

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL

Ivy dos Santos Oliveira¹, Messias Borges Silva², Silvio Silvério da Silva³, José Geraldo da Cruz Pradella⁴

^{1,4}Universidade de São Paulo-Instituto Butantan/Departamento de Biotecnologia, Laboratório de Fermentação, e-mail: ivyso@dequi.eel.usp.br

²Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP/Departamento de Engenharia Química, Grupo de Meio Ambiente, e-mail: messias@dequi.eel.usp.br

³Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP/Departamento de Biotecnologia, Grupo de Microbiologia Aplicada e Bioprocessos, e-mail: silvio@debiq.eel.usp.br

Resumo- As indústrias têxteis são grandes consumidoras de água e de corantes sintéticos, geradores de elevadas cargas de efluentes com elevada carga orgânica. A grande diversidade e complexidade desses efluentes têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias devido à preocupação com a estética e qualidade do ambiente atingido por esses efluentes coloridos, especialmente de corantes têxteis. Os métodos químicos chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA's) são uma alternativa para o tratamento de efluentes com compostos recalcitrantes, devido ao fato de gerarem, no meio reacional, um agente oxidante ($\bullet\text{OH}$) capaz de degradar os contaminantes, num curto intervalo de tempo. Nesses processos, são comumente usados ozônio, reagente de Fenton (mistura de sal de ferro com peróxido de hidrogênio) fotocatalisados, ou não, com radiação no UV, onde geram como subprodutos CO_2 e H_2O . Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilização do tratamento dos resíduos têxteis empregando os POA's. Resultados preliminares para avaliar o desempenho dos POA's apresentaram-se bastante promissores para o tratamento desse tipo de resíduo.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, tratamento de efluentes líquidos, processos fotocatalíticos, efluentes têxteis, fotocatalise homogênea.

Área do Conhecimento: Engenharia

Introdução

A indústria têxtil utiliza um grande volume de água durante os processos, gerando um volume bastante elevado de água residuária com elevada carga orgânica; sendo que os compostos presentes são em sua grande maioria não-biodegradáveis. Dentre outras espécies químicas presentes no meio, especial atenção tem sido dada aos corantes reativos, principalmente em função de sua elevada toxicidade e resistência ao ataque microbiano. Imposições cada vez mais rigorosas e urgente melhoria da qualidade dos descartes líquidos têm levado à busca do desenvolvimento de técnicas alternativas para tratamento de efluentes. Estas tecnologias, para ter a sua inserção assegurada no mercado, devem ser limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com o menor custo possível (DEZOTTI, 2000).

Estes efluentes causam danos severos à natureza e, portanto, é de fundamental importância o seu tratamento antes de serem descarregados. Assim, outras possibilidades ao tratamento de efluentes vêm sendo exaustivamente estudadas, como é o caso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na geração de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) e estão sendo utilizados para o tratamento de

diversos tipos de efluentes sendo que se têm mostrado serem bastante promissores pois conduzem a produtos finais mineralizados, como destaque o trabalho de Guimarães e Silva (2007) que estudaram o sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ em vários azo corantes tendo obtido excelentes resultados de descoloração, com índices próximos a 100% de descoloração.

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na geração de radicais hidroxil $\bullet\text{OH}$, que possuem um potencial de oxidação superior ao do peróxido e reagem rápida e não-seletivamente com inúmeros compostos orgânicos. O reagente Fenton é um Processo Oxidativo Avançado; em que há a geração de radicais hidroxil a partir da decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por íons ferro e que vem sendo largamente utilizado no tratamento de contaminantes em soluções aquosas. Nesses processos também é usado ozônio fotocatalisado ou não com radiação no UV (DANTAS, 2005).

Este trabalho teve como objetivo estudar a viabilização do tratamento dos resíduos têxteis empregando os POA's. Resultados preliminares para avaliar o desempenho dos POA's apresentaram-se promissores para o tratamento desse tipo de resíduo.

Metodologia

O resíduo (Figura 1) proveniente da indústria têxtil foi estocado em uma câmara fria à 5° C com o objetivo de manter suas características físico-químicas durante toda a pesquisa.



Figura 1- Resíduo têxtil

A metodologia para determinação da Cor e da Turbidez foi método titulométrico com tiosulfato de sódio e medição no turbidímetro respectivamente. Para a análise da massa específica à 25 °C utilizou-se um picnômetro.

