Chemistry*, pelas análises de cromatografia gasosa e pelo auxílio na interpretação dos resultados.

Agradeço ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD) e aos responsáveis pelo projeto EXCEED (*Excellence Center for Development Cooperation – Sustainable Water Management in Developing Countries*), pela bolsa concedida para a realização de parte deste trabalho na Universidade Técnica de Braunschweig.

Aos companheiros da Controllab Ambiental, agradeço por todo o apoio durante a realização deste mestrado, em especial ao amigo Samuel Souza, que durante os 4 meses de ausência, teve que se desdobrar para atender todas as demandas.

Aos amigos brasileiros da Alemanha, Bernard Barbosa, Alexander Weckl, Helton Klein, Paula Fraga, Mariana Rego, Filipe Fontana, Pedro Cidreiro, Raul Andraus e Rodrigo Villachan, que tornaram os 4 meses em Braunschweig ainda melhores. Obrigado pelos momentos de diversão e por serem sempre tão terríveis.

Agradeço ao grande amigo, Paulo Eduardo Alfradique, que mesmo de longe, continua me ajudando sempre que preciso. Obrigado por ser esse irmão postiço.

Agradeço ao meu professor da graduação e amigo, Antônio Roberto, pelas conversas e conselhos.

Agradeço aos professores do departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, por todo o conhecimento transmitido durante o curso de mestrado.

Agradeço à Rita de Cássia Leite, pelo apoio nos pedidos de prorrogação de defesa e por estar sempre disponível para quaisquer esclarecimentos relativos aos prazos e obrigações do mestrado.

Ao casal Charruff, Guilherme e Isabel, amigos desde o início da graduação, por todo o carinho, conversas e apoio.

Aos amigos do mestrado, de gerações diferentes, Paula Benedetti, Ricardo Froitzheim, Thiago Carnavale, Thiago Pessoa, Alexandre Conti, Camyla Oliveira e tantos outros, pelos momentos de estudo e de descontração compartilhados.

Por fim, agradeço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a elaboração desta dissertação, mesmo que apenas através de pensamentos positivos.

Resumo

Oliveira, Raphael Gonçalves Rieboldt; Araruna Jr., José Tavares (orientador); Dichtl, Norbert (co-orientador). **Avaliação da utilização de lodo ativado e do processo de ozonização na remediação de águas subterrâneas oriundas de sistemas *pump and treat***. Rio de Janeiro, 2014. 120p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Em função do crescente número de área contaminadas, identificadas nos grandes centros urbanos, é de crucial importância a evolução e o desenvolvimento dos processos relacionados ao tratamento destes locais, visando reduzir os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, associados à presença dos contaminantes no meio subterrâneo. A presente dissertação tem como objetivo principal avaliar a eficiência de diferentes técnicas processuais, que poderiam ser aplicadas no tratamento de águas subterrâneas contaminadas, incluindo a ozonização e o uso de lodo ativado. Para isso, foram realizados ensaios de tratabilidade no laboratório do *Institute of Sanitary and Environmental Engineering*, da Universidade Técnica de Braunschweig, na Alemanha, os quais foram divididos em 3 etapas. A primeira etapa consistiu de um tratamento de caráter biológico, utilizando apenas o lodo ativado, coletado em estações de tratamento de efluentes sanitários, para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes, artificiais e industriais, que simularam um efluente oriundo de um sistema de tratamento de uma área contaminada. A segunda etapa utilizou como técnica de tratamento, para o mesmo efluente, a ozonização, promovendo assim a oxidação química dos contaminantes. Por fim, foi utilizada uma combinação dos dois processos, sendo realizada a ozonização do efluente antes da degradação biológica. O objetivo desta etapa foi avaliar o incremento da biodegradabilidade do efluente por meio da ozonização. Os resultados obtidos indicaram, além da remoção da cor do efluente, uma efetiva redução dos valores de DQO, quando combinadas as duas técnicas de tratamento, sugerindo que a combinação das mesmas pode ser uma boa alternativa para o tratamento de efluentes de alta complexidade.

