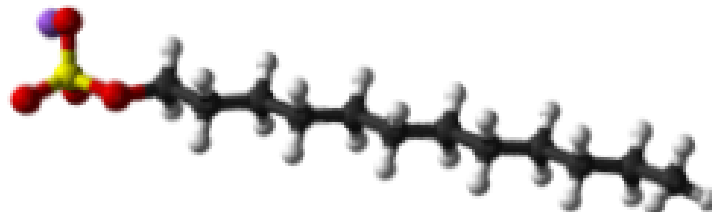




Hinc patrlam sustinet

**Instituto Superior de Agronomia**  
**Universidade Técnica de Lisboa**



# **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE AOX NA INDÚSTRIA DE DETERGENTES**

**Miguel Bruno de Oliveira Martins**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia do Ambiente**

Orientador: Professora Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes d'Almeida Duarte

Co-orientador: Engenheira Margarida Carinhas

**Júri:**

Presidente: Doutor Francisco Cardoso Pinto, Professor Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes d'Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Engenheira Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo, Professora Adjunta da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja, na qualidade de especialista

Engenheira Margarida Carinhas, QHSE Manager da JohnsonDiversey Portugal, na qualidade de especialista

Lisboa, 2009

---

*Ao meu filho, Tomás Martins*

---

## Agradecimentos

À Professora Doutora Elizabeth Duarte que, nas qualidades de Orientadora e Amiga, mostrou sempre disponibilidade para discutir e analisar os resultados obtidos, contribuiu com o seu profundo conhecimento científico e esteve sempre presente, com uma palavra amiga e de incentivo, nas alturas mais difíceis.

À Engenheira Margarida Carinhas que, na qualidade de Co-orientadora externa, disponibilizou toda a informação referente à JohnsonDiversey Portugal necessária à concretização deste trabalho e mostrou-se sempre disponível para me acompanhar na indústria e esclarecer todas as dúvidas que foram surgindo.

Ao Professor Doutor Bruno Xisto de Sousa que, na qualidade de Presidente do Departamento de Química Agrícola e Ambiental do Instituto Superior de Agronomia, autorizou a elaboração deste trabalho.

Ao Técnico Carlos Fonseca que, com o seu profundo conhecimento técnico, me prestou todo o apoio e esclarecimentos necessários para o manuseamento e operacionalidade do equipamento MultiX2000 AOX/TOC analyser, único no país.

A todos os Técnicos e pessoal auxiliar do Departamento de Química Agrícola e Ambiental, dando especial carinho à Lurdes Moreira, Domingos Figueiredo e Madalena Quelhas, que se mostraram sempre disponíveis para me auxiliar no trabalho experimental e que

---

mantiveram sempre uma boa disposição e optimismo essencial para levantar a moral nas alturas mais difíceis.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Alexandre Silva e Jorge Tavares, pelo valioso contributo que me deram com as suas opiniões e sessões de “brainstorming” e pelos momentos de distração e paródia que me proporcionaram.

Ao Instituto Superior de Agronomia que disponibilizou todos os meios e recursos necessários à elaboração desta dissertação.

À minha mulher, Helena Martins, que me deu o seu apoio incondicional, carinho e amor e, nas alturas mais críticas, me proporcionou momentos de paz e calma essenciais. Pelas tantas horas que lhe “roubei” que deviam ser nossas e que eu dediquei exclusivamente a esta dissertação.

A meu filho, Tomás Martins, que ao absorver a minha atenção a 110%, permitiu que a minha cabeça se “perdesse” no meio de tanta brincadeira, dando-me um novo fôlego para continuar no dia seguinte. Foi por ele, e a pensar no futuro dele, que eu embarquei nesta jornada.

---

## Resumo

Este trabalho, desenvolvido numa indústria de detergentes (JohnsonDiversey Portugal), teve como objectivo estudar e avaliar o potencial de formação de compostos organo-halogenados adsorvíveis (PFAOX) devido à presença de surfactantes e produtos clorados nos efluentes industriais gerados nesta actividade.

O parâmetro AOX, para além de ser um indicador de toxicidade e da presença de compostos antropogénicos, está também contemplado na legislação portuguesa, a qual estipula limites nos lixiviados de lamas de tratamento que definem a tipologia de aterro em que estes podem ser depositados.

Assim, através do uso de soluções sintéticas de surfactantes e de hipoclorito de sódio foi possível estabelecer um modelo que relaciona os teores de carbono orgânico e o cloro activo presentes nestes efluentes com o PFAOX.

Posteriormente, e após a caracterização do efluente industrial recolhido na ETARI da JohnsonDiversey nas várias etapas do tratamento, procedeu-se à validação da aplicabilidade do modelo anteriormente definido às condições reais.

Esta validação permitiu a criação de uma ferramenta de modelação que, através do conhecimento do teor de cloro activo de um efluente tipo, permite estimar o teor de AOX presentes no lixiviado da lama do seu tratamento, ferramenta esta de extrema utilidade na concepção e implementação de um plano de gestão de lamas.

**Palavras-chave:** Indústria de detergentes, AOX, Lixiviado, Gestão de lamas

---

## Abstract

This dissertation, developed in a detergents industry (JohnsonDiversey Portugal), aimed to study and evaluate the adsorbable organic halogens formations potential (AOXFP) due to the presence of surfactant and chlorinated products in the wastewater generated from this activity.

The parameter AOX, as an indicator of toxicity and anthropogenic compounds presence, it is included in Portuguese national legislation, which sets limits in the wastewater treatment sludge leachate, defining the landfill class where they can be discharge.

Thus, carrying out lab scale trials with surfactants synthetic solutions and sodium hypochlorite, it was possible to establish a model that co-relates the organic carbon and chlorine present in these effluents with the AOXFP.

Furthermore, after a thorough industry diagnosis, samples of wastewater were collected, according to a pre-established monitoring plan, from the several treatment stages of the JohnsonDiversey WWTP for analytic characterization, in order to validate the previously model developed, now, in real conditions.

This validation conduced to the development of a modeling tool that, through the knowledge of the chlorine content of a typical wastewater, allow to predict the AOX concentration in the treatment sludge leachate. This data is extremely useful in the designing and implementation of a sludge management plan action.

**Keywords:** Detergent industry, AOX, Leachate, Sludge management.

---

## **Extended abstract**

Ever since the industrial revolution that the human activities has caused ever-increasing pressure on the environment caused, mainly, by the response that the industry tries to give to the increasing consumption needs.

The detergent industry assumes, for obvious reasons, a worldwide paramount importance and, from its activity, a number of wastes are generated (gaseous, liquid and solid) that may represent a significant risk to the environment, not only by the substances used in their manufacture, but also for its high production volume.

Resulting from this industrial activity, a number of anthropogenic substances are released into the environment that, in addition to represent by themselves, an enormous environmental and health risk, they could increase other compounds of higher toxicity potential formation.

JohnsonDiversey Portugal, as an industry specialized in the production and packaging of liquid products for professional cleaning and disinfection, has an evident concern to improve its environmental performance, and to comply with the environmental Portuguese legislation.

Thereby, the industrial wastewaters generated in this plant are subject to a physical-chemical treatment process in the JohnsonDiversey wastewater treatment plant (WWTP) resulting in the production of a sludge and a treated effluent.

---

The scope of this work fits in this frame, given the need of JohnsonDiversey Portugal, as a generator, among other wastes, of wastewater treatment sludges, to quantify, characterize and manage this residue aiming its deposition in a controlled landfill, in compliance with national legislation (Decreto-Lei nº 152/2002 of 23 May).

Among other requirements, this legislation establishes the criteria for waste acceptance in the different landfill classes (inert, non-hazardous and dangerous) by establishing limits for various analytical parameters, not only for the analysis over the waste, but also on their leachate.

In this sense, and knowing *a priori* that, for this type of industry there is a strong potential for AOX formation by the presence of bleach in its wastewater, this parameter, analyzed in the treatment sludge leachate, is a key constraint in the residue classification aiming its discharge on a landfill.

Thus, the main goals of this dissertation are:

- To identify which flows and industrial processes are responsible for the generation of AOX and evaluate this parameter fate during the industrial wastewater treatment process, starting with the entrance of the effluent in this structure and ending with the achievement of a treatment sludge;
- Assess the extent that process conditions and system variations have in AOX formation, by conducting several laboratory scale essays with synthetic solutions of known composition;
- Validate the applicability of the obtained results in laboratory scale using synthetic surfactant solutions, to the industrial wastewater generated by JohnsonDiversey. This validation conduced to the development of a modeling tool that, through the knowledge of the chlorine content of a typical wastewater, allow to estimate the AOX concentration that it will be present in the treatment sludge leachate, data extremely useful in the designing and implementation of a sludge management plan.

---

## Índice

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Enquadramento e Oportunidade do Tema</b> .....	<b>3</b>
<b>3. A Indústria de Detergentes</b> .....	<b>5</b>
3.1 Introdução histórica .....	5
3.2 Os surfactantes.....	8
3.2.1 A aplicação de surfactantes.....	8
3.2.2 Propriedades dos surfactantes.....	10
<b>4. Compostos Organo-halogenados Adsorvíveis</b> .....	<b>16</b>
4.1 Compostos organo-halogenados de origem natural .....	17
4.2 Compostos organo-halogenados de origem antropogénica.....	19
4.3 O cloro .....	24
<b>5. Materiais e Métodos</b> .....	<b>27</b>
5.1 Metodologia .....	27
5.2 Parâmetros analisados e métodos utilizados .....	28
5.2.1 Cloro activo .....	28

---

5.2.2	Compostos organo-halogenados adsorvíveis.....	30
5.2.2.1	Fundamento.....	30
5.2.2.2	Procedimento.....	31
5.3	Soluções sintéticas .....	33
5.3.1	Preparação de soluções.....	34
5.3.1.1	Soluções de surfactante.....	34
5.3.1.2	Solução de hipoclorito de sódio.....	35
5.3.2	Procedimento experimental.....	35
5.3.2.1	Ensaio 1 - Estudo da estabilidade do cloro activo ao longo do tempo .....	35
5.3.2.2	Ensaio 2 - Estudo da reactividade do cloro com soluções de surfactantes para diferentes valores de pH.....	36
5.3.2.3	Ensaio 3 - Estudo do metabissulfito de sódio como agente potencial de desactivação do cloro activo .....	37
5.3.2.4	Ensaio 4 - Estudo da cinética de formação de AOX .....	38
5.3.2.5	Ensaio 5 - Estudo da influência dos teores de cloro activo e de carbono orgânico na formação de AOX .....	38
5.4	Caracterização da indústria – JohnsonDiversey Portugal.....	39
5.4.1	Recolha de amostras.....	40
5.4.2	Procedimento experimental.....	41
5.4.2.1	Caracterização analítica ao longo do processo de tratamento dos efluentes industriais.....	41
5.4.2.2	Validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente da JohnsonDiversey .....	42
<b>6.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>43</b>
6.1	Soluções sintéticas .....	43
6.1.1	Ensaio 1 - Estudo da estabilidade do cloro activo ao longo do tempo .....	43
6.1.2	Ensaio 2 - Estudo da reactividade do cloro com soluções de surfactantes para diferentes valores de pH.....	44
6.1.3	Ensaio 3 - Estudo do metabissulfito de sódio como agente potencial de desactivação do cloro livre .....	46

---

6.1.4	Ensaio 4 - Estudo da cinética de formação de AOX .....	47
6.1.5	Ensaio 5 - Estudo da influência dos teores de cloro activo e de carbono orgânico na formação de AOX.....	48
6.1.5.1	Fonte de carbono orgânico - SLS.....	48
6.1.5.2	Fonte de carbono orgânico – SLES.....	50
6.1.5.3	Fonte de carbono orgânico – LAS .....	52
6.1.5.4	Comparação das diferentes fontes de carbono orgânico.....	53
6.2	Carcaterização da Indústria - JohnsonDiversey Portugal .....	55
6.2.1	Descrição da actividade da JohnsonDiversey Portugal .....	55
6.2.2	Descrição do processo .....	56
6.2.3	Ciclo da água .....	59
6.2.3.1	Água Desmineralizada .....	59
6.2.3.2	Água Descalcificada.....	60
6.2.4	Águas residuais industriais .....	60
6.2.5	Funcionamento da ETARI .....	61
6.3	Amostras recolhidas na JohnsonDiversey.....	68
6.3.1	Caracterização analítica ao longo do processo de tratamento dos efluentes industriais.....	68
6.3.2	Validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente da JohnsonDiversey .....	71
<b>7.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>74</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>77</b>
<b>Anexos</b>		
	Anexo I .....	A-I.1
	Anexo II .....	A-II.1

---

## Lista de Quadros

Quadro 4.1. Efeitos de alguns organo-halogenados na saúde humana (Fonte: Vieira, <i>et al.</i> , 2007).....	20
Quadro 4.2. Valores-guia da OMS para alguns subprodutos da desinfecção (Fonte: WHO, 2008).....	20
Quadro 4.3. Critérios de aceitação sobre o eluato para as diferentes classes de aterro (Fonte: Decreto-Lei nº 152/2002) .....	23
Quadro 5.1. Métodos utilizados nas determinações analíticas .....	28
Quadro 5.2. Surfactantes usados nos ensaios e algumas das suas características .....	34
Quadro 5.3. Razão CQO/COT das soluções de surfactantes utilizadas nos ensaios.....	35
Quadro 5.4. Valores de pH das soluções tampão preparadas.....	36
Quadro 5.5. Concentrações de CQO e COT das soluções de SLS, SLES e LAS ensaiadas	39
Quadro 5.6. Volume de lixívia comercial e respectivas concentrações de cloro activo utilizados em cada ensaio .....	39
Quadro 5.7. Local de amostragem e amostras recolhidas na JohnsonDiversey .....	40
Quadro 5.8. Parâmetros determinados nas amostras recolhidas ao longo do processo de tratamento dos efluentes industriais .....	41
Quadro 5.9. Parâmetros determinados na amostra recolhida com vista à validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente .....	42

---

Quadro 5.10. Volume de lixívia comercial e respectivas concentrações de cloro activo utilizados no ensaio de validação .....	42
Quadro 6.1. Variação do teor de cloro livre ao longo do tempo a diferentes pH (a 20°C) .....	43
Quadro 6.2. Influência das formas de cloro na formação de AOX .....	45
Quadro 6.3. Formação de AOX ao longo do tempo usando metabissulfito de sódio como inactivador do cloro activo .....	47
Quadro 6.4. Cinética de formação de AOX ao longo do tempo .....	47
Quadro 6.5. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLS) .....	48
Quadro 6.6. Teores de AOX Vs. variação da concentração de CQO (solução de SLS).....	49
Quadro 6.7. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLES).....	51
Quadro 6.8. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de LAS) .....	52
Quadro 6.9. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo para as diferentes soluções de surfactantes com uma concentração de CQO 1.000 mg O <sub>2</sub> /L).....	53
Quadro 6.10. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo para as diferentes soluções de surfactantes com uma concentração de CQO 5.000 mg O <sub>2</sub> /L).....	53
Quadro 6.11. Resultados analíticos obtidos na caracterização das amostras recolhidas na JohnsonDiversey.....	68
Quadro 6.12. Avaliação da estabilidade da lama.....	70
Quadro 6.13. Caracterização analítica da amostra recolhida com vista à validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente.....	71
Quadro 6.14. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (efluente) .....	71

---

## Lista de Figuras

Figura 3.1. Monómero que constitui os detergentes (Fonte: Anatrace, s.d.) .....	10
Figura 3.2. Espaço cónico ocupado pelo monómero de detergentes (Fonte: Anatrace, s.d.)	10
Figura 3.3. Micela circular formada pelos monómeros de detergente (Fonte: Anatrace, s.d.) .....	10
Figura 3.4. Espaço cilíndrico ocupado pelos monómeros de lípidos (Fonte: Anatrace, s.d.)	11
Figura 3.5. Dupla camada linear não solúvel formado pelos monómeros de lípidos (Fonte: Anatrace, s.d.) .....	11
Figura 3.6. Espuma no rio Lippe (Fonte: Schwuger, 1996) .....	12
Figura 3.7. Espuma em redor de uma estação de tratamento de águas residuais (Fonte: Schwuger, 1996) .....	12
Figura 3.8. Molécula de LAS (Fonte: ECOSOL, s.d.) .....	13
Figura 3.9. Lauril sulfato de sódio (SLS) (Fonte: Chemblink, s.d.) .....	14
Figura 3.10. Lauril éter sulfato de sódio (SLES) (Fonte: Chemblink, s.d.) .....	14
Figura 4.1. Elementos halogéneos na tabela periódica (Fonte: Gribble, 2004) .....	16
Figura 4.2. Estrutura de alguns compostos organo-halogenados mais comuns (DDT, PCB 153 e dioxinas) (Fonte: Moore <i>et al.</i> , 2002) .....	22
Figura 4.3. Efeito do pH na proporção relativa das formas de cloro livre a 25 °C (Fonte: Edstrom, 2003) .....	25
Figura 5.1. Multi X <sup>®</sup> 2000 AOX/TOX analyser .....	30

Figura 5.2. Microcélula de titulação colorimétrica com a formação do haleto de prata.....	31
Figura 5.3. Doseador de carvão activado .....	32
Figura 5.4. Cadinhos colocados no fundo do cilindro de filtração .....	32
Figura 5.5. Unidade pressurizada de filtração.....	32
Figura 6.1. Variação do teor de cloro livre ao longo do tempo a diferentes pH (a 20°C) .....	44
Figura 6.2. Influência das formas de cloro na formação de AOX .....	45
Figura 6.3. Comparação da curva de formação de AOX e das diferentes formas de cloro livre para os diferentes valores de pH .....	46
Figura 6.4. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLS).....	49
Figura 6.5. Teores de AOX Vs. variação da concentração de CQO (solução de SLS) .....	50
Figura 6.6. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLES) .....	51
Figura 6.7. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de LAS).....	52
Figura 6.8. Comparação da formação de AOX mediante diferentes fontes de carbono (soluções de surfactante com CQO de 1.000 mg O <sub>2</sub> /L) .....	54
Figura 6.9. Comparação da formação de AOX mediante diferentes fontes de carbono (soluções de surfactante com CQO de 5.000 mg O <sub>2</sub> /L) .....	54
Figura 6.10. Processo geral de produção da JohnsonDiversey Portugal .....	56
Figura 6.11. Tanque de homogeneização e neutralização das águas residuais industriais ..	61
Figura 6.12. Central de armazenamento e injeção de CO <sub>2</sub> .....	61
Figura 6.13. Tanques pulmão com sistema de recirculação .....	62
Figura 6.14. Tanque de tratamento físico-químico.....	62
Figura 6.15. Formação de flóculos no final do tratamento físico-químico.....	63
Figura 6.16. Filtro de prensas.....	63
Figura 6.17. Remoção das lammas do filtro de prensas .....	64
Figura 6.18. Tanque de filtrado.....	64
Figura 6.19. Tanque de bioxidação .....	65
Figura 6.20. Injectores de ar Venturi.....	65
Figura 6.21. Filtro de areia.....	66
Figura 6.22. Painéis de controlo (PLC).....	66
Figura 6.23. Lay-out da ETARI da JohnsonDiversey .....	67
Figura 6.24. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (efluente).....	72
Figura 6.25. Comparação do PFAOX das soluções sintéticas (CQO: 5.000 mg O <sub>2</sub> /L) com o PFAOX de efluente (CQO: 7.565 mgO <sub>2</sub> /L).....	72

---

## Lista de Abreviaturas

- a.C. – Antes de Cristo
- AOX - Compostos organo-halogenados adsorvíveis
- ABS – Alquil benzeno sulfonato
- COT – Carbono orgânico total
- CQO – Carência química de oxigênio
- DDT – Diclorodifeniltricloroetano
- DQAA – Departamento de Química Agrícola e Ambiental
- EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético
- ETARI - Estação de tratamento de águas residuais industriais
- ISA – Instituto Superior de Agronomia
- LAS – Alquil benzeno sulfonato linear
- LASNa - Alquil benzeno sulfonato linear de sódio
- MBAS - Substância activa ao azul de metileno
- MS – Matéria seca
- MO – Matéria orgânica
- NaOCl – Hipoclorito de sódio
- SLES - Lauril éter sulfato de sódio
- SLS – Lauril sulfato de sódio
- THM – Trihalometano

---

OMS – Organização Mundial de Saúde

PCB – Bifenil policlorado

PESGRI - Plano Estratégico dos Resíduos Industriais

PFAOX – Potencial de formação de compostos organo-halogenados adsorvíveis

PNAPRI - Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais

POP – Poluente orgânico persistente

TOX - Compostos organo-halogenados totais

ST – Sólidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

SV – Sólidos voláteis

TPS - Tetrapropileno benzeno sulfonato

# 1. Introdução

A presente dissertação foi realizada no âmbito da conclusão do 2º Ciclo de Engenharia do Ambiente do Instituto Superior de Agronomia e é subordinada ao tema “Avaliação do Potencial de Formação de AOX numa Indústria de Detergentes”.

Deste modo, a dissertação está organizada em oito capítulos, sendo que, neste **primeiro capítulo** será descrita, de um modo sucinto, a organização e estrutura da dissertação, bem como os temas abordados em cada um dos capítulos.

No **segundo capítulo** será realizado um enquadramento e oportunidade do tema e definidos os objectivos da dissertação.

No **terceiro capítulo** será feita uma breve resenha histórica sobre o uso dos detergentes, bem como, alguns dos seus usos e características genéricas que definem cada grupo.

No decorrer do **quarto capítulo** far-se-á uma abordagem sistemática aos compostos organo-halogenados de origem natural e antropogénica, bem como às condições que favorecem a sua formação, dando-se particular importância à acção do cloro, uma vez que é o elemento halogénico mais usado nos processos de desinfecção.

No **quinto capítulo**, será realizada uma descrição das metodologias utilizadas no procedimento experimental levado a cabo para a realização da dissertação.

No **sexto capítulo** serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a elaboração da dissertação, nomeadamente, no que se refere ao diagnóstico realizado aos principais processos produtivos da JohnsonDiversey, à origem dos efluentes industriais e ao processo de tratamento implementado tendo em vista a compreensão e identificação dos fluxos de águas residuais industriais geradas responsáveis pela formação de AOX (compostos organo-halogenados adsorvíveis), bem como aos resultados obtidos no trabalho laboratorial.

Finalmente, no **sétimo capítulo**, serão apresentadas as conclusões obtidas e as dificuldades sentidas com a realização do trabalho, bem como, as linhas de orientação que potenciem o desenvolvimento de novos estudos.

## 2. Enquadramento e Oportunidade do Tema

A JohnsonDiversey Portugal é uma indústria especializada na produção e embalagem de produtos líquidos de limpeza e desinfeção profissional (amaciadores de roupa, detergentes para limpeza de superfícies e de vidros, detergentes para a loiça e lixívia).

Tal como qualquer unidade industrial, a JohnsonDiversey Portugal gera, decorrente da sua actividade, águas residuais de origem industrial.

Com o objectivo de dar cumprimento à legislação vigente e melhorar o seu desempenho ambiental, a JohnsonDiversey Portugal possui uma Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) onde se procede ao tratamento físico-químico dos efluentes industriais gerados na unidade fabril.

Decorrente do processo de tratamento dos efluentes industriais existe a formação de uma lama a qual tem que ser gerida e depositada em aterro tendo, para tal, que cumprir, entre outras, a legislação nacional em vigor no que respeita à deposição de lamas em aterro, bem como de um efluente tratado o qual é descarregado, juntamente com o efluente de origem doméstica, para o colector municipal de Sintra.

Actualmente a gestão de resíduos industriais assume uma vital importância evidenciada pelo “Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI)” e pelo “Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI)”. O âmbito do trabalho realizado enquadra-se nesta problemática face à necessidade da JohnsonDiversey Portugal, como geradora, entre

outros resíduos, de lamas provenientes do tratamento das águas residuais industriais ter necessidade de as quantificar, caracterizar e gerir com vista à sua posterior deposição em aterro, dando cumprimento à legislação nacional em vigor (Decreto-Lei nº 152/2002 de 23 de Maio).

Entre outras disposições, o Decreto-Lei nº 152/2002 de 23 de Maio estabelece os critérios de admissão de resíduos nas diferentes classes de aterros (inertes, não perigosos e perigosos) através do estabelecimento de limites para diversos parâmetros analíticos, não só para análises a incidir sobre os resíduos, mas também sobre os seus eluatos (lixiviados).

Neste sentido, e sabendo *a priori* que, para este tipo indústria existe um forte potencial de formação de AOX nos efluentes gerados pela presença de lixívias, o teor deste parâmetro, determinado nos lixiviados das lamas geradas no tratamento, é um factor condicionante na classificação deste resíduo como inerte, não perigoso ou perigoso.

Assim, e numa primeira etapa, o trabalho a desenvolver permitirá avaliar em que medida é que a variação das condições processuais e de sistema tem na extensão da formação de AOX através da realização de ensaios à escala laboratorial com soluções sintéticas de composição conhecida, estabelecendo-se uma relação entre o teor de carbono orgânico total e de cloro activo da solução com teor de AOX gerado.

Numa segunda etapa, proceder-se-á a um diagnóstico à JohnsonDiversey, sendo dado especial ênfase ao conhecimento dos ciclos da água e águas residuais e ao processo de tratamento implementado.

A terceira etapa do trabalho a desenvolver irá permitir, ainda, identificar na indústria em estudo, quais os fluxos e processos industriais responsáveis pela geração de AOX, bem como, avaliar a evolução deste parâmetro ao longo do processo de tratamento de efluentes industriais levado a cabo nas diferentes fases do processo de tratamento que ocorre na ETARI da JohnsonDiversey, desde a entrada do efluente nesta estrutura até à obtenção da lama de tratamento.

Na quarta e última etapa, proceder-se-á à validação da aplicabilidade dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais, com recurso a amostras sintéticas, ao efluente da JohnsonDiversey Portugal, com vista à criação de um modelo que permita simular e prever, por um lado, o potencial de formação de AOX (PFAOX) no efluente industrial e, por outro, inferir sobre o teor de AOX que estará presente no lixiviado da lama resultante do tratamento deste efluente.

## **3. A Indústria de Detergentes**

### **3.1 Introdução histórica**

A origem da preocupação com a higiene remonta aos tempos da pré-história. Sendo a água um elemento essencial para a vida, as primeiras populações fixavam-se junto a cursos de água e já tinham a percepção de que a água tinha propriedades de lavagem, quanto mais não fosse para limpar a lama das mãos e pés.

Em escavações arqueológicas da antiga Babilónia foi descoberto, em cilindros de barro, vestígios de um material semelhante ao sabão que remontam a 2800 a.C. As inscrições gravadas nesses cilindros faziam referência a gorduras que eram fervidas com cinzas, um método artesanal de fazer sabão. Embora o seu intuito não fosse fabricar sabão, o produto obtido era usado para lavar o cabelo.

Registos antigos mostram, também, que o povo egípcio tomava banho com alguma regularidade. No Papiro Ebers, um dos tratados médicos mais antigos e importantes que se conhece e que foi escrito no Antigo Egito aproximadamente em 1550 a.C., já havia referência à mistura de óleos de origem animal e vegetal com sais alcalinos para formar um produto semelhante ao sabão, o qual seria usado na cura de doenças da pele e para limpeza e higiene pessoal.

Por volta da mesma época, Moisés deu ao povo israelita instruções detalhadas sobre higiene pessoal, as quais relacionava com questões de saúde e purificação espiritual.

Passagens da Bíblia sugerem que o povo israelita usava uma mistura de óleo com cinzas como um gênero de gel para o cabelo.

O Gregos antigos também davam muita importância ao banho por questões estéticas, embora não usassem sabão. Em vez disso, e para limpar o corpo, usavam blocos de argila, areia, pedra-pomes e cinzas, untando-se de seguida com óleos raspando depois o óleo com a sujidade com recurso a um instrumento denominado de *Strigilis* (Hedge, 1997).

A denominação de sabão surgiu de uma lenda Romana antiga. De acordo com esta lenda, o sabão teve a sua origem no Monte Sapo, onde eram realizados sacrifícios de animais em pilhas crematórias. Quando chovia, a água arrastava uma mistura de gordura animal derretida com cinzas, para o barro das margens do Rio Tibre, onde as mulheres lavavam as suas roupas. Elas terão percebido que, ao usar esta mistura de barro, as roupas ficavam muito mais limpas, com um esforço muito menor. Pensa-se que o nome de sabão (soap em inglês) terá surgido então do nome deste monte mítico, Monte Sapo (Sousa, 2008).

No entanto, apesar dos banhos públicos serem um elemento importante da sociedade romana, a utilização de sabão como agente de limpeza corporal não se encontrava disseminada. Tal como os gregos, os romanos utilizavam o *strigilis* para raspar a areia, cinzas e óleos com que cobriam o corpo. Para completar o "banho", a pele era coberta de bálsamos com ervas.

Ainda no Império Romano, mas já nos últimos séculos do seu domínio, para além de continuar a ser utilizado para fins medicinais, o sabão era recomendado pelos médicos, como benéfico para a pele. Desta forma, a sua utilização no banho generalizou-se, principalmente nas cidades mais importantes. Por exemplo, nas ruínas de Pompeia foi encontrada uma fábrica de sabão, onde eram produzidas barras deste material.

Ao escrever uma história de costumes é importante não esquecer que, na maior parte das épocas, a comunicação entre povos era muito escassa, ou mesmo inexistente, pelo que a ocorrência de semelhanças nos hábitos de diferentes povos é mais facilmente explicada pela descoberta simultânea de fenómenos, do que pela disseminação de ideias. Terá sido isto que aconteceu também em relação ao sabão. Por exemplo, os povos celtas terão descoberto uma substância feita de cinzas e sebo, que utilizavam para tingir os seus cabelos de vermelho, para além de já o utilizarem na higiene pessoal e na lavagem de roupa, muito antes dos romanos.

Após a queda do Império Romano do ocidente, a produção e utilização de sabão declinou acentuadamente, ao contrário do que se passava no Império Bizantino. Mas por volta do século VIII, esta produção foi revitalizada na Itália e em Espanha, e no século XIII França tornou-se uma produtora importante do mercado europeu, assim como a Inglaterra um

século depois. O sabão produzido na Idade Média nestes centros tinha como matéria-prima o azeite, que lhe conferia uma qualidade superior à dos sabões produzidos exclusivamente a partir de gordura animal (principalmente sebo, mas também óleo de peixe), pelos povos do Norte da Europa, que não tinham acesso a este óleo vegetal. Estes sabões, apesar de poderem ser utilizados na indústria têxtil, não eram adequados para o banho.

Progressivamente, uma maior variedade de sabões foi estando disponível pois, para além dos óleos e cinzas, começaram a ser misturadas diversas plantas e fragrâncias. Ocorreu, igualmente, uma especificação de produtos, com o aparecimento de sabões para a barba, para os cabelos, para banho e para roupa.

Não é uma incongruência falar-se de banho na Idade Média, apesar da imagem de higiene pessoal associada a esta época ser completamente diferente da que possuímos hoje. Mas a verdade é que o banho era um hábito nesta altura e só mais tarde é que caiu em desuso. Na altura das grandes epidemias, as autoridades fecharam os banhos públicos frequentados por nobres, por os considerarem veículos de propagação de doenças.

No Renascimento, a ideia de manter o corpo limpo foi abandonada e os "banhos com água" foram substituídos por "banhos com fortes perfumes e essências". Contudo, apesar do banho não ser um hábito popular durante os séculos XVII e XVIII, o sabão permaneceu como um artigo valioso e útil para a lavagem da roupa.

No princípio do século XVIII, uma quebra na produtividade dos olivais induziu os produtores de sabão a investigar a possibilidade de utilização de outros óleos, para além do azeite, o que resultou na alteração da fórmula básica do sabão a partir de azeite, para uma fórmula baseada em misturas de gorduras animais e vegetais, cuidadosamente seleccionadas.

Só no final do século XVIII, o banho voltou a estar na moda, como tratamento médico e fortificante. A água era, então, considerada um elemento mágico que, correctamente aplicado, poderia ser benéfico para qualquer tipo de infecção. À medida que mais médicos prescreviam a "cura da água", a ideia de banho foi-se tornando mais aceitável.

