

REMEDIÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS NOS LABORATORIOS DA EEL-USP EMPREGANDO PROCESSOS TRADICIONAIS ASSOCIADOS A POAs

**Ivy dos Santos Oliveira¹, Hélcio José Izário Filho, Oswaldo Luiz Cobra
Guimarães, André Luís de Castro Peixoto, Messias Borges Silva**

¹Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP Campus I/Departamento de Engenharia Química, Rod. Itajubá-Lorena – CEP: 12600-000 – Lorena – SP, email: ivyso@dequi.fauenquil.br

Resumo- A complexidade física e química e a alta concentração poluidora de vários efluentes tornam difícil sua tratabilidade pelos métodos convencionais. Neste sentido, métodos conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POA's) representam uma tecnologia emergente que permite a rápida degradação e mineralização de compostos orgânicos não biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi o estudo combinado entre uso de POA's com fotocatalise (Ozônio/UV e reagente de Fenton/UV) e o Método Convencional (Lodo Ativado), para o tratamento do efluente orgânico proveniente dos laboratórios do CAMPUS I da Escola de Engenharia de Lorena - USP. Para a otimização dos parâmetros utilizados nos tratamentos do efluente, um planejamento estatístico (Método Taguchi) foi empregado visando selecionar os parâmetros de melhor eficiência. A forma de verificação dos resultados foi a análise da redução da DQO das amostras. Os resultados mostraram que o processo biológico contribuiu com 22,45 % na redução da DQO e os POA's contribuíram com 36,12 %. A combinação de POA's e Processo Biológico levaram a uma redução de 65,03 % em relação à DQO inicial para a amostra sintética e 58 % para a amostra original.

Palavras-chave: Resíduo Líquido Orgânico, Processos Oxidativos Avançados, Planejamento Estatístico.

Área do Conhecimento: Engenharia

Introdução

Cada setor produtivo gera um determinado tipo de efluente e, conseqüentemente, diferentes tipos de contaminantes, os quais requerem métodos de tratamentos específicos, sendo necessário um estudo da tratabilidade, avaliando suas particularidades e a real possibilidade de aplicação dos sistemas propostos. E dentre estes setores, também as instituições públicas e privadas geram seus resíduos que necessitam de gerenciamento adequado para sua disposição, sem agressão ao meio ambiente (SOUZA, 2002).

Segundo Raj (2005) os processos biológicos não removem substâncias químicas não-biodegradáveis e, em alguns casos, concentrações alta de tais substâncias podem inibir os processos biológicos resultando no seu baixo desempenho. Combinações não-biodegradáveis podem ser muito tóxicas para microrganismos. E sua presença requer processos não-biológicos para sua eliminação efetiva e os POA's possui características químicas com tal capacidade.

Os processos fotocatalíticos ou fotoquímicos de degradação estão ganhando importância na área de tratamento de águas residuais por resultarem na mineralização completa ou quase completa dos compostos recalcitrantes, com operação em condições suaves da temperatura e a pressão. Esses processos estão baseados na geração do radical livre $\bullet\text{OH}$ (hidroxila) que, por sua vez, tem um poder de oxidação 60 % maior que o peróxido, com capacidade de degradar a carga orgânica de um efluente. Apresenta baixo custo, cinética elevada, forte poder oxidante, além da

possibilidade de tratamento *in situ*, sua principal vantagem sobre os demais processos (ZINKUS et al., 1998).

Baseado nestes propósitos, este trabalho visou tratar os efluentes orgânicos gerados nas aulas experimentais e, também, os resíduos de alguns laboratórios da Escola de Engenharia de Lorena - USP. Utilizando para tanto processos emergentes de tratamento (POA's) associado ao Processo Biológico tradicional.

Metodologia

A amostra inicial foi um padrão sintético contendo todos os reagentes presentes na amostra original. Esta amostra sintética foi estocada à 5°C para evitar possíveis alterações físico-químicas neste produto reacional sintético. Isto foi feito para o melhor controle analítico, pois no padrão sintético é mais fácil obter a reprodutibilidade durante os processos de tratamento, o que seria mais difícil de fazer com a amostra original, devido sua complexidade. Tomou-se o cuidado de caracterizar o efluente objetivado para o tratamento o mais próximo da amostra original. As características físico-químicas da amostra sintética são mostradas conforme a Tabela 1.

Para a otimização dos parâmetros testados, utilizou-se o método Taguchi onde vários tipos de matrizes experimentais são usadas com a finalidade de estudar as variáveis mais influentes através da análise multivariada. Neste trabalho utilizou-se uma matriz L_{27} operando em 3 níveis.

