

ESTUDO EXPLORATÓRIO DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ANTIGO ATERRO DE GUARATINGUETÁ-SP POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA

André Luís de Castro Peixoto, Aline Alves de Freitas, Renata Franciele Marciel, Messias Borges Silva, Hélcio José Izário Filho

Escola de Engenharia de Lorena da USP/Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Bairro do Campinho, 12.602-810, Lorena/SP, alcpeixoto@gmail.com

Resumo- Dentre as tecnologias de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidas, destaca-se a ozonização catalítica homogênea com a utilização de íons de metais de transição. Este trabalho tem como objetivo selecionar os fatores mais significativos ao processo de mineralização dos constituintes orgânicos do chorume recalcitrante proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá- SP, pelo método de ozonização catalítica homogênea (íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}). Assim sendo, tratou-se 900 mL de lixiviado “in natura”, com DQO de 1013 mg L^{-1} , por 30 min, em sistema semi-contínuo. Dentre as espécies utilizadas como catalisadores na geração de radicais hidroxilas, destacaram-se os íons férrico e ferroso por apresentarem maior eficiência ($F = 9,72$) na redução de DQO, com grau de confiança de 99,5 %.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, ozonização catalítica homogênea, chorume, Taguchi.

Área do Conhecimento: Engenharia Química

Introdução

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, com diversos reagentes químicos, os Processos Oxidativos Avançados apresentam a mesma característica química, ou seja, a produção de radicais livres hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Os radicais livres hidroxilas correspondem a espécies químicas de extraordinária capacidade reativa, pouco seletiva, com potencial de 2,8 V, atacando a maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas da ordem de $10^6\text{-}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ANDREOZZI; CAPRIO; INSOLA, 1999). Devido à sua alta reatividade, os radicais livres hidroxilas podem provocar a total mineralização de compostos orgânicos em compostos inócuos como CO_2 e água (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004).

Dentre as técnicas atualmente exploradas em escala laboratorial, e que vêm ganhando destaque técnico-científico, tem-se a ozonização catalítica homogênea, sendo essa tecnologia capaz de remover compostos orgânicos refratários. É um conjunto de técnicas capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido, o que não é observado pelo processo de ozonização

convencional devido à formação de compostos refratários. Além disso, compostos seqüestradores de radicais hidroxila (como os íons carbonato) não interferem no processo de ozonização catalítica, provavelmente devido à formação do complexo entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo ozônio. Como resultado, os processos catalíticos apresentam maior eficiência de remoção de carga orgânica e reduzido consumo de ozônio. No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio racional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Este trabalho tem como objetivo selecionar os fatores mais significativos ao processo de mineralização dos constituintes orgânicos do chorume recalcitrante proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá, região do Vale do Paraíba, interior de São Paulo, pelo método de ozonização catalítica homogênea (com íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}), tratando o lixiviado tal qual amostrado no aterro (sem nenhum tratamento prévio). Para tal finalidade, utilizou-se do arranjo ortogonal L16 de Taguchi.

Metodologia

Os padrões metálicos utilizados como catalisadores na geração dos radicais livres hidroxilas, com concentração de 1 mg mL^{-1} , foram da marca SpecSol com rastreabilidade NIST. O

ozônio foi gerado pela conversão de O_2 em O_3 por meio do equipamento marca Auje, modelo MV 01, pelo método de descarga elétrica por barreiras dielétricas (efeito Corona), com as seguintes características: 220 V, potência máxima de 60 W e pressão de trabalho abaixo de 2 bar. Utilizou-se, desde a etapa de aferição do ozonizador, até o experimento final de tratamento do chorume, alimentação do gerador de ozônio por cilindro de oxigênio, marca AGA, com pureza nominal de 99,99 %.