O Movimento Sanitário iniciado em Londres já no século XIX, levou à instalação de casas-de-banho e lavandarias públicas, como mecanismo de combate à propagação de doenças como a cólera e a febre tifóide. Este movimento expandiu-se pela Europa e em seguida atingiu os Estados Unidos da América, passando o banho a ser visto como uma prática saudável por milhões de pessoas.

Finalmente, em 1791, o químico francês Nicholas Leblanc patenteou o processo de produção de cinza de soda a partir de sais comuns que, combinada com gordura, permite a obtenção rápida e barata de sabão.

Passados 20 anos, outro químico francês, Michele Eugene, descobriu a natureza química e as relações existentes entre as gorduras, a glicerina e os ácidos gordos, dando assim, origem à ciência moderna de produção de sabões.

Tal como noutras iniciativas, também nesta os EUA tiveram um desfasamento relativamente à Europa. Durante muito tempo, os colonos esperaram pelo sabão que chegava nos carregamentos vindos da Europa, até que individualmente começaram a produzi-lo. Mas foi só em 1806 que William Colgate abriu a primeira grande fábrica de sabão nos EUA, chamada Colgate & Company. Em 1830, a empresa começou a vender barras de sabão de peso uniformizado e, em 1872, a Colgate introduziu os sabonetes perfumados.

Actualmente, a maioria de produtos que existem no mercado não são verdadeiros sabões, mas sim detergentes criados a partir de materiais derivados do petróleo. Outros tipos de sabões contêm ingredientes encontrados na natureza, mas que são radicalmente transformados por processos industriais complexos. O sabão daqui resultante tem poucas semelhanças com o sabão fabricado através dos tempos.

Os primeiros detergentes, foram usados, principalmente, para a lavagem de loiça à mão e roupa delicada. Um grande avanço foi dado quando foram desenvolvidos os detergentes multi-uso para todo o tipo de roupa em 1946, altura em que foram introduzidos os “builders” (os mais comuns à base de fosfatos). Estes agentes, juntamente com os surfactantes (palavra que deriva de “surface active agent”, também designado por tensioactivos), permitem uma maior eficiência na lavagem.

Em 1953 a venda de detergentes suplantou a venda de sabões sendo, actualmente, usados não só na lavagem de roupa e loiça, mas também, em produtos de higiene pessoal.

Desde então, com desenvolvimento da tecnologia de produção de surfactantes e “builders”, têm surgido novos produtos de limpeza, cada vez mais eficientes e de fácil utilização, aumentando a segurança para o consumidor e com menores impactes para o ambiente (“The soap”, s.d.).

## **3.2 Os surfactantes**

### **3.2.1 A aplicação de surfactantes**

Dado que os surfactantes correspondem a agentes de superfície extremamente eficazes no que toca ao seu efeito humedecedor, promovendo a diminuição superficial de soluções e a formação de agregados iónicos, são usados em larga escala por diversos sectores industriais para além da indústria de detergentes, nomeadamente, na Indústria de têxteis e

fibras, sendo também usados como estabilizadores na indústria alimentar, tinturarias, e na área de biotecnologia.

Uma das principais aplicações dos surfactante em biotecnologia é a solubilização de lípidos e de proteínas das membranas biológicas. A escolha do surfactante mais adequado para estes fins tem sido essencialmente empírica e, no caso da recuperação de proteínas com actividade enzimática, a preservação dessa actividade é um critério prioritário. Outros factores a considerar são a capacidade do surfactante para desagregar proteínas, a possível alteração do carácter iónico da proteína nativa, as possíveis interferências do surfactante com os compostos solubilizados e a facilidade de remoção do surfactante.

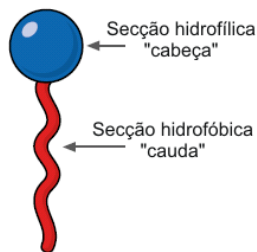
As crescentes preocupações ambientais têm orientado a selecção de surfactantes usados nos detergentes domésticos e industriais, pelo seu volume e pelo efeito que podem induzir nas estações de tratamento de águas residuais. Assim, testes de biodegradabilidade e de toxicidade em meio aquático começam a ter uma importância decisiva, tendo-se verificado que surfactantes da mesma família apresentam comportamentos ambientais bastante diferentes.

Os surfactantes, para além de usados como auxiliares de biocatálise e de métodos bioquímicos de análise e purificação, têm sido eles próprios, cada vez mais produzidos por via enzimática. Isso tem levado a novos compostos anfifílicos, ditos biológicos ou “biosurfactante”, tais como surfactantes não iónicos obtidos por esterificação enzimática de ácidos gordos com hidratos de carbono ou álcoois poli-hídricos, em meio orgânico e sob pressão reduzida, catalisada pela lipase B da *Candida antarctica* imobilizada numa resina acrílica (Rocha, 1999).

Surfactantes biológicos são também produzidos por muitos microrganismos para aumentarem a acessibilidade de substratos hidrófobos à célula. São moléculas complexas, com diferentes estruturas que incluem péptidos, glicolípidos, glicopéptidos, ácidos gordos e fosfolípidos. Os surfactantes produzidos por microrganismos mais frequentemente são os glicolípidos. Os substratos mais usados para a sua produção têm sido os hidrocarbonetos, pelo seu preço, os hidratos de carbono e óleos vegetais para efeitos de investigação científica. A produção destes surfactantes não é ainda economicamente vantajosa, quando comparada com os equivalentes sintéticos. Daí a aposta em substratos (nutrientes) mais baratos, como os resíduos agro-industriais com elevado conteúdo de hidratos de carbono e lípidos. A dificuldade em encontrar o balanço correcto destes dois componentes, assim como os aditivos necessários à optimização quer do crescimento microbiano, quer da produção de surfactantes, tem levado, por enquanto, a baixos rendimentos quando são usados nutrientes de resíduos agro-industriais de menor valor económico (Mercade *et al.*, 1994).

### 3.2.2 Propriedades dos surfactantes

Os surfactantes, que compõem os detergentes, são compostos orgânicos que possuem comportamento anfílico, isto é, possuem duas regiões, uma hidrofóbica e outra hidrofílica. A parte hidrofóbica do surfactantes é, geralmente, composta por cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono. A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos ligados à cadeia carbonada. Entre as consequências importantes da referida estrutura anfílica podem-se destacar a adsorção nas interfaces, por ex., solução/ar, e a formação de diferentes estruturas coloidais, micelas, cristais líquidos liotrópicos e vesículas, entre outras. Tais propriedades são a base de uma importante gama de aplicações, onde se incluem os produtos de limpeza (household) e higiene pessoal (bodycare) (Penteado, *et al*, 2006).



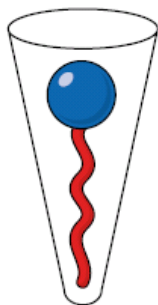
**Figura 3.1. Monómero que constitui os detergentes (Fonte: Anatrace, s.d.)**

Assim, os monómeros que constituem os principais detergentes são formados por uma secção polar hidrofílica, chamada normalmente de “cabeça”, e por uma secção apolar hidrofóbica, a “cauda” (Figura 3.1).

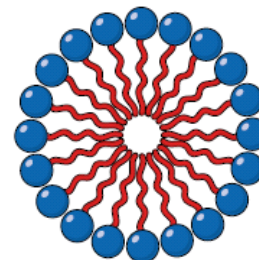
Os detergentes mais comuns têm, normalmente, uma forma cônica (Figura 3.2), isto é, a cabeça hidrofílica ocupa mais espaço molecular do que a cadeia linear (cauda) (Anatrace, s.d.).

Assim, os surfactantes podem ser classificados de acordo com a carga da cabeça hidrofílica em aniônicos, catiónicos, não-iônicos ou anfotéricos (Penteado, *et al*, 2006).

Os detergentes, em solução aquosa, tendem a formar micelas de forma circular ou helicoidal que são solúveis em água (Figura 3.3).

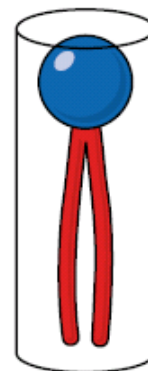


**Figura 3.2. Espaço cônico ocupado pelo monômero de detergentes (Fonte: Anatrace, s.d.)**



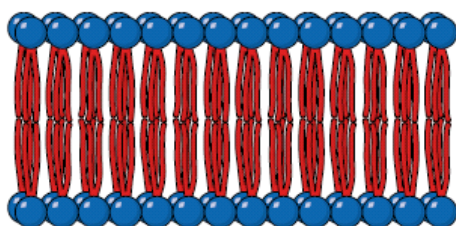
**Figura 3.3. Micela circular formada pelos monômeros de detergente (Fonte: Anatrace, s.d.)**

É curioso referir que, apesar dos lípidos terem uma forma estrutural semelhante aos detergentes, ou seja uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica, os lípidos diferem dos detergentes na forma dos monómeros, no tipo de agregados formados em solução, bem como, na concentração necessária para formar esses agregados. Deste modo, os lípidos têm, geralmente, uma forma cilíndrica (Figura 3.4).



**Figura 3.4. Espaço cilíndrico ocupado pelos monómeros de lípidos (Fonte: Anatrace, s.d.)**

Os monómeros de lípidos têm baixa solubilidade, pelo que se tendem a agregar numa dupla camada linear não solúvel (Figura 3.5) (Anatrace, s.d.).



**Figura 3.5. Dupla camada linear não solúvel formado pelos monómeros de lípidos (Fonte: Anatrace, s.d.)**

Regra geral, os surfactantes aniônicos são usados na formulação de detergentes libertando um ião negativo quando em solução aquosa. Os catiónicos, que libertam um ião positivo quando em solução, são usados principalmente como bactericidas e amaciadores. Os não-iônicos são geralmente usados conjuntamente com os iônicos pois

apresentam alguma resistência à dureza da água complementando a acção destes últimos. Finalmente, os surfactantes anfotéricos, cuja carga varia com o pH do meio (em pH alcalino comportam-se como aniônicos e em pH ácido comportam-se como catiónicos), são também utilizados na formulação de detergentes sendo, no entanto, muito menos agressivos que os aniônicos (Paulo, s.d.).

Tal como anteriormente referido, actualmente o uso de sabões para as operações de limpeza tem vindo a cair em desuso, tendo os detergentes sintéticos vindo cada vez mais a ganhar espaço no mercado dos produtos de limpeza.

Na década de 50, quando os detergentes sintéticos começaram a substituir os sabões, tanto ao nível do uso doméstico com ao nível do uso industrial, surgiram problemas devido à formação de grandes “paredes” de espuma em rios e barragens (Figura 3.6).



**Figura 3.6. Espuma no rio Lippe (Fonte: Schwuger, 1996)**

Estes “novos” detergentes apresentavam grandes vantagens técnicas relativamente aos sabões tradicionais, no entanto estavam inerentes grandes desvantagens no que respeita à gestão do uso da água.

Devido à reduzida biodegradabilidade destes primeiros detergentes sintéticos, cedo começaram a surgir níveis elevados destas substâncias nos cursos de água, e mesmo em águas subterrâneas através da

infiltração nos solos trazendo grandes problemas ao nível da água para consumo humano devido à sua contaminação, tendo sido reportados níveis elevados de detergentes na água da torneira para consumo humano (foi determinado um teor de 1,57 mg MBAS (substância activa ao azul de metileno)/L na cidade de Essen - Alemanha). Mesmo nas poucas estações de tratamento de efluentes que existiam, havia formação de grandes quantidades de espuma que eram, posteriormente, levadas pelo vento espalhando-se em redor destas estruturas (Figura 3.7).

Entre os surfactantes mais usados naquela época destaca-se o TPS (tetrapropileno benzeno sulfonato), também conhecido por ABS (alquilbenzeno sulfonato) (Pedro, 2007) que representava cerca de 80% dos surfactantes consumidos, sendo os restantes 15% correspondentes a surfactantes não-iónicos e 5% catiónicos.



**Figura 3.7. Espuma em redor de uma estação de tratamento de águas residuais (Fonte: Schwuger, 1996)**

Os TPS são considerados surfactantes de baixa biodegradabilidade e a eficiência de remoção nas poucas ETAR existentes não ia além dos 25% (Schwuger, 1996).

No entanto, dada a estrutura ramificada destes compostos, e consequente reduzida biodegradabilidade, verificou-se um desenvolvimento acelerado, logo no início da década de 60, dos alquil benzenos lineares.

Estes compostos, igualmente sulfonatos, apresentam as mesmas características de limpeza dos seus antecessores, apresentando no entanto algumas vantagens. Para além de serem compostos de maior biodegradabilidade, mantêm-se eficazes mesmo em águas duras, devido ao facto dos correspondentes sais de cálcio e magnésio serem solúveis em água. Ainda outra vantagem, tem a ver com o facto de serem sais de ácidos fortes, produzindo soluções neutras, ao contrário dos sabões que, por serem sais de ácidos fracos, originam soluções levemente alcalinas (Morrison, *et al*, 1996).

Actualmente, os surfactantes aniónicos mais usados são os alquil benzeno sulfonatos lineares (conhecido como LAS – “linear alkyl sulfonate”), assumindo especial ênfase o alquil benzeno sulfonato linear de sódio (LASNa), comumente chamado de ácido sulfónico, o sódio lauril sulfato (conhecido como SLS – “sodium lauryl sulfate”) e o lauril éter sulfato de sódio (conhecido como SLES – “sodium lauryl ether sulfate”) (Misirli, 2002).

O alquil benzeno linear (conhecido como LAB – “linear alkyl benzene”), precursor do LAS, tem origem exclusiva nos derivados do petróleo: benzeno e parafina linear. Na produção de LAS, praticamente todo o LAB é convertido em LAS (ECOSOL, s.d.).

Em virtude do uso generalizado de LAS na formulação de detergentes de uso doméstico e industrial, estes compostos têm sido alvo de interesse de investigadores na área da monitorização e controlo ambiental. A grande quantidade de LAS usados mundialmente, cerca de 2,5 milhões de toneladas em 2000 (300.000 ton na Europa Ocidental), com projecção de produção de 3,4 milhões em 2010, e consequente descarga no meio receptor natural, fazem com que o estudo do comportamento destas substâncias e consequente impacto ambiental assumam uma importância vital (Penteado, *et al*, 2006). Actualmente, o consumo de LAS representa cerca de um terço do consumo mundial de substâncias activas na produção de detergentes (ECOSOL, s.d.).

Os LAS são surfactantes aniónicos que foram introduzidos no mercado em 1964 como substitutos do ABS, surfactante que, pelas suas ramificações, apresenta reduzida biodegradabilidade. O LAS é uma mistura de isómeros de comportamento semelhante, cada um contendo um anel aromático sulfonato na posição *para*, anel este ligado a uma cadeia linear alquil (cf. Figura 3.8) (HERA, 2007).

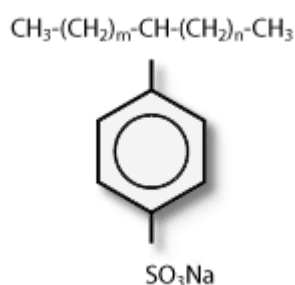
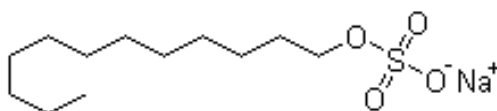


Figura 3.8. Molécula de LAS (Fonte: ECOSOL, s.d.)

O LAS apresenta inúmeras vantagens, nomeadamente, no que se refere ao seu grande poder de remoção de sujidades, excelente solubilidade mesmo a baixas temperaturas, elevado poder de formação de espuma e elevada biodegradabilidade.

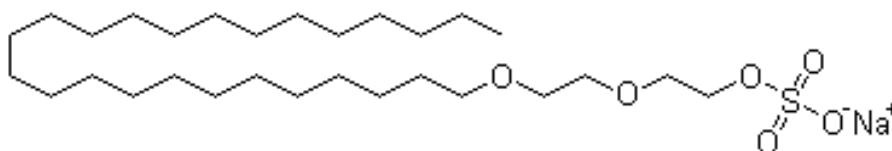
O LAS é muito resistente à presença de sais de cálcio e magnésio, razão pela qual pode ser utilizado em águas duras (com elevado teor de sais de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ). Pode ser, também, utilizado sob a forma de sais de amónia, de trietanolamina, de potássio e outras bases orgânicas ou inorgânicas. É um excelente agente molhante, espumante e emulsificante, podendo ser utilizado numa série de outras aplicações (Misirli, 2002).

O lauril sulfato de sódio (SLS) (cf. Figura 3.9), também conhecido por mono dodecil sulfato de sódio, é um surfactante aniónico que também faz parte integrante de grande parte dos produtos de limpeza e higiene que usamos diariamente devido, principalmente, à sua elevada disponibilidade e baixo custo. É aplicado normalmente em detergentes líquidos para lavagem de roupa pois apresenta um grande poder de detergência. No entanto, é pouco tolerante à dureza da água e podendo também provocar alguma irritabilidade na pele.



**Figura 3.9. Lauril sulfato de sódio (SLS) (Fonte: Chemblink, s.d.)**

Outro surfactante muito utilizado nas formulações é o SLES (Lauril Éter Sulfato de Sódio) (c.f. Figura 3.10). O SLES é um composto derivado do SLS apresentando, no entanto, características mais suaves, sendo, por isso, muito usado em cosméticos. O SLES não deve substituir o LAS, pois a eficiência do produto final será muito baixa, já que o SLES não tem poder de humectação e o seu poder detergente é mais reduzido (a matéria activa do SLES comercial ronda os 27 %). Este surfactante é indicado nas formulações para ser usado como coadjuvante com o LAS, pois auxilia na formação de espuma, apresentando uma sinergia interessante (Paulo, s.d.).



**Figura 3.10. Lauril éter sulfato de sódio (SLES) (Fonte: Chemblink, s.d.)**

Convém realçar que os surfactantes anteriormente descritos são os que, pelas suas propriedades, são os mais utilizados na formulação de produtos de limpeza e higiene, existindo, no entanto, um grande número de surfactantes (aniónicos, catiónicos, não-iónicos

e anfotéricos) que não são aqui referidos, visto não ser esse o âmbito do trabalho desenvolvido.

No entanto, para além das substâncias tensoactivas, as quais são o principal componente na formulação de detergentes convém referir que, na sua formulação, são usados uma série de matérias-primas coadjuvantes com funções específicas e distintas, onde se destacam:

- **Espessantes**

Podem ser sais (ex: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>) ou espessantes poliméricos, sendo a sua função principal proporcionar o aumento da viscosidade nas formulações;

- **Sequestrantes**

Os agentes sequestrantes têm a função de complexar iões responsáveis pela dureza da água, principalmente os iões cálcio (Ca<sup>2+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>) e ferro (Fe<sup>3+</sup>). São, portanto, responsáveis pelo aumento da estabilidade dos sistemas onde os mesmos são utilizados. Entre os principais sequestrantes utilizados na formulação de detergentes destacam-se o EDTA (ácido etilenodiaminotetra-acético, em inglês, Ethylenediamine tetraacetic acid) e o heptanoato de sódio.

Os agentes sequestrantes também exercem outro papel secundário muito importante, potenciando a conservação do produto pois, ao retirar os iões do meio limitam o crescimento de microrganismos.

- **Conservantes**

Os conservantes actuam como componentes bacteriostáticos, isto é, não eliminam os microrganismos, inibindo apenas a sua reprodução. O conservante mais utilizado é o formaldeído devido à sua eficiência e baixo custo.

- **Hidrótopos**

Os hidrótopos são compostos químicos que têm a propriedade de aumentar a solubilidade em água de várias substâncias orgânicas pouco solúveis neste meio. São utilizados como estabilizadores de formulações de detergentes líquidos ou outros sistemas com elevadas concentrações de sais inorgânicos e surfactantes. A utilização de hidrótopos nestes casos elimina problemas de separação de fases, potencializa a acção do sistema surfactante nas formulações, aumenta a solubilidade dos mesmos em água e diminui o ponto de turvação (Oliveira, 2004).



elementos halogéneos sejam “agressivos” na tentativa de obter este último electrão, tornando-os bastante electronegativos e com elevado potencial de reacção com outros elementos.

Na sua forma pura, os halogéneos existem como moléculas diatómicas (ex:  $F_2$  ou  $Cl_2$ ). Os halogéneos tendem a formar ligações iónicas com os metais (ex: cloreto de sódio,  $NaCl$ ) e covalentes com os não metais (ex: ligações a moléculas com carbono na sua constituição, organo-halogenados) (Gribble, 2004).

A maioria dos compostos organo-halogenados de origem antropogénica é formada quando lixívias e desinfectantes à base de cloro entram em contacto com a matéria orgânica sendo que, actualmente, a indústria da pasta de papel, através do processo de branqueamento, é o maior responsável pela sua produção (Environment Agency, 2008).

No entanto, actualmente já foram identificados mais de 4.000 compostos orgânicos halogenados gerados na natureza (Gribble, 2004).

## 4.1 Compostos organo-halogenados de origem natural

Dos cinco elementos que fazem parte do grupo 17 (F, Cl, Br, I, At), o astato (At), o halogéneo de maior dimensão, é o único que não se encontra na natureza pela sua elevada instabilidade radioactiva. Os restantes elementos encontram-se muito comumente como constituintes de moléculas orgânicas.

Um facto conhecido de poucos é que a própria natureza é responsável pela produção de compostos halogenados similares, e até mesmo idênticos, aos gerados antropogenicamente, sendo que alguns datam do início da formação da Terra.

Desde compostos de estrutura mais simples, como o cloreto de metilo ( $CH_3Cl$ ), até compostos de estrutura elaborada, a natureza é responsável pela criação de uma série de compostos de carbono halogenados complexos.

Até à data os cientistas já conseguiram identificar 2.320 organocloretos gerados na natureza, juntamente com 2.050 organobrometos, 115 organoiodetos e 34 organofluoretos.

Os compostos halogenados, para além de serem formados naturalmente por bactérias, fungos, plantas e animais, também podem ter origens abióticas, nomeadamente, nos fogos florestais, vulcões e noutros eventos geotérmicos. Em alguns casos, os compostos halogenados naturalmente gerados são exactamente iguais aos produzidos industrialmente pelo Homem.

Por exemplo, as esponjas, os corais e a maioria das algas, pelo facto de se encontrarem imóveis e não terem possibilidade de escaparem dos seus predadores, desenvolveram

“armas” químicas de defesa, entre as quais está a produção de compostos organo-halogenados, nomeadamente, dioxinas com bromo na sua constituição semelhantes às dioxinas produzidas industrialmente.

Apesar de não se encontrarem em tanta quantidade como no ambiente aquático, as plantas e fungos terrestres também têm a capacidade de produzirem uma série de moléculas com bromo, cloro e, até mesmo, flúor na sua constituição. Por exemplo, o composto organobromado mais simples, o brometo de metilo (ou bromometano), é um fumigante comercial para o controlo de pragas na agricultura, tendo sido banido a sua utilização na Califórnia por degradar a camada de ozono, no entanto, este químico também é biossintetizado por algumas plantas da família das *Brassicaceae* (couves, bróculos, nabos e colza), sendo que a produção anual de bromometilo atinge as 6.600 toneladas, o que representa cerca de 15% do montante sintetizado pelo homem.

Até nos animais superiores (em artrópodes e vertebrados), embora em menor escala, existe a síntese de compostos organo-halogenados. Por exemplo, o composto 2,6-diclorofenol é produzido por mais de uma dúzia de espécies de carrapato como feromona sexual. Até mesmo o clorofórmio, usado no século XIX como anestésico e, actualmente, como solvente industrial, tem uma série de fontes naturais, entre as quais se destacam as térmitas que emitem cerca de 15% do clorofórmio total para a atmosfera, originado, provavelmente, nos compostos clorados naturalmente presentes na madeira.

Mesmo a espécie humana produz naturalmente um composto iodado, a hormona tiroxina que é responsável pela regulação do metabolismo basal, tendo-se pensado durante muitos anos que seria o único composto organo-halogenado produzido pelo Homem. No entanto, estudos recentes demonstraram que o corpo humano também produz ácido hipocloroso e até mesmo cloro gasoso. Os glóbulos brancos usam os cloretos juntamente com a mieloperoxidase para destruir microrganismos patogénicos e células tumorais. Destas reacções são gerados subprodutos que incluem proteínas e ácidos nucleícos clorados.

Apesar dos organismos vivos sintetizarem principalmente compostos organoclorados e organobromados, os compostos fluorados são os mais abundantes na crosta terrestre. Os vulcões são responsáveis pela emissão de 11 milhões de toneladas de fluoreto de hidrogénio e 3 milhões de cloreto de hidrogénio por ano. As próprias rochas podem conter, ou em bolsas de gás, ou na sua constituição, compostos organo-halogenados (clorometano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, etc.), os quais podem ser libertados, por exemplo, durante a extracção e processamento de minérios.

No entanto, a ideia de que a própria natureza produz este tipo de compostos levou algum tempo a ser reconhecida e aceite devido ao potencial tóxico dos compostos produzidos industrialmente, nomeadamente, no que se refere à “má fama” dos pesticidas.

A descoberta de que alguns compostos organo-halogenados com origem antropogénica também podem ser gerados pela natureza levou a que se tivesse que adaptar o âmbito da avaliação de risco ambiental no sentido em que não seja contemplado a origem destes compostos.

É incontestável que, quando a soma dos compostos de origem natural e antropogénica se torna um risco inaceitável, então a contribuição do Homem tem que ser minimizada. No entanto, para que se conheça em que extensão é que essa minimização tem que ser feita, é necessário conhecer, com detalhe, qual a contribuição, em termos de proporção que as fontes naturais têm relativamente às fontes antropogénicas dos compostos organo-halogenados (Gribble, 2004).

## **4.2 Compostos organo-halogenados de origem antropogénica**

Os AOX de origem antropogénica, como grupo de compostos químicos, não são produzidos propositadamente, estando presentes apenas como poluentes nos efluentes de indústrias cujo processo integra halogéneos (Environment Agency, 2008), sendo que, na indústria de produção de detergente o halogéneo usado é o cloro pois confere características desinfectantes e de branqueamento aos seus produtos.

Para além da toxicidade associada ao cloro, este pode reagir com a matéria orgânica formando subprodutos, dos quais muitos são potencialmente cancerígenos e/ou mutagénicos (Pereira, 2008).

O crescente aumento na produção industrial de compostos organo-halogenados sintéticos (principalmente à base de cloro) tem levado à sua acumulação e dos seus derivados no meio ambiente, potenciando o aumento dos efeitos negativos, quer a nível ambiental como de saúde pública (Müller, 2003).

Segundo Carvalho (1999), a formação dos subprodutos é directamente proporcional à concentração de matéria orgânica e, na presença de cloro, os subprodutos mais abundantes são os compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX).

No Quadro 4.1 apresentam-se alguns compostos organo-halogenados e os efeitos que estes podem ter na saúde humana (Vieira, *et al.*, 2007).

**Quadro 4.1. Efeitos de alguns organo-halogenados na saúde humana (Fonte: Vieira, *et al.*, 2007)**

Composto organo-halogenado	Efeito na saúde
Triclorometano	Tumores e cancro
Bromodichlorometano	Infertilidade masculina e abortos
Dibromoclorometano	Tumores e cancro
tribromometano	Tumores

A principal fonte de descarga de AOX para o meio ambiente tem origem na indústria da pasta de papel, a qual usa cloro ou químicos à base de cloro (dióxido de cloro, hipoclorito, etc.) para proceder ao branqueamento das fibras de celulose. Durante este processo, parte do cloro reage com a matéria orgânica formando AOX, os quais podem ser descarregados nos efluentes ou aparecerem nas lamas de tratamento. No entanto, existem outras actividades que são responsáveis pela formação e descarga de AOX para o meio ambiente, embora em menor escala, onde se destaca o tratamento da água para consumo humano, tratamento de água de piscinas e outras indústrias (ex: detergentes, têxtil, etc.) (Environment Agency, 2008).

Até à data já foram identificados centenas de subprodutos originados nestes processos de desinfecção e branqueamento, sendo que os trihalometanos (THM) representam mais de 50% dos compostos organo-halogenados produzidos (Vahala *et al.*, 1999).

Na indústria do tratamento de água, onde a adição de cloro como desinfectante é prática comum, a formação e presença de THM assumem uma importância vital, pelo que existem valores paramétricos para vários subprodutos (Quadro 4.2) definidos nas normas regulamentares da OMS e da União Europeia para garantia da qualidade da água (WHO, 2008).

**Quadro 4.2. Valores-guia da OMS para alguns subprodutos da desinfecção (Fonte: WHO, 2008)**

Subproduto	Valor-guia ( $\mu\text{g/L}$ )
Bromato	10
Clorito	700
2, 4, 6 Triclorofenol	200
Bromofórmio	100
Dibromoclorometano	100
Bromodichlorometano	60
Clorofórmio	300
Ácido cloro acético	20
Ácido dicloro acético	50
Ácido tricloroacético	200
Dicloroacetoneitrilo	20
Dibromoacetoneitrilo	70
Cloreto de cianogénio	70 (expresso em CN <sup>-</sup> )
N-Nitrosodimetilamina (NDMA)	0,1

Já em Portugal, no decreto-lei que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano (Decreto-Lei nº 306/2007), apenas está contemplado um parâmetro, THM

totais, que engloba a soma algébrica do bromofórmio, dibromoclorometano, bromodichlorometano e clorofórmio num limite de 100 µg/L.

Os compostos halogenados são formados por reacções de halogenação que resultam na formação de ligações químicas entre um átomo de halogéneo (F, Cl, Br e I) e outro átomo. As reacções que resultam na formação de ligações entre um halogéneo e o átomo de carbono são especialmente importantes.

Os compostos halogenados são formados a partir de dois tipos de reacções distintas, nomeadamente, de substituição e de adição.

As reacções de substituição são caracterizadas pela substituição de um grupo funcional ou átomo, na maior parte das vezes o átomo de hidrogénio, por um halogéneo que, no caso da presença de hipoclorito de sódio, é o átomo de cloro.

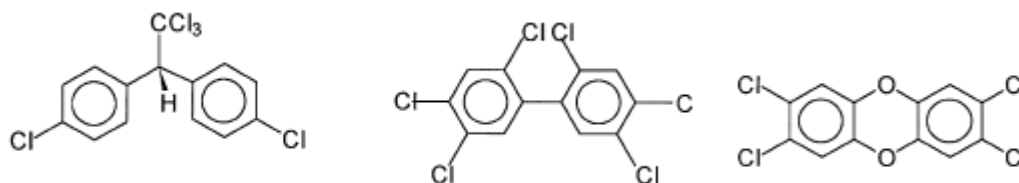
As reacções de halogenação por adição envolvem a reacção de um halogéneo com uma cadeia hidrocarbonada insaturada (McGraw-Hill, 2004).

O parâmetro AOX é assim uma medida da soma dos materiais orgânicos halogenados adsorvíveis em carvão activado, dando, deste modo, uma estimativa do teor total destas substâncias (Paper Task Force, 1995). Inclui assim os compostos halogenados voláteis, não voláteis, polares e não polares permitindo, de uma forma expedita, avaliar a formação de subprodutos orgânicos halogenados resultantes da presença de cloro sem, contudo, os diferenciar (Carvalho, 1999). Segundo o mesmo autor, os valores do parâmetro AOX geralmente aumentam com o aumento da concentração e do tempo de contacto com o cloro.

De entre os compostos halogenados formados encontram-se os trihalometanos, acetonitrilos halogenados, cetonas halogenadas, cloropicrinas, cloreto de cianogénio, entre outros. A maior parte destes compostos têm efeitos adversos para a saúde pública, estando muitas formas halogenadas classificadas como cancerígenas para os animais, das quais algumas são classificadas como provavelmente cancerígenas para o Homem (Metcalf & Eddy, 2006).

Aliás, grande parte dos compostos organo-halogenados são poluentes orgânicos persistentes (POP). Este grupo de compostos caracterizam-se por serem lipofílicos e hidrofóbicos, o que quer dizer que os organismos vivos têm tendência a acumulá-los nos seus tecidos gordos. Outra característica é o facto de serem compostos semi-voláteis o que permite o seu transporte através da atmosfera antes da sua deposição. De entre o tipo de compostos que apresentam estas características e aos quais estão associadas normalmente características tóxicas para os organismos vivos encontra-se o

diclorodifeniltricloroetano (DDT), os bifenilos policlorados (PCB) e as dioxinas (Figura 4.2) (Moore *et al.*, 2002).



