

TRATAMENTO DO CHORUME PROVENIENTE DO ANTIGO ATERRO DE GUARATINGUETÁ-SP POR MEIO DA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA

André Luís de Castro Peixoto, Aline Alves de Freitas, Renata Franciele Marciel, 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

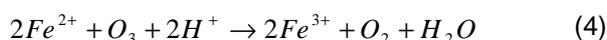
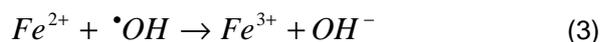
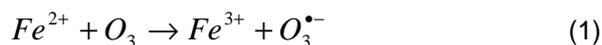
Resumo- Dentre as tecnologias de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidas, destaca-se a ozonização catalítica homogênea com a utilização de íons de metais de transição, potencializando a geração do forte agente oxidante radical livre hidroxila. Este trabalho tem como objetivo buscar a mineralização dos compostos orgânicos refratários presentes no chorume proveniente do antigo aterro controlado de Guaratinguetá-SP por meio da ozonização ativada pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Para tal finalidade, fez-se uso do conjunto de ferramentas estatísticas L8 de Taguchi. Os resultados demonstram forte sinergismo estatístico entre os fatores vazão de ozônio e concentração de íons férrico (teste F igual a 189 e grau de confiança de 99,99999 %), o que evidencia o efeito catalítico dessa espécie iônica sobre o ozônio molecular, potencializando a degradação orgânica do efluente pela espécie radicalar $\cdot OH$.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, ozonização catalítica homogênea, chorume, Taguchi.
Área do Conhecimento: Engenharia Química

Introdução

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. O mecanismo de geração do agente oxidante $\cdot OH$, responsável pela mineralização de poluentes orgânicos presentes em efluentes como o chorume, é baseado na ativação do ozônio por íons metálicos presentes em solução aquosa. A ozonização catalítica corresponde em um método efetivo na remoção de vários compostos orgânicos presentes em água e em efluentes aquosos. Contudo, esse método ainda é empregado principalmente em escala laboratorial (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

As Equações de 1 a 3 ilustram propostas de mecanismos de reação do Fe^{2+} com ozônio (LEGUBE; LEITNER, 1999) e a Equação 4 mostra o balanço global das Equações de 1 a 3.



A tecnologia de ozonização catalítica homogênea é capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica em compostos inócuos como CO_2 e água, 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 livres hidroxila como os íons carbonato, por exemplo, não interferem no processo de ozonização catalítico, 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 associado a um menor consumo de ozônio (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Este trabalho tem como objetivo buscar a mineralização dos compostos orgânicos refratários presentes no chorume proveniente do antigo aterro controlado de Guaratinguetá-SP por meio da ozonização ativada pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Para tal finalidade, fez-se uso do conjunto de ferramentas estatísticas L8 de Taguchi.

Metodologia

O ozônio utilizado no tratamento do chorume 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 alimentação do gerador de ozônio por cilindro de oxigênio, marca AGA, com pureza nominal de 99,99 %. A execução de todos os experimentos de tratamento do chorume de Guaratinguetá-SP 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 de 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.

O estudo de tratamento do chorume *in natura* foi realizado conforme planejamento estatístico L8 de Taguchi. Nenhum tratamento prévio do efluente foi realizado como, por exemplo, filtração ou coagulação. Foram avaliados os fatores vazão de mistura oxigênio-ozônio (fator A, coluna 2), concentração de íon ferroso (fator B, coluna 3), concentração de íon férrico (fator C, coluna 4) e pH do meio reacional (fator D, coluna 5), conforme Tabela 1. Utilizou-se a coluna 1 para o estudo de interação AB, a coluna 6 para a interação AC e a coluna 7 para a interação AD. A Tabela 2 mostra os valores dos níveis utilizados no estudo de tratamento de chorume pelo arranjo ortogonal L8 de Taguchi. Os valores dos níveis altos para os íons metálicos, presentes na Tabela 2, foram escolhidos conforme legislação estadual vigente (Artigo 18 da CETESB). Os experimentos da matriz fracionada foram realizados em duplicatas verdadeiras para obtenção do erro experimental envolvido. Após as 4 h de reação química, fez-se a análise da demanda química de oxigênio (DQO) para avaliar a eficiência do tratamento químico do efluente. Escolheu-se a DQO como variável-resposta por ser um parâmetro analítico-ambiental consolidado mundialmente e também por ser de fácil determinação.