Palavras-chave

Áreas contaminadas; água subterrânea; efluentes; oxidação química; ozônio; biodegradação; lodo ativado; processo combinado; *pump and treat*.

Abstract

Oliveira, Raphael Gonçalves Rieboldt; Araruna Jr., José Tavares (advisor); Dichtl, Norbert (co-advisor). **Evaluation of activated sludge use and ozonation process in remediation of groundwater derived from pump and treat systems**, Rio de Janeiro, 2014. 120p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Given the growing number of contaminated sites identified in large urban areas, it is of crucial importance the evolution and development of treatment processes for these sites, targeting the reduction of environmental and human health risks related to soil and groundwater contamination. The main goal of this dissertation is to evaluate the efficiency of various processing methods that could be applied in the treatment of contaminated groundwater, including the ozonation and activated sludge utilization. For that, jar tests were conducted in the laboratory of Institute of Sanitary and Environmental Engineering, at Braunschweig Technical University, in Germany, in three steps. The first step performed a biological treatment utilizing the activated sludge only which was collected from sewage treatment plants for the biodegradation of organic compounds present in effluents, both artificial and industrial, which simulated the effluent from a contaminated site treatment system. The second step utilized as treatment method, for the same effluent, an ozonation process, promoting the chemical oxidation of the contaminants. At last, a combination of both methods was tested where the ozonation was done prior to the biodegradation. The objective of this step was to evaluate the additional results of the biodegradation of the effluent when an ozonation process is done first. The results showed, in addition of the color removal from the effluent, a larger reduction of DQO when both techniques are combined, suggesting that the combination can be a good alternative for treatment of high complexity wastewater.

Keywords

Contaminated sites; groundwater; effluents; chemical oxidation; ozone; biodegradation; activated sludge; combined process; pump and treat

Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Organização do trabalho	21
2	Revisão Bibliográfica	23
2.1.	Áreas Contaminadas	23
2.1.1.	Cenário Atual	24
2.1.2.	Legislação Federal	28
2.1.3.	Legislação Estadual	31
2.1.4.	Normas técnicas	37
2.2.	Hidrogeologia	42
2.2.1.	Aquífero	43
2.2.2.	Propriedades Hidrogeológicas	44
2.2.2.1.	Condutividade Hidráulica	44
2.2.2.2.	Transmissividade	44
2.2.2.3.	Porosidade	44
2.2.2.4.	Rendimento específico e Retenção específica	45
2.3.	<i>Pump and Treat</i>	46
2.3.1.	Remediação	48
2.3.2.	Contenção	49
2.4.	Técnicas Processuais	50
2.4.1.	Oxidação química	52
2.4.2.	Oxidação e redução biológica	61
2.4.3.	Técnicas combinadas	65
3	Materiais e Métodos	68
3.1.	Fonte de bactérias	68
3.2.	Nutrientes	69
3.3.	Efluentes	70
3.4.	Materiais	72
3.4.1.	Reatores e sistema de ar	73
3.4.2.	Testes para medição de DQO	73
3.4.3.	Sistema de filtragem	76
3.4.4.	Sistema de ozonização	78

3.5. Metodologia	79
4 Apresentação e Discussão dos Resultados	80
4.1. Biodegradação	80
4.1.1. Ensaio 1	80
4.1.2. Ensaio 2	83
4.1.3. Ensaio 3	86
4.1.4. Ensaio 4	88
4.2. Ozonização	92
4.2.1. Ensaio 5	93
4.2.2. Ensaio 6	95
4.3. Ozonização e Biodegradação	97
4.3.1. Ensaio 7	97
5 Considerações Finais	103
5.1. Conclusões	103
5.2. Sugestões	105
6 Referências Bibliográficas	106
APÊNDICE I	112