**Figura 4.2. Estrutura de alguns compostos organo-halogenados mais comuns (DDT, PCB 153 e dioxinas) (Fonte: Moore *et al.*, 2002)**

Assim, a determinação do parâmetro AOX é, normalmente, realizada previamente à realização de ensaios mais específicos e complexos, sendo útil:

- a) Na pesquisa de poluição causada por determinados tipos de compostos orgânicos sintéticos em cursos de água;
- b) No mapeamento da extensão da poluição causada por haletos orgânicos em águas subterrâneas;
- c) Na monitorização da formação de compostos orgânicos sintéticos durante o processo de tratamento de água para consumo humano;
- d) Na estimativa do nível de formação de subprodutos clorados após processos de desinfecção (Standard Methods, 1998).

No entanto, e não obstante da perigosidade de alguns AOX, a determinação deste parâmetro não é indicadora da toxicidade da amostra analisada, pelo que, este parâmetro não é o mais apropriado para avaliar potenciais impactes ambientais, uma vez que não diferencia que tipo de compostos halogenados está presentes. Embora não haja uma correlação específica entre o parâmetro AOX e o teor de um composto halogenado específico, o mesmo, tal como já foi referido, é um bom indicador do total de compostos halogenados presentes (U.S. EPA, 1993).

É de consenso comum que a produção deste tipo de compostos, inerentes à actividade antropogénica, representa um perigo para todos os organismos e, em última instância para o Homem. No entanto, o facto desse perigo se traduzir num risco ecológico ou sanitário depende de uma série de factores onde se incluem o potencial e grau de exposição, a sua persistência e a capacidade que os organismos vivos têm para metabolizar este tipo de compostos. A somar a estes factores de risco, não seria sensato ignorar o impacto que outros elementos vestigiais produzidos naturalmente possam ter no ecossistema.

Deste modo, é vital a necessidade de criar modelos adequados que traduzam e descrevam a transferência destes compostos para compartimentos ambientes específicos e destes,

para a biota existente com as consequências ecotoxicológicas que possam estar inerentes (Moore *et al.*, 2002).

Neste âmbito, da produção antropogénica de compostos halogenados, insere-se a indústria de produção de detergentes que está, normalmente, também associada a produção e embalagem de lixívia e de diversos tipos de produtos clorados. Este facto leva a que, decorrente das operações de lavagem de equipamentos e derrames que normalmente ocorrem, os fluxos de efluente contendo detergentes e produtos clorados se combinem para posterior encaminhamento para a ETARI onde se procede ao seu tratamento. A junção destes dois fluxos leva a que o cloro proveniente das lixívia entre em contacto com os detergentes cuja composição é maioritariamente orgânica podendo originar a formação de AOX.

Neste sentido, a legislação portuguesa no que se refere à deposição de lamas em aterro (Decreto-Lei nº 152/2002) define limites específicos para vários parâmetros a determinar sobre o resíduo e seu eluato (Quadro 4.3), entre eles os AOX (no eluato) expresso em mg Cl/L, os quais constituem valores máximos de admissibilidade para todas as classes de aterros (inertes, não-perigosos, perigosos).

**Quadro 4.3. Critérios de aceitação sobre o eluato para as diferentes classes de aterro (Fonte: Decreto-Lei nº 152/2002)**

Parâmetros	Classes de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
<i>pH</i> . . . . .	5,5 < x < 12	4 < x < 13	4 < x < 13
Condutividade (mS/cm) . . . . .	6 < y < 50		100
COT (mg C/l) . . . . .	40	( <sup>2</sup> ) 100	( <sup>2</sup> ) 200
Arsénio (mg/l) . . . . .	0,1	0,5	1
Cádmio (mg/l) . . . . .	0,1	0,2	0,5
Cobre (mg/l) . . . . .	2	5	10
Crómio VI (mg/l) . . . . .	0,1	0,1	0,5
Crómio total (mg/l) . . . . .	0,5	2	5
Mercurio (mg/l) . . . . .	0,02	0,05	0,1
Níquel (mg/l) . . . . .	0,5	1	2
Chumbo (mg/l) . . . . .	0,5	1	2
Zinco (mg/l) . . . . .	2	5	10
Fenóis (mg/l) . . . . .	1	10	50
Fluoretos (mg/l) . . . . .	5	25	50
Cloretos (mg/l) . . . . .	500	5 000	10 000
Sulfatos (mg/l) . . . . .	500	1 500	5 000
Nitratos (mg/l) . . . . .	3	10	30
Amónio (mg/l) . . . . .	5	200	1 000
Cianetos (mg/l) . . . . .	0,1	0,5	1
AOX (mg/Cl/l) . . . . .	0,3	1,5	3

(<sup>1</sup>) Solução obtida a partir de um ensaio de lixiviação em laboratório, segundo a norma DIN 38414-54.

(<sup>2</sup>) Sempre que o aterro for especialmente concebido para admitir resíduos orgânicos, este valor poderá ser ultrapassado. Também poderá ser ultrapassado sempre que se tratar de um resíduo que não seja susceptível de fermentar.

Embora o significado do parâmetro AOX seja controverso no âmbito da avaliação ambiental, uma vez que a sua quantificação nada nos diz sobre a presença ou ausência de ecotoxicidade, este parâmetro pode ser considerado como indicador dos níveis de

compostos antropogénicos, alguns dos quais têm carácter persistente. No contexto da contaminação de solos, é de salientar que alguns compostos orgânicos halogenados podem ser transformados em compostos de maior toxicidade, como o cloreto de vinilo, que é um conhecido composto cancerinogénico (Shomar, 2007).

Não obstante da geração antropogénica de compostos orgânicos halogenados, é também um facto assente que os mesmos podem ser biodegradados, quase na sua totalidade, em estações de tratamento de águas residuais, nomeadamente nos tratamentos secundários. Adicionalmente, trabalhos de investigação têm demonstrado que a mineralização destes compostos também se dá por efeito da fotólise, sendo que a sua degradação é muito mais rápida nas camadas superiores expostas à luz solar e muito mais lenta nas camadas inferiores o que indicia que estes compostos, sejam eles de origem antropogénica ou natural podem persistir no meio durante largos períodos de tempo. Nunca é demais recordar que a biodegradabilidade destes compostos e, conseqüentemente, a sua persistência, depende de uma série de factores, havendo sempre uma fracção recalcitrante que não pode ser ignorada (Archibald, *et al.*, 1997).

### 4.3 O cloro

O cloro é um elemento que pertence ao 17<sup>o</sup> grupo da tabela periódica (antigo Grupo VII), isto é, ao grupo dos halogéneos.

O cloro é o produto mais utilizado em todo o mundo para desinfecção de águas e águas residuais, uma vez que o cloro e seus derivados apresentam alto poder oxidante e reagem com vários compostos presentes na água e águas residuais.

Para além destes usos, o cloro também é usado em muitas outras indústrias, como por exemplo, na indústria dos detergentes (na produção de lixívia e outros agentes de limpeza clorados), na indústria de papel como branqueador, na indústria têxtil, em produtos petrolíferos, em medicina, na indústria alimentar, tintas, insecticidas e em muitos outros produtos que usamos diariamente.

Normalmente, para desinfecção de água e águas residuais, o cloro pode ser encontrado comercialmente na forma gasosa ( $\text{Cl}_2$ ), sólida (hipoclorito de cálcio) e, na grande maioria dos casos, na forma líquida (hipoclorito de sódio) em virtude da facilidade de aplicação, do baixo risco de manuseamento e armazenamento e do baixo custo.

Comercialmente, o hipoclorito de sódio é encontrado na forma líquida (solução), em concentrações que usualmente variam de 1% a 16%. Não é viável comercializar o hipoclorito de sódio em concentrações mais elevadas, uma vez que sua estabilidade química diminui rapidamente com o aumento da concentração. Por exemplo, à temperatura

ambiente, a concentração de uma solução de hipoclorito de sódio a 18% reduz-se a metade em apenas 60 dias (Gonçalves, 2003).

Quando o cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) é dissolvido em água ocorrem dois tipos de reacção: hidrólise e ionização.

A reacção de hidrólise é a seguinte:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Sendo a reacção de ionização:  $\text{HOCl} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$  (Alley, 2000)

Assim sendo, o cloro em solução pode ser expresso em teor de *cloro total*, *cloro livre* (ou *activo*) ou *cloro combinado* estando estes relacionados pela seguinte expressão:

$$\text{Cloro total} = \text{cloro livre} + \text{cloro combinado}$$

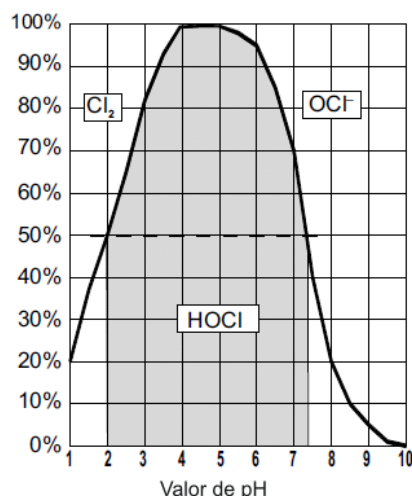
O cloro combinado é definido como o cloro residual que se encontra quimicamente combinado com o ião amónia, formando cloraminas inorgânicas, ou com aminas orgânicas (de formação natural) sendo que, para o caso da formação de AOX, a forma de cloro que intervém activamente na reacção é o cloro livre (ou activo).

O cloro activo pode ser definido como o cloro residual presente numa água/água residual sob a forma de gás dissolvido ( $\text{Cl}_2$ ), ácido hipocloroso (HOCl) e/ou ião hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ). Estas três formas de cloro livre podem existir em simultâneo e em equilíbrio químico.

Em termos germicidas, as formas de cloro podem ser hierarquizadas da seguinte maneira:



A proporção relativa de cada uma das formas de cloro livre é determinada pelo valor do pH e da temperatura da solução. Na Figura 4.3 encontra-se esquematizado o efeito do pH na composição relativa das formas de cloro livre a 25 °C.



**Figura 4.3. Efeito do pH na proporção relativa das formas de cloro livre a 25 °C (Fonte: Edstrom, 2003)**

Tal como se pode observar na figura, a reactividade do cloro é maior entre os valores de pH 2,0 e 7,4, aproximadamente, onde a forma HOCl predomina sendo que o pico máximo se situa entre os valores de pH 4,0 e 5,0. Tanto para baixo, como acima destes valores a reactividade do cloro diminui (Edstrom Industries, 2003).

O cloro, como agente oxidante e desinfectante apresenta algumas características fundamentais, nomeadamente:

- Promove a destruição das membranas celulares;
- Promove alterações ao nível das paredes celulares;
- Promove alterações ao nível do protoplasma das células;
- Inibe a actividade enzimática da célula impedindo esta de transformar o substrato em energia;
- Inibe a divisão celular.

No entanto, o uso de cloro no processo de desinfecção tem a desvantagem de promover a formação de subprodutos da desinfecção.

Estes subprodutos são formados quando o cloro livre reage com a matéria orgânica presente na água ou água residual (Spellman, 2003).

## 5. Materiais e Métodos

### 5.1 Metodologia

Tendo em vista alcançar os objectivos propostos, isto é, estudar a origem dos compostos orgânicos halogenados na indústria de detergentes e a sua repercussão nos lixiviados das lamas do tratamento do efluente industrial, avaliar a extensão da sua formação através da variação de condições do sistema em estudo em ensaios à escala laboratorial, bem como, validar a aplicabilidade dos resultados obtidos laboratorialmente em condições reais, o trabalho foi desenvolvido em quatro etapas distintas:

1. Ensaios à escala laboratorial com recurso a soluções sintéticas de composição conhecida com vista ao estudo da cinética de formação de AOX através da variação das condições do sistema em estudo;
2. Diagnóstico à JohnsonDiversey, sendo dado especial ênfase ao conhecimento dos ciclos da água e águas residuais e ao processo de tratamento implementado;
3. Acompanhamento do processo de tratamento dos efluentes industriais na ETARI da JohnsonDiversey através da recolha de amostras em pontos-chave ao longo das diferentes fases do tratamento com vista à avaliação da formação de AOX ao longo de todo o processo e da estabilidade da lama gerada;
4. Validar a aplicabilidade dos resultados obtidos laboratorialmente, com recurso a soluções de surfactantes sintéticas, ao efluente da JohnsonDiversey.

## 5.2 Parâmetros analisados e métodos utilizados

Para realização deste trabalho, o qual teve uma grande componente laboratorial, foi essencial a determinação de vários parâmetros analíticos em laboratório, os quais encontram-se expressos no Quadro 5.1.

**Quadro 5.1. Métodos utilizados nas determinações analíticas**

Parâmetro	Método
pH em amostras líquidas	Electrometria – Standard Methods (1998)
pH na lama	Electrometria – Norma Portuguesa NP 12176 (1998)
Condutividade eléctrica	Electrometria - Standard Methods (1998)
CQO	Titulometria (Método do dicromato de potássio) - Standard Methods (1998) - 5220 C
COT	Titulometria (Método do dicromato) – Tinsley (1950)
CQO/COT	-----
Detergentes aniónicos	Colorimetria (azul de metileno) – Standard Methods (1998)
ST	Gravimetria – Standard Methods (1998)
SV	Gravimetria – Standard Methods (1998)
SST	Gravimetria – Standard Methods (1998)
SSV	Gravimetria – Standard Methods (1998)
MS	Gravimetria – Standard Methods (1998)
MO	Gravimetria – Standard Methods (1998)
Cloro activo	Iodometria – Procedimento adaptado de Rodella, <i>et al</i> , 2007 e Wastowski, 2008
AOX	Adsorção em carvão activado, pirólise e titulação - International Standard ISO 9562:2004 (2004)
Lixiviação	Norma DIN 38414-S4 (1984)

Todas as determinações foram realizadas em triplicado de forma a eliminar erros inerentes ao procedimento analítico, tendo-se usado como resultado final a média aritmética das repetições realizadas.

De entre os parâmetros analisados destacam-se, quer pela sua importância no âmbito dos objectivos a alcançar, quer pela sua complexidade, a determinação do teor de cloro activo em lixívia e a determinação do teor de AOX nas amostras analisadas.

Deste modo, nos pontos que se seguem, será feita uma descrição mais detalhada dos fundamentos e metodologias que presidem à realização dos mesmos, não se pretendendo, contudo, a descrição exaustiva dos procedimentos envolvidos.

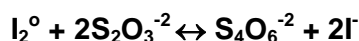
### 5.2.1 Cloro activo

A determinação do parâmetro cloro activo, quer na lixívia comercial, quer nas soluções que permitiram levar a cabo este trabalho, foi efectuada por iodometria.

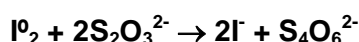
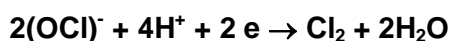
A iodometria (ou tiosulfatometria) tem como base um conjunto de titulações volumétricas que assentam em reacções de oxi-redução do iodo libertado numa reacção química de

oxidação-redução, titulação essa realizada através de solução padronizada de tiosulfato de sódio.

A reação entre uma substância qualquer, susceptível de ser reduzida pelo iodeto (proveniente do iodeto de potássio) fornece uma determinada quantidade de iodo que, por sua vez, pode ser determinada pelo tiosulfato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Conhecendo-se a normalidade da solução de tiosulfato e o volume consumido na reação com iodo, pode-se calcular a concentração da substância que reagiu com o iodeto. As reações são as seguintes:

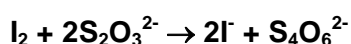
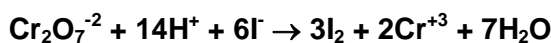


O indicador empregue é uma solução de amido a 0,5%. O amido confere cor azul à solução, quando em presença de iodo e torna-se incolor quando todo o iodo é reduzido a iodeto pelo tiosulfato (Wastowski, 2008). Assim, a determinação do cloro activo é feita mediante a reacção deste com excesso de iodeto e posterior titulação do iodo libertado com solução padronizada de tiosulfato de sódio. A reacção deve ser realizada usando-se ácido sulfúrico para acidificar o meio. As reacções envolvidas estão descritas nas equações abaixo:



Tal como referido, a solução de tiosulfato de sódio, utilizada na titulação, precisa de ser padronizada devido a certas características do sal e à instabilidade da própria solução. De entre as diversas substâncias utilizadas como padrão primário, uma das mais empregues é o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

Uma quantidade conhecida de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , em meio ácido, reage com o excesso de iodeto de potássio, libertando o iodo. O iodo libertado nessa reacção é titulado com a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  que se deseja padronizar, sendo o indicador empregue uma solução de amido. As reacções processam-se de acordo com as equações abaixo (Rodella, *et al*, 2007):



Uma vez que esta determinação não era realizada nos laboratórios do Departamento de Química Agrícola e Ambiental do Instituto Superior de Agronomia, a mesma teve que ser implementada, exigindo, por isso, um trabalho prévio de interpretação da metodologia, implementação do aparato experimental, preparação e aferição de reagentes, bem como, a realização de uma série de ensaios preliminares de forma a aferir a reprodutibilidade e fiabilidade do método.

## 5.2.2 Compostos organo-halogenados adsorvíveis

Tal como referido anteriormente, a determinação do parâmetro AOX quantifica os compostos organo-halogenados adsorvíveis numa solução. Assim, este parâmetro difere do parâmetro TOX (compostos organo-halogenados totais), na medida em que apenas são contabilizados os compostos organo-halogenados adsorvidos em carvão activado, uma vez que os princípios a que presidem a sua determinação baseiam-se nos processos de adsorção, pirólise e posterior titulação. Ademais, o parâmetro AOX, apesar de quantificar o teor de AOX, não nos dá qualquer indicação sobre a estrutura ou natureza dos compostos orgânicos presentes no meio aos quais o átomo de halogéneo está ligado, nem sobre o tipo de halogéneos presentes.

O parâmetro AOX foi determinado segundo a “International Standard ISO 9562:2004(E)” (Anexo A-I). Para tal utilizou-se o aparelho “multi X<sup>®</sup> 2000 AOX/TOX analyser” (Figura 5.1).



Figura 5.1. Multi X<sup>®</sup> 2000 AOX/TOX analyser

### 5.2.2.1 Fundamento

O método utilizado (método “shaking”) para a determinação dos AOX consiste em quatro processos distintos, nomeadamente:

1. Os compostos orgânicos na forma dissolvida são separados dos haletos (ou halogenetos) inorgânicos e concentrados, por adsorção em carvão activado, a partir da solução aquosa acidificada com ácido nítrico;
2. Os haletos inorgânicos presentes no carvão activado são substituídos por competição com o ião nitrato através da lavagem do carvão activado com uma solução de nitrato de sódio;
3. O carvão activado com o material orgânico adsorvido é introduzido numa fornalha onde sofre uma pirólise. O carbono orgânico é convertido em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e os átomos de halogéneo são convertidos em haletos de hidrogénio (HX);

4. Os haletos de hidrogénio são transportados por uma corrente de gás (oxigénio medicinal) até uma microcélula de titulação colorimétrica onde é quantificado o teor de HX através da medição da corrente eléctrica gerada pela precipitação dos haletos na presença do ião prata. O haleto de hidrogénio (HX) formado na fornalha durante a pirólise e transportado pelo fluxo gasoso ( $O_2$ ) entra na célula de titulação onde é “quebrado” na presença de ácido acético, sendo que o átomo de halogéneo precipita por acção do ião prata presente (dá-se a formação de um haleto de prata) (Figura 5.2).

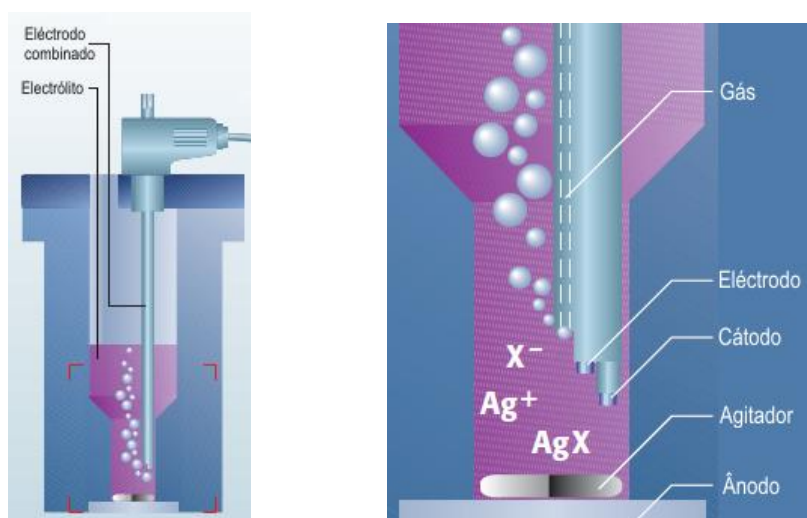


Figura 5.2. Microcélula de titulação colorimétrica com a formação do haleto de prata

A corrente eléctrica gerada para a disponibilização do ião prata é integrada ao longo do tempo que dura a pirólise. A área de integração gerada é proporcional ao número de moles de halogéneo precipitado e recuperado. A microcélula colorimétrica garante que a concentração do ião prata é mantida constante na célula de titulação. O ião prata é gerado pela aplicação de uma corrente eléctrica a um eléctrodo sólido de prata.

A concentração mássica dos haletos orgânicos é reportada à concentração equivalente do cloro organicamente ligado e expresso em  $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$  (Standard Methods, 1998).

### 5.2.2.2 Procedimento

Embora o procedimento para a determinação do teor de AOX em amostras líquidas esteja detalhadamente descrito na norma ISO 9562:2004 no Anexo A-I, neste capítulo será feita uma descrição sumária do procedimento adoptado para a determinação deste parâmetro.

- a) Preparação das amostras – Antes da determinação do parâmetro AOX as amostras foram preparadas de acordo com os requisitos do ensaio que se pretendia realizar procedendo-se, também, à sua diluição de forma a reduzir o teor de cloretos presentes abaixo de  $1.000 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$  (interferente no método);

- b) Adsorção dos compostos orgânicos halogenados em carvão activado - Após a preparação das amostras, foi colocada num balão de Erlenmeyer (capacidade de 250 ml) 100 ml de amostra procedendo-se, sempre que necessário, à sua diluição (há que ter em conta não só os limites de detecção e sensibilidade do aparelho, mas também a necessidade de baixar a concentração de interferentes). A esse balão é adicionado ácido nítrico até se alcançar um pH de 2-3 (de forma a maximizar a adsorção dos compostos orgânicos halogenados no carvão activado), 5 ml de solução de “stock” de nitrato e 50 mg de carvão activado com auxílio de um doseador (Figura 5.3). O balão Erlenmeyer é depois colocado em agitação num agitador helicoidal durante 60 minutos de forma a promover a adsorção dos compostos orgânicos halogenados no carvão activado;



**Figura 5.3. Doseador de carvão activado**

- c) Filtração do carvão activado – Findo o tempo de agitação, são preparados cadinhos (tantos quanto o número de amostras mais dois para os “zeros”). Na base do cadinho é



**Figura 5.4. Cadinhos colocados no fundo do cilindro de filtração**

colocada lã de vidro (que serve de meio filtrante e suporta as elevadas temperaturas da fornalha durante a pirólise). Para os cadinhos onde se vão determinar os “zeros” é ainda colocado 50 mg de carvão activado. Os cadinhos pré preparados são colocados na base dos cilindros de filtração (Figura 5.4).

A amostra pré-tratada é então colocada nos cilindros de filtração, os quais são depois inseridos numa unidade pressurizada de filtração com capacidade para processar três amostras em simultâneo (Figura 5.5).

Após passagem da amostra pelo filtro de lã de vidro, faz-se ainda passar 25 ml de solução de lavagem para lavar o carvão activado e arrastar os haletos inorgânicos que estejam presentes. No que se refere aos zeros, é apenas feito passar 5 ml de solução “stock” de nitrato e 25 ml de solução de lavagem pelo carvão activado que foi colocado previamente no filtro de lã de vidro.



**Figura 5.5. Unidade pressurizada de filtração.**

- d)** Leitura no aparelho – Findo o processo de filtração, o cadinho é retirado dos cilindros de filtração e colocado na fornalha onde se vai dar a pirólise. Durante este processo, que dura cerca de 15 a 20 minutos, e tal como já foi referido, um fluxo constante de oxigénio medicinal arrasta os haletos de hidrogénio formados para célula de titulação. Terminada a análise o aparelho emite um boletim com o teor de AOX (ver exemplo de boletim no Anexo A-II), expresso em  $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ , da amostra analisada.

Este procedimento é repetido para todas as amostras. Todas as determinações foram realizadas em triplicado.

Adicionalmente ao procedimento descrito para as amostras, é previamente necessário realizar para cada sequência de amostras, uma série de procedimentos que não serão aqui descritos detalhadamente, mas que passam por:

- a)** Proceder à preparação de soluções novas;
- b)** Proceder à limpeza da fornalha, retirando os cadinhos da última determinação, limpando-os posteriormente;
- c)** Proceder a verificações de segurança do aparelho no que se refere ao fluxo de  $\text{O}_2$  admitido na entrada e na saída do aparelho;
- d)** Substituir o ácido sulfúrico do aparelho, por onde passa o fluxo de  $\text{O}_2$ ;
- e)** Proceder à limpeza da micro célula de titulação;
- f)** Proceder à substituição do electrólito;
- g)** Proceder à determinação do “end point” do aparelho;
- h)** Fazer leituras no aparelho, sem a colocação de cadinhos, até que a leitura seja inferior ou igual a  $0,2 \mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ , ou seja, confirmar que não haverá contaminação na leitura das amostras.

Devido à complexidade do procedimento necessário para a determinação do parâmetro AOX existe a limitação de apenas se poder proceder à análise diária de cerca de 4 amostras em triplicado.

### 5.3 Soluções sintéticas

Os ensaios realizados (num total de 5) à escala laboratorial com recurso a amostras sintéticas tiveram como objectivo, sob condições conhecidas e controladas, estudar e quantificar o potencial de formação de compostos orgânicos halogenados (PFAOX) (Noma *et al.*, 2001) aquando da combinação de soluções de surfactantes aniónicos com soluções de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ).

### 5.3.1 Preparação de soluções

#### 5.3.1.1 Soluções de surfactante

Para a realização dos ensaios à escala laboratorial foram preparadas e usadas soluções sintéticas de três surfactantes: SLS, SLES e LAS.

Assim sendo, no Quadro 5.2 encontram-se descritos os surfactantes utilizados, bem como algumas das suas características. Convém realçar que tanto o SLS como o SLES são formados por cadeias alifáticas lineares de estrutura semelhante, variando, principalmente, no que respeita ao comprimento da cadeia carbonada, configuração espacial e presença da função éter na molécula de SLES. Já no que se refere ao LAS, este é estruturalmente diferente do SLS e do SLES uma vez que, na sua estrutura, está integrado um anel benzénico na cadeia alifática linear.

**Quadro 5.2. Surfactantes usados nos ensaios e algumas das suas características**

Surfactante	Fórmula química	Massa molar (g)	Pureza (%)
SLS*	$C_{12}H_{25}O_4NaS$	288,49	96
SLES**	$C_{16}H_{33}O_6NaS$	376,48	27
LAS***	$C_{18}H_{30}O_3S$	326,49	96

\* Surfactante na forma sólida da marca Carlo Erba Reagenti, número CAS 151-21-3;

\*\* Surfactante fornecido pela JohnsonDiversey, produzido pela InChemica, com o nome comercial Inodol 25-3S/27 e número CAS 68585-34-2

\*\*\* Surfactante fornecido pela JohnsonDiversey, produzido pela InChemica, com o nome comercial Ácido Sulfónico-L e número CAS 85536-14-7

Assim, foram preparadas soluções-mãe para cada um dos surfactantes com uma concentração expressa em CQO de 10.000 mg  $O_2/L$ . A preparação das soluções-mãe foi realizada com base no cálculo teórico de CQO, tendo este parâmetro sido determinado posteriormente em laboratório com vista à validação da concentração de CQO das amostras preparadas. Optou-se pelo parâmetro CQO uma vez que este é um parâmetro indicador do teor da matéria oxidável presente e de execução expedita.

Adicionalmente, para cada solução-mãe, foi determinado o valor teórico de carbono orgânico total (COT) com vista à determinação da relação CQO/COT, relação esta que é indicadora da biodegradabilidade do surfactante.

No Quadro 5.3 encontram-se expressas as razões CQO/COT de cada surfactante ensaiado.

**Quadro 5.3. Razão CQO/COT das soluções de surfactantes utilizadas nos ensaios**

Surfactante	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	COT (mg C/L)	CQO/COT
SLS	10.000	2.466	4,0556
SLES	10.000	2.581	3,8750
LAS	10.000	2.596	3,8519

A partir das soluções-mãe de surfactantes, foram realizadas diluições sucessivas de forma a obter soluções de diferentes concentrações para a realização dos ensaios experimentais.

### **5.3.1.2 Solução de hipoclorito de sódio**

Para a realização dos ensaios foi usado, como fonte de cloro activo, uma solução de hipoclorito de sódio comercial (lixívia).

Como solução-mãe de hipoclorito de sódio foi usada uma lixívia comercial da marca Continente com um teor de cloro activo à saída da fábrica de cerca de 4%. Este valor foi posteriormente rectificado através da determinação em laboratório do teor de cloro activo.

A solução-mãe utilizada apresenta um valor de pH 12,5.

## **5.3.2 Procedimento experimental**

### **5.3.2.1 Ensaio 1 - Estudo da estabilidade do cloro activo ao longo do tempo**

Tal como referido anteriormente, e para garantir que as condições de trabalho se mantinham constantes ao longo da realização deste trabalho, foi realizado um ensaio preliminar com o intuito de avaliar a estabilidade do cloro activo ao longo do tempo na solução-mãe.

Assim, foram preparadas soluções tampão com valores de pH a variar numa gama entre 4 e 10, às quais foi adicionado 1% (v/v) de hipoclorito de sódio comercial. O ensaio foi realizado durante 14 dias, à temperatura constante de 20°C e na ausência de luz.

Ao longo do ensaio, foram sendo retiradas amostras para posterior determinação do cloro activo. No final do ensaio procedeu-se à comparação do teor de cloro activo Vs. o tempo decorrido.

Adicionalmente, com a periodicidade semanal durante a execução do procedimento experimental (cerca de 4 meses), foi determinado o teor de cloro activo da solução-mãe de lixívia, com vista à avaliação da sua estabilidade, no que se refere aos teores de cloro activo.

### 5.3.2.2 Ensaio 2 - Estudo da reactividade do cloro com soluções de surfactantes para diferentes valores de pH

Tal como referido anteriormente no ponto 4.3, a forma em que o cloro livre se apresenta ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ) depende fortemente do meio afectando, conseqüentemente, a sua reactividade, pelo menos no que diz respeito seu ao poder germicida.

Assim foi realizado um ensaio com o objectivo de avaliar se a forma em que o cloro livre se apresenta, nomeadamente  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ , teria alguma influência no grau de formação de AOX e, se sim, avaliar qual o seu potencial.

Para tal, foram preparadas várias soluções tampão de um surfactante (SLS), a diferentes valores de pH, às quais foi adicionado 0,75% (v/v) de solução comercial de hipoclorito de sódio.

No Quadro 5.4 encontram-se expressos os valores de pH das soluções tampão preparadas, o pH das soluções de SLS preparadas com os respectivos tampões e o pH após a adição do hipoclorito de sódio.

**Quadro 5.4. Valores de pH das soluções tampão preparadas**

Solução	pH da solução tampão	pH da solução de SLS (preparada com o tampão)	pH da solução após adição do hipoclorito de sódio
Tampão 1	6,9	6,9	7,1
Tampão 2	7,8	8,0	8,1
Tampão 3	8,8	8,9	9,1
Tampão 4	10,7	10,7	10,9
Água desionizada	6,5*	8,4**	10,3

\* Valor do pH da água desionizada

\*\* pH da solução de SLS preparada com água desionizada

Assim, foram ensaiados três cenários distintos que tiveram como base a análise da Figura 4.3:

- Cenário 1: Predominância da forma  $\text{HOCl}$  (pH 7,1);
- Cenário 2: Predominância da forma  $\text{OCl}^-$  (pH 8,1 e 9,1);
- Cenário 3: Existência unicamente da forma  $\text{OCl}^-$  (pH 10,3 e 10,9).