Tabela 1 - Arranjo ortogonal de Taguchi L8, a 2 níveis (baixo representado por 1 e alto representado por 2), para o estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea.

N	Coluna nº						
	1	2	3	4	5	6	7
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

Tabela 2 - Valores utilizados pela matriz experimental L8 de Taguchi para os fatores vazão de ozônio (A), em L h⁻¹, concentrações, em mg L⁻¹, dos íons metálicos de transição Fe²⁺ (B) e Fe³⁺ (C) e pH (D) do meio reacional.

Níveis	Fatores			
	A	B	C	D
1	3,0	5,0	5,0	2,0
2	5,0	10,0	10,0	5,0

Resultados

A Tabela 3 mostra os resultados experimentais da DQO média, desvio-padrão e porcentagem de redução global da DQO obtidos no tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea, conforme planejamento experimental L8 de Taguchi.

Tabela 3 - Valores médios da DQO (mg L⁻¹), e respectivos valores de desvio-padrão (Sp) e de réplicas de determinações analíticas (N), obtidos por meio do tratamento de chorume (4 h de reação) por ozonização catalítica homogênea, utilizando matriz fatorial fracionada L8 de Taguchi.

Exp.	DQO (mg L ⁻¹)	Sp	N	Redução (%)
1	715	11	11	29
2	651	40	14	36
3	694	10	10	31
4	575	1	8	43
5	530	20	9	48
6	698	4	8	31
7	560	19	14	45
8	704	1	12	31

Tendo os resultados de redução percentual de DQO, obteve-se a Análise de Variância (ANOVA) dos fatores envolvidos no tratamento de chorume (Taguchi L8), conforme Tabela 4.

A Figura 1 mostra o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas (redução percentual da DQO), para o planejamento L8.

Tabela 4 - Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de DQO da matriz fatorial fracionada L8.

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Soma Média dos Quadrados	F	p
A	1	50,72	50,72	16,06	0,004
B	1	8,85	8,85	2,80	0,133
C	1	40,80	40,80	12,91	0,007
D	1	2,24	2,24	0,71	0,424
AB	1	43,53	43,53	13,78	0,006
AC	1	596,81	596,81	188,91	0,000
AD	1	15,48	15,48	4,90	0,058
Erro	8	25,27	40,75		
Total	15	783,70			