A execução de todas as etapas de tratamento do chorume de Guaratinguetá foi realizada em reator constituído por corpo de vidro borossilicato encamisado com 99,5 mm de diâmetro por 450 mm de altura. A tampa do reator foi feita em Nylon 6 (ou Nylon comum). A injeção do ozônio no interior do reator químico foi feita pela sua base, por uma placa de vidro sinterizado de porosidade máxima de 16 μm . Em todos os experimentos de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea, utilizaram-se 900 mL de volume total de efluente (chorume), medido em proveta, mantendo-se constante o fluxo de gás ozônio e o pH do meio reacional. O ácido sulfúrico e a soda cáustica utilizados na manutenção do pH do meio reacional foram de pureza analítica (P.A.) marca Dinâmica. No tratamento do chorume, utilizou-se também de lâmpada germicida (emissão no UV – ao redor de 254 nm), marca GE, com 16 W de potência. O estudo exploratório com os fatores selecionados para o tratamento do chorume por ozonização catalítica com metais de transição, combinado com a fotocatalise (UV), foi avaliado segundo um planejamento de experimentos com arranjo ortogonal de Taguchi L16, a 2 níveis, resultando em uma matriz de 16 experimentos. Todos os experimentos foram feitos em duplicatas (réplicas verdadeiras), buscando o valor do erro experimental envolvido no processo de tratamento do chorume. Utilizou-se tempo de reação de 30 min, sendo o chorume tratado armazenado em câmara fria a 4 °C ao final de cada etapa do planejamento, para as respectivas caracterizações químicas. Os fatores com os respectivos níveis (baixo e alto) analisados foram: vazão da mistura gasosa O_2-O_3 (fator A: 3 e 5 $L h^{-1}$), concentrações dos metais de transição $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ (fator B: 5 e 10 $mg L^{-1}$), Zn^{2+} (fator C: 2,5 e 5,0 $mg L^{-1}$), Mn^{2+} (fator D: 0,5 e 1,0 $mg L^{-1}$), Ni^{2+} (fator E: 1 e 2 $mg L^{-1}$), Cr^{3+} (fator F: 2,5 e 5,0 $mg L^{-1}$), pH do meio reacional (fator G: 5 e 8) e influência da irradiação ultravioleta (fator H: ausência e presença da lâmpada). Optou-se por unir os íons férrico e ferroso em um único fator (fator B) para eliminar o efeito de confundimento. Os valores escolhidos para os níveis alto das concentrações dos metais de transição foram baseados nos limites estabelecidos pelo Artigo 18 da CETESB. A variável-resposta utilizada no acompanhamento

experimental do arranjo ortogonal L16 foi a demanda química de oxigênio (DQO) por ser um parâmetro analítico-ambiental consolidado mundialmente e também por ser de fácil determinação.

Resultados

A Tabela 1 mostra os resultados experimentais DQO média ($mg L^{-1}$), desvio-padrão (Sp) e porcentagem de redução da DQO em relação ao chorume “in natura”, obtidos no tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea, segundo planejamento L16 de Taguchi. Os dados experimentais correspondem às duplicatas verdadeiras de cada condição experimental proposta para o presente estudo. O efluente estudado apresenta DQO média representativa de 1013 $mg L^{-1} O_2$ (PEIXOTO *et al.*, 2008).

Tabela 1 – Média da DQO ($mg L^{-1}$), após 30 min de reação, e respectivos valores de desvio-padrão (Sp) e redução global média da DQO (%), obtidos por meio do tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea (Taguchi L16).

Nº Experimento	Média ($mg L^{-1}$)	Sp	Redução global (%)
1	904	107	11
2	987	105	3
3	840	71	17
4	824	66	19
5	1058	170	-4
6	1016	24	0
7	839	165	17
8	826	70	18
9	836	82	17
10	939	107	7
11	824	28	19
12	953	96	6
13	776	66	23
14	964	78	5
15	879	36	13
16	968	86	5

A Tabela 2 mostra a ANOVA dos fatores envolvidos no estudo exploratório do tratamento de chorume “in natura”. A Figura 1 mostra o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas da redução percentual da DQO.

Tabela 2 - Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de DQO da matriz fatorial fracionada L16.

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Soma Média dos Quadrados	F	p
A	1	34 748	34 748	4,89	0,037
B	1	69 158	69 158	9,72	0,005
C	1	750	750	0,11	0,748
D	1	10 262	10 262	1,44	0,242
E	1	33 743	33 743	4,74	0,040
F	1	31 010	31 010	4,36	0,048
G	1	733	733	0,10	0,751
H	1	3 545	3 545	0,50	0,487
Erro	23	163 590	7 113		
Total	31	347 539			

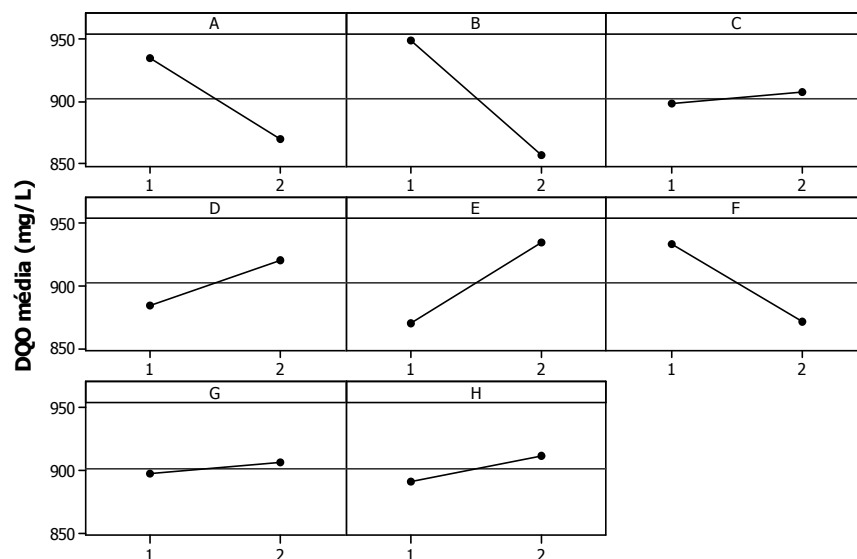


Figura 1 - Efeitos principais em relação à média das respostas da DQO dos fatores utilizados no tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea utilizando matriz L16 de Taguchi.