Durante a realização deste ensaios a única variável foi o valor do pH das soluções usadas sendo que todos os outros parâmetros foram mantidos constantes, i.e.:

- Fonte de carbono orgânico: solução de SLS (0,05% m/v), a que equivale uma carência química de oxigénio (CQO) de 1.000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  e um teor de carbono orgânico total (COT) de 247 mg C/L;
- Cloro activo: 335 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  (0,75% v/v de hipoclorito de sódio comercial);

- Tempo de reacção: 18 horas (as amostras foram preparadas às 15H00, sendo o parâmetro AOX determinado as 9H00 do dia seguinte);
- Temperatura:  $\approx 25^{\circ}\text{C}$ .

Após o tempo de reacção foi determinado o teor de AOX nas soluções preparadas.

No final do ensaio procedeu-se à comparação do teor de AOX Vs. o pH das soluções.

### ***5.3.2.3 Ensaio 3 - Estudo do metabissulfito de sódio como agente potencial de desactivação do cloro activo***

Com o objectivo de avaliar a possibilidade de se usar metabissulfito de sódio para a desactivação do cloro activo após os tempos de reacção pretendidos impedindo, desta forma, a formação posterior de AOX, foram realizados quatro testes onde se mantiveram todas as condições constantes à excepção do tempo de reacção, findo o qual se adicionou uma quantidade de metabissulfito de sódio suficiente para a inactivação do cloro livre da solução.

Assim foram definidos os seguintes tempos de reacção:

1. Tempo de reacção: 9 minutos;
2. Tempo de reacção: 30 minutos;
3. Tempo de reacção: 60 minutos;
4. Adicionalmente, realizou-se um ensaio de controlo, em que o tempo de reacção foi de 60 minutos, findo o qual não se adicionou metabissulfito de sódio e procedeu-se à determinação normal do teor de AOX.

Durante a realização dos ensaios, todas as outras variáveis foram mantidas constantes, i.e.:

- Fonte de carbono orgânico: solução de SLS (0,05% m/v) a que equivale uma carência química de oxigénio (CQO) de 1.000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  e um teor de carbono orgânico total (COT) de 247 mg C/L;
- Cloro activo: 447 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  (1% v/v de hipoclorito de sódio comercial);
- pH: 10,0 (procedeu-se ao acerto do pH das soluções de surfactantes com hidróxido de sódio até um pH de 10, tendo-se, simultaneamente, procedido ao abaixamento do pH da lixívia comercial, com conseqüente tamponização, até ao mesmo valor, através da adição de ácido bórico na forma sólida (pró-análise);
- Temperatura:  $\approx 22-25^{\circ}\text{C}$ .

Após o tempo de reacção foi adicionado o metabissulfito de sódio e determinado o teor de AOX nas soluções preparadas.

No final do ensaio procedeu-se à comparação do teor de AOX Vs. o tempo de reacção.

#### **5.3.2.4 Ensaio 4 - Estudo da cinética de formação de AOX**

Com o objectivo de estudar a cinética de formação de AOX ao longo do tempo foi preparada uma solução de surfactante (SLS) à qual foi adicionado um volume fixo de hipoclorito de sódio comercial. A solução foi deixada a reagir durante vários tempos pré-determinados, nomeadamente, 0,2 min, 5 min, 20 min, 60 min, 120 min e 990 min (16 horas e 30 minutos) findo os quais, foi determinado o teor de AOX nas amostras.

Neste ensaio tentou-se manter as condições laboratoriais na determinação de AOX (em termos de tempos e procedimentos) o mais constante possível. Desta forma, tentou-se eliminar qualquer interferência que o próprio procedimento da determinação de AOX possa ter, tornando, assim, os ensaios realizados ao longo do tempo comparáveis.

Durante a realização dos ensaios, todas as outras variáveis foram mantidas constantes, i.e.:

- Fonte de carbono orgânico: solução de SLS (0,05% m/v) a que equivale uma carência química de oxigénio (CQO) de 1.000 mg O<sub>2</sub>/L e um teor de carbono orgânico total (COT) de 247 mg C/L;
- Cloro activo: 447 mg Cl<sub>2</sub>/L (1% v/v de hipoclorito de sódio comercial);
- pH: 10,0 (procedeu-se ao acerto do pH das soluções de surfactantes com hidróxido de sódio até um pH de 10, tendo-se, simultaneamente, procedido ao abaixamento do pH da lixívia comercial, com consequente tamponização, até ao mesmo valor, através da adição de ácido bórico na forma sólida (pró-análise);
- Temperatura: ≈ 22-25°C.

No final do ensaio procedeu-se à comparação do teor de AOX Vs. o tempo de reacção.

#### **5.3.2.5 Ensaio 5 - Estudo da influência dos teores de cloro activo e de carbono orgânico na formação de AOX**

Com o objectivo de avaliar a influência, tanto do cloro activo, como dos teores de carbono, na formação de AOX, foram planificados uma série de ensaios onde se fez variar a concentração do carbono das soluções, bem como os teores de cloro activo aplicados.

Para cada um dos ensaios foram utilizadas, como fonte de carbono, soluções de SLS, SLES e LAS, preparadas a partir das soluções-mãe, com os seguintes teores de CQO e, consequentemente, de COT (Quadro 5.5).

**Quadro 5.5. Concentrações de CQO e COT das soluções de SLS, SLES e LAS ensaiadas**

SLS	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	100	500	1.000	5.000	7.500	10.000
	COT (mg C/L)	25	123	247	1.233	1.849	2.466
SLES	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)			1.000	5.000		
	COT (mg C/L)			258	1.290		
LAS	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)			1.000	5.000		
	COT (mg C/L)			260	1.298		

No Quadro 5.6 encontram-se expressos os volumes de lixívia comercial utilizados nos ensaios com cada um dos surfactantes, aos quais correspondem uma determinada concentração de cloro activo.

**Quadro 5.6. Volume de lixívia comercial e respectivas concentrações de cloro activo utilizados em cada ensaio**

SLS	Lixívia comercial (ml/L)	1,0	2,0	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
	Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)	44,7	89,4	223,5	335,3	447,0	670,5	894,0
SLES	Lixívia comercial (ml/L)		2,0	5,0	7,5	10,0		
	Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)		89,4	223,5	335,3	447,0		
LAS	Lixívia comercial (ml/L)		2,0	5,0	7,5	10,0		
	Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)		89,4	223,5	335,3	447,0		

Tal como nos ensaios 3 e 4, procedeu-se ao acerto do pH das soluções de surfactantes com hidróxido de sódio até um pH de 10, tendo-se, simultaneamente, procedido ao abaixamento do pH da lixívia comercial, com consequente tamponização, até ao mesmo valor, através da adição de ácido bórico na forma sólida (pro-análise).

Todos ensaios foram realizados à temperatura de 22-25 °C.

No final do ensaio procedeu-se à comparação, não só do teor de AOX Vs. os teores de cloro activo para as diferentes concentrações de carbono, mas também, do teor de AOX Vs. as concentrações de carbono para os diferentes teores de cloro activo.

## 5.4 Caracterização da indústria – JohnsonDiversey Portugal

A caracterização da JohnsonDiversey teve como objectivos principais, para além de proceder a uma breve descrição da indústria, da sua actividade e dos principais processos envolvidos, dar especial enfoque às origens e usos da água, bem como ao processo de gestão dos efluentes industriais gerados.

No que se refere a este último ponto, procedeu-se à identificação dos fluxos de águas residuais industriais parciais gerados na indústria, bem como, ao diagnóstico detalhado do funcionamento padrão da ETAR da JohnsonDiversey, como vista à identificação de pontos

críticos no que se refere à formação AOX que, posteriormente, surgem nos lixiviados das lamas obtidas.

### 5.4.1 Recolha de amostras

A recolha de amostras de efluente industrial na JohnsonDiversey teve dois objectivos distintos:

1. Avaliar a evolução do parâmetro AOX ao longo do processo de tratamento de efluentes industriais levado em diversos pontos-chave ao longo das diferentes fases do tratamento, desde a entrada do efluente na ETARI até à obtenção da lama final;
2. Validar a aplicabilidade dos resultados obtidos laboratorialmente, com recurso a soluções de surfactantes sintéticas, ao efluente da JohnsonDiversey.

Tendo em vista os objectivos definidos procedeu-se ao acompanhamento um ciclo de tratamento completo dos efluentes industriais, tendo-se recolhido amostras representativas de efluente, bem como da lama obtida, as quais foram devidamente acondicionadas e conservadas numa mala térmica a 4°C e transportadas para o laboratório do DQAA do ISA para posterior caracterização.

Deste modo foram recolhidas as seguintes amostras para caracterização (Quadro 5.7).

**Quadro 5.7. Local de amostragem e amostras recolhidas na JohnsonDiversey**

Código	Amostra recolhida	Local de amostragem
A	Efluente industrial bruto	Tanque de homogeneização e neutralização
B	Efluente industrial homogeneizado	Saída dos tanques pulmão
C	Efluente industrial após adição de coagulante	Tanque de tratamento físico-químico
D	Efluente industrial após tratamento físico-químico	Tanque de filtrado
E	Efluente industrial tratado	Saída do tanque de bioxidação
F	Lama	Saída do filtro de prensas
G	Lixiviado da lama	Obtido em laboratório

Com o intuito de recolher uma amostra representativa da actividade industrial da JohnsonDiversey, a amostra de efluente bruto recolhida (**A**) resulta da acumulação do efluente gerado durante 24 horas de actividade.

As restantes amostras líquidas (**B a E**) foram recolhidas no final de cada fase do tratamento preconizado na ETARI na JohnsonDiversey no órgão correspondente.

A amostra de lama (**F**) foi recolhida após vazamento completo do filtro de prensas para um contentor. As lamas recolhidas foram homogeneizadas com auxílio de uma pá tendo a amostra sido recolhida posteriormente.

Foi ainda obtido um lixiviado (**G**) da amostra de lama recolhida para determinação do parâmetro AOX uma vez que este é um dos parâmetros que condiciona, segundo o Decreto-Lei nº 152/2002 de 23 de Maio, a classificação do resíduo para deposição em aterro como sendo inerte, não perigoso ou perigoso. A obtenção e caracterização do lixiviado permitiu, ainda, proceder à avaliação da estabilidade da lama.

Adicionalmente, procedeu-se à quantificação da lama gerada num ciclo de tratamento físico-químico, o qual corresponde ao tratamento de cerca de 8 m<sup>3</sup> de efluente industrial.

## 5.4.2 Procedimento experimental

### 5.4.2.1 Caracterização analítica ao longo do processo de tratamento dos efluentes industriais

Após a recolha, conservação e transporte das amostras para o laboratório do DQAA, procedeu-se à caracterização analítica das mesmas, tendo sido determinados os parâmetros descritos no Quadro 5.8.

**Quadro 5.8. Parâmetros determinados nas amostras recolhidas ao longo do processo de tratamento dos efluentes industriais**

Parâmetro	A	B	C	D	E	F	G
pH	X	X	X	X	X	X	X
Condutividade eléctrica	X	X	X	X	X		X
Carência química de oxigénio (CQO)	X	X	X	X	X		X
Carbono orgânico total (COT)	X	X	X	X	X		X
CQO/COT	X	X	X	X	X		X
Detergentes aniónicos	X	X	X	X	X		X
Sólidos totais (ST)	X						
Sólidos voláteis (SV)	X						
Sólidos suspensos totais (SST)	X						
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	X						
Matéria seca (MS)						X	
Matéria orgânica (MO)						X	
Cloro activo	X	X	X	X	X		
AOX	X	X	X	X	X		X

### 5.4.2.2 Validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente da JohnsonDiversey

Com o objectivo de validar a aplicabilidade dos resultados obtidos laboratorialmente, com recurso a soluções de surfactantes sintéticas, ao efluente da JohnsonDiversey, procedeu-se à recolha e caracterização de uma amostra adicional de efluente bruto no tanque de homogeneização e neutralização (amostra **A'**). Os parâmetros analisados encontram-se expressos no Quadro 5.9.

**Quadro 5.9. Parâmetros determinados na amostra recolhida com vista à validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente**

Parâmetros analisados na amostra A'	
pH	CQO/COT
Condutividade eléctrica	Detergentes aniónicos
Carência química de oxigénio (CQO)	Cloro activo
Carbono orgânico total (COT)	AOX

Com vista a tornar os resultados do ensaio comparáveis com os ensaios realizados com amostras sintéticas, procedeu-se ao certo do pH da amostra até ao valor de 10 com hidróxido de sódio, tendo-se adicionado volumes pré-determinados (Quadro 5.10) de lixívia comercial (acertou-se o pH da lixívia até 10 com ácido bórico) a várias aliquotas da amostra.

**Quadro 5.10. Volume de lixívia comercial e respectivas concentrações de cloro activo utilizados no ensaio de validação**

Lixívia comercial (ml/L)	1,0	2,0	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)	44,7	89,4	223,5	335,3	447,0	670,5	894,0

Todos ensaios foram realizados à temperatura de 22-25 °C.

No final do ensaio procedeu-se à comparação dos teores de AOX Vs. os teores de cloro activo adicionados com aqueles obtidos aquando da realização dos ensaios laboratoriais com soluções sintéticas de surfactantes.

## 6. Resultados e Discussão

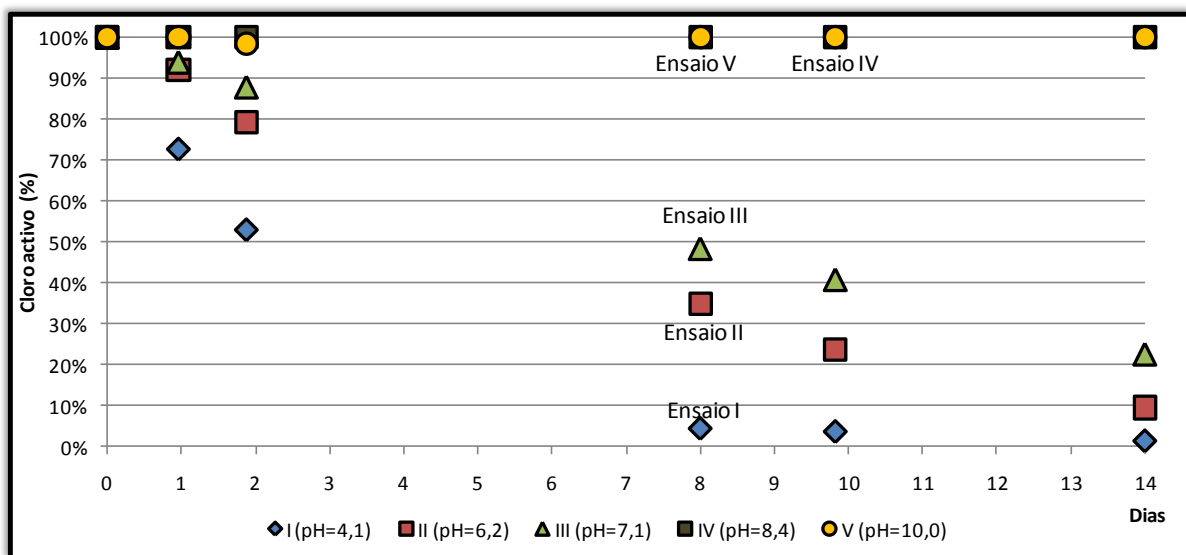
### 6.1 Soluções sintéticas

#### 6.1.1 Ensaio 1 - Estudo da estabilidade do cloro activo ao longo do tempo

De forma avaliar a estabilidade do cloro activo ao longo do tempo, foram preparadas soluções tampão a valores de pH numa gama de valores entre 4 a 10 onde foi adicionado 1% (v/v) de hipoclorito de sódio comercial, o que corresponde a uma concentração de cloro activo de, aproximadamente, 447 mg Cl<sub>2</sub>/L. O ensaio foi realizado durante 14 dias, à temperatura constante de 20°C e na ausência de luz estando os resultados expressos no Quadro 6.1 e representados na Figura 6.1.

**Quadro 6.1. Variação do teor de cloro livre ao longo do tempo a diferentes pH (a 20°C)**

Tempo (dias)	Ensaio I pH 4,1		Ensaio II pH 6,2		Ensaio III pH 7,1		Ensaio IV pH 8,4		Ensaio V pH 10,0	
	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	%	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	%	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	%	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	%	Cl <sub>2</sub> (mg/L)	%
0,00	447	100	447	100	447	100	447	100	447	100
0,96	328	73	397	92	424	94	447	100	447	100
1,88	239	53	342	79	397	88	447	100	444	99
8,00	21	5	150	35	219	48	447	100	447	100
9,82	17	4	103	24	185	41	447	100	447	100
14,00	7	2	41	10	103	23	447	100	447	100



**Figura 6.1. Variação do teor de cloro livre ao longo do tempo a diferentes pH (a 20°C)**

Tal como se pode ver, observa-se a perda de cloro activo nas amostras I, II e III logo ao fim de 24 horas na ordem dos 27%, 8% e 6% respectivamente. Nas amostras IV e V (pH 8,4 e 10,0 respectivamente), o teor de cloro livre mantém-se estável e constante ao longo do período estudado.

Uma vez que a lixívia comercial apresenta um pH fortemente alcalino (12,5) considera-se que esta se manteve estável durante a realização dos ensaios.

Não obstante, e tal como referido anteriormente, semanalmente foi determinado o teor de cloro activo na solução-mãe de lixívia, confirmando-se a sua estabilidade (teor de cloro activo de 447 mg Cl<sub>2</sub>/L) ao longo da execução do trabalho (cerca de 4 meses).

### 6.1.2 Ensaio 2 - Estudo da reactividade do cloro com soluções de surfactantes para diferentes valores de pH

O presente ensaio teve como objectivo avaliar qual o impacto que a variação do pH de uma solução de surfactante (solução de SLS com 1.000 mg O<sub>2</sub>/L de CQO) tem na forma do cloro activo presente e, conseqüentemente, na sua reactividade no que se refere à formação de AOX.

Tal como observado no ponto anterior, para soluções com pH inferior a 7,1 o cloro livre perde-se com alguma facilidade pelo que, e atendendo também ao facto da solução de SLS utilizada, após a adição de hipoclorito de sódio, apresentar um pH de 10,3, foram seleccionados e preparadas quatro soluções tampão distintas, por forma a avaliar a reactividade do cloro quando este se apresenta na forma HOCl e OCl<sup>-</sup> em diferentes proporções (c.f. Figura 4.3).

Assim, foi ensaiado:

- **Cenário 1:** A forma HOCl predomina – pH da solução tampão 7,1 (≈70% HOCl, ≈30% OCl<sup>-</sup>);
- **Cenário 2:** A forma OCl<sup>-</sup> predomina – pH da solução tampão 8,1 (≈20% HOCl, ≈80% OCl<sup>-</sup>) e 9,1 (≈5% HOCl, ≈95% OCl<sup>-</sup>);
- **Cenário 3:** Existência unicamente da forma OCl<sup>-</sup> – pH da solução de SLS 10,3 e solução tampão de pH 10,9.

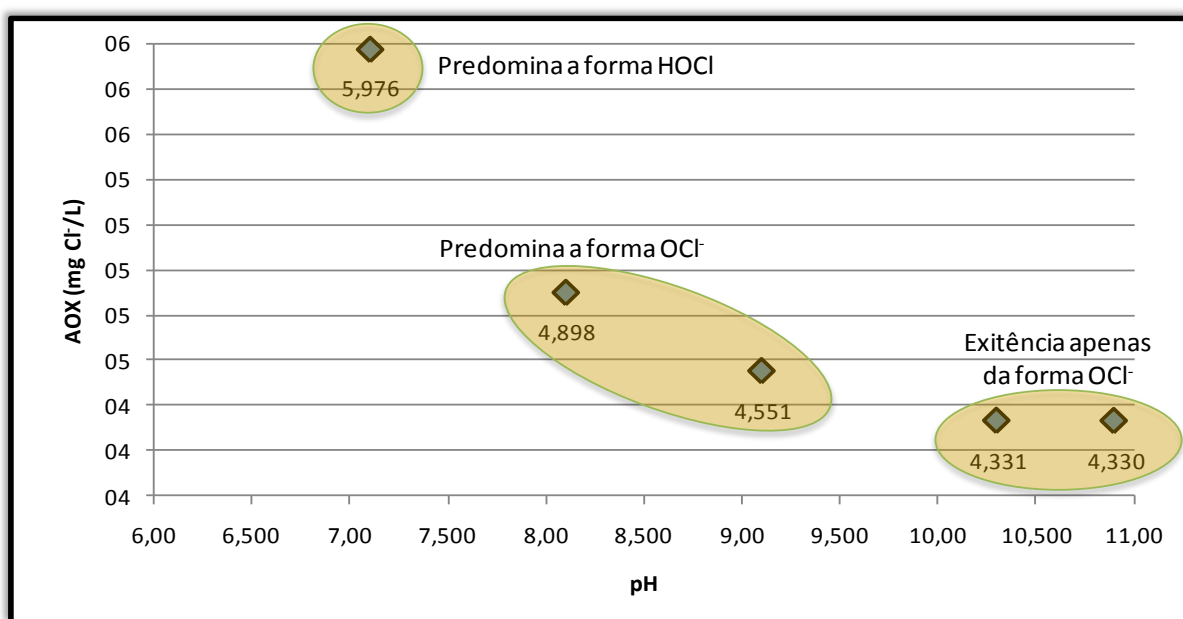
Não foi simulado o caso em que havia a existência unicamente da forma HOCl uma vez que, para tal, teríamos que ter uma solução com pH entre 4,0 e 5,0. Ora, tal como referido no ensaio 1 (capítulo 6.1.1), a valores de pH inferiores a 7,1 verificou-se uma perda de cloro logo nas primeiras 24 horas, perda esta que poderia interferir na interpretação dos resultados obtidos.

No Quadro 6.2 encontram-se expressos os resultados obtidos no que se refere à formação de AOX para soluções a diferentes valores de pH.

**Quadro 6.2. Influência das formas de cloro na formação de AOX**

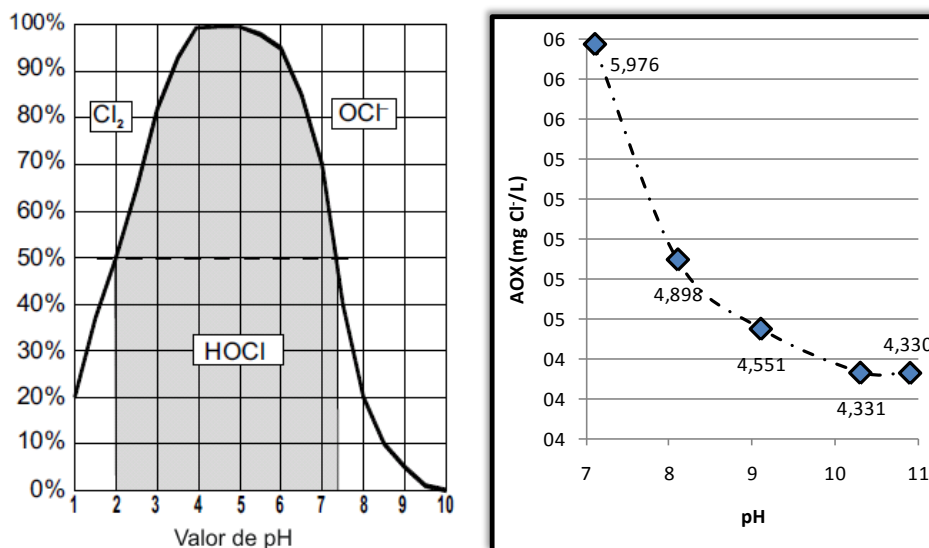
pH	AOX (mg Cl <sup>-</sup> /L)
7,1	5,976
8,1	4,898
9,1	4,551
10,3	4,331
10,9	4,330

Na Figura 6.2 encontram-se os resultados obtidos expressos graficamente.



**Figura 6.2. Influência das formas de cloro na formação de AOX**

Tal como se pode observar na figura anterior, o potencial de formação de AOX (PFAOX) é superior quando a forma HOCl predomina (pH=7,1). A formação de AOX vai diminuindo à medida que a forma  $\text{OCl}^-$  predomina, até ao limite em que é a única forma de cloro livre disponível. Aliás, é possível verificar que a curva de formação de AOX segue a curva de equilíbrio das formas de cloro livre para os diferentes valores de pH (Figura 6.3).



**Figura 6.3. Comparação da curva de formação de AOX e das diferentes formas de cloro livre para os diferentes valores de pH**

Assim sendo, verificamos que, entre os valores de pH 7,0 e 8,1, a quebra na formação de AOX é mais acentuada (65% da redução total) do que a verificada entre os valores de pH 8,1 e 10,9 (35% da redução total), sendo que para os valores de pH 10,3 e 10,9 (valores a que predomina unicamente a forma  $\text{OCl}^-$ ) o teor de AOX formado é idêntico.

### 6.1.3 Ensaio 3 - Estudo do metabissulfito de sódio como agente potencial de desactivação do cloro livre

Uma vez que o tempo de reacção entre o cloro e a solução de surfactante pode ser um factor condicionante na formação de AOX, o presente ensaio teve como objectivo avaliar o potencial de utilização do metabissulfito de sódio na inactivação do cloro livre após os tempos de reacção definidos para futuros ensaios.

Deste modo, os resultados obtidos no que respeita ao teor de AOX para os diferentes tempos de reacção do cloro (447 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ ), com uma solução de surfactante (solução de SLS com 1.000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  de CQO) e após a adição do metabissulfito de sódio (à excepção do ensaio 4 – ensaio de controlo sem adição de metabissulfito de sódio), encontram-se expressos no Quadro 6.3.

**Quadro 6.3. Formação de AOX ao longo do tempo usando metabissulfito de sódio como inactivador do cloro activo**

Ensaio	Tempo de reacção (min.)	AOX (mg Cl <sup>-</sup> /L)
1	9	0,116
2	30	0,121
3	60	0,125
4*	60	6,700

\* Ensaio de controlo, onde não foi adicionado metabissulfito de sódio no final do tempo de reacção.

Tal como se pode observar, o uso de metabissulfito de sódio, para além de ter inactivado o cloro activo (comprovado pela sua determinação após a adição deste reagente), teve também um efeito destrutivo no que se refere aos AOX uma vez que no ensaio de controlo, onde não foi adicionado metabissulfito de sódio, o teor de AOX determinado foi substancialmente superior ao observado na amostra 3 (amostra com o mesmo tempo de contacto que o ensaio de controlo).

Assim sendo, o metabissulfito de sódio não pode ser utilizado como agente de inactivação do cloro activo uma vez que interfere na determinação do teor de AOX das amostras.

#### 6.1.4 Ensaio 4 - Estudo da cinética de formação de AOX

Uma vez que ficou provado que o metabissulfito de sódio não é uma alternativa viável para a inactivação do cloro, pois interfere na determinação do teor de AOX, o presente ensaio teve como objectivo estudar a cinética de formação de AOX ao longo do tempo mantendo as condições laboratoriais de procedimento na determinação de AOX (em termos de tempos e procedimentos) o mais constante possível.

Assim, neste ensaio foi preparada uma solução de surfactante (solução de SLS com 1.000 mg O<sub>2</sub>/L de CQO), da qual foram retiradas aliquotas, após tempos de reacção definidos com o cloro (447 mg Cl<sub>2</sub>/L), e determinado o teor de AOX. Os resultados obtidos encontram-se expressos no Quadro 6.4.

**Quadro 6.4. Cinética de formação de AOX ao longo do tempo**

Ensaio	Tempo de reacção (min)	AOX (mg Cl <sup>-</sup> /L)
1	0,2	6,746
2	5	6,613
3	20	6,856
4	60	6,486
5	120	6,580
6	990 (16h30)	6,721

Tal como se pode observar, e para o caso em estudo, em que se utilizou como fonte de carbono uma solução de SLS, pode-se considerar que a reacção que leva à formação de AOX é muito rápida, pelo que o tempo decorrido entre a adição do hipoclorito de sódio e o procedimento para a determinação dos AOX não assume importância de relevo para os tempos ensaiados.

### 6.1.5 Ensaio 5 - Estudo da influência dos teores de cloro activo e de carbono orgânico na formação de AOX

Após a realização dos ensaios preliminares onde se pretendeu, de um modo geral, avaliar a influência das condições do meio na formação de AOX, os ensaios que foram posteriormente realizados, já tendo em consideração as condicionantes observadas, pretenderam avaliar a influência que o teor de cloro activo, o teor de carbono orgânico e a sua origem têm na formação de AOX.

Assim, e como referido anteriormente, usou-se como fontes de carbono soluções de composição e concentração conhecidas de SLS, SLES e LAS.

#### 6.1.5.1 Fonte de carbono orgânico - SLS

Os ensaios que foram levados a cabo foram iniciados usando como fonte de carbono o SLS. Uma vez que o SLS foi o primeiro surfactante a ser ensaiado, os ensaios foram realizados de uma forma mais exaustiva.

Deste modo, e tal como referido, foram preparadas soluções de SLS com teores de CQO e, conseqüentemente, de COT conhecidas.

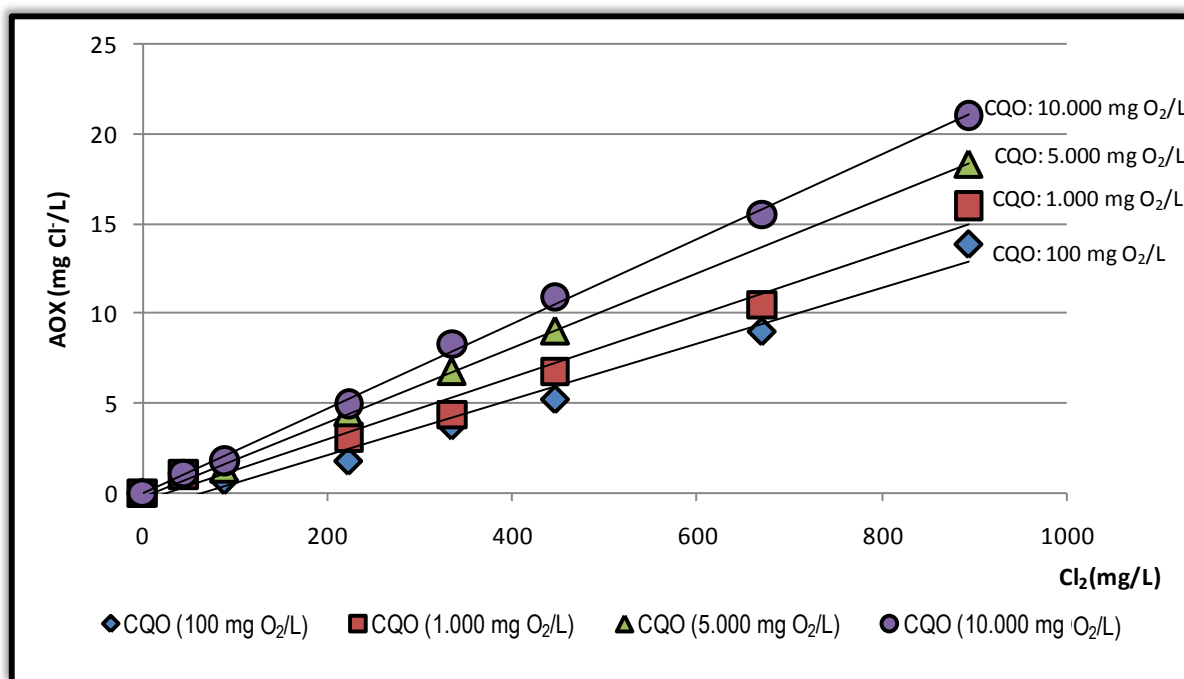
Às soluções de SLS preparadas foram adicionados diferentes volumes conhecidos de lixívia comercial.