O emprego dos Processos Oxidativos Avançados consistiu no uso do reagente de Fenton e ozônio fotocatalisados com radiações no ultravioleta. Foi usado nesta etapa um reator do tipo tubular mostrado na Figura 2. As variáveis dependentes empregadas foram pH; temperatura; concentração de Fenton; uso de UV; concentração de ozônio e tempo de reação.



Figura 2- Reator Tubular

A ozonização do sistema foi mediante borbulhamento através de difusão, adaptado em sua saída um espalhador de fluxo tipo chuveiro. O ozônio é obtido pela conversão de O₂ em O₃ através do equipamento Gerador de Ozônio MV 01, que permite um controle na variação no seu fluxo (quantidade). Esse equipamento pertencente ao laboratório de Meio Ambiente vinculado ao DEQUI (Departamento de Engenharia Química da EEL-USP).

Para a adição do volume dos reagentes (H₂O₂ a 30 % v/v e FeSO₄·7H₂O a 0,18 mol L⁻¹) que formam o reagente de Fenton, foram utilizadas buretas, da seguinte maneira: primeiro adicionou-se gotejando o H₂O₂ e em seguida o FeSO₄·7H₂O. Ajustando o pH segundo a planilha de

experimentos, pois para a maior eficiência da atuação do reagente de Fenton é usualmente necessário pH ácido. Nessa etapa de tratamento foi avaliada a planilha de experimentos L₈.

Para a análise da DQO do efluente foi usado o Standard Methods 20^a Edition. O método consiste na redução do Cr⁶⁺ ao Cr³⁺ por meio de agentes redutores presentes na amostra, após digestão por duas horas na presença de H₂SO₄, HgSO₄ e Ag₂SO₄ (catalisador). Após a digestão, a amostra digerida é lida em função da quantidade de Cr³⁺ formado, com coloração esverdeada.

Foram efetuados ensaios preliminares para avaliar o comportamento dos POA's empregando-se o reator tubular.

Para a otimização dos parâmetros testados, foi realizado um planejamento estatístico onde as variáveis selecionadas foram: pH, temperatura, concentração de Fenton, uso de UV, concentração de ozônio e tempo de reação. A Tabela 1 apresenta os níveis escolhidos para cada variável proposta no tratamento com POA's.

Tabela 1- Fatores de controle e níveis para o tratamento preliminar com POA's

Variáveis de Controle	Fatores	
	1	2
A – pH	2	4
B – Temperatura (°C)	25	35
C – Concentração de Fenton (mL L ⁻¹)	Sem	Com (10)
D – UV (W)	Sem	Com (17)
E – Ozônio (mg L ⁻¹)	Sem	Com (4)
F – Coluna Vazia	-	-
G – Tempo de reação (min)	30	90

onde: concentração de Fenton corresponde à: H₂O₂: 10,0 mL e Fe²⁺: 11,0 mL

Foi efetuado um planejamento fatorial para esses ensaios preliminares, representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L₈ conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2– Arranjo Ortogonal de Taguchi L₈ para o tratamento preliminar com POA's

ω _i	A pH	B T (°C)	C Conc. Fenton (mL L ⁻¹)	D UV (W)	E O ₃ (mg L ⁻¹)	F Coluna Vazia	G Tempo de Reação (h)
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Resultados

A análise dos testes estatísticos foi realizada utilizando-se o software STATISTICA versão 6.0, considerando como variável resposta a porcentagem de redução da DQO do resíduo ao final de cada etapa de tratamento. Os resultados foram expressos em Tabelas de estimativas de efeitos, erros-padrão (teste t de Student's), e ainda em Tabelas de análise de variância com colunas de causa de variação (CV), graus de liberdade (GL), soma de quadrática dos fatores (SQF), soma média quadrática (SMQF), teste F e nível de significância (P-Value). Modelos foram determinados por meio de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados aplicada aos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial completo.

Os ensaios realizados não foram feitos em duplicata assim não se pôde estimar o erro analítico.

As características preliminares determinadas do efluente estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3– Características físico-químicas da amostra sintética.

Parâmetros	Característica
Aspecto	Turvo
Cor (aparente)	750 Pt Co
pH	11,97
Odor	Irritante
DQO	1.544 mgO ₂ /L
Turbidez	203,0 NTU
Massa Específica à 25 °C	1,01 g/mL

A Tabela 4 mostra a porcentagem de redução e os valores de DQO encontrados para cada experimento proposto para o tratamento efetivado.

Tabela 4– Resultados de DQO da matriz L₈.