Discussão

Conforme Tabela 1, verifica-se que houve melhor degradação da matéria orgânica presente no chorume “in natura” para a condição experimental número 13, com DQO final de 729 e 823 mg L⁻¹ para os respectivos conjuntos de dados (réplicas) e redução global (considerando-se ambos conjuntos de dados) de DQO igual a 23 %.

Para as condições experimentais 5 e 6, no entanto, não houve degradação da matéria orgânica no chorume, conforme valores de redução de DQO (-4 e 0 %, respectivamente). Melhores resultados de degradação da matéria orgânica presente no chorume podem ser alcançados aumentando o tempo de tratamento do efluente (tempo superior a 30 min). No entanto, optou-se por tempo reduzido de tratamento do lixiviado, por ser um estudo exploratório dos

fatores envolvidos na ozonização catalítica homogênea, auxiliando na busca pelos fatores efetivos no tratamento do efluente em estudo.

Pela ANOVA (Tabela 2) verifica-se que o fator mais significativo no processo estudado na matriz L16 é a presença dos íons férrico e ferroso (fator B), com F igual a 9,72 e p-valor igual a 0,005 (99,5 % de confiança). Também são significativos os fatores vazão de ozônio (fator A) e íons Ni^{2+} e Cr^{3+} , com confiança mínima de 96,3 % para o fator A. Demais fatores (C, D, G e H) não se demonstraram estatisticamente significativos ao processo de tratamento de chorume, nas condições experimentais adotadas na matriz de Taguchi L16. Comparando os valores do teste F, observa-se que o conjunto de íons férrico e ferroso são 2 vezes mais significativo na depreciação da DQO que os íons níquelico e crômico. Também, verifica-se pelo Artigo 18 da CETESB, que há uma tolerância maior para descarte do ferro solúvel ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$) do que para Ni^{2+} ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) e Cr^{3+} ($4,9 \text{ mg L}^{-1}$). Assim, dentre os íons utilizados com o intuito de potencializar o efeito de geração de radicais hidroxilas, a partir do ozônio, destacam-se Fe^{2+} e Fe^{3+} . A ineficiência da irradiação UV pode ser conseqüência da presença de material particulado e de ácidos húmicos e fúlvicos que absorvem radiação na região do ultravioleta, diminuindo drasticamente a eficiência de processos fotoirradiados.

Visando diminuir o valor da demanda química de oxigênio, a seguinte configuração dos fatores estudados deve ser adotada, conforme informações da Figura 1: fator vazão de ozônio, A, no nível alto (5 L h^{-1}); fator concentrações dos íons férrico e ferroso, B, no nível alto (10 mg L^{-1} para Fe^{2+} e 10 mg L^{-1} para Fe^{3+}); fator concentração de Zn^{2+} , C, no nível baixo ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$); fator concentração de íon manganoso, D, no nível baixo ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$); fator concentração de Ni^{2+} , E, no nível baixo ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$); fator concentração de Cr^{3+} , F, no nível alto ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$); fator pH do meio reacional, G, no nível baixo (5,0); e fator influência da irradiação ultravioleta (254 nm de comprimento de onda), H, no nível baixo (não utilização da lâmpada germicida).

Conclusão

Com a utilização da matriz experimental Taguchi L16 (ferramenta da Qualidade) foi possível identificar os fatores mais significativos na redução percentual da DQO. Obtiveram-se F igual a 4,89 para vazão de ozônio, 9,72 para concentração de íons ferroso e férrico, 4,74 para o íon níquelico e 4,36 para o íon crômio. Porém, como os íons do elemento ferro representam uma menor preocupação ambiental, com maiores concentrações permitidas para descarte, optou-se em mantê-los para estudos posteriores. Os

experimentos fotoirradiados não foram eficientes devido às características físicas (material particulado em suspensão) e químicas (ácidos húmicos e fúlvicos) do chorume, uma vez que não houve pré-tratamento do chorume (filtração ou coagulação, por exemplo).

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado Demanda Social.

Referências

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today C**. V. 53, p. 51-59, 1999.
- ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica (SP)**. n.26, p. 76-86, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quim. Nova**, V. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- PEIXOTO et al. Caracterização de constituintes inorgânicos e orgânicos do chorume do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP: estudo de caso. **Quim. Nova**, submetido (2008).
- SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, V. 29, n. 2, 2004.