Num primeiro ensaio, para as diferentes concentrações de CQO fez-se variar a concentração de cloro activo, sendo que, no Quadro 6.5, encontram-se expressos os resultados alcançados no que se refere aos teores de AOX formados.

**Quadro 6.5. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLS)**

		Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)						Regressão linear			
		44,7	89,4	223,5	335,3	447,0	670,5	894,0	a	b	r <sup>2</sup>
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	100	---	0,692	1,773	3,739	5,220	9,010	13,886	-1,005	0,0155	0,977
	1.000	1,025	---	3,104	4,331	6,721	10,500	16,010	-0,489	0,0173	0,981
	5.000	---	1,350	4,500	6,801	9,061	---	18,371	-0,206	0,0208	0,999
	10.000	1,028	1,767	4,953	8,300	10,909	15,476	21,050	-0,055	0,0236	0,999

Na Figura 6.4 encontra-se a representação gráfica dos resultados obtidos.



**Figura 6.4. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro ativo (solução de SLS)**

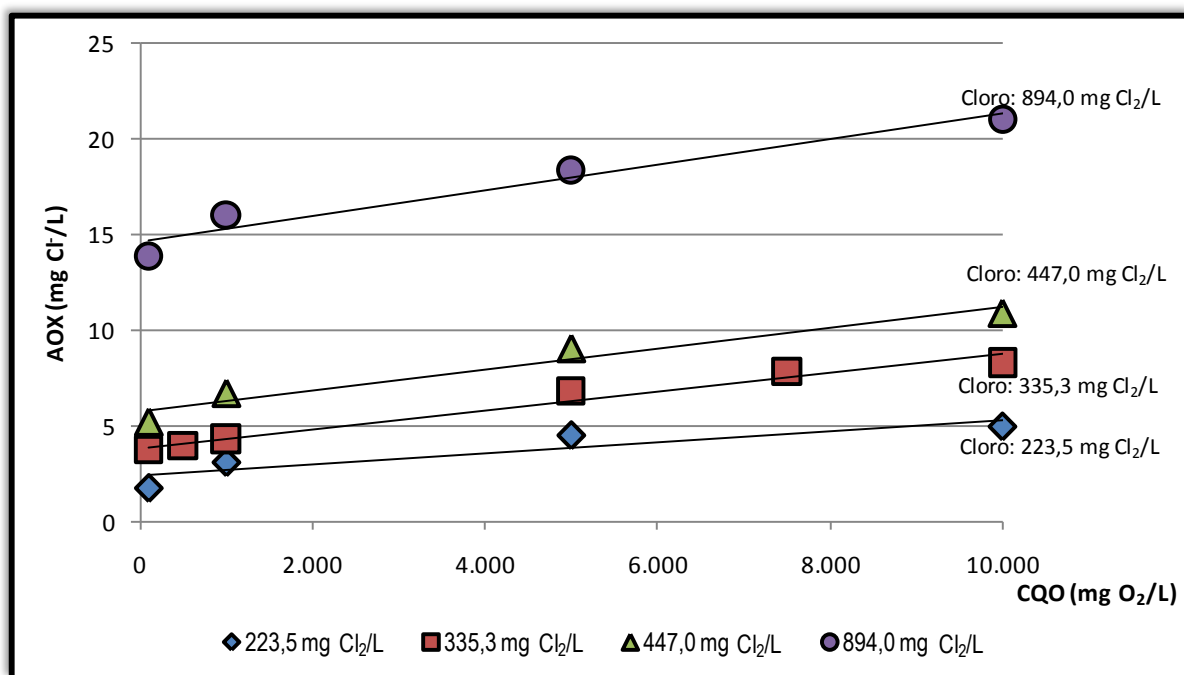
Da observação da figura anterior é possível concluir que existe uma relação linear positiva (que se observa para todas as concentrações de CQO) entre o teor de cloro ativo e o teor de AOX formado, sendo que a taxa de PFAOX (declive da recta) é tanto maior quanto maior o teor de CQO da solução de surfactante.

No Quadro 6.6 encontram-se expressos os resultados obtidos quando se faz variar a concentração de CQO das soluções mantendo-se fixo o teor de cloro ativo adicionado.

**Quadro 6.6. Teores de AOX Vs. variação da concentração de CQO (solução de SLS)**

	Cloro ativo (mg Cl₂/L)	CQO (mg O₂/L)					Regressão linear			
		100	500	1.000	5.000	7.500	10.000	a	b	r²
	223,5	1,773	---	3,104	4,500	---	4,953	2,423	0,0003	0,816
	335,3	3,739	3,937	4,331	6,801	7,878	8,300	3,852	0,0005	0,971
	447,0	5,220	---	6,721	9,061	---	10,909	5,795	0,0005	0,950
	894,0	13,886	---	16,010	18,371	---	21,050	14,649	0,0007	0,951

Na Figura 6.5 encontra-se a representação gráfica dos resultados obtidos.



**Figura 6.5. Teores de AOX Vs. variação da concentração de CQO (solução de SLS)**

Podemos verificar, da observação da figura anterior, que também existe uma relação linear positiva entre o teor de CQO e o teor de AOX determinado.

Da observação da Figura 6.4 e Figura 6.5, e apesar de em ambos os casos se observar uma relação directa e positiva na formação de AOX, é possível verificar, numa breve análise às regressões lineares efectuadas que o contributo que o aumento do teor de cloro activo tem na formação de AOX é bastante superior ao contributo dado pelo aumento da concentração de CQO.

Assim, para cada aumento unitário na concentração de cloro activo, verifica-se um acréscimo na formação de AOX que varia entre 0,0155 e 0,0236 mg Cl<sup>-</sup>/L, enquanto que, para um aumento unitário de CQO verifica-se um acréscimo nos teores de AOX que varia entre 0,0003 e 0,0007 mg Cl<sup>-</sup>/L.

Deste modo, e para as concentrações de CQO e cloro activo ensaiadas, o aumento unitário de cloro contribui, em média, cerca de 39 vezes mais para a formação de AOX do que o aumento unitário da concentração de CQO.

### **6.1.5.2 Fonte de carbono orgânico – SLES**

Uma vez que os resultados obtidos relativamente ao estudo do SLS como fonte de carbono demonstraram que havia uma correlação directa e positiva entre o teor de carbono disponível e de cloro activo, no que respeita a formação de AOX nas gamas de valores ensaiados, para a realização dos ensaios com o SLES foram apenas seleccionadas duas

gammas de concentração de CQO intermédias, nomeadamente 1.000 mg O<sub>2</sub>/L e 5.000 mg O<sub>2</sub>/L.

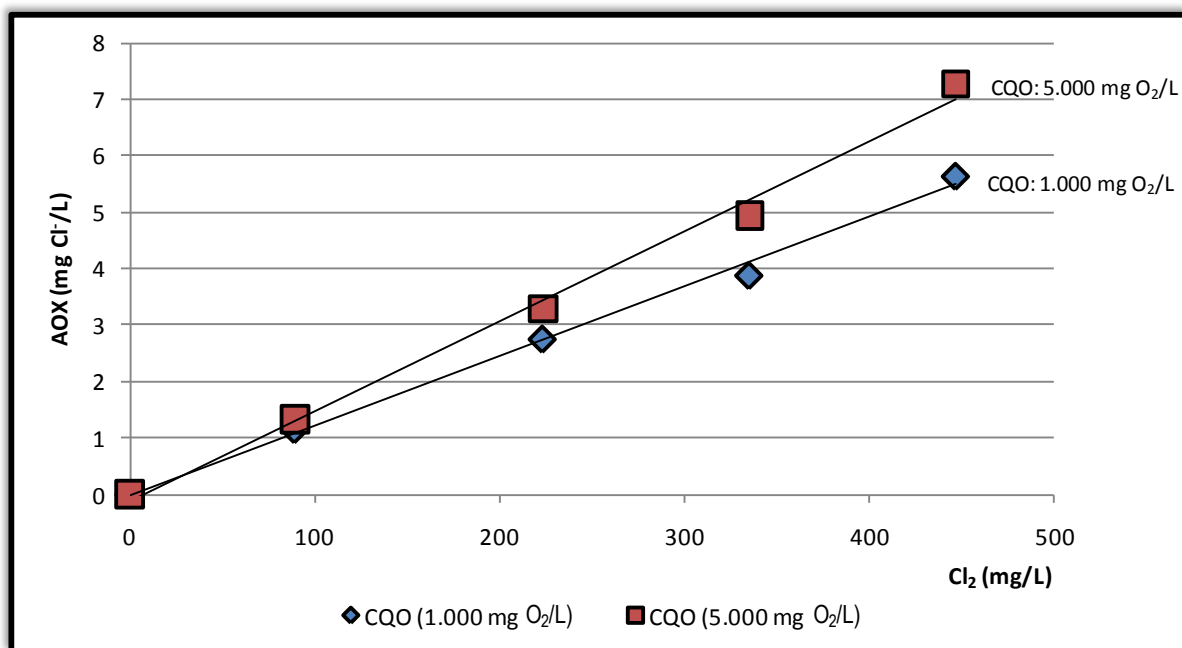
Às soluções de SLES preparadas foram adicionados volumes conhecidos de lixívia comercial (que correspondem aos teores intermédios utilizados aquando do ensaio com a solução de SLS).

No Quadro 6.7 encontram-se expressos os resultados obtidos no que se refere à formação de AOX quando se fez variar os teores de cloro activo nas soluções de SLES com CQO de 1.000 e 5.000 mg O<sub>2</sub>/L.

**Quadro 6.7. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLES)**

		Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)				Regressão linear		
		89,4	223,5	335,3	447	a	b	r <sup>2</sup>
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1.000	1,152	2,755	3,883	5,640	-0,004	0,0123	0,996
	5.000	1,331	3,277	4,943	7,283	-0,125	0,0159	0,994

Na Figura 6.6 encontram-se representados graficamente os resultados obtidos.



**Figura 6.6. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de SLES)**

Tal como verificado anteriormente (quando a fonte de carbono orgânico foi a solução SLS), o aumento da concentração de cloro activo é responsável por um aumento linear e positivo na concentração do teor AOX formado. Verifica-se também que a taxa de PFAOX (declive da recta) é tanto maior quanto maior o teor de CQO da solução de surfactante.

É também possível verificar, à semelhança do que aconteceu com a solução de SLS que, para as concentrações de CQO ensaiadas, para cada aumento unitário na concentração de cloro activo, verifica-se um acréscimo na formação de AOX que varia entre 0,0123 e 0,0159 mg Cl<sup>-</sup>/L.

### 6.1.5.3 Fonte de carbono orgânico - LAS

No que se refere ao LAS como fonte de carbono, e à semelhança do que foi realizado para o SLES, foram apenas seleccionadas duas gamas de concentração de CQO intermédias, nomeadamente 1.000 mg O<sub>2</sub>/L e 5.000 mg O<sub>2</sub>/L.

Às soluções de LAS preparadas foram adicionados volumes conhecidos de lixívia comercial.

No Quadro 6.8 encontram-se expressos os resultados obtidos no que se refere à formação de AOX quando se fez variar os teores de cloro activo nas soluções de LAS com CQO de 1.000 e 5.000 mg O<sub>2</sub>/L.

Quadro 6.8. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de LAS)

		Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)				Regressão linear		
		89,4	223,5	335,3	447	a	b	r <sup>2</sup>
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1.000	0,984	2,803	4,620	6,123	-0,150	0,0140	0,997
	5.000	1,411	3,625	5,782	8,035	-0,159	0,0179	0,997

Na Figura 6.7 encontram-se representados graficamente os resultados obtidos.

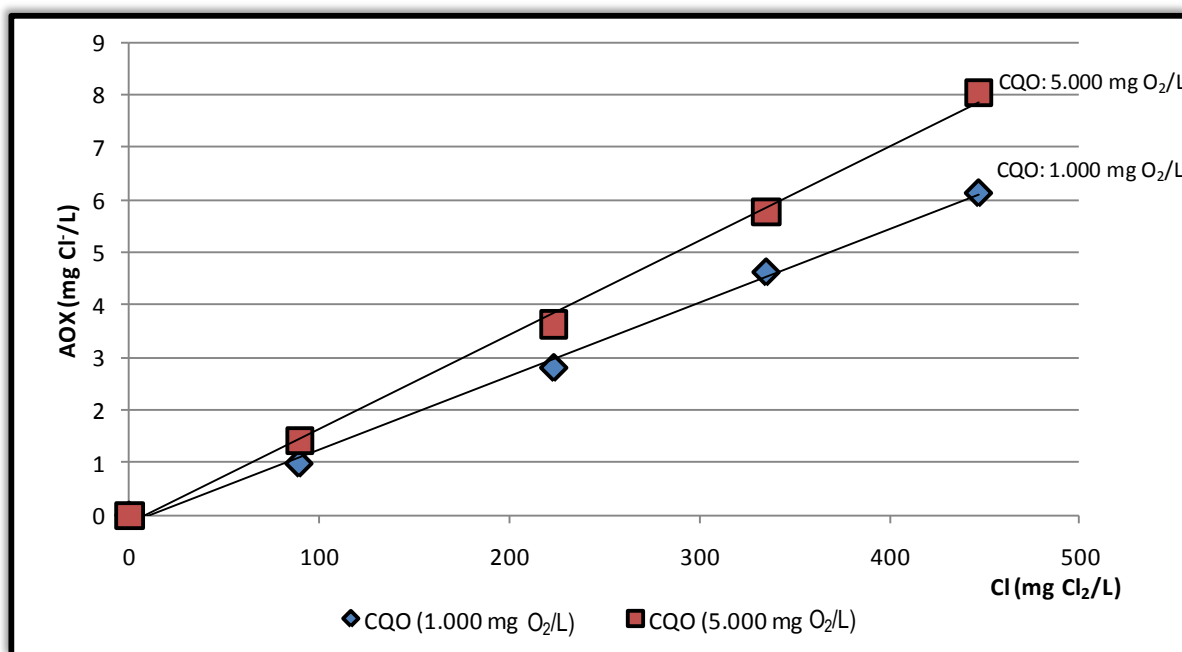


Figura 6.7. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (solução de LAS)

Novamente, verifica-se que o aumento da concentração de cloro activo é responsável por um aumento linear e positivo na concentração de AOX da solução e que a taxa de PFAOX é tanto maior quanto maior o teor de CQO da solução de surfactante.

É também possível verificar, à semelhança do que aconteceu com os outros surfactantes (SLS e SLES) que, para as concentrações de CQO ensaiadas, para cada aumento unitário na concentração de cloro activo, verifica-se um acréscimo na formação de AOX que varia entre 0,0140 e 0,0179 mg Cl<sup>-</sup>/L.

#### 6.1.5.4 Comparação das diferentes fontes de carbono orgânico

Tal como verificado, com a realização dos ensaios anteriores, onde se fez variar a fonte de carbono, a formação de AOX está directamente relacionada quer com o aumento do teor de cloro activo, como também com o aumento da concentração de carbono disponível (embora em menor escala para este último como evidenciado no ensaio com a solução de SLS).

Assim, no Quadro 6.9 e Quadro 6.10 encontram-se expressos os resultados comparativos no que se refere à formação de AOX quando se faz variara a concentração de cloro activo para as soluções de surfactante (SLS, SLES e LAS) com uma concentração de CQO de 1.000 mg O<sub>2</sub>/L e 5.000 mg O<sub>2</sub>/L, respectivamente.

**Quadro 6.9. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo para as diferentes soluções de surfactantes com uma concentração de CQO 1.000 mg O<sub>2</sub>/L)**

	Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)							Regressão linear		
	44,7	89,4	223,5	335,3	447,0	670,5	894,0	a	b	r <sup>2</sup>
SLS	1,025	---	3,104	4,331	6,721	10,500	16,010	-0,489	0,0173	0,981
SLES	---	1,152	2,755	3,883	5,640	---	---	-0,004	0,0123	0,996
LAS	---	0,984	2,803	4,620	6,123	---	---	-0,150	0,0140	0,997

**Quadro 6.10. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo para as diferentes soluções de surfactantes com uma concentração de CQO 5.000 mg O<sub>2</sub>/L)**

	Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)							Regressão linear		
	44,7	89,4	223,5	335,3	447,0	670,5	894,0	a	b	r <sup>2</sup>
SLS	---	1,350	4,500	6,801	9,061	---	18,371	-0,206	0,0208	0,999
SLES	---	1,331	3,277	4,943	7,283	---	---	-0,125	0,0159	0,994
LAS	---	1,411	3,625	5,782	8,035	---	---	-0,159	0,0179	0,997

Nas Figura 6.8 e Figura 6.9 estão representados graficamente os dados apresentados nos quadros anteriores.

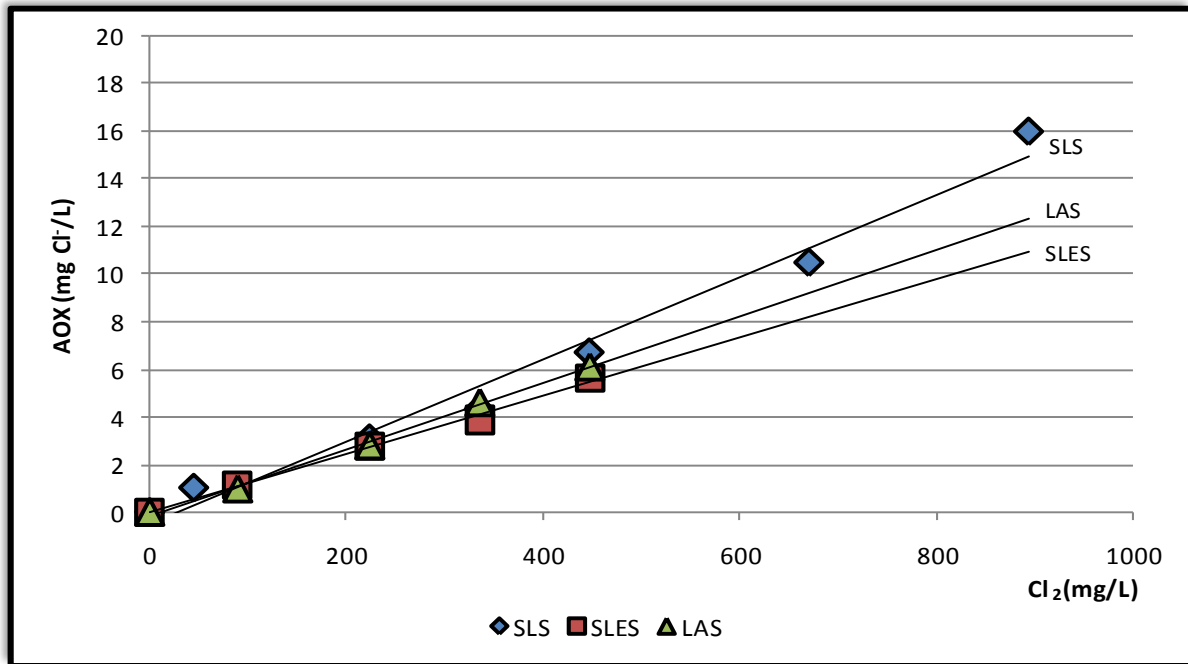


Figura 6.8. Comparação da formação de AOX mediante diferentes fontes de carbono (soluções de surfactante com CQO de 1.000 mg O<sub>2</sub>/L)

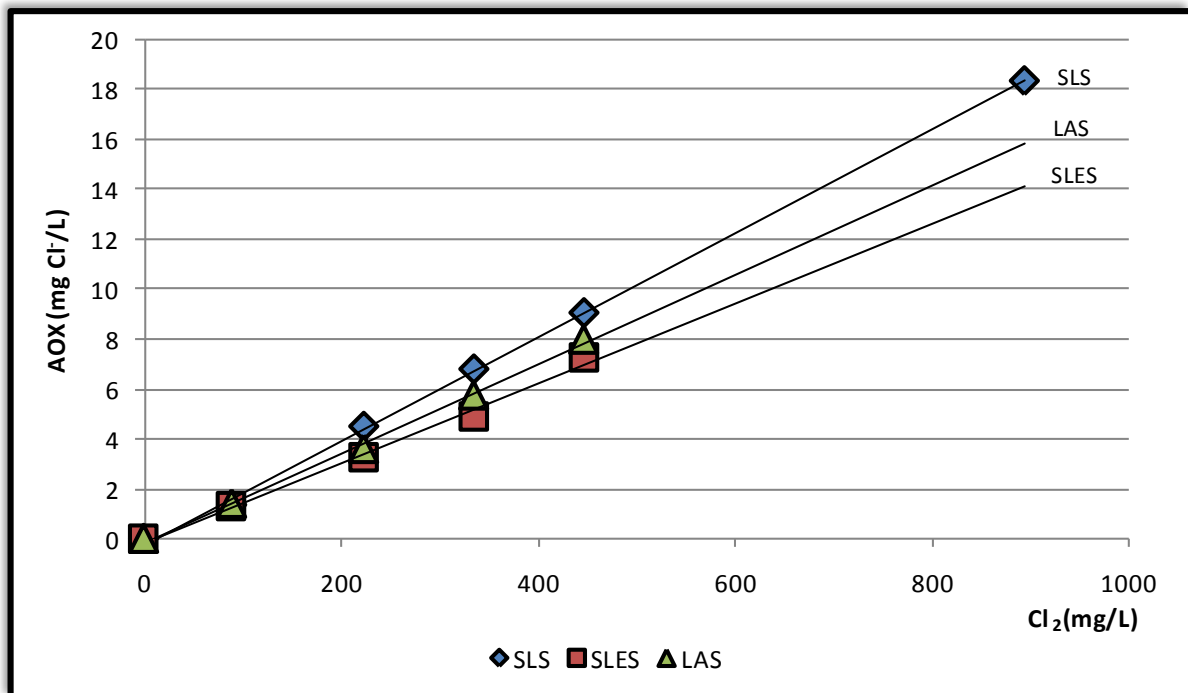


Figura 6.9. Comparação da formação de AOX mediante diferentes fontes de carbono (soluções de surfactante com CQO de 5.000 mg O<sub>2</sub>/L)

Da observação dos quadros e figuras anteriores é possível verificar que, para as mesmas condições, o tipo de fonte de carbono orgânico também tem influência na formação de AOX, sendo que os surfactantes ensaiados encontram-se pela seguinte ordem decrescente no que se refere à reactividade e formação de AOX para os teores de CQO ensaiados: SLS > LAS > SLES.

Este facto pode estar relacionado com diversos factores, nomeadamente:

- a) Estrutura e composição da molécula de surfactante;
- b) Massa molar do surfactante;
- c) Número de moles de molécula de surfactante presente na solução (para a obtenção da concentração de CQO de 1.000 mg O<sub>2</sub>/L e 5.000 mg O<sub>2</sub>/L);
- d) Número de moles de átomos de carbono;
- e) Número de moles de átomos de hidrogénio;
- f) Electronegatividade da molécula de surfactante;
- g) Arranjo espacial da molécula de surfactante (Carey, *et al.*, 2007).

## 6.2 Caracterização da Indústria - JohnsonDiversey Portugal

### 6.2.1 Descrição da actividade da JohnsonDiversey Portugal

A JohnsonDiversey Portugal fica situada nas imediações de Sintra, no parque industrial da Abrunheira. A tipologia e as características das instalações da empresa são as próprias para o desenvolvimento de processos químicos de mistura. As matérias-primas de grande consumo recebem-se directamente de veículos cisternas, sendo armazenadas em tanques fixos à pressão atmosférica. Também se recebem determinadas matérias-primas em embalagens paletizadas, como bilhas, bidões, contentores e sacos para a produção de produtos líquidos. Estas matérias-primas são armazenadas em estruturas de paletização específicas.

A empresa JohnsonDiversey Portugal, é uma empresa multinacional ligada à produção e comercialização de detergentes e desinfetantes, que emprega cerca de 150 trabalhadores distribuídos pelos 12 departamentos existentes, sendo o regime de laboração diurno. A sua capacidade de produção é de cerca de 14.000 ton/ano.

A empresa fabrica produtos concebidos para os seguintes sectores:

- indústria alimentar (desinfetantes, lubrificantes);
- hotelaria e restauração (desinfetantes, detergentes);
- *catering* (desinfetantes, detergentes);
- empresas de limpeza (desinfetantes, detergentes);
- organizações públicas e de ensino (desinfetantes, detergentes);
- toda a área de saúde (desinfetantes, detergentes).

## 6.2.2 Descrição do processo

O processo geral de produção da JohnsonDiversey Portugal encontra-se resumido na Figura 6.10.

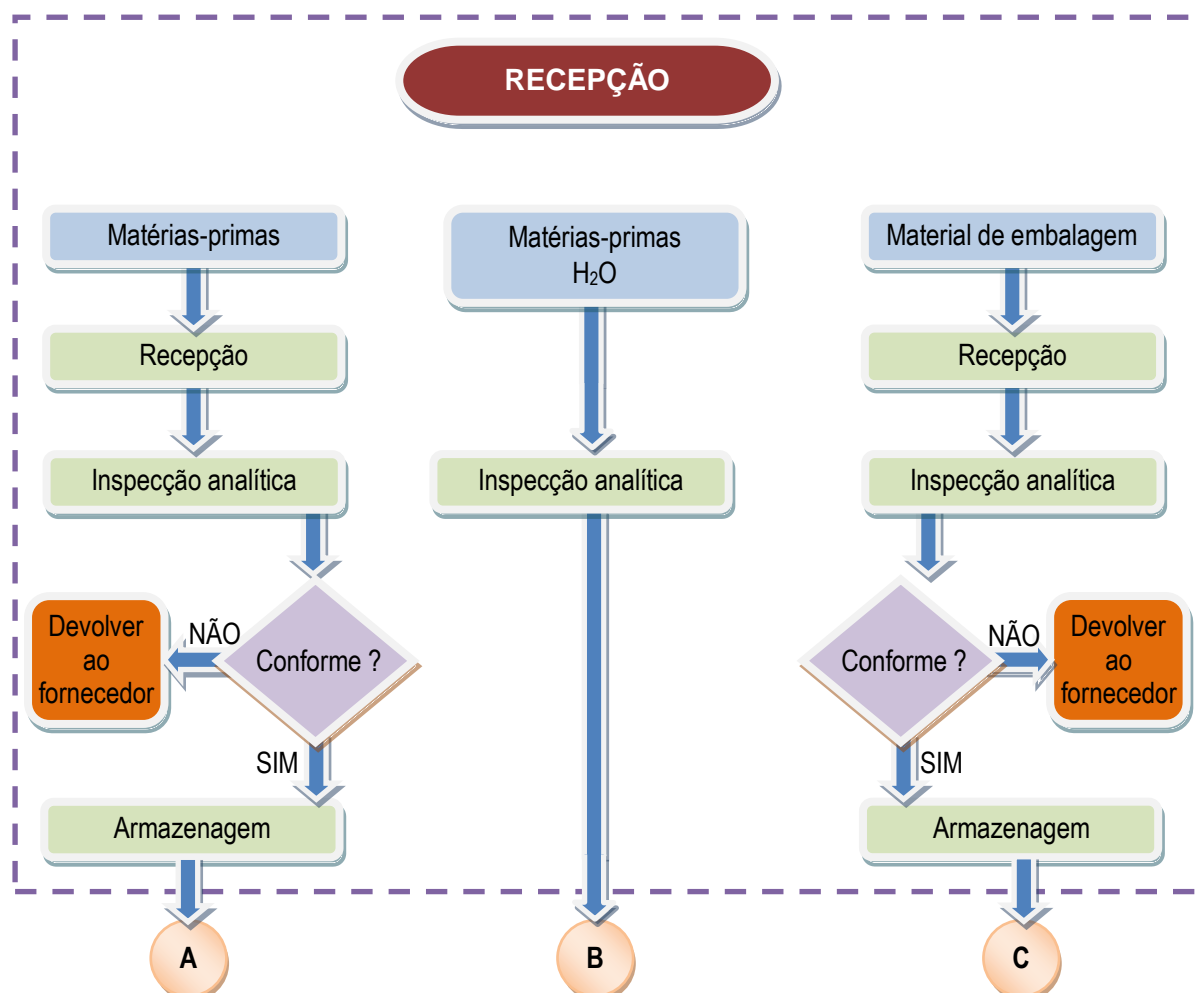


Figura 6.10. Processo geral de produção da JohnsonDiversey Portugal

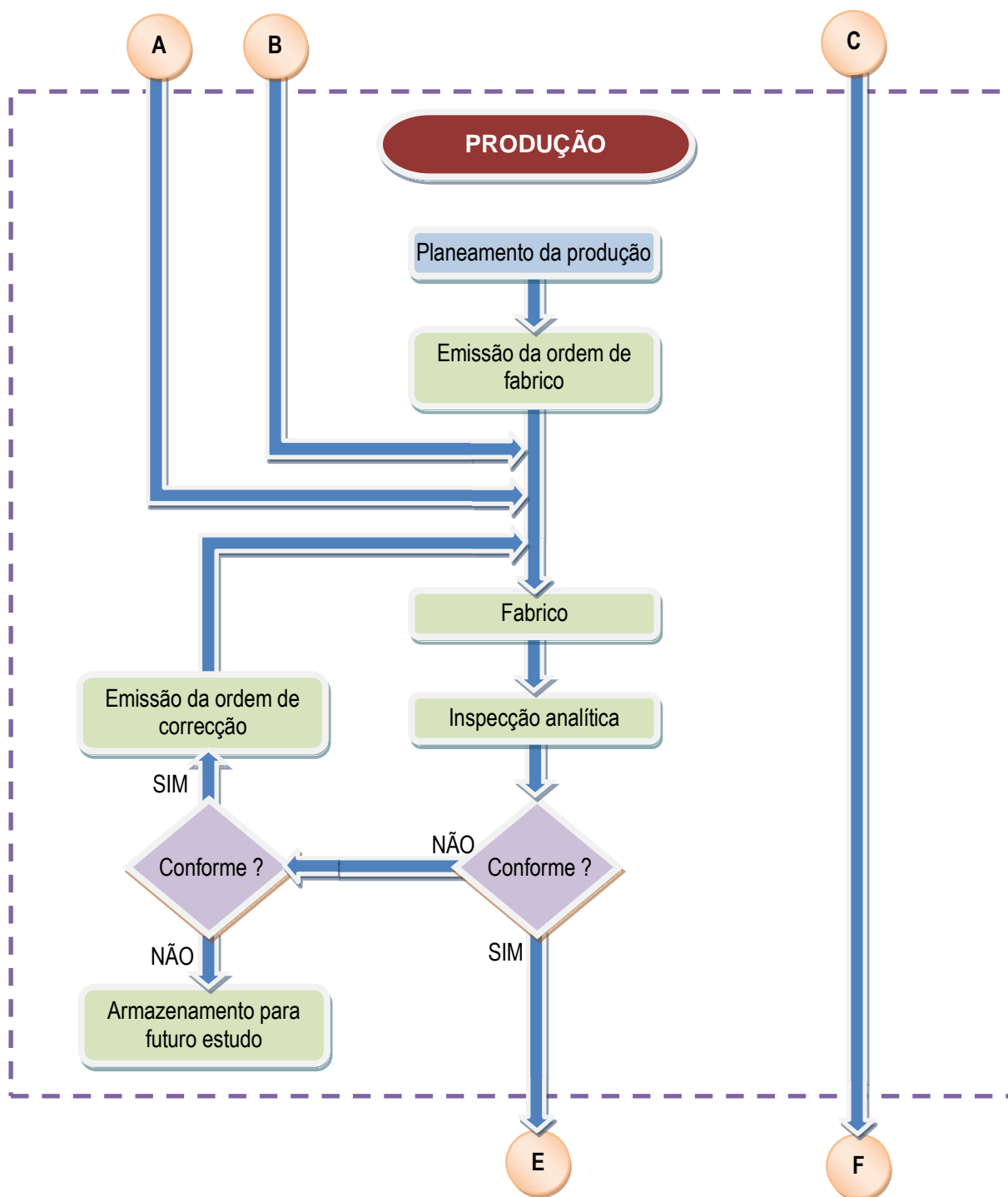


Figura 6.10. (cont.) Processo geral de produção da JohnsonDiversey Portugal

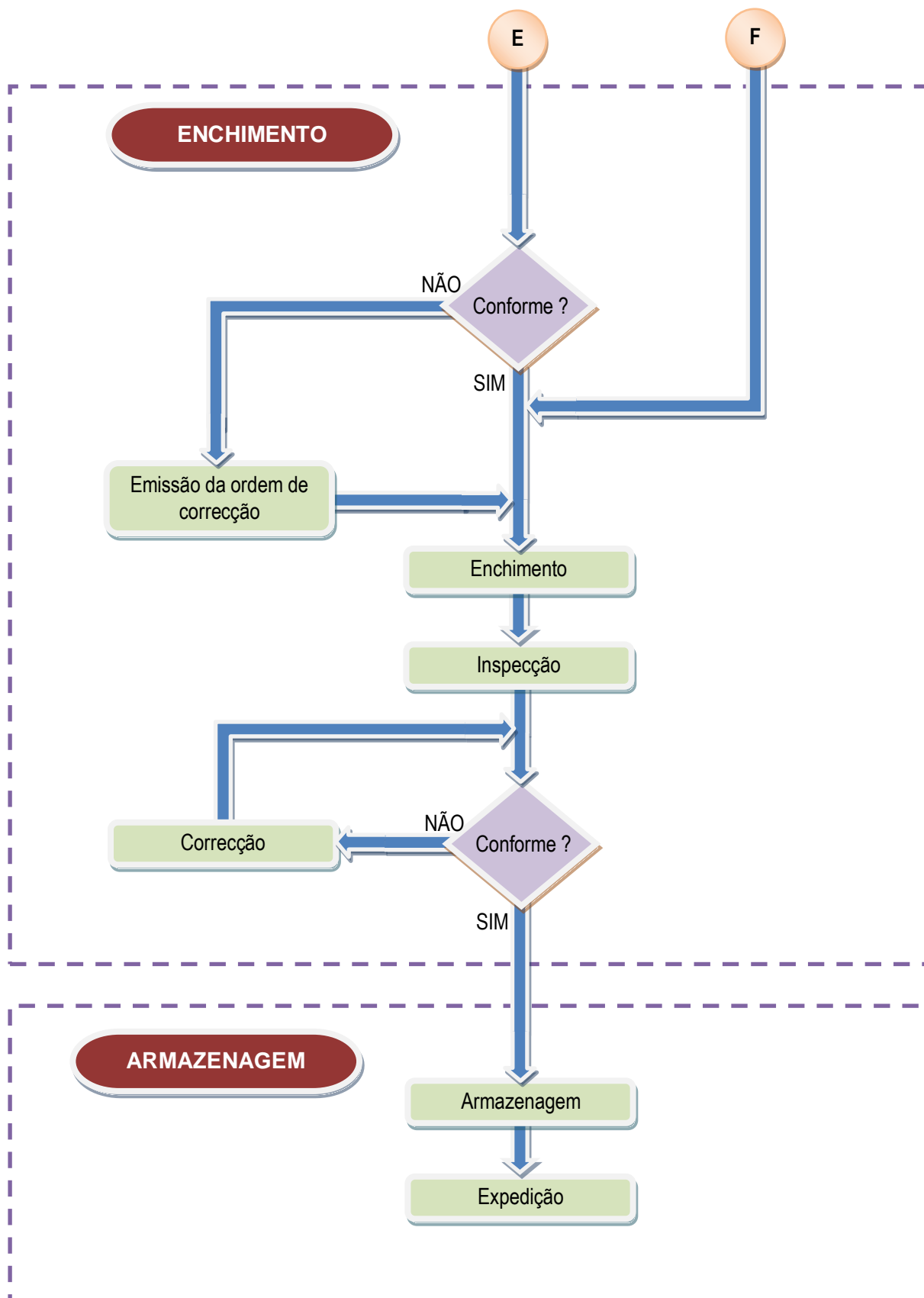


Figura 6.10. (cont.) Processo geral de produção da JohnsonDiversey Portugal

### 6.2.3 Ciclo da água

A água consumida na JohnsonDiversey é proveniente de três origens distintas: duas captações subterrâneas (furos) e água da rede pública do SMAS de Sintra (EPAL).