Ensaio	DQO [mgO ₂ /L]		%
	Efluente	Tratado	
1	1.544	1.118	27.59
2	1.544	1.107	28.30
3	1.544	1.080	30.04
4	1.544	1.003	35.04
5	1.544	988	36.00
6	1.544	1.019	34.00
7	1.544	1.252	18.91
8	1.544	1.178	23.70

Com a análise da influência das variáveis durante os ensaios, a Figura 3 mostra o gráfico dos efeitos sobre as variáveis do processo e na

Tabela 5 consta a análise de variância – ANOVA dos efeitos sobre a porcentagem de redução.

Tabela 5 – ANOVA: Efeito sobre a porcentagem de redução.

	SS	df	MS	F	p
1-pH	8.7990	1	8.7990	0.56824	0.588782
2-T (°C)	41.1778	1	41.1778	2.65927	0.350195
3-Fenton	167.7196	1	167.7196	10.83137	0.187793
4-UV	9.0951	1	9.0951	0.58736	0.583706
5-Ozônio	1.0878	1	1.0878	0.07025	0.835057
6-Tempo	0.7503	1	0.7503	0.04846	0.862063
Residual	15.4846	1	15.4846		

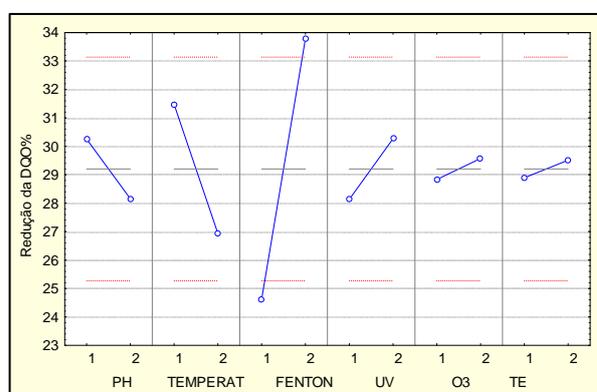


Figura 2 – Gráfico dos Efeitos

Discussões

Pela análise dos resultados obtidos com os ensaios preliminares, verificou-se que há um decréscimo do valor da DQO quando o efluente foi submetido ao tratamento com POA's. Como se pode notar o experimento cinco foi o que apresentou melhor porcentagem de redução na DQO do efluente. Sendo que para este ensaio foram usadas as seguintes concentrações e valores dos fatores analisados: pH = 4,0; Temperatura = 25 °C; Concentração de Reagente de Fenton = 10,0 mL; Ozônio = 4,0 mg/L e Tempo de Reação = 90 min.

Observando-se os resultados da ANOVA e o gráfico dos efeitos, notou-se que as variáveis temperatura e o reagente de Fenton foram os fatores que melhor apresentaram uma porcentagem de contribuição para o sistema. O pH ácido favorece a ação do reagente de Fenton na mineralização dos compostos recalcitrantes. Verificou-se que a temperatura também contribuiu significativamente para a redução da DQO final, sendo que o nível baixo (correspondente a 25°C) foi o que alcançou uma melhor porcentagem de redução. Embora a ANOVA tenha apresentado

estes resultados do ponto de vista analítico não mostrou contribuição significativa por isso vamos repetir os ensaios. Pela ANOVA, verificou-se que o reagente de Fenton e Temperatura foram os fatores mais influentes do ponto de vista qualitativo, mas do ponto de vista quantitativo, nenhum fator apresentou p-value inferior a 0,05 evidenciando que ainda não se pode considerar essas influências significantes com intervalo de confiança de 95%.

Conclusões

Pode-se num primeiro momento atribuir essa baixa significância à variabilidade do sistema de medição da DQO, o que será melhor investigado nas próximas etapas.

Mesmo assim pode-se considerar que estes experimentos preliminares foram importantes para um primeiro contato como o laboratório e com parte dos processos que estarão sendo estudados durante a pesquisa.

Conclui-se ainda, que pela análise dos resultados verificou-se que há um decréscimo do valor da DQO quando o efluente foi submetido ao tratamento com POA's. Os POA's mostraram ser tecnologias promissoras para o tratamento de resíduos recalcitrantes.

Agradecimentos

FAPESP e CNPQ

Referências

- DANTAS, T.L.P. Decomposição de peróxido e hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluentes têxtil por reagente de Fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- DEZOTTI, M. Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos. Capítulo 5. Processos Oxidativos Avançados – Parte 1. 2000.
- GUIMARÃES, O.L.C., SILVA, M. B. Hybrid Neural Model for Decoloration by UV/H₂O₂ Envolving Process Variables and Structural Parameters Characteristics to Azo Dyes. Chemical Engeneering and Processing, v. 46, p. 45-51, 2007.