Tabela 1- Características físico-químicas da amostra sintética

Parâmetros	Característica
Aspecto	Turvo e oleoso
Cor (aparente)	3500 Pt Co (Apha)
pH	1,61
Odor	Irritante
DBO	38.070 mg O ₂ /L
DQO	55.000 mg O ₂ /L
Turbidez	8,95 NTU
Massa Específica à 25	1,028 g/mL

Os experimentos foram realizados em escala bancada (processo batelada). Para o tratamento do resíduo orgânico realizaram-se três tipos de processos: tratamento físico-químico, utilizando-se como agente precipitante as soluções de Al₂(SO₄)₃ a 10 % m/m e polieletrólito não iônico a 1 % m/m. Os POA's na presença do reagente de Fenton e ozônio fotocatalisados com radiações no UV; e por fim, este produto foi tratado biologicamente com lodo ativado. Ao final de cada etapa de tratamento foram feitas análises de DQO para medir o grau de redução da taxa poluição do efluente.

Buscando conhecer a melhor eficiência entre os dois agentes precipitantes utilizou-se duas variáveis distintas, diversas concentrações dos agentes (10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL e 50mL) e diversos valores de pH (7,0; 8,0; 9,0 e 10,0).

No tratamento com POA's as variáveis independentes foram utilizadas no reator batelada da seguinte maneira: a ozonização da amostra foi feita pelo sistema de borbulhamento através de difusão, adaptado em sua saída um espalhador de fluxo tipo chuva. O ozônio é produzido pela conversão de O₂ em O₃, no momento da aplicação. O esquema foi montado com uma placa de agitação para promover a homogeneização da amostra com as variáveis (Fenton, O₃ e irradiação UV), um banho termostatizado para o controle da temperatura e um potenciômetro e um eletrodo combinado de vidro para o ajuste do pH. O reagente de Fenton foi adicionado, simultaneamente, através de buretas com as seguintes características: H₂O₂ 30% v/v e FeSO₄·7H₂O a 0,18 mol/L. A irradiação com UV foi efetuada por um sistema de lâmpadas de mercúrio de baixa pressão com potência de 125 W, posicionado-as ao redor do reator.

Para o tratamento biológico foi usado o lodo proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes da própria instituição, caracterizado analiticamente segundo valores dos nutrientes fósforo e nitrogênio, concentração de microrganismos e análise de sólidos suspensos.

A determinação da DQO consistiu no método de redução do Cr⁶⁺ ao Cr³⁺ por meio de agentes redutores presentes na amostra utilizando como agente oxidante o dicromato de potássio

(K₂Cr₂O₇), após digestão por duas horas na presença de H₂SO₄, HgSO₄ e Ag₂SO₄ (catalisador). Após a digestão, a amostra foi medida espectrofotometricamente em função da quantidade de Cr³⁺ formado, com coloração esverdeada (*Standard Methods 20^a Edition*). Para a determinação da DBO utilizou-se o método convencional, (*Standard Methods 20^a Edition*), que consiste na degradação biológica por microrganismos da amostra, durante 5 dias, a 20 °C, utilizando-se como microrganismo o *BOD seed*.

Resultados

O gráfico do resultado da redução percentual da DQO, nas diversas concentrações e valores de pH testados, quando se usou o polieletrólito é mostrado na Figura 1. E para o Al₂(SO₄)₃ é mostrado na Figura 2.