A água captada no furo n.º 1 serve para a fabricação dos detergentes e desinfetantes, mas antes de entrar no processo é submetida a um tratamento de desinfecção com hipoclorito de sódio a 2%. A água após o tratamento com hipoclorito de sódio é encaminhada para três depósitos, designados por D21 (exterior), D22 e D23 (interiores), onde reside aproximadamente durante três horas, de forma a aumentar o tempo de contacto com o cloro. Esta água é utilizada para o arrefecimento das cubas e para lavagens gerais. Após a desinfecção referida, a água é conduzida para as colunas de descalcificação, cuja utilização posterior será principalmente a produção e laboratório.

A água captada no furo n.º 2 abastece o depósito de combate a incêndio.

A JohnsonDiversey apresenta licenças de exploração de águas subterrâneas para os dois furos mencionados de acordo com o artigo 19º do Decreto-Lei 46/94 de 22 de Fevereiro revogado pela Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro.

A água da rede pública, para além de ser utilizada para consumo humano, uma parte é desmineralizada para a fabricação de detergentes e desinfetantes dada a constituição dos detergentes.

#### 6.2.3.1 *Água Desmineralizada*

A desmineralização consiste na remoção dos sólidos dissolvidos na água bruta por meio da tecnologia de permuta iónica. A água desmineralizada é uma água semelhante à destilada, isto porque foi tirada grande parte da sua salinidade.

A água bruta passa primeiro através de uma coluna catiónica, que é regenerada por ácido clorídrico a 28–33%, à temperatura ambiente. Nesta fase os cationes presentes são permutados por hidrogeniões. Seguidamente, a água atravessa a coluna aniónica, que é regenerada por hidróxido de sódio a 28-30%, a uma temperatura máxima de 25°C. Nesta fase, os aniões presentes na água são permutados por iões hidróxido. Ao juntarem-se, o hidrogenião e o hidróxido produzem água.

Depois de desmineralizada, a água é armazenada em depósito próprio (D07), sendo encaminhada de seguida para a produção, para a incorporação nos produtos e laboratório, sendo utilizada nas análises efectuadas.

### **6.2.3.2 Água Descalcificada**

A água dura contém sais de cálcio e de magnésio. Estes íons são permutados na instalação de descalcificação por íons de sódio, descalcificando assim a água.

Quando o depósito de resinas tiver descalcificado uma determinada quantidade de água bruta, as resinas ficam saturadas de íons cálcio e de magnésio. As resinas são então regeneradas por meio de uma solução de cloreto de sódio, que expelle os sais de cálcio e de magnésio recolhidos e os descarrega para a rede de águas residuais industriais. A resina é simultaneamente recarregada de sais de sódio, ficando novamente apta a permutar uma certa quantidade de sais de dureza contidos na água bruta.

Depois de descalcificada, a água é conduzida para a área de produção e laboratório de acordo com as necessidades produtivas.

### **6.2.4 Águas residuais industriais**

As águas residuais industriais originadas na JohnsonDiversey têm origem nos diversos processos que ocorrem no interior da unidade fabril, nomeadamente;

- Lavagem das linhas de enchimento;
- Lavagem de depósitos de matéria-prima;
- Derrames de produtos;
- Derrames de matérias-primas;
- Regeneração das colunas de descalcificação;
- Regeneração das colunas de desmineralização;
- Laboratórios.

Assim, e com base nos fluxos parciais de águas residuais industriais que são gerados, é possível tipificá-las em três grandes grupos tendo em conta a sua composição base, nomeadamente;

1. Águas de arraste de produtos e matérias-primas não cloradas;
2. Águas de arraste de produtos e matérias-primas cloradas;
3. Águas da regeneração das colunas de descalcificação e desmineralização.

No global, a soma dos fluxos gerados totaliza um caudal médio diário de efluente industrial que ronda os 8 m<sup>3</sup>.

### 6.2.5 Funcionamento da ETARI

Actualmente, não existe segregação de nenhum destes fluxos no interior da unidade fabril, pelo que todos eles convergem, através da rede de águas residuais industriais, para um primeiro tanque de homogeneização (Figura 6.11). Deste modo, a junção destes três fluxos, nomeadamente no que se refere ao fluxo de águas de arraste de produtos clorados e não clorados potencia a formação de AOX. Este tanque tem a capacidade de 12 m<sup>3</sup>, o que perfaz um tempo de retenção hidráulica do efluente nesta estrutura de cerca de 1,5 dias.



**Figura 6.11. Tanque de homogeneização e neutralização das águas residuais industriais**

Assim, neste tanque, procede-se à homogeneização e neutralização do efluente industrial, o qual apresenta normalmente um pH alcalino, sendo este neutralizado através da injeção de CO<sub>2</sub>.(Figura 6.12).



**Figura 6.12. Central de armazenamento e injeção de CO<sub>2</sub>**

O nível do tanque de homogeneização é controlado por bóias de nível e, sempre que se atinja o nível máximo e o valor de pH desejado, o seu conteúdo é transferido para os tanques pulmão (Figura 6.13).



**Figura 6.13. Tanques pulmão com sistema de recirculação**

Estes tanques estão equipados com um sistema de recirculação de efluente e injeção de ar por difusores onde vai permanecer em arejamento até ao início do tratamento com o objectivo de proceder a um primeiro abatimento, por oxidação, da carga poluente do efluente a tratar, bem como insolubilizar alguns compostos dissolvidos, o que pode aumentar a eficiência do tratamento físico-químico posterior.

No total existem 3 tanques, um com capacidade de 29 m<sup>3</sup> e dois com 9 m<sup>3</sup> cada. No total esta estrutura tem a capacidade de 47 m<sup>3</sup>, perfazendo um tempo de retenção hidráulica de cerca de 5 a 6 dias.

Sempre que se inicia um tratamento físico-químico (processo de tratamento principal da ETARI), o qual é realizado em “batch” (descontínuo), são transferidos cerca de 8 m<sup>3</sup> de efluente dos tanques pulmão para o tanque de tratamento físico-químico.



**Figura 6.14. Tanque de tratamento físico-químico**

Neste tanque, munido de uma pá agitadora e sensores de pH, o processo de tratamento físico-químico é iniciado pela adição de um coagulante (solução de cloreto férrico com policloreto de alumínio) o qual é responsável pela desestabilização do efluente e abaixamento do valor do pH.

De seguida, e sempre que necessário, é adicionada uma solução de hidróxido de sódio de modo a elevar o pH a valores que possibilitem a actuação do agente que promove a floculação. Neste processo é utilizado um floculante aniónico o qual é responsável pela agregação das partículas formadas no processo de coagulação (Figura 6.15).



**Figura 6.15. Formação de flóculos no final do tratamento físico-químico**

Após a formação do flóculo dá-se início ao processo de sedimentação das lamas obtidas formando-se, assim, duas fases dentro do tanque de reacção (lamas sedimentadas e efluente clarificado).

Todo o conteúdo do tanque de reacção é obrigado a passar por um filtro de prensas (Figura 6.16).



**Figura 6.16. Filtro de prensas**

No entanto, a passagem pelo filtro é feita de forma programada e faseada, ou seja, primeiramente e por gravidade é transferido o efluente clarificado e, só depois, as lamas sedimentadas.

A alimentação das lamas ao filtro de prensa é realizada através de uma bomba pneumática a qual, através de um sistema de sensores de pressão no filtro, vai aumentando a pressão de alimentação à medida que as telas vão enchendo. Deste modo, no início da alimentação são utilizadas baixas pressões de alimentação (cerca de 1 bar), evitando a destruição do flóculo previamente formado e, gradualmente, a pressão vai aumentando até atingir um máximo de cerca de 6 bar, pressão à qual o filtro se encontra cheio, sendo o processo de filtração parado automaticamente. Antes da remoção das lamas é injectado ar comprimido no filtro de prensas durante cerca de 20 minutos para aumentar o grau de desidratação das mesmas. Após a sua remoção das placas filtrantes (Figura 6.17), as lamas são armazenadas em contentores e enviadas para aterro sanitário de resíduos não perigosos. O filtro de prensas tem capacidade para desidratar as lamas geradas num tratamento de 8m<sup>3</sup> de efluente, sendo que, por cada ciclo de prensagem, são geradas cerca de 160 kg de lama.



**Figura 6.17. Remoção das lamas do filtro de prensas**

Paralelamente, o efluente clarificado que sai do filtro de prensas é descarregado para o tanque de filtrado (Figura 6.18), onde é possível controlar a qualidade, por observação directa, do efluente depurado.



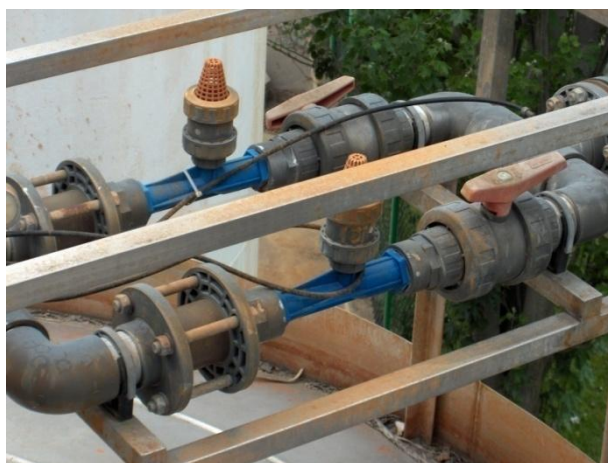
**Figura 6.18. Tanque de filtrado**

Do tanque de filtrado o efluente é transferido para um tratamento de afinação composto por um sistema de bioxidação (Figura 6.19).



**Figura 6.19. Tanque de bioxidação**

O processo de bioxidação instalado assenta na criação de condições que assegurem um diferencial de pressão manométrica/pressão residual elevado através da introdução de ar por injectores Venturi (Figura 6.20) o que, associado a um conjunto multiplicador de tubeiras instaladas na base do depósito, proporciona um aumento da solubilidade do oxigénio, garantindo a oxigenação da totalidade do fluxo de água residual a tratar. Este depósito tem uma capacidade útil de 24 m<sup>3</sup> o que perfaz um tempo de retenção hidráulica do efluente industrial tratado de 3 dias.



**Figura 6.20. Injectores de ar Venturi**

Após o tempo de retenção previsto o arejamento é parado de modo a permitir a sedimentação das lamas formadas. Após este período é feita uma descarga parcial do clarificado através de um filtro de areia (Figura 6.21) para remoção dos sólidos mais finos, sendo o efluente posteriormente descarregado no colector municipal.



**Figura 6.21. Filtro de areia**

Todo o processo de tratamento é controlado por dois painéis de controlo (PLC) (Figura 6.22).



**Figura 6.22. Painéis de controlo (PLC)**

Estes dois PLC são responsáveis pelo controlo do pH nas várias fases do processo de tratamento, accionamento de bombas e válvulas, controlo do sistema de filtração e detecção e aviso de anomalias que possam ocorrer. Os PLC instalados têm a opção de funcionar em modo completamente automático, semi-automático ou manual.

Na Figura 6.23 está esquematizado o lay-out da estação de tratamento de águas residuais da JohnsonDiversey.

No global, o efluente industrial que dá entrada na ETARI para tratamento tem um tempo de retenção hidráulica na ordem dos 10 dias ao longo dos diversos órgãos que constituem esta estrutura antes de ser descarregado no colector municipal (Duarte *et al.*, 2002).

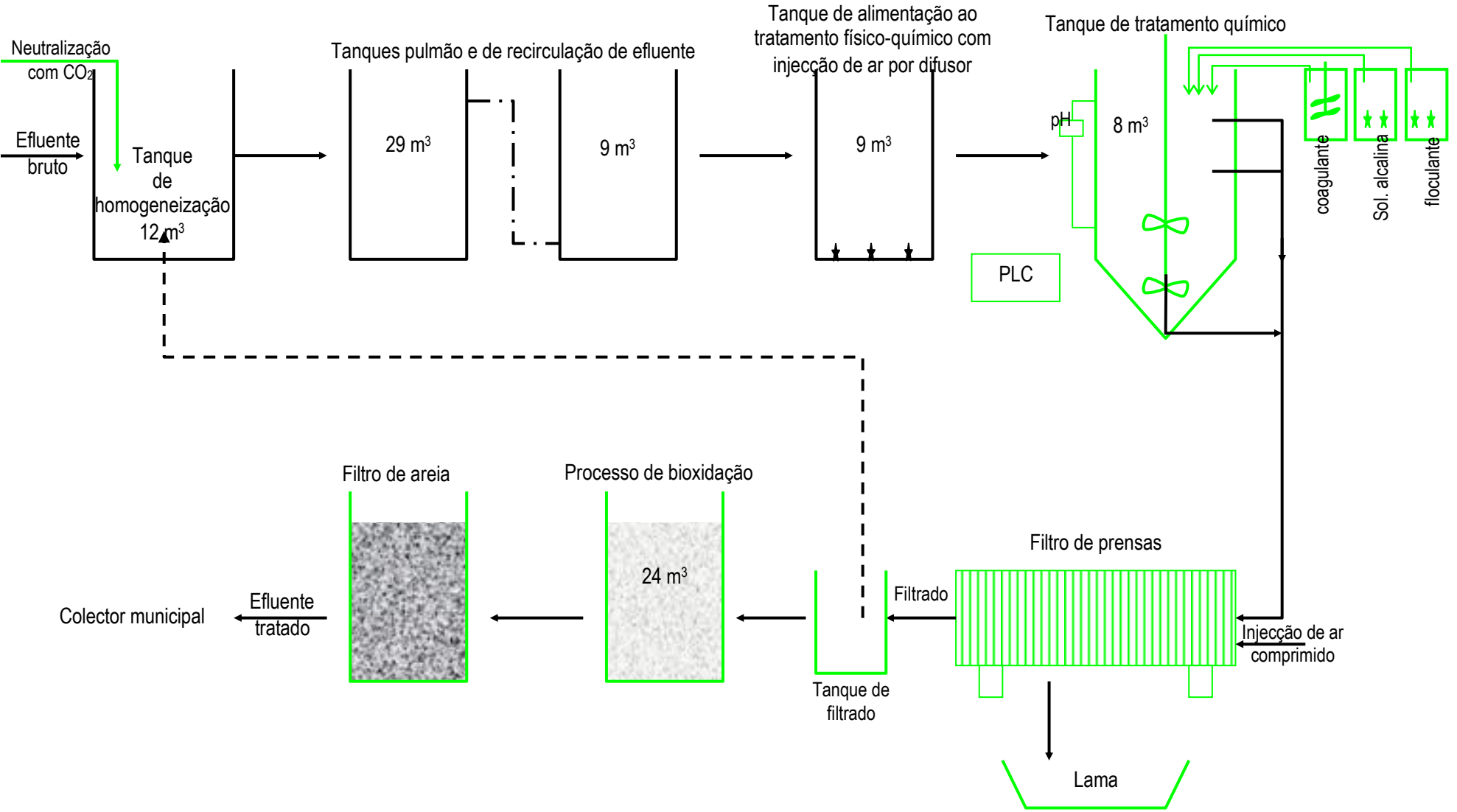


Figura 6.23. Lay-out da ETARI da JohnsonDiversey

## 6.3 Amostras recolhidas na JohnsonDiversey

### 6.3.1 Caracterização analítica ao longo do processo de tratamento dos efluentes industriais

Tal como referido anteriormente, as amostras recolhidas na JohnsonDiversey foram conservadas e transportadas para o laboratório do DQAA do ISA.

Em laboratório, procedeu-se à obtenção do lixiviado das lamas, sendo que os resultados analíticos obtidos da caracterização das amostras líquidas (nas várias fases do processo de tratamento), da lama e respectivo lixiviado encontram-se expressos no Quadro 6.11.

**Quadro 6.11. Resultados analíticos obtidos na caracterização das amostras recolhidas na JohnsonDiversey**

Parâmetro	A	B	C	D	E	F	G*
pH	9,8	7,1	4,9	4,9	6,5	5,8	4,3
Condutividade eléctrica (mS/cm)	15,2	21,2	25,9	25,7	30,1	---	8,9
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	8.908	3.183	1.301	1.075	918	---	1.438
COT (mg C/L)	2.344,3	804,5	325,1	318,4	311,6	---	623,0
CQO/COT	3,80	3,96	4,00	3,38	2,95	---	2,31
Detergentes aniónicos (mg MBAS/L)	427,5	75,5	8,3	7,3	5,9	---	16,7
ST (g/L)	14,55	---	---	---	---	---	---
SV (g/L)	3,57	---	---	---	---	---	---
SST (g/L)	2,27	---	---	---	---	---	---
SSV (g/L)	0,72	---	---	---	---	---	---
MS (%)	---	---	---	---	---	32,1	---
MO (% na MS)	---	---	---	---	---	30,7	---
Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)	0,10	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	---	---
AOX (mg Cl <sup>-</sup> /L)	2,7	3,6	1,5	1,6	1,4	---	1,2

**A** - Efluente industrial bruto; **B** – Efluente industrial homogeneizado; **C** – Efluente industrial após adição de coagulante; **D** – Efluente industrial após tratamento físico-químico; **E** – Efluente industrial tratado; **F** – Lama; **G** – Lixiviado da lama

\* Os resultados relativos à amostra **G** são expressos relativamente a um litro de lixiviado. Para a elaboração de um litro de lixiviado da lama foram pesados 320,5 g de amostra, a que corresponde a 100g de matéria seca, os quais foram deixados em agitação durante 24H num total de 1.000 ml de água destilada.

Da observação do quadro anterior, e no que se refere à amostra de efluente industrial bruto (amostra **A**), podemos verificar que este apresenta um valor de pH na gama alcalina (9,8). Podemos também verificar que a relação CQO/COT (3,8) é semelhante à verificada nas amostras de surfactantes sintéticas preparadas em laboratório ( $3,8 < \text{CQO/COT} < 4,1$ ).

Como era de esperar este tipo de efluente apresenta um teor relativamente elevado de detergentes aniónicos (427,5 mg MBAS/L).

Dos sólidos presentes no efluente, cerca de 75% estão na forma inorgânica estando os restantes 25% na forma orgânica. Ainda, relativamente ao teor de sólidos, convém realçar que a maioria (cerca de 85%) se encontra na forma dissolvida.

É possível verificar a presença de um teor muito reduzido de cloro activo neste efluente (0,1 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ ), possivelmente devido à injeção de  $\text{CO}_2$  no tanque de neutralização onde se recolheu a amostra, acabando mesmo por se perder na totalidade ao longo do processo de tratamento.

Não obstante, verifica-se a presença de substâncias organo-halogenadas expressas pelo parâmetro AOX (2,7 mg  $\text{Cl}/\text{L}$ ). Tudo indica que o teor de cloro seria mais elevado nos locais de origem dos efluentes (o que levou à formação dos AOX), tendo este vindo a perder-se ao longo da rede das águas residuais industriais e do processo de homogeneização do fluxo de efluente industrial.

Ao longo dos processos de tratamento a que o efluente industrial é sujeito (da fase **A** à fase **E**), pode-se referir que, de uma forma geral a condutividade eléctrica apresenta uma tendência crescente, devido essencialmente à adição dos reagentes durante o processo de tratamento químico e que, tanto o CQO como o teor de detergentes aniónicos sofrem uma redução significativa, na ordem dos 90% e 99% respectivamente.

Convém referir que a amostra **B** (recolhida a saída dos tanques pulmão) não reflecte, necessariamente, a eficiência deste órgão (relativamente à amostra **A**), uma vez que esta estrutura tem um tempo de retenção hidráulico de cerca de 5 a 6 dias.

Já no que se refere ao parâmetro AOX é possível verificar uma redução de cerca de 58% aquando da coagulação do efluente (passagem da fase **B** para a fase **C**), o que indicia que parte destes compostos presentes no efluente fica, efectivamente, retida nos coágulos gerados neste processo que, mais tarde, darão origem à lama.

Convém salientar que o valor de pH alcançado com a adição do coagulante (fase **C**), na ordem dos 4,9, é anormalmente baixo devido à necessidade de calibração da sonda de pH que controla todo o processo (anomalia detectada aquando a recolha das amostras), sendo

que, em condições normais, o abaixamento do pH por adição do coagulante ronda o valor de pH de 6,0.

Da análise efectuada à lama gerada no tratamento, podemos verificar que esta apresenta um teor de sólidos 32,1 % o que indicia uma elevada eficiência no processo de desidratação no filtro de prensa, sendo que cerca de um terço (30,7%) dos sólidos presentes na lama é de origem orgânica. Devido aos problemas de calibração da sonda de pH, o valor de pH determinado na lama (5,8) é relativamente baixo, sendo que, em condições normais de operação, este oscila entre 6,0 e 7,0.

No que se refere ao teor de AOX no lixiviado da lama (um dos parâmetro requeridos pelo Decreto-Lei nº 152/2002 de 23 de Maio e que condiciona a tipologia de aterro em que os resíduos podem ser armazenados), podemos verificar que foi determinado um teor de 1,2 mg Cl/L de lixiviado o que, segundo o mesmo decreto, permite a deposição desta lama em aterros de resíduos não perigosos. No entanto, é preciso não esquecer a necessidade de controlar os restantes parâmetros que o decreto exige. No caso da JohnsonDiversey, e dadas as características dos seus processos produtivos, o parâmetro AOX é aquele que mais condiciona a definição da tipologia de aterro em que os seus resíduos podem ser depositados.

Tal como referido anteriormente, e para além da determinação do parâmetro AOX, foram determinados, também, outros parâmetros como forma de avaliar a estabilidade de lama, (amostra **G** do Quadro 6.11.). Com os dados obtidos no Quadro 6.11 foi construído o Quadro 6.12 onde se procedeu à análise das amostras e dos parâmetros, expressos em carga diária, necessários para a avaliação da estabilidade da lama.

**Quadro 6.12. Avaliação da estabilidade da lama**

	B	D	H (B-D) (Lama s/ lixiviação)	G	I (H-G) (Lama lixiviada)
CQO (g O <sub>2</sub> /dia)	25.464,0	8.600,0	16.864,0	717,9	16.146,1
COT (g C/dia)	6.436,0	2.547,2	3.888,8	311,0	3.577,8
Detergentes aniónicos (g MBAS/dia)	604,0	58,4	545,6	8,3	537,3
AOX (g Cl/dia)	28,8	12,8	16,0	0,6	15,4

No quadro anterior foram construídas as colunas **H** e **I** que representam a carga diária dos diversos parâmetros que ficou retida na lama antes e após a lixiviação, respectivamente

Tomou-se como efluente bruto que é sujeito ao tratamento a amostra **B** uma vez que este é, efectivamente, o efluente sujeito ao tratamento físico-químico e que, no final, gera lamas.

Assim, e por observação do Quadro 6.12, é possível constatar que, dos parâmetros analisados, apenas uma fracção passa para o lixiviado (amostra **G**), ficando o restante retido na lama (amostra **I**). Assim é possível constatar que cerca de 96% da carga diária de CQO, 92% da carga de COT, 99% da carga de detergentes aniónicos e cerca de 96% da carga diária em AOX fica retida na lama o que indicia alguma estabilidade.

### 6.3.2 Validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente da JohnsonDiversey

Com o objectivo de validar a aplicação dos resultados obtidos laboratorialmente, com recurso a soluções de surfactantes sintéticas, ao efluente da JohnsonDiversey procedeu-se à recolha e caracterização analítica de uma amostra adicional de efluente bruto (amostra **A'**) cuja caracterização se encontra no Quadro 6.13.

**Quadro 6.13. Caracterização analítica da amostra recolhida com vista à validação da aplicabilidade dos resultados obtidos com soluções sintéticas ao efluente**

Parâmetro	A'
pH	9,1
Condutividade eléctrica (mS/cm)	6,5
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	7.565
COT (mg C/L)	1.930
CQO/COT	3,92
Detergentes aniónicos (mg MBAS/L)	453,3
Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)	<0,01
AOX (mg Cl <sup>-</sup> /L)	2,7

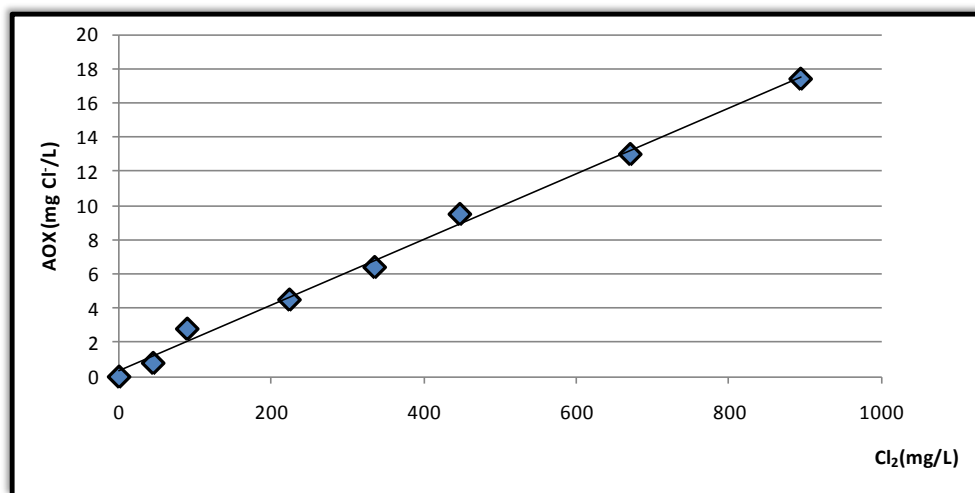
Da observação do quadro anterior é possível verificar que a composição deste efluente bruto é semelhante (no que respeita aos parâmetros analisados, à excepção da condutividade eléctrica) ao efluente bruto analisado na recolha anterior (amostra **A**, Quadro 6.11).

Tal como referido anteriormente, e com o objectivo de avaliar a resposta deste efluente, no que respeita à formação de AOX na presença de cloro activo, foram adicionados ao efluente diferentes volumes de lixívia comercial (aos quais corresponde um teor de cloro activo), sendo que os resultados obtidos encontram-se expressos no Quadro 6.14.

**Quadro 6.14. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (efluente)**

	Cloro activo (mg Cl <sub>2</sub> /L)							Regressão linear		
	44,7	89,4	223,5	335,3	447,0	670,5	894,7	a	b	r <sup>2</sup>
<b>AOX (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>	0,8	2,8	4,5	6,4	9,5	13,0	17,4	0,311	0,0192	0,995

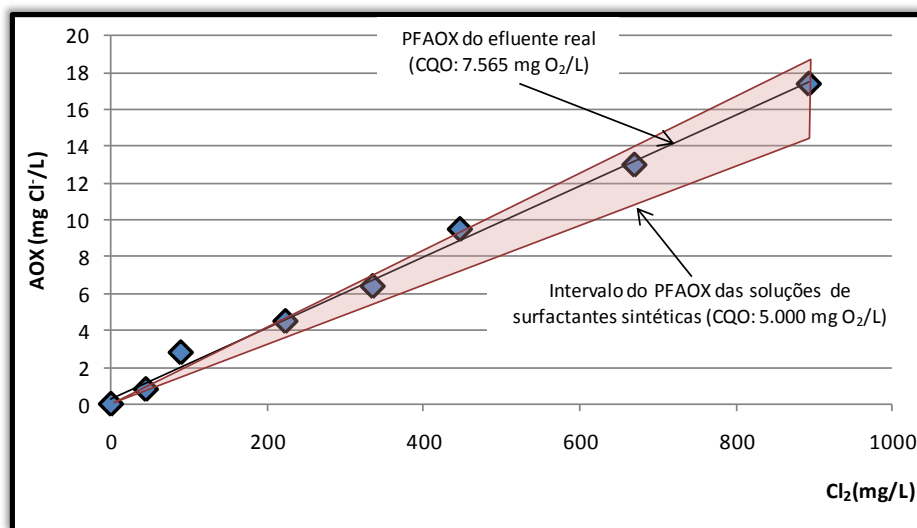
Na Figura 6.24 encontram-se representados graficamente os resultados obtidos.



**Figura 6.24. Teores de AOX Vs. variação da concentração de cloro activo (efluente)**

Da análise da tabela e figura anterior é possível observar um comportamento, no que se refere à formação de AOX, linear e positivo tal como se verificou nos ensaios à escala laboratorial com soluções sintéticas de surfactantes (SLS, SLES e LAS).