Lista de Figuras

Figura 1.1: Exploração de água subterrânea no Aquífero Cabeças - PI (Fonte: ANA, 2008).....	17
Figura 1.2: Disposição de resíduos em áreas industriais abandonadas no Rio de Janeiro (Acervo próprio)	19
Figura 2.1: Áreas cadastradas em São Paulo (CETESB, 2013).....	25
Figura 2.2: Distribuição das áreas cadastradas, até dezembro de 2013 (CETESB, 2013)	25
Figura 2.3: Distribuição das áreas contaminadas e reabilitadas por tipo de atividade (INEA, 2012).....	26
Figura 2.4: Técnicas de remediação no estado de São Paulo. (Adaptado de CETESB, 2013)	27
Figura 2.5: Fluxograma de gerenciamento de áreas contaminadas (adaptado de CETESB, 2007)	33
Figura 2.6: Tela, referente às vias de exposição, constante nas planilhas de avaliação de risco da CETESB	35
Figura 2.7: Municípios habilitados no Rio de Janeiro para o procedimento de licenciamento ambiental	36
Figura 2.8: Fluxograma de procedimentos da Avaliação Preliminar (ABNT, 2007).....	38
Figura 2.9: Realização de sondagem ambiental com equipamento mecanizado	40
Figura 2.10: Fluxograma da etapa de coleta e avaliação e validação de dados (Adaptado de ABNT, 2013)	41
Figura 2.11: Modelo Conceitual de Exposição (Fonte: ABNT, 2013).....	42
Figura 2.12: Formação de aquíferos livres e confinados (Sharma e Reddy, 2004)	43
Figura 2.13: Retenção específica (Adaptado de Heath, <i>op. cit.</i>).....	45
Figura 2.14: Configuração de um sistema <i>pump and treat</i> (Sharma e Reddy, 2004)	47
Figura 2.15: Plumões de contaminação (EPA, 1996).....	48
Figura 2.16: Exemplos de contenção de plumões de contaminantes (EPA, 1996)	49

Figura 2.17: Técnicas Processuais para águas subterrâneas contaminadas (EPA, 1996)	52
Figura 2.18: Aplicações do Peróxido de Hidrogênio (Venkatadri e Peters, <i>op. cit.</i>).....	54
Figura 2.19: Concentração de Peróxido de Hidrogênio vs. Remoção de DQO (adaptado de Zangeneh <i>et al., op. cit.</i>).....	55
Figura 2.20: Processos Oxidativos Avançados - Radical Hidroxila (Adaptado de Journal of Advanced Oxidation Technologies - http://www.jaots.net/)	58
Figura 2.21: Processos Oxidativos Avançados (adaptado de Poyatos <i>et al., op. cit.</i>)	59
Figura 2.22: Amostras de água subterrânea com coloração alterada (Acervo próprio)	61
Figura 2.23: Processo de mineralização (Adaptado de Sharma e Reddy, 2004)	62
Figura 3.1: Coleta de lodo ativado	69
Figura 3.2: Compostos utilizados para simular o efluente	70
Figura 3.3: Cromatograma da análise realizada no efluente industrial	72
Figura 3.4: Reatores de vidro utilizados.....	73
Figura 3.5: Pipetas graduadas	75
Figura 3.6: Aquecedor e frascos de vidro.....	75
Figura 3.7: Espectrofotômetro Hach e Cubetas	76
Figura 3.8: Centrífuga utilizada	77
Figura 3.9: Sistema de filtragem utilizado	77
Figura 3.10: Sistema de ozonização	78
Figura 4.1: Evolução do valor de DQO no ensaio 2 no reator com lodo ativado	85
Figura 4.2: Evolução do valor de DQO nos dois reatores no ensaio 3	88
Figura 4.3: Evolução do valor de DQO nos dois reatores no ensaio 4	90
Figura 4.4: Resultados de DQO nas amostras tratadas, com e sem filtragem, no ensaio 4 – Reator 2	92
Figura 4.5: Evolução da DQO no ensaio 5.....	94
Figura 4.6: Mudança de coloração do efluente após a ozonização.....	94
Figura 4.7: Evolução da DQO no ensaio 6.....	96
Figura 4.8: Massa de ozônio consumida.....	97
Figura 4.9: Evolução da DQO - Ozonização e Biodegradação.....	100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Porosidade e densidade de solos típicos. (Adaptado de Sharma e Reddy, <i>op. cit.</i>)	45
Tabela 2.2: Relação típica entre rendimento específico e retenção específica para diversos tipos de solo (Adaptado de Sharma e Reddy, 2004)	46
Tabela 2.3: Padrões de lançamento de efluentes - Resolução CONAMA nº 430 (Adaptada de CONAMA, 2011).....	50
Tabela 2.4: Contaminantes reconhecidos como biodegradáveis.....	64
Tabela 2.5: Organismos capazes de degradar hidrocarbonetos de cadeia longa.....	64
Tabela 2.6: Organismos capazes de degradar hidrocarbonetos aromáticos	64
Tabela 3.1: Metodologia dos ensaios.....	79
Tabela 4.1: DQO do lodo ativado - Ensaio 1	81
Tabela 4.2: Massa adicionada dos compostos orgânicos - Ensaio 1	81
Tabela 4.3: Ensaio 1 - Reator 1	82
Tabela 4.4: Ensaio 1 - Reator 2	82
Tabela 4.5: DQO do lodo ativado - Ensaio 2.....	83
Tabela 4.6: Massa adicionada dos compostos orgânicos - Ensaio 2	83
Tabela 4.7: Ensaio 2 - Reator 1	84
Tabela 4.8: Ensaio 2 - Reator 2	85
Tabela 4.9: DQO do lodo ativado e do efluente - Ensaio 3.....	86
Tabela 4.10: Ensaio 3 - Reator 1	87
Tabela 4.11: Ensaio 3 - Reator 2	87
Tabela 4.12: DQO do lodo ativado e do efluente - Ensaio 4.....	89
Tabela 4.13: Ensaio 4 - Reator 1	89
Tabela 4.14: Ensaio 4 - Reator 2	90
Tabela 4.15: Ensaio 4 - Reator 2 - Amostras sem filtragem	91
Tabela 4.16: Ensaio 4 - Reator 2 - Amostras com filtragem	91
Tabela 4.17: DQO do efluente - Ensaio 5	93
Tabela 4.18: Ensaio 5 - Ozonização	93
Tabela 4.19: DQO do efluente - Ensaio 6	95
Tabela 4.20: Ensaio 6 - Ozonização	95