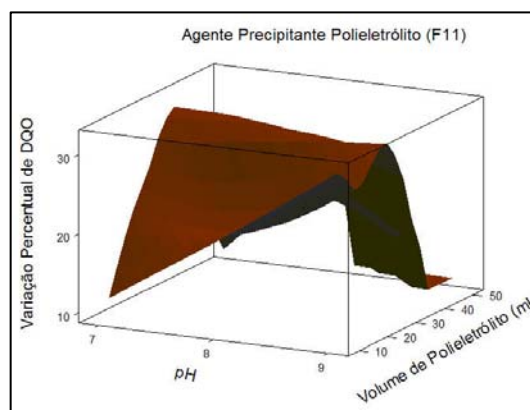


Figura 1- Gráfico da Variação Percentual da DQO para o Polieletrólito

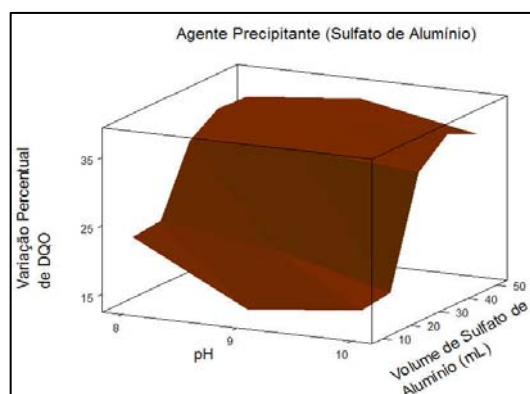


Figura 2- Gráfico da Variação Percentual da DQO para o Sulfato de Alumínio

No tratamento com POA's, analisou-se a influência das variáveis durante os processos de tratamento, a Tabela 2 consta a análise de variância – ANOVA dos efeitos sobre a porcentagem de redução e a Figura 3 mostra o gráfico dos efeitos sobre as variáveis do processo.

Tabela 2 - ANOVA: Efeito sobre a porcentagem de redução

	SQ	gl	SMQ	F	% de Contribuição*
Concentração de Lodo	241.13	2	120.56	2.95	7,35
Tempo de aeração	494.22	2	247.11	6.05	15,10
pH	484.53	2	242.26	5.93	14,78
Temperatura	35.06	2	17.53	0.43	1,07
Concentração de Fenton	60.98	2	30.48	0.75	1,86
Potência de UV	677.38	2	338.70	8.30	20,66
Tempo de UV	304.61	2	152.31	3.73	9,30
Vazão de O ₃	75.45	2	37.73	0.92	2,30
Tempo de O ₃	65.47	2	32.74	0.80	2,00
Velocidade Agitação	304.07	2	152.04	3.72	9,27
Tempo de Agitação	453.82	2	226.91	5.56	13,84
Erro	163.31	4	40.83		2,50
Total	3.360,03		1.639,2		100

Onde: SQ – Soma dos Quadrados

SMQ – Soma Média Quadrática

*Contribuição é definida como $100 \times (SMQ/SMQ_{Total})$

gl – número de graus de liberdade

$SMQ = SQ/gl$

$F = SMQ/SMQ_{erro}$

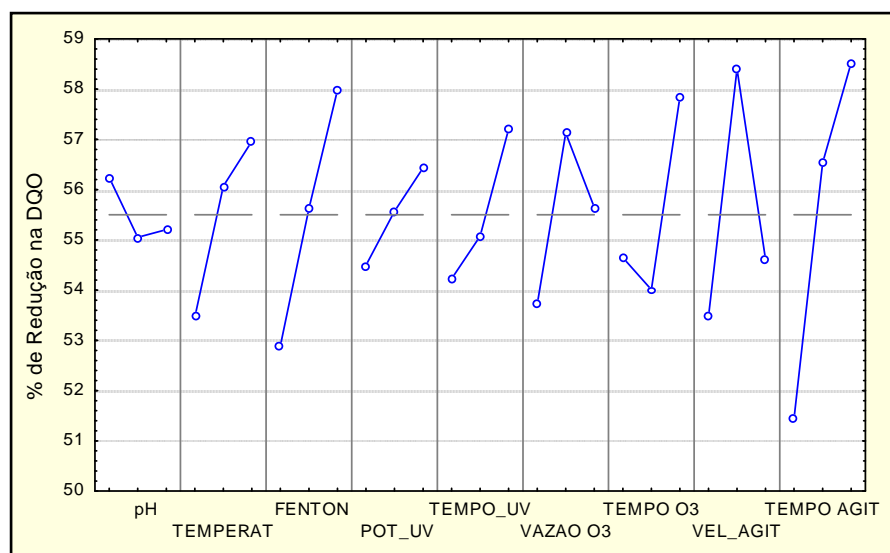


Figura 3- Gráfico dos efeitos sobre as variáveis do processo

O melhor resultado correspondeu ao ensaio 3 da matriz de experimentos estudada, descritos na Tabela 3. Neste ensaio, como pode ser notado, usou-se as três espécies propostas nos POA's (UV/Fenton/O₃).

Tabela 3 - Ensaio 3 da matriz de experimentos L₂₇

Ensaio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L
	Conc. Lodo	Tempo Aeração	pH	T (°C)	Conc. Fenton	Pot. UV	Tempo UV	Fluxo de O ₃	Tempo de O ₃	Veloc. Agitação	Tempo Agitação
3	3,0 g/L	2 h	2	25	10 ml/L	250 W	60 min	4 mg/L	60 min	120 rpm	4h

Os melhores parâmetros encontrados para a amostra sintética foram atribuídos para amostra original do efluente obtendo-se os valores de DQO após cada tratamento conforme mostrados na tabela 4.