Ademais, verifica-se também que a taxa de PFAOX (declive da recta) é semelhante à encontrada nos ensaios com soluções sintéticas (SLS, LAS e SLES) com CQO de 5.000 mg O<sub>2</sub>/L, as quais variam entre e 0,0159 e 0,0208 (Figura 6.25). Uma vez que a contribuição do aumento do teor de CQO para a formação de AOX é muito reduzida (cf. Quadro 6.6), desprezou-se a influência que a diferença entre o CQO das soluções sintéticas (5.000 mg O<sub>2</sub>/L) e aquele determinado no efluente (7.565 mg O<sub>2</sub>/L) possa ter na formação de AOX.



**Figura 6.25. Comparação do PFAOX das soluções sintéticas (CQO: 5.000 mg O<sub>2</sub>/L) com o PFAOX de efluente (CQO: 7.565 mg O<sub>2</sub>/L)**

Deste modo, podemos afirmar que os valores obtidos no ensaio com efluente da JohnsonDiversey validam os resultados obtidos laboratorialmente com soluções sintéticas de surfactante.

Esta validação permite-nos então, tendo como base um efluente de composição padrão (efluente com características semelhantes aos analisados, amostras **A** e **A'**) e assumindo alguns pressupostos, permite-nos não só, prever o PFAOX no efluente de origem industrial através da aplicação da regressão linear calculada (necessitando para tal conhecer o teor de cloro activo que entra no circuito de águas residuais), mas também, inferir sobre o teor de AOX que estará presente no lixiviado da lama resultante do tratamento deste efluente.

Deste modo, é possível deduzir uma expressão matemática que nos permite simular e prever os teores de AOX no lixiviado da lama, expressão esta que, obviamente, carece de validação através de um acompanhamento mais exaustivo da variação e comportamento do efluente industrial gerado mas que, no entanto, e como uma primeira abordagem, pode-nos dar informação essencial para a implementação de um plano de gestão de lamas.

Assim, como pressupostos temos:

- O teor de AOX no efluente bruto não é influenciado pelo processo de arejamento e homogeneização ocorrido nos tanques pulmão;
- O tratamento físico-químico é responsável pela remoção de 58% do teor de AOX presente no efluente (cf. ponto 6.3);
- Quando lixiviada, a lama retém cerca de 96% dos AOX presentes, sendo que apenas cerca de 4% passam para o lixiviado (cf. ponto 6.3);

Deste modo, e conhecendo o teor e AOX no efluente bruto temos:

$$AOX_{lix} (mg Cl^- / L) = \frac{AOX_{efl} \times MS}{0,6 \times M}$$

Desconhecendo o teor de AOX no efluente bruto, mas sabendo a carga de cloro activo introduzida, através da regressão linear estimada no Quadro 6.14, temos:

$$AOX_{lix} (mg Cl^- / L) = \frac{MS \times (0,311 + 0,0192 \times Cl/V)}{0,6 \times M}$$

Onde:

- $AOX_{lix}$  - Teor de AOX no lixiviado da lama (mg Cl<sup>-</sup>/L lixiviado)
- $AOX_{efl}$  - Teor de AOX no efluente bruto (mg Cl<sup>-</sup>/L efluente bruto)
- $MS$  - Teor de matéria seca da lama de tratamento (%)
- $M$  - Massa de lama gerada num tratamento (Kg)
- $V$  - Volume de efluente bruto (m<sup>3</sup>)
- $Cl$  - Carga de cloro activo introduzido no efluente bruto (g Cl<sub>2</sub>)

## 7. Conclusões

A degradação ambiental causada pela emissão de substâncias de origem antropogénica para o ambiente é, sem dúvida, uma preocupação actual e premente que requer a definição e implementação de estratégias ambientais emergentes conducentes à optimização da sustentabilidade do tecido industrial.

Assim, a presença de compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX) nas águas residuais industriais, e mais especificamente na indústria dos detergentes, é um factor a considerar aquando da concepção e implementação de um plano de gestão de resíduos pois, indubitavelmente, este grupo de compostos estará presente na lama proveniente do tratamento do efluente industrial, condicionando, deste modo, a classe de aterros em que estes podem ser depositados.

Deste modo com a elaboração deste trabalho, e numa primeira etapa, avaliou-se em que medida é que a variação das condições processuais e de sistema tem na extensão da formação de AOX através da realização de cinco ensaios à escala laboratorial com soluções sintéticas de surfactantes (SLS, SLES e LAS), como fonte de carbono orgânico, e lixívia comercial, como fonte de cloro activo.

Assim, da realização dos quatro primeiros ensaios, que se podem considerar preliminares, chegou-se às seguintes conclusões:

- O pH da solução de lixívia comercial tem influência na estabilidade do cloro activo presente, sendo que, para o período de tempo estudado (14 dias), não se verificou perda de cloro para as soluções com pH superior a 8,4. Para as soluções com pH inferior a perda de cloro verificada foi tanto mais acentuada quanto mais baixo o valor de pH da solução, verificando uma perda máxima na ordem dos 98% para um pH de 4,1 ao fim dos 14 dias;
- O pH da solução de lixívia comercial, ao determinar as formas de cloro activo presentes em solução e, conseqüentemente a sua reactividade, tem influência na extensão da formação de AOX sendo que, o PFAOX é superior quando a forma HOCl predomina (pH=7,1) e, à medida que o valor de pH vai subindo e a forma OCl<sup>-</sup> prevalece, o PFAOX também diminui;
- O metabissulfito de sódio, para além da capacidade de “inactivar” o cloro activo das águas residuais, prevenindo assim a formação de AOX adicionais, parece também ter uma acção de “destruição” dos AOX já formados. Assim, a utilização deste reagente pode surgir como uma mais-valia quando integrado no plano de gestão de águas residuais e resíduos da empresa uma vez que, em situações anómalas, pode auxiliar na prevenção e minimização de possíveis impactes negativos a montante da indústria;
- A formação de AOX dá-se, efectivamente, quando um surfactante (como fonte de carbono) entra em contacto com lixívias (como fonte de cloro activo) sendo que, a reacção que leva à sua formação ocorre logo após a junção destes dois fluxos.

Ainda nesta primeira etapa realizou-se um quinto ensaio cujo objectivo foi avaliar em que medida a formação de AOX estava dependente dos teores de carbono (fornecidos pelas soluções de surfactante SLS, SLES e LAS) e de cloro activo. Este ensaio permitiu concluir que:

- Existe uma relação linear e positiva entre os teores de carbono (para todos os surfactantes testados) e cloro activo com os teores de AOX gerados;
- O contributo que o aumento do teor de cloro activo tem na formação de AOX é bastante superior ao contributo dado pelo aumento da concentração de CQO (cerca de 39 vezes quando usada a solução de SLS);
- Nas mesmas condições, o PFAOX depende da fonte de carbono usada, aumentando na seguinte ordem: SLS > LAS > SLES. Na base destas diferenças podem estar as diferenças existentes entre as moléculas de surfactantes no que respeita à sua estrutura e composição, massa molar, número de moles de átomo de carbono e hidrogénio, electronegatividade e arranjo espacial da molécula.

A segunda e terceira etapas permitiram proceder a um diagnóstico aos fluxos de água e águas residuais da JohnsonDiversey, bem como, avaliar em que medida o teor de AOX no efluente bruto se reflecte nos lixiviados das lamas do seu tratamento. Foi evidente, tal como esperado, a presença de AOX no efluente industrial, não se tendo observado formação destes compostos ao longo do processo de tratamento. Aliás, o processo de tratamento físico-químico foi responsável pela remoção de cerca de 58% dos AOX presentes no efluente sujeito a tratamento, ficando os mesmos retidos nas lamas geradas. No que diz respeito a estas lamas, podemos concluir que estas apresentam elevada estabilidade uma vez que, após lixiviação, apenas 4% da carga diária de AOX passa para o lixiviado.

Na quarta e última etapa deste trabalho, e com recurso a um efluente característico desta indústria, foi avaliada a sua resposta, em termos de formação de AOX, quando adicionadas quantidades conhecidas de cloro activo. Esta avaliação permitiu concluir que o tipo de resposta e a sua magnitude é semelhante àquela encontrada aquando da realização dos ensaios laboratoriais com soluções de surfactantes sintéticas. Os resultados obtidos permitiram, tendo como base uma série de pressupostos previamente definidos, estabelecer um modelo que nos permite, não só, prever o PFAOX do efluente industrial, mas também, inferir sobre os teores de AOX que estarão presentes nos lixiviados das lamas geradas no tratamento.

No entanto, e como é óbvio, os resultados alcançados carecem de validação de forma a que se contemplem possíveis variações na composição do efluente industrial.

Em suma, o presente estudo permitiu a obtenção de uma série de informação base no que respeita à estimativa PFAOX neste tipo de indústrias. Foi dado especial enfoque à importância que a implementação de um correcto plano de gestão de efluentes, nomeadamente no que se refere à identificação de fluxos, sua quantificação, caracterização e segregação, tem na qualidade do resíduo gerado no tratamento dos efluentes de origem industrial condicionando, deste modo, a classe de aterros que este é passível de ser depositado com as consequentes implicações evidentes, tanto a nível económico como a nível ambiental.

Sugere-se, no entanto, o aprofundamento do estudo do PFAOX, de forma a ter um maior controlo sobre as externalidades que influenciam a formação deste tipo de compostos podendo, assim, complementar o modelo base construído de forma a transformar os pressupostos actualmente definidos em variáveis de resposta, tornando o modelo mais flexível e adaptado às condições reais.

## 8. Bibliografia

- Alley, E.R. (2000). “Water Quality Control Handbook”. McGraw-Hill, Inc.
- Anatrice (s.d.). “Detergents and their uses in membrane protein science”. USA, Ohio.
- Archibald, F., Roy-Arcand, L., Méthot, M. (1997). “Time, Sunlight, and the Fate of Biotreated Kraft Mill Organochlorines (AOX) in Nature”. *Water Research*, **31**(1), 85-94.
- Carey, F.A., Sundberg, R.J. (2007). “Advanced Organic Chemistry: Structure and Mechanisms”. 5<sup>th</sup> edition. Springer.
- Carvalho, M.F.N. (1999). “Estudo da Ocorrência de Compostos Orgânicos Halogenados em Águas de Abastecimento do Concelho de Beja”. Tese de Mestrado em Engenharia Sanitária. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.
- Chemblink, (s.d.). “Online Database of Chemicals from Around the World”. ChemBlink Inc., North Carolina, United States of America. Acedido a 06 de Janeiro de 2009, em <http://www.chemblink.com>.
- Decreto-Lei nº 152/2002 de 23 de Maio. *Diário da República nº 119/02 I Série A*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa. 4681-4699.
- Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto. *Diário da República nº 164/07 I Série*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa. 5747-5765.

- 
- DIN 38414-S4 (1984). German standard procedure for water, wastewater and sediment testing Group-S (Sludge and Sediment). Determination of leachability (S4). Insitüt für Normung. Berlin.
  - Duarte, E.A., Martins, M.B., Neto, I. (2002). “Optimização do Funcionamento da ETARI da DiverseyLever”. Departamento de Química Agrícola Ambiental. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.
  - ECOSOL – European Council on Studies on LAB/LAS. (s.d.). Bruxelas. Bélgica. Acedido a 14 de Janeiro de 2009, em <http://www.lasinfo.eu>.
  - Edstrom Industries (2003). “Forms of Chlorine in Water”. Novembro. USA. Winsconsin.
  - EN 12457-2 (2002). “Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. European Committee for Standardization. Brussels.
  - Environment Agency (2008). “Halogenated Organic Compounds”. Acedido a 11 de Maio de 2009, em <http://www.environment-agency.gov.uk/business/topics/pollution/39123.aspx>.
  - Gonçalves, R.F. (2003). “Desinfecção de efluentes sanitários”. Projecto PROSAB. ABES, RiMA. Rio de Janeiro, Brasil.
  - Gribble, G. W. (2004). “Amazing Organohalogens”. *American Scientist*, July-August, **92**(4), 342-349.
  - Hedge, R. W. (1997). “The Discovery and Prehistory of Soap: a Historical Perspective and Banausic Interpretation”. Butser Ancient Farm. England.
  - HERA, Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products (2007). “LAS - Linear Alkylbenzene Sulphonate”. Version 3.0. Outubro. Bruxelas. Bélgica.
  - International Standard ISO 9562:2004 (2004). “Water quality – Determination of adsorbable bound halogens (AOX)”. 3<sup>rd</sup> edition. ISO copyright office. Switzerland.
  - McGraw-Hill, (2004). “Concise Encyclopedia of Science & Technology”. Fifth Edition. McGraw-Hill Professional.
  - Metcalf & Eddy (2006). “Water Reuse: issues, technologies, and applications”. 1st Edition. McGraw-Hill, New York.
  - Mercade, M.E., Manresa, M.A. (1994). “The use of agroindustrial by-products for biosurfactant production”. *Journal of America Oil Chemists Society*, **71**(1), 61-64.
  - Misirli, G.M. (2002). “Formulando detergente lava-loiça”. Household & Cosméticos. Artigos técnicos. Acedido a 14 de Janeiro de 2009, em [http://www.freedom.inf.br/artigos\\_tecnicos/20020919/20020919.asp](http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/20020919/20020919.asp).

- 
- Moore, M.R., Vetter, W., Gaus, C., Shaw, G.R., Müller, J.F. (2002). “Trace Organic Compounds in the Marine Environment”. *Marine pollution Bulletin*, **45**, 62-68.
  - Morrison, R., Boyd, R. (1996). “Química Orgânica”. 13ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
  - Müller, G. (2003). “Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble “adsorbable organic halogens” (AOX) and “absorbed organic halogens” (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments”. *Chemosphere*, **52**, 371-379.
  - Noma, Y., Yamane, S., Kida, A. (2001). “Adsorbable Organic Halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in Lanfill Leachate and their Removal in Water Treatment Processes”. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **3**, 126-134.
  - Norma Portuguesa NP 12176 (1998). “Caracterização das lamas. Determinação do valor do pH. Instituto Português da Qualidade.
  - Oliveira, B. (2004). “Controlo da Qualidade e Controlo Ambiental na JohnsonDiversey”. Relatório de estágio curricular da licenciatura em Engenharia Biotecnológica. Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Lisboa.
  - Paper Task Force (1995). “Environmental Comparison Of Bleached Kraft Pulp Manufacturing Technologies – White Paper nº 5”.
  - Paulo, L. (s.d.). “Pequeno Dicionário Químico”.
  - Pedro, R. (2007). “Tensioactivos – Considerações Gerais e Breve Histórico”. Household & Cosméticos. Artigos técnicos. Acedido a 05 de Janeiro de 2009, em [http://www.freedom.inf.br/artigos\\_tecnicos/31012007/tensoativos.asp](http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/31012007/tensoativos.asp).
  - Penteado, J.C.P., El Seoud, O.A., Carvalho, L.R.F. (2006). “Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica”. *Química Nova*, **29**(5), 1038-1046.
  - Pereira, M.F. (2008). “Contributo para avaliar a possibilidade de reutilização das areias removidas nas ETAR”. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa.
  - Plano Estratégico dos Resíduos Industriais – PESGRI (2001). Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
  - Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais - PNAPRI (2001). INETI. Lisboa.
  - Rocha, J.M.S. (1999). “Aplicações de agentes tensioactivos em biotecnologia”. *Boletim de Biotecnologia. Sociedade Portuguesa de Biotecnologia*, **64**, 5-11.

- 
- Rodella, A.A., Lavorenti, A. Alves, M.E., Kamogawa, M.Y. (2007). *Disciplina de Química Inorgânica e Analítica. Guia de Aulas Práticas e Exercícios*. Departamento de Ciências Exactas. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo. Piracicaba. São Paulo.
  - Schwuger, Milan J. (1996). *Detergents in the Environment. Surfactant Science Series. Volume 65*. CRC Press.
  - Shomar, B. (2007). “Sources of Adsorbable Organic Halogens (AOX) in Sludge of Gaza”. *Chemosphere*, **69**, 1130-1135.
  - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998). 20<sup>th</sup> Edition. APHA, AWWA, WEF.
  - Sousa, A. (2008). “A Fórmula do alquimista”. Acedido a 27 de Outubro de 2008, em <http://saponiciencia.wordpress.com/2008/09/27/monte-sapo-origem-do-nome-sabao/>.
  - Spellman, F.R. (2003). *“Handbook of water and wastewater treatment plant operations”*. Lewis Publishers. CRC Press. USA. Florida.
  - The Soap and Detergent Association (s.d.). “History”. Washington, D.C. Acedido a 10 de Novembro de 2008, em <http://www.cleaning101.com/cleaning/history/index.cfm>.
  - Tinsley, J. (1950). “Determination of organic carbon in solids by dichromate mixture”. *Proceedings IV International Congress of Soil Science*, s.1, 161-164.
  - U.S. EPA (1993). “Regulatory Impact Assessment of Proposed Effluent Guidelines and NESHP for the Pulp, Paper and Paperboard Industry”. Office of Water. Washington.
  - Vahala, R., Långvik, V.A., Laukkanen, R. (1999). “Controlling Adsorbable Organic Halogens (AOX) and Trihalomethanes (THM) Formation by Ozonation and Two-step Granule Activated Carbon (GAC) Filtration”. *Water Science and Technology*, **40**(9), 249-256.
  - Vieira, M.P.J., Duarte, A.A.L.S. (2007). “Relevância Sanitária dos Subprodutos da Desinfecção da Água para Consumo Humano”. *Caderno Ambiente e Saúde. Águas & Resíduos*. APESB. Série III, nº 4 (Maio a Agosto). pp: 38-46.
  - Wastowski, A.D. (2008). “Volumetria de oxidação-redução”. Textos de apoio. Departamento de Engenharia Florestal. Centro de Educação Superior Norte-RS. Universidade federal de Santa Maria.
  - WHO (2008). “Guidelines for Drinking-water Quality - Recommendations”. Third Edition Incorporating the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> addenda. Volume 1. Geneva.

# ANEXO A-I

INTERNATIONAL  
STANDARD

ISO  
9562

Third edition  
2004-09-15

---

---

**Water quality — Determination of  
adsorbable organically bound halogens  
(AOX)**

*Qualité de l'eau — Dosage des composés organiques halogénés  
adsorbables (AOX)*



Reference number  
ISO 9562:2004(E)

© ISO 2004

A1.2

**PDF disclaimer**

This PDF file may contain embedded typefaces. In accordance with Adobe's licensing policy, this file may be printed or viewed but shall not be edited unless the typefaces which are embedded are licensed to and installed on the computer performing the editing. In downloading this file, parties accept therein the responsibility of not infringing Adobe's licensing policy. The ISO Central Secretariat accepts no liability in this area.

Adobe is a trademark of Adobe Systems Incorporated.

Details of the software products used to create this PDF file can be found in the General Info relative to the file; the PDF-creation parameters were optimized for printing. Every care has been taken to ensure that the file is suitable for use by ISO member bodies. In the unlikely event that a problem relating to it is found, please inform the Central Secretariat at the address given below.

© ISO 2004

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either ISO at the address below or the ISO member body in the country of the requester.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Published in Switzerland

<b>Contents</b>	<b>Page</b>
Foreword .....	iv
Introduction .....	v
1 Scope .....	1
2 Normative references .....	1
3 Terms and definitions .....	1
4 Interferences .....	2
5 Principle .....	2
6 Reagents .....	2
7 Apparatus .....	4
8 Sampling and sample pre-treatment .....	6
9 Procedure .....	7
10 Calculation .....	11
11 Precision .....	11
12 Test report .....	12
<b>Annex A (informative) Determination of dissolved adsorbable organically bound halogens after solid phase extraction (SPE-AOX) in waters with high salt content .....</b>	<b>13</b>
<b>Annex B (informative) Handling of activated carbon .....</b>	<b>18</b>
<b>Annex C (informative) Statistical performance characteristics .....</b>	<b>19</b>
<b>Bibliography .....</b>	<b>21</b>

## Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

International Standards are drafted in accordance with the rules given in the ISO/IEC Directives, Part 2.

The main task of technical committees is to prepare International Standards. Draft International Standards adopted by the technical committees are circulated to the member bodies for voting. Publication as an International Standard requires approval by at least 75 % of the member bodies casting a vote.

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

ISO 9562 was prepared by Technical Committee ISO/TC 47, *Water quality*, Subcommittee SC 2, *Physical, chemical and biochemical methods*.

This third edition cancels and replaces the second edition (ISO 9562:1998), which has been technically revised.

## Introduction

Adsorbable organically bound halogens (AOX) is an analytical convention. The result is a parameter used for water quality control purposes. It represents the sum of organically bound chlorine, bromine and iodine (but not fluorine) that can be adsorbed on activated carbon under specified conditions and, if the sample is not filtered, includes that associated with suspended matter.

The user should be aware that particular problems could require the specification of additional marginal conditions.

# Water quality — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)

**WARNING** — Persons using this International Standard should be familiar with normal laboratory practice. This International Standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user to establish appropriate safety and health practices and to ensure compliance with any national regulatory conditions.

**IMPORTANT** — It is absolutely essential that tests conducted according to this International Standard be carried out by suitably qualified staff.

## 1 Scope

This International Standard specifies a method for the direct determination of an amount of usually 10 µg/l in water of organically bound chlorine, bromine and iodine (expressed as chloride) adsorbable on activated carbon.

This method is applicable to test samples (see 9.2) with concentrations of inorganic chloride ions of less than 1 g/l. Samples with higher concentration are diluted prior to analysis.

This method is also applicable to samples containing suspended solids where halogens are adsorbed onto the solid matter (e.g. insoluble halides). Filtration of the sample before analysis allows the separate determination of dissolved and particulate adsorbable organically bound halogens (AOX).

Filtered samples with high inorganic chloride content can be analysed by a modified method [dissolved adsorbable organically bound halogens after solid phase extraction in waters with high salt content (SPE-AOX)] (see Annex A). However, results obtained by this modified method can differ significantly from those of the required method.

## 2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 773:1997, *Laboratory glassware — Narrow-necked boiling flasks*

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

## 3 Terms and definitions

For the purpose of this document, the following terms and definitions apply.

### 3.1

**adsorbable organically bound halogens**

**AOX**

equivalent amount of chlorine, bromine, and iodine contained in organic compounds, expressed as chloride when determined according to this International Standard

### 3.2

#### dissolved organic carbon

#### DOC

amount of organically bound carbon present in water originating from compounds passing through a membrane filter of 0,45 µm pore size and including cyanate and thiocyanate

## 4 Interferences

4.1 High AOX values can result from the presence of active chlorine and of some inorganic bromine and iodine compounds, irreversibly bound to activated carbon. Reactions of these oxidizing agents with organic substances in the sample and with the activated carbon can be prevented by the addition of sodium sulfite, immediately after sampling.

4.2 Organic bromine and iodine compounds may, during combustion, decompose to elemental bromine or iodine respectively and this can yield higher oxidation states of these elements. These fractions of AOX may be incompletely determined, thus leading to negative bias.

4.3 Samples containing living cells (for example microorganisms or algae) may give rise to high results because of their chloride content. In these cases, the sample is not analysed until at least 8 h after acidification.

4.4 For samples with high chloride concentrations (approximately 1 g/l), the shaking procedure (9.3.2) can result in higher interferences than the column procedure (9.3.4).

4.5 Alcohols, aromatic compounds, or carboxylic acids may give rise to negative bias (e.g. in case of DOC values > 100 mg/l).

4.6 For samples containing suspended solids, the stirring method (9.3.3) may lead to an insufficient covering of the particles. If the particles contain substances contributing to the AOX, the shaking or column method is recommended.

4.7 The recovery of some polar and hydrophilic compounds, such as monochloroacetic acid, is incomplete.

## 5 Principle

Acidification of the water sample with nitric acid. Adsorption of organic compounds contained in the sample onto activated carbon either by a shaking procedure, a stirring procedure, or by column adsorption. Displacement of inorganic halides by rinsing the activated carbon with sodium nitrate solution acidified with nitric acid. Combustion of the loaded carbon in an oxygen stream. Absorption of the hydrogen halides in an acceptor solution followed by determination of the halide ions by an argentometric titration, such as microcoulometry. Expression of the result as the mass concentration of chloride.

## 6 Reagents

Use only reagents of recognized analytical grade. The purity of water, reagents and gases shall be confirmed.

The AOX content shall be negligible when compared with the lowest AOX content to be determined. The overall AOX content of water, chemicals and gases can be checked by measuring the total blank (10.2).

6.1 Water, Grade 1 as specified in ISO 3696:1987.

6.2 Activated carbon, the handling of which is given in Annex B, for one of three procedures listed in 6.2.1 to 6.2.3.

Several methods may be applied to determine the adsorption capacity. One of these methods is described in reference [1]. The iodine number gives an indication of the activated carbon adsorption capacity. According to the method given in reference [1], the iodine numbers shall be > 1 050.

The blank value of the washed activated carbon shall be less than 15 µg of chloride equivalent per gram of activated carbon.

**6.2.1 Activated carbon for the shaking procedure**, with a grain size of about 10 µm to 50 µm.

**6.2.2 Activated carbon fleeces for the stirring procedure**, are commercially available<sup>1)</sup>.

**6.2.3 Activated carbon for the column procedure**, with a grain size of about 50 µm to 150 µm.

**6.3 Nitric acid, HNO<sub>3</sub>**.

**6.3.1 Nitric acid, concentrated**,  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$ ,  $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ .

**6.3.2 Nitric acid, dilute**,  $c(\text{HNO}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$ .

**6.4 Hydrochloric acid**,  $c(\text{HCl}) = 0,010 \text{ mol/l}$ .

The molarity shall be known precisely, since the acid is used for checking the microtitration (9.5.1).

**6.5 Sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**,  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$ .

**6.6 Gases for combustion**, for example oxygen (O<sub>2</sub>), or a mixture of oxygen and an inert gas.

**6.7 Nitrate, stock solution**,  $c(\text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ mol/l}$ .

Dissolve 17 g of sodium nitrate (NaNO<sub>3</sub>) in water (6.1) in a 1 000 ml volumetric flask, add 25 ml of concentrated HNO<sub>3</sub> (6.3.1), and make up to volume with water (6.1).

If stored in a brown glass bottle, the solution is stable for three months.

**6.8 Nitrate washing solution**,  $c(\text{NaNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$ , pH ≈ 1,7.

Pipette 50 ml of the nitrate stock solution (6.7) in a 1 000 ml volumetric flask, and make up to volume with water (6.1).

If stored in a brown glass bottle, the solution is stable for one month.

**6.9 Sodium sulfite solution**,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ .

Dissolve 126 g of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in water (6.1) in a 1 000 ml volumetric flask and make up to volume with water (6.1).

The solution is stable for one month if stored at 2 °C to 8 °C.

**6.10 4-Chlorophenol, stock solution**,  $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 200 \text{ mg/l}$ .

Dissolve 72,5 mg of 4-chlorophenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClO) in water (6.1) in a 100 ml volumetric flask and make up to volume with water (6.1).

1) A suitable product available commercially can be obtained from Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin. This information is given for the convenience of users of this International Standard and does not constitute an endorsement by ISO of this product. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

For security reasons, it is advisable to use commercially available solutions.

This stock solution may be stored one month at 2 °C to 8 °C in a glass bottle.

**6.11 4-Chlorophenol, working solution,  $\rho_{Cl}(AOX) = 1 \text{ mg/l}$ .**

Pipette 5 ml of 4-chlorophenol, stock solution (6.10), into a 1 000 ml volumetric flask, and make up to volume with water (6.1).

This working solution may be stored one week at 2 °C to 8 °C in a glass bottle.

**6.12 2-Chlorobenzoic acid, stock solution,  $\rho_{Cl}(AOX) = 250 \text{ mg/l}$ .**

Dissolve 110,4 mg of 2-chlorobenzoic acid ( $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) in water in a 100 ml volumetric flask and make up to volume with water (6.1).

The dissolution of 2-chlorobenzoic acid is very slow. It is recommended to prepare this solution the day before using it.

This stock solution may be stored for one month at 2 °C to 8 °C in a glass bottle.

**6.13 2-Chlorobenzoic acid, working solution,  $\rho_{Cl}(AOX) = 1 \text{ mg/l}$ .**

Pipette 4 ml of 2-chlorobenzoic acid, stock solution (6.12), into a 1 000 ml volumetric flask, and make up to volume with water (6.1).

This working solution may be stored 1 week at 2 °C to 8 °C in a glass bottle.

**6.14 Standard solutions for the checks** on the overall procedure (9.5.2).

Pipette, for example, 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, and 25 ml of the working solutions (6.11 or 6.13) into five separate 100 ml volumetric flasks, and make up to volume with water (6.1).

The AOX mass concentration of these solutions is 10 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l, 200 µg/l and 250 µg/l respectively.

The concentration of the solutions should be chosen in such a way that the total working range is covered.

Prepare fresh standard solutions on the day of use.

**6.15 Potassium iodide (KI).**

**6.16 Starch solution**, having a mass fraction of 1 %.

## 7 Apparatus

### 7.1 Activated carbon adsorption apparatus.

#### 7.1.1 Adsorption apparatus for the shaking procedure (9.3.2).

**7.1.1.1 Filtration apparatus**, for example with filter funnel of capacity of  $V = 0,15 \text{ l}$  and filter diameter of 25 mm.

**7.1.1.2 Polycarbonate membrane filter**, for example with diameter of 25 mm and pore width of  $0,45 \text{ µm}$  or equivalent filter material.

**7.1.1.3 Conical flask**, 250 ml, in accordance with ISO 1773.

**7.1.1.4 Mechanical shaking device for the flasks**, specified in 7.1.1.3, for example with carrier plate.

**7.1.2 Adsorption apparatus for the stirring method** (9.3.3)

**7.1.2.1 Conical flask**, 100 ml, in accordance with ISO 1773.

**7.1.2.2 Attachment device for the activated carbon fleece**, e.g. coil, attached to the stopper.

**7.1.2.3 Activated carbon fleece**, for example round discs, 13 mm × 3 mm, activated carbon fibre (100 % carbon), specific surface 1 600 m<sup>2</sup>/g, mass 25 mg (for each measurement, two fleeces with a total mass of 50 mg of activated carbon are used).

**7.1.2.4 Rinsing device**, e.g. magnetic stirrer with cylindrical glass filter funnel for fixation of the activated carbon fleece.

**7.1.3 Adsorption apparatus for the column procedure** (9.3.4).

Suitable pump, e.g. piston pump with polytetrafluoroethylene (PTFE) tube and with adsorption tubes, inner diameter about 3 mm, length 40 mm to 50 mm, attached vertically one behind the other. Other column dimensions are acceptable. Each tube should be filled with about 50 mg of activated carbon. Add the sample from the top of the column and transport it through the column using overpressure.

**7.1.3.1 Ceramic wool**, or equally suitable material, free from halogens, for fixation of the activated carbon in the columns.

**7.2 Apparatus for combustion and detection.**

**7.2.1 Combustion apparatus**, consisting of a furnace, capable of being heated at least to 950 °C, equipped with a quartz tube, with an inner diameter of 2 cm to 4 cm and length of about 30 cm (see example Figure 1), of which both vertical and horizontal combustion tubes are common.

**7.2.2 Quartz container**, suitable for the quartz tube.

**7.2.3 Argentometric measurement device**, for determination of halide concentrations, usually microcoulometer, suitable for the determination of 1 µg of chloride (absolute) with a coefficient of variation of 10 % (repeatability), or similar device (e.g. titration with a diluted AgNO<sub>3</sub> solution) for the determination of chloride ions.