Tabela 4.21: DQO do efluente - Ensaio 7	98
Tabela 4.22: Ozonização - Ensaio 7	98
Tabela 4.23: DQO do lodo ativado – Ensaio 7	98
Tabela 4.24: Biodegradação - Ensaio 7 - Reator 1.....	99
Tabela 4.25: Biodegradação - Ensaio 7 - Reator 2.....	99
Tabela 4.26: Biodegradação - Ensaio 7 - Reator 1 – Amostras sem filtragem.....	101
Tabela 4.27: Biodegradação - Ensaio 7 - Reator 2 – Amostras sem filtragem.....	101

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Área contaminada
AI	Área contaminada em investigação
ANA	Agência Nacional de Águas
AP	Área com potencial de contaminação
AS	Área com suspeita de contaminação
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro
CMA	Concentração Máxima Aceitável
DBP	<i>Dibutyl phthalate</i>
DD	Decisão de Diretoria
DOERJ	Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro
DQO	Demanda química de oxigênio
DZ	Diretriz
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente - Minas Gerais
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – RJ
GAC	Gerenciamento de Áreas Contaminadas
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
INEA	Instituto Estadual do Ambiente – RJ
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MPE	<i>Multi Phase Extraction</i>
NBR	Norma Brasileira
NOP	Norma Operacional
NPL	<i>National Priorities List</i>
NT	Norma Técnica
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
PCE	Percloroetileno
P&T	<i>Pump and treat</i>
PNMA	Política Nacional de Meio Ambiente
POA	Processo Oxidativo Avançado
TAC	Termo de Ajustamento de Conduta
TPH	<i>Total Petroleum Hydrocarbons</i>
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultravioleta
VI	Valor de intervenção
VP	Valor de prevenção
VRQ	Valor de referência de qualidade