Tabela 4- Resultados da amostra original

Amostra Original	DQO [mg O ₂ /L]
Amostra sem Tratamento	21.016
Após Tratamento Físico-Químico	15.117
Após Tratamento com POA's	11.655
Após Tratamento com Lodo Ativado	8.811

Discussões

Para o tratamento físico-químico pode-se observar pela análise dos resultados obtidos, verificou-se que há um decréscimo significativo da DQO quando adicionou-se 30,0mL de polieletrólito em pH 8,0 e 50,0mL de Al₂(SO₄)₃ em pH 9,0. Porém, passando do processo de tratamento tipo batelada (bancada) para um processo piloto e/ou industrial, a quantidade consumida do agente precipitante Al₂(SO₄)₃ será prejudicial, em relação ao resíduo gerado, comparado ao agente polieletrólito. Outro aspecto importante em relação ao polieletrólito é o tempo e facilidade na sua degradação, gerando um resíduo mais "saudável" para a natureza. Assim sendo, decidiu-se em adotar como o agente precipitante nesta etapa do tratamento, o polieletrólito nas condições otimizadas de 30,0 mL da solução a 1 % m/m para cada 250,0 mL da amostra sintética e pH 8,0.

Observando-se os resultados da ANOVA e o gráfico dos efeitos, notou-se que a radiação no UV apresentou a melhor porcentagem de contribuição para o sistema, sendo que foram encontradas taxas maiores de redução quando foram usadas duas lâmpadas. Isso poderia ser justificado pelo processo de foto indução, que relaciona que mesmo em quantidades baixas de agentes oxidantes presentes na amostra, quando estes são fotocatalisados com radiações no UV geram mais radicais hidroxila. Assim, verificou-se que uma quantidade de radiação maior no sistema favoreceu a mineralização dos componentes recalcitrantes presentes, neste efluente em particular, mesmo com concentrações baixas de oxidantes como foi o caso. Segundo Schrank et. al. (2005), quando o peróxido de hidrogênio é irradiado com UV a taxa de degradação de poluente pode ser aumentada.

O tempo de aeração no sistema também contribuiu significativamente para a redução da DQO final, sendo que o nível intermediário (correspondente a 3 hs) foi o que alcançou uma melhor porcentagem de redução. O pH no nível alto (correspondente à 4,0) foi o que melhor contribuiu com a redução da porcentagem DQO. O pH ácido favorece a ação do reagente de Fenton na mineralização dos compostos recalcitrantes.

Os resultados mostraram que o processo biológico contribuiu com 22,45 % na redução da DQO e os POA's contribuíram com 36,12 %. A associação de pré-tratamento físico-químico,

POA's e Processo Biológico levaram a uma redução de 65,03 % em relação à DQO inicial para a amostra sintética e 58 % para a amostra original.

Conclusões

Com os resultados obtidos concluiu-se que o efluente gerado pela Escola de Engenharia de Lorena - USP possui compostos orgânicos não biodegradáveis e os quais não podem ser tratados pelos métodos convencionais (tratamento biológico). A utilização dos processos Oxidativos Avançados (POA's): reagente de Fenton, ozônio e ultravioleta mostrou-se eficiente para a redução da carga recalcitrante deste efluente. Particularmente a radiação com UV mostrou-se eficiente na degradação da DQO do efluente tratado, quando combinado com O₃ e reagente de Fenton. A utilização dos POA's antes do tratamento biológico favoreceu a eficiência no processo de redução da DQO. A associação do pré-tratamento físico-químico, POA's e tratamento biológico com lodo ativado contribuiu para a melhor redução da DQO do efluente, tendo conseguido 65,03 % de redução da DQO do efluente sintético e 58 % de redução para amostra original. A DQO final do efluente original foi da ordem de 8.000 mg O₂/L sendo um valor ainda alto para descarte direto nos corpos d'água. Ele pode ser descartado em estações de tratamento convencionais que recebem efluentes com DQO da ordem de 6.000 a 9.000 mg O₂/L.

Agradecimentos

À CAPES

Referências

- RAJ, C.B. & QUEN, H.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. 2005. Singapore Utilities International Pte Ltd, Innovation Centre (NTU). Chemical Engineering Science 60, 5305 – 5311. 2005.
- SCHRANK, S.G., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M., SCHRÖDER, H.Fr. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. Chemosphere 60, 644–655. 2005.
- SOUZA, G. M. S. Tratamento de Efluentes e Reuso da Água – Soluções para o Problema da Escassez da Água. São Paulo, Editora Tocaliano. 2002.
- ZINKUS, G. A. "Identify Appropriate Water Reclamation Technologies", Chemical Engineering Progress, 19-31, May. 1998.