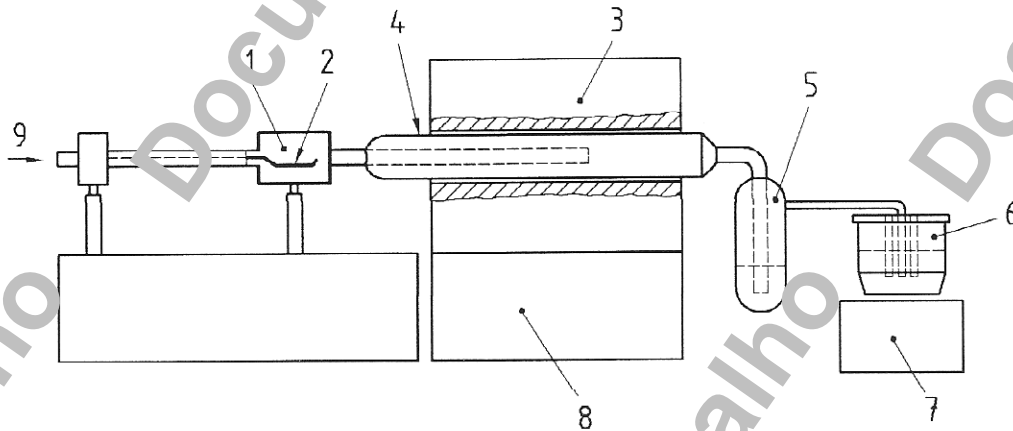
**7.2.4 Absorber** filled with sulfuric acid (6.5) for gas drying. The acid shall not backflow into the oven. The acid shall be exchanged if its volume has increased by more than 20 %.

**7.2.5 Syringe**, suitable for pipetting 10 µl to 100 µl of hydrochloric acid (6.4).

**7.3 Additional apparatus.**

**7.3.1 Measuring flask**, 1 000 ml, e.g. ISO 1042 - A 1 000 - C.

**7.3.2 Flat bottomed sampling bottles**, preferably brown glass, 1 000 ml.



- 1 sample inlet for AOX
- 2 AOX sample
- 3 furnace
- 4 combustion tube
- 5 absorber filled with sulfuric acid (6.5)
- 6 titration cell
- 7 stirrer
- 8 control device for temperature, gas flow
- 9 combustion gas inlet

Figure 1 — Schematic diagram of an AOX apparatus (example)

## 8 Sampling and sample pre-treatment

Use glass or plastics vessels and an appropriate closure material such as polytetrafluoroethene (PTFE). Verify that losses of organically bound halogens or contamination do not interfere.

Where lower concentrations of organic halogen compounds (e.g. if  $\rho_{Cl}(AOX) < 50 \mu\text{g/l}$ ) are anticipated, glass containers are preferable.

Collect the samples taking into account the particular properties of the matrix ensuring that no losses of the target analytes occur.

If the samples are suspected of containing oxidizing agents, immediately add at the time of sampling up to 10 ml of sodium sulfite solution (6.9) per litre of sample.

To test samples for the presence of active chlorine before or after the addition of sodium sulfite (6.9), apply the following procedure on a separate sample aliquot.

- a) Transfer a few millilitres of the acidified sample into a test tube and dissolve a few crystals of potassium iodide (KI) (6.15) in the sample and add a few drops of a 1% starch solution (6.16). A blue colour indicates the presence of active chlorine. Other oxidants with sufficient oxidation potentials may give the same reaction.
- b) Add 2 ml of concentrated  $\text{HNO}_3$  (6.3.1) per litre of sample and completely fill the sample bottle leaving no air gap, if necessary (see 4.3), allow the sample to stand for 8 h. Usually the quantity of the added acid is sufficient to yield a  $\text{pH} < 2$ . It may be necessary to add more concentrated or dilute  $\text{HNO}_3$  (6.3.1 or 6.3.2) to attain this pH.

- c) Analyse the water sample as soon as possible after sampling, or, in the presence of living cells (4.3) 8 h after sampling. If this is not possible and storage is essential, store the acidified sample at 4 °C or deep freeze it.
- d) Prior to analysis, allow the sample to equilibrate to room temperature.

If volatile organic halogen compounds, for example chlorinated solvents, are expected, it is recommended to start analysis within 24 h after sampling. A maximum storage time is not given since individual circumstances will dictate the requirements.

## 9 Procedure

### 9.1 General

Prior to analysis, it is recommended to determine the limit of quantification from a blank measurement (10.2) as a rough estimation. According to the result, the limit of determination may be equalized to the nine-fold value of the standard deviation of the blank mean.

The test sample taken for analysis shall have a  $\text{Cl}^-$  (AOX) value within the optimal working range of the instrument, which is generally between 10 µg/l to 300 µg/l. The chloride concentration shall not exceed 1 g/l. It may be necessary to dilute the sample with dilute  $\text{HNO}_3$  (6.3.2) to achieve a  $\text{pH} < 2$  before starting the analysis.

When dilution is necessary, do not use less than 5 ml of the original sample. Note the dilution factor (final volume divided by the original volume) and take it into account in the calculation. If the dilution factor is greater than 10, dilute in at least two steps.

Samples with higher chloride concentrations may be analysed by using the modified method described in Annex A.

NOTE 1 In Clause 9 only the microcoulometric procedure is described.

NOTE 2 A complete absorption can be assumed if the COD value is below 10 mg/l.

### 9.2 Homogenization

Ensure that the sample is homogenized by stirring or shaking the sample in the sampling bottle until complete mixing can be observed.

Take a homogenized test sample of 100 ml.

Together with the test samples, analyse the blanks (9.4).

If the sample cannot be completely homogenized, consider filtering prior to any other sample pretreatment. In such cases, only the soluble AOX components of the sample will be determined. If the sample has been filtered, it should be clearly reported in the test report that this result represents only dissolved AOX.

### 9.3 Adsorption on activated carbon

#### 9.3.1 General

Prior to adsorption on activated carbon, add 5 ml of nitrate stock solution (6.7) to the test sample (9.2).

### 9.3.2 Shaking procedure

Transfer the treated test sample (9.3.1) into a stoppered conical flask (7.1.1.3), its nominal capacity shall not exceed 250 ml in order to restrict the headspace.

Add 50 mg of activated carbon (6.2), stopper the flask and shake the suspension for 1 h.

Filter the suspension through a filtration apparatus (7.1.1.1). If difficulties arise with the filtration, dilute the sub-sample and apply pressure filtration.

Wash the filter cake with approximately 25 ml of nitrate washing solution (6.8), applying the solution in several portions. Rinsing with volumes > 25 ml nitrate washing solution (6.8) reduces chloride interferences, but reduces the AOX recovery as well. Appropriate information should be provided in the laboratory report indicating the use of this modification to the procedure.

Do not evacuate to dryness because this may lead to elevated results, e.g. from contaminated laboratory air.

Place the moist filter and the filter cake into the quartz container (7.2.2) and proceed according to 9.6.

Chloride concentrations in the range of 500 mg/l to 1 000 mg/l cannot be reduced by dilution of the sample due to corresponding reductions in the AOX value (see 9.1). In this case, it is recommended to use the column procedure (9.3.4).

### 9.3.3 Stirring procedure (Carbodisc method)

Carry out the adsorption step sequentially, e.g. by applying two activated carbon fleeces.

Transfer the treated test sample from 9.3.1 to a 100 ml conical flask (7.1.2.1).

Insert a magnetic stirrer bar to the conical flask.

Adjust the activated carbon fleece in the attachment device (7.1.2.2) and dip it into the sample. Close the flask firmly with the stopper of the attachment device. Stir the sample for 30 min at a rate of 750 min<sup>-1</sup>.

Withdraw the fleece and spread it on the bottom of the rinsing device (7.1.2.4). Retain the sample, and rinse the fleece in several portions with 12,5 ml of the nitrate washing solution (6.8). Discard the rinsing solution.

Repeat the procedure with the retained sample and a second activated carbon fleece.

Proceed according to 9.6.

### 9.3.4 Column procedure

Run the treated test sample obtained in 9.3.1 through two adsorption columns (7.1.3), vertically mounted in series, at a flow rate of 3 ml/min.

Rinse the columns with 25 ml of nitrate washing solution (6.8) at a flow rate of 3 ml/min.

Proceed according to 9.6.

If particulate matter is to be included in the determination, it is essential that the solid material remain on the top of the column.

Rinsing with volumes > 25 ml nitrate washing solution (6.8) reduces chloride interferences, but reduces the AOX recovery as well. Appropriate information should be provided in the laboratory report indicating the use of this modification to the procedure.

## 9.4 Blank determination

Make a blank determination using 100 ml of dilute  $\text{HNO}_3$  (6.3.2) instead of the sample and analyse it in the same way as stated for the sample.

Record the measured values obtained from argentometric measurement device, expressed in Coulomb (C),  $Q_0$ , for the blanks. Calculate the value of the  $\rho_{\text{Cl}}(\text{blank})$  as specified in 10.1.

The calculated AOX value for the total blank,  $\rho_{\text{Cl}}(\text{blank})$ , shall not exceed 30  $\mu\text{g/l}$  for a test sample volume of 100 ml. If this value is exceeded, check the adsorption steps, the combustion and the argentometric titration separately.

In practice, calculated AOX values for blanks  $\rho_{\text{Cl}}(\text{blank} < 10 \mu\text{g/l})$  are easily obtainable.

Considerable contamination of the laboratory air can arise from laboratory chemicals or other sources.

If the test sample (9.2) contains both a low  $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})$  value and a chloride concentration of approximately 1 g/l, a significant positive bias may arise. In these cases, it is recommended to spike the blank with the same chloride concentration as contained in the test sample. By this means any bias  $\leq 5\%$ , caused by inorganic chloride can be compensated.

## 9.5 Preliminary tests and check tests

### 9.5.1 Checks on the instrumentation used to determine halide concentrations

In the case of microcoulometric determination, check the instrument daily within the relevant working range using at least one test solution as follows:

- Using a syringe (7.2.5), directly inject a volume between 50  $\mu\text{l}$  and 80  $\mu\text{l}$  of the hydrochloric acid solution (6.4) into the titration cell.
- Measure the quantity of charge transferred in this test.

Coulometry theory assumes 100 % current yield. Obtain the test factor,  $\alpha$ , by using Equation (1).

$$Q = \alpha \times Q_t \quad (1)$$

where

$Q$  is the measured quantity of charge, expressed in Coulomb (C), for the hydrochloric acid sample;

$Q_t$  is the theoretical quantity of charge, expressed in Coulomb (C), for the hydrochloric acid sample;

$\alpha$  is the test factor.

Obtain the theoretical quantity of charge,  $Q_t$  using Equation (2):

$$Q_t = V \times c_{\text{Cl}} \times F \quad (2)$$

where

$V$  is the volume, expressed in litres, of the hydrochloric acid solution;

$c_{\text{Cl}}$  is the chloride concentration, expressed in moles per litre, of the hydrochloric acid solution;

$F$  is the Faraday constant ( $F = 96\,484,56 \text{ C/mol}$ ).

The measuring device is suitable for the analysis if the test factor,  $\alpha$ , is in the range of 0,97 to 1,03.

## 9.5.2 Checks on the overall procedure

### 9.5.2.1 Daily check

Check the entire procedure daily by running a standard solution (6.14) with a concentration in the middle of the working range of the instrument. Calculate the  $\rho_{Cl}(AOX)$  values as specified in 10.1.

The  $\rho_{Cl}(AOX)$  value thus obtained and the theoretical value shall not deviate by more than 10 % (recovery 90 % to 110 %).

### 9.5.2.2 Initial check

An initial check is necessary when this method is first introduced into the laboratory if

— essential parts of the apparatus are changed,

— on the daily check (9.5.2.1) a deviation of > 10 % is obtained or

— different or new staff are employed to carry out the determinations.

This initial check is carried out as follows.

- a) Analyse a blank sample (9.4) and at least five standard solutions (6.14) and compare the measured results, calculated as specified in 10.1, with the nominal values.
- b) Test the correlation of the measured values by comparison with the nominal AOX values (recovery function).

The result is acceptable if the correlation coefficient is  $\geq 0,999$  and the slope of the recovery function is within the range of 0,95 to 1,05. In addition, the data can be evaluated graphically which will identify any outliers present.

High variances or non-linearity of the recovery function may cause unsatisfactory results.

## 9.6 Combustion and determination of the halide ions

The temperature in the combustion apparatus shall be at least 950 °C (7.2.1) whereas the remaining parameters are chosen according to the information given by the manufacturer.

Connect the gas supply to the combustion tube and the combustion tube to the absorber (7.2.4)

**WARNING** — Avoid backflush of sulfuric acid into the combustion tube. This may be caused by temperature or pressure depression.

Adjust the gas flow rate to about 150 ml/min.

Transfer the wet filter together with the filter cake obtained using the shaking procedure (9.3.2), the fleeces obtained using the stirring procedure (9.3.3), the wet activated carbon and the ceramic wool from each column opening the column procedure (9.3.4) to the quartz container (7.2.2).

Introduce the quartz container (7.2.2) into the heated zone of the combustion apparatus (7.2.1) equipped with the argentometric measurement device (7.2.3) following the manufacturer's instructions.

Record the measured values obtained from argentometric measurement device, expressed in Coulomb (C),  $Q_s$ , for the test samples (9.2) and proceed to 10.1.

**NOTE** A number of experimental variables, for example the amount of activated carbon applied, the test sample volume (9.2), the dimensions of the furnace, residence time, combustion temperature and the adjustment of the gas flow (6.6) will depend on the type of apparatus and can also affect the result.

## 10 Calculation

### 10.1 Mass concentration of adsorbable organically bound halogens [ $\rho_{Cl}(AOX)$ ]

Calculate the mass concentration of adsorbable organically bound halogens using Equation (3):

$$\rho_{Cl}(AOX) = \frac{(Q_s - Q_0)M \times 1\,000}{V \times F} = \rho_{Cl}(\text{sample}) - \rho_{Cl}(\text{blank}) \quad (3)$$

where

$\rho_{Cl}(AOX)$  is the calculated mass concentration of adsorbable organically bound halogens, expressed as chloride, in milligrams per litre (mg/l) or micrograms per litre ( $\mu\text{g/l}$ );

$\rho_{Cl}(\text{sample})$  is the uncorrected  $\rho_{Cl}(AOX)$  value, expressed in the same units as  $\rho_{Cl}(AOX)$ , for the test sample;

$\rho_{Cl}(\text{blank})$  is the  $\rho_{Cl}(AOX)$  value, expressed in the same units as  $\rho_{Cl}(AOX)$ , for the blank;

$M$  is the molar mass of chloride,  $M = 35,45 \times 10^6 \mu\text{g/mol}$ , if the result is expressed in micrograms per litre ( $\mu\text{g/l}$ ) and  $M = 35,45 \times 10^3 \text{mg/mol}$ , if the result is expressed in milligrams per litre (mg/l);

$V$  is the volume, expressed in millilitres (ml), of the original sample contained in the test sample according to 9.2;

$F$  is the Faraday constant as defined in Equation (2).

The symbols  $Q_0$  and  $Q_s$  are defined in 9.4 and 9.6.

The results shall be expressed in  $\mu\text{g/l}$  or mg/l chloride to two significant figures.

#### EXAMPLES

$$\rho_{Cl}(AOX) = 74 \mu\text{g/l}$$

$$\rho_{Cl}(AOX) = 6,2 \text{mg/l}$$

### 10.2 Checking for the completeness of the total adsorption

Using two different test sample volumes and/or dilution steps, the  $\rho_{Cl}(AOX)$  values obtained shall not differ by more than 10%. In the case of  $\rho_{Cl}(AOX)$  values  $< 100 \mu\text{g/l}$ , the absolute difference of both results shall not exceed  $10 \mu\text{g/l}$ .

### 11 Precision

Annex C gives the statistical and other data results, obtained from an interlaboratory test with 96 participants, carried out by the CEN in October 1992.

## 12 Test report

The following information shall be given in the test report.

- a) reference to this International Standard (ISO 9562:2004);
- b) precise identification of the water sample;
- c) pre-treatment, adsorption, combustion, and determination methods used;
- d) results of the test in accordance with Clause 10;
- e) any facts, which may have influenced the result.

## Annex A (informative)

### Determination of dissolved adsorbable organically bound halogens after solid phase extraction (SPE-AOX) in waters with high salt content

#### A.1 General

For filtered samples with higher concentrations of inorganic chloride (up to 100 g/l) and higher DOC contents (up to 1 000 mg/l) this modified AOX method can be applied.

It cannot be assumed that results obtained from this method and from the normative method are equivalent.

#### A.2 Terms and definitions

For the purposes of this annex, the following terms and definitions apply.

##### A.2.1

**dissolved adsorbable organically bound halogens after solid phase extraction in waters with high salt content**

##### **SPE-AOX**

equivalent amount of chlorine, bromine, and iodine contained in organic compounds, expressed as chlorine when determined according to this annex

#### A.3 Interferences

See Clause 4.

#### A.4 Principle

Filtering of the sample through a filter with an effective pore size of 0,45 µm. Acidification of the filtrate with nitric acid. Adsorption of organic compounds contained in the sample on styrene-divinylbenzene copolymerized resin (first adsorption). Displacement of inorganic halides by rinsing the resin with acidified sodium nitrate solution. Elution of the resin with methanol, dilution of the methanolic solution with water. Treatment of this water/methanol solution as described in Clause 9.

#### A.5 Reagents

See Clause 6 and the following.

**A.5.1 Styrene divinylbenzene copolymerized resin** with narrow grain size distribution, free from halogenated compounds.

Dusty particles may be removed by sieving through a sieve, mesh width < 0,4 mm. Cleaning of the resin may be carried out according to reference [2]. For conditioning, the resin is permanently stored under methanol (A.5.2). See references [3] to [6].

The resin is commercially available and even already filled in suitable adsorption columns<sup>2)</sup>.

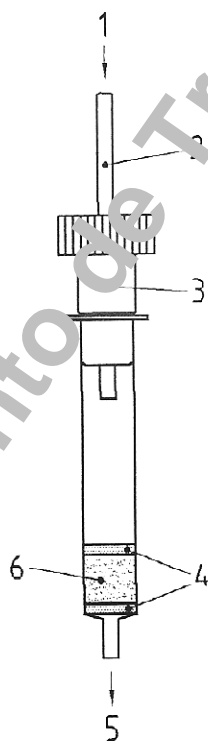
#### A.5.2 Methanol, CH<sub>4</sub>O.

### A.6 Apparatus

See Clause 7 and the following.

#### A.6.1 Adsorption apparatus for the resin, of which an example is given in Figure A.1

Suitable adsorption tube, filled with, for example, 1 ml of styrene divinylbenzene copolymerized resin (A.5.1). Readily filled tubes with for example 1,5 g of adsorption resin are commercially available<sup>2)</sup>. The sample is added to the column from above and transported through the resin, for example by applying a piston pump with polytetrafluoroethylene (PTFE) tube.



#### Key

- 1 sample inlet
- 2 PTFE stopper
- 3 PTFE connection tube
- 4 PTFE tube
- 5 sample outlet
- 6 adsorber resin

NOTE — Figure taken from reference [2].

Figure A.1 — Example of a resin adsorption apparatus for the SPE-AOX determination

2) A suitable product available commercially can be obtained from Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin. This information is given for the convenience of users of this International Standard and does not constitute an endorsement by ISO of this product. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

## A.7 Sampling and sample pre-treatment

See Clause 8.

## A.8 Procedure

### A.8.1 Preparation of the test sample

Filter samples containing particles through a filtration apparatus (7.1.1.1) with a pore width of 0,45 µm.

When it is necessary to dilute [with water (6.1) or dilute HNO<sub>3</sub> (6.3.2)], do not use less than 10 ml of the original sample or the filtrate, respectively.

Note the dilution factor. If the dilution factor is greater than 10, dilute in at least 2 steps.

Withdraw a homogeneous sample aliquot of 100 ml.

The SPE-AOX value of the test sample used for analysis should lie within the optimal working range of the apparatus, this is usually between 10 µg/l and 300 µg/l. The chloride concentration of the test sample shall not exceed 100 g/l and the DOC shall be below 1 000 mg/l.

### A.8.2 Adsorption on styrene divinylbenzene copolymerized resin

Bring 100 ml of the test sample (A.8.1) to pH < 2 with concentrated or dilute HNO<sub>3</sub> (6.3.1 or 6.3.2) and pass it through the column, filled with conditioned resin, by applying a pressure and a flow rate of 3 ml/min. Make sure that the column does not run dry.

Rinse the resin with 50 ml of the nitrate washing solution (6.8) at a flow rate of 3 ml/min.

Discard the sample solution and the washing solution.

Add 1 ml of methanol (A.5.2) to the column and afterwards another 4 ml of methanol. Rinse with water (6.1).

Collect the methanol/water mixture in a 100 ml measuring flask and add water (6.1) to 100 ml. Treat the obtained test sample in the same way as described in Clause 9, then proceed from A.8.3 to A.10.

For conditioning of the sample and as pretreatment for the next adsorption, repeat the elution step with 5 ml of methanol (A.5.2) and 10 ml of water (6.1) and discard the eluate.

Condition columns that are used for the first time using methanol (A.5.2).

### A.8.3 Adsorption on activated carbon

See 9.3.

### A.8.4 Combustion and determination of the halide ions

See 9.6.

### A.8.5 Blank determination

See 9.4.

**A.8.6 Preliminary checks and check tests**

See 9.5.

**A.8.7 Checking of the completeness of the total adsorption**

See 10.2.

**A.9 Calculation**

See 10.1.

The calculated values for the dissolved adsorbable organically bound halogens after solid phase extraction are designated  $\rho_{Ci}$ (SPE-AOX).

**A.10 Precision**

Tables A.1 and A.2 give the results obtained from an interlaboratory test carried out by DIN in 1999.

**Table A.1 — Statistical data for the determination of SPE-AOX using the column procedure (9.3.4)**

Sample No	Matrix	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$\bar{X}$ µg/l	<i>s<sub>r</sub></i> µg/l	<i>CV<sub>r</sub></i> %	<i>s<sub>R</sub></i> µg/l	<i>CV<sub>R</sub></i> %
1	Industrial water	8	69	1,4	83,9	11,7	14,0	19,5	23,3
2	Industrial water	14	55	6,8	321	33,8	10,6	64,1	20,0
3	Industrial water	15	59	11,9	95,8	11,5	12,0	15,5	16,2
4	Leachate	16	61	9,0	108	8,4	7,8	40,7	37,6
5	Sea water	16	62	13,9	72,8	11,6	15,9	16,5	22,7
6	Technical HCl	16	62	12,7	54,5	5,9	10,8	9,8	17,9
7	Blank	12	66	10,8	5,2	1,0	19,3	3,9	74,2

<b>Samples</b>									
Sample 1:	Industrial waste water (chemical industry), without any alteration								
Sample 2:	Industrial waste water (chemical industry), SPE-AOX and DOC unchanged, spiked with NaCl								
Sample 3:	Industrial waste water, AOX and DOC unchanged, spiked with NaCl								
Sample 4:	Leachate, diluted and subsequently spiked with NaCl								
Sample 5:	Seawater sample (North Sea), unchanged								
Sample 6:	Technical HCl as waste in wastes of chemical production								
<b>Explanation of symbols</b>									
<i>l</i>	is the number of participating laboratories								
<i>n</i>	is the number of valid measured values								
<i>o</i>	is the number of all outliers								
$\bar{X}$	the overall means of the $\rho_{Ci}$ (SPE-AOX) values (of the test samples or the blanks respectively), free from outliers								
<i>s<sub>r</sub></i>	is the standard deviation of the repeatability (means of the intralaboratory repeatabilities)								
<i>CV<sub>r</sub></i>	is the coefficient of variation of the repeatability (mean of the intralaboratory repeatabilities)								
<i>s<sub>R</sub></i>	is the standard deviation of the reproducibility								
<i>CV<sub>R</sub></i>	is the coefficient of variation of the reproducibility								

Table A.2 — Statistical data for the determination of SPE-AOX applying a combined evaluation of the results of the batch procedure and the stirring procedure (9.3.2 and 9.3.3)

Sample No	Matrix	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$\bar{X}$ µg/l	<i>s<sub>r</sub></i> µg/l	<i>CV<sub>r</sub></i> %	<i>s<sub>R</sub></i> µg/l	<i>CV<sub>R</sub></i> %
1	Industrial water	17	63	4,6	64,7	7,66	11,8	17,8	27,6
2	Industrial water	15	57	1,7	286	18,1	6,3	44,8	15,7
3	Industrial water	17	64	0	88,2	16,4	18,6	30,1	34,1
4	Leachate	16	62	6,1	10,1	15,1	14,5	32,9	31,7
5	Sea water	14	53	8,0	62,8	9,08	14,5	12,4	19,7
6	Technical HCl	17	65	0	47,6	7,19	15,1	15,3	32,2
7	Blank	10	63	0	7,13	1,08	15,2	4,95	69,5

The explanation of the symbols and the origin of the samples is given in Table A.1

### A.11 Test report

See Clause 12.

**Annex B**  
(informative)

**Handling of activated carbon**

A possible treatment of activated carbon is described in this annex. If this treatment is chosen, proceed as follows.

- a) Activated carbon of appropriate adsorption capacity and low content of inorganic chloride, which is suitable for AOX, is commercially available.
- b) The activated carbon may be loaded with adsorbable compounds (including other halogenated compounds) derived from the air. After the opening of a package the activated carbon will be inactive within 5 d. In order to minimize the blank of the activated carbon, small aliquots of 1,5 g to 2,0 g (daily necessary amounts) are withdrawn and stored in melted ampoules. The contents of the ampoules shall be used the day of opening of the ampoule. Discard the remainder.
- c) Keep the stored remainder sealed. In the case of high blanks in one batch, use another batch after checking the blank.

## Annex C (informative)

### Statistical performance characteristics

Tables C.1 to C.3 give the results of an interlaboratory test with 96 participants carried out by CEN in October 1992.

Table C.1 — Results of the shaking procedure specified in 9.3.2

Sample No	Matrix	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$\bar{X}$ μg/l	$x_{true}$ μg/l	$\eta$ %	$s_r$ μg/l	$CV_r$ %	$s_R$ μg/l	$CV_R$ %
1	River water	56	204	7,3	45,00	45,00	107	3,966 3	8,20	7,503 2	15,5
2	Spiked river water	56	193	13	64,55	45,00	143	6,940 8	10,8	20,689	32,1
3	Synthetic standard	56	214	2,0	90,49	100,0	90,5	4,585 7	5,7	11,741	13,0
4	Spiked synthetic standard	56	218	2,2	131,6	100,0	132	11,744	8,93	37,021	28,1
5	Industrial waste water	56	207	5,3	183,6	195,0	94,1	8,073 7	4,40	18,033	9,82
6	Spiked industrial waste water	56	217	2,3	175,6	195,0	90,1	11,681	6,65	35,859	20,4
7	Spiked industrial waste water	56	207	7,2	199,7	195,0	102	10,567	5,28	24,758	12,4
8	Blank	56	177	9,5	8,04			2,065 9	25,7	5,533 0	68,9
<b>Samples</b>											
1	Rhine river water, $\rho_{Cl}(AOX)$ : 45 μg/l, chloride: 81 mg/l, DOC: 6 mg/l										
2	Rhine river water (same as sample 1) spiked with NaCl to a content of 1,14 g/l chloride										
3	Synthetic solution of p-chlorophenol in water solution, theoretical $\rho_{Cl}(AOX)$ : 100 μg/l										
4	Synthetic solution of p-chlorophenol in water solution (same as Sample 4) spiked with NaCl to a content of 975 mg/l chloride										
5	Diluted industrial wastewater, $\rho_{Cl}(AOX)$ : 195 μg/l, chloride: 160 mg/l, DOC: 10 mg/l										
6	Diluted industrial wastewater (same as Sample 5) spiked with potassium hydrogenphthalate to a content of 50 mg/l DOC										
7	Diluted industrial wastewater (same as Sample 5) spiked with NaCl to a concentration of 1,0 g/l										
8	Deionized water used by the participating laboratories										
<b>Explanation of symbols</b>											
<i>l</i>	is the number of participating laboratories										
<i>n</i>	is the number of valid $\rho_{Cl}(AOX)$ values; in the case of the blank values, at least four blank values per laboratory were reported										
<i>o</i>	is the percentage of all outliers										
$\bar{X}$	is the overall mean of the $\rho_{Cl}(AOX)$ values										
$x_{true}$	is the conventionally true $\rho_{Cl}(AOX)$ values										
$\eta$	is the recovery										
$s_r$	is the standard deviation of the repeatability										
$CV_r$	is the coefficient of variation of the repeatability										
$s_R$	is the standard deviation of the reproducibility										
$CV_R$	is the coefficient of variation of the reproducibility										

Table C.2 — Results of the column method specified in 9.3.4

Sample No	Matrix	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$\bar{X}$ µg/l	$x_{true}$ µg/l	$\eta$ %	$s_r$ µg/l	$CV_r$ %	$s_R$ µg/l	$CV_R$ %
1	River water	40	153	3,2	44,58	45,00	99,1	4,024 8	9,05	11,526 3	14,6
2	Spiked river water	40	139	12	57,18	45,00	127	4,695 6	8,22	11,836	20,7
3	Synthetic standard	40	158	0	93,85	100,0	93,8	4,323 8	4,60	8,101 2	8,63
4	Spiked synthetic standard	39	153	0,7	113,4	100,0	113	8,443 8	7,47	17,254	15,2
5	Industrial waste water	40	158	0	193,3	195,0	99,1	10,541	5,46	25,288	13,1
6	Spiked industrial waste water	40	149	2,0	193,7	195,0	99,3	12,235	6,31	28,870	14,9
7	Spiked industrial waste water	39	142	7,8	199,8	195,0	103	10,579	5,29	25,527	12,8
8	Blank	40	354	5,4	8,72			3,381 5	38,8	7,741 0	88,8

The explanation of symbols and origin of the test samples is given in Table C.1.

Table C.3 — Total results (combined evaluation of the results of the column method and the shaking procedure)

Sample No	Matrix	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$\bar{X}$ µg/l	$x_{true}$ µg/l	$\eta$ %	$s_r$ µg/l	$CV_r$ %	$s_R$ µg/l	$CV_R$ %
1	River water	96	258	5,3	46,77	45,00	104	4,009 4	8,57	7,360 5	15,7
2	Spiked river water	96	329	11	62,42	45,00	139	6,636 6	10,6	18,941	30,3
3	Synthetic standard	96	372	2,1	91,92	100,0	91,9	4,476 4	4,87	10,473	11,4
4	Spiked synthetic standard	95	335	11	117,3	100,0	117	8,762 3	7,49	18,765	16,0
5	Industrial waste water	96	365	3,9	187,8	195,0	96,3	9,221 5	4,91	20,981	11,7
6	Spiked industrial waste water	96	366	2,1	183,0	195,0	93,8	11,908	6,51	34,223	18,8
7	Spiked industrial waste water	95	349	7,4	199,8	195,0	102	10,572	5,29	5,038	12,5
8	Blank	96	831	7,8	8,33			2,706 1	32,5	11,569 3	78,9

The explanation of symbols and origin of the test samples is given in Table C.1.

## Bibliography

- [1] AWWA Standard of the American Water Works Association, B 604/74, pp. 672-681
- [2] G.A. JUNK. Use of macromolecular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J.Chromatogr.*, **99** (1974), pp. 745-762
- [3] St. STRENGER, J. ALBERTI and H.D. STOCK. Determination of a Group Parameter for Organic Halogen Compounds in High Salt-laden Water Samples using XAD-4 Resin. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **23** (1995), pp. 157-165
- [4] W.H. GLAZE, G.R. PEYTON, R. RAWLEY. Total organic halogen as water quality parameter: Adsorption/microcoulometric method. *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977), pp. 685-690
- [5] M. LUITJENS and W. STOCK. AOX in stark salzhaltigen Wässern. *Korrespondenz Abwasser*, **39** (1992), pp. 1356-1361
- [6] M. HAHN and R. KÖNIG. AOX-Messungen in stark salzhaltigen Proben. *LaborPraxis* (1999), pp. 100-106
- [7] ISO 8245:1999, *Water quality — Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)*

# ANEXO A-II

# Report of analysis

## AOX determination according to DIN EN1485 - IDC AOX Analysing System

### Analysis results

Sample concentration 5.4 mg/l  
Chloride content (absolute) 54,24 µg

---

### Sample characterizing

Sample ID Miguel 126  
Customer  
Place  
Date  
Time

### System parameters

Method AOX-Agitacao.MTH  
Process AOX shaking method  
Analysis time Wednesday, 5/20/2009, 11:24:41 AM  
Last report change. (no change)  
furnace temperature 950 °C  
cell temperature 20,0 °C  
Blank 0,00 µg  
Sample volume 100,0 ml  
Dilution 1,0 in 10,0

Condition of systems (OK)