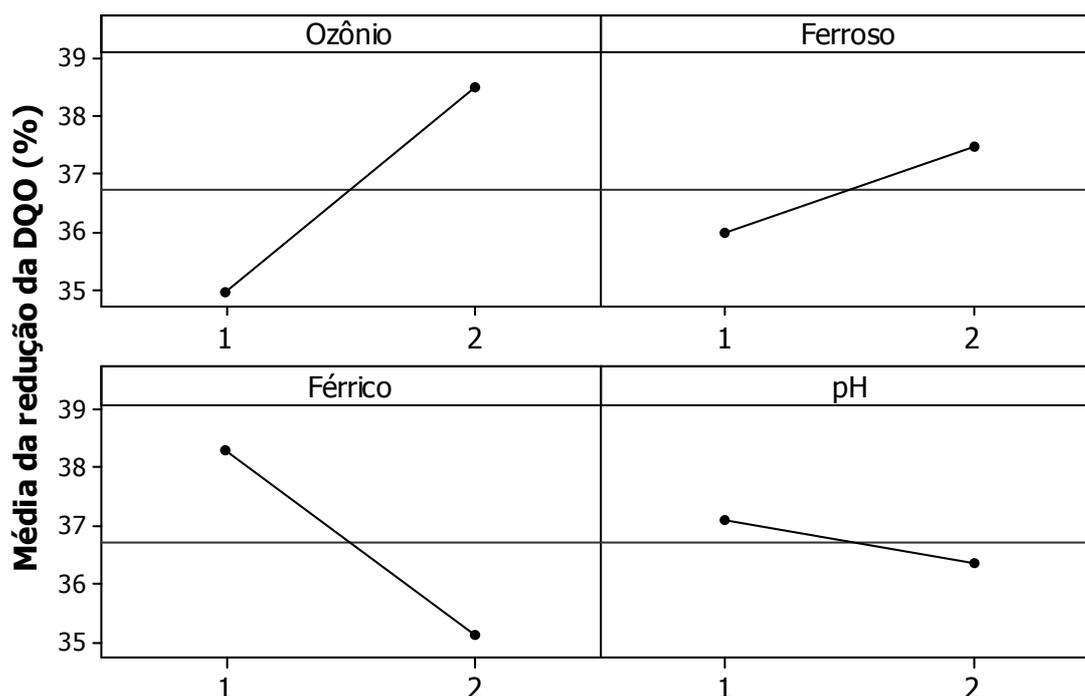


Figura 1 - Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de redução da DQO) dos fatores utilizados no tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea, segundo matriz L8.

Discussão

Conforme dados da Tabela 3, verifica-se que houve depreciação mínima da DQO para a

condição experimental 1 (fatores A, B, C e D no nível baixo), com redução média de 29 %. Resultado máximo de redução na DQO foi alcançado pelo experimento 5, com depreciação de 48 %, sendo ajustado os fatores A e B no nível alto e os fatores C e D no nível baixo (Tabela 1).

Conforme dados gerados pela ANOVA mostrados na Tabela 4, verifica-se que os fatores vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio (fator A), concentração de ferro solúvel (fator B) e concentração de íon férrico (fator C) são estatisticamente significativos, com grau de confiança de 99,6 %, 86,7 % e 98,5 %, respectivamente. Verifica-se, também, que o pH, nos níveis adotados pela Tabela 2, não exerce influência sobre a variável-resposta (porcentagem de redução da DQO), devido ao baixo valor apresentado pelo teste F ($F = 0,71$). Comparando as informações do teste F, vê-se que o fator A é 5,7 vezes mais significativo que o fator B e 1,2 vezes mais significativo que o fator C. O fator C é 4,6 vezes mais influente, na redução percentual da DQO, que o fator B. Essa resposta dos efeitos principais era esperada, uma vez que o ozônio molecular é um agente oxidante forte ($E^0 = 2,1$ V). Pela ANOVA constata-se efeito de antagonismo nos processos de interação de segunda ordem, entre os fatores A e B (interação AB) e os fatores A e D (interação AD), uma vez que o teste F das interações (13,78 para AB e 4,90 para AD) é menor que o valor apresentado pelo efeito principal de A ($F = 16,06$). Para a interação de segunda ordem entre os fatores A e C, no entanto, há efeito de sinergismo, uma vez que o valor de F da interação AC é 11,8 vezes maior que o valor de F apresentado pelo fator A, e 14,6 vezes maior que o valor de F apresentado pelo fator C. Essa resposta de forte sinergismo AC indica o efeito catalítico do íon férrico sobre a geração de radicais livres hidroxilas a partir do ozônio molecular.

Pela Figura 1 é possível visualizar a melhor configuração experimental dada segundo os efeitos principais dos fatores A, B, C e D. Visando aumentar o valor da variável-resposta (redução percentual da DQO) deve-se buscar a seguinte configuração: nível alto para fatores A e B e nível baixo para os fatores C e D. Esse arranjo de fatores corresponde à condição experimental nº 3 do planejamento experimental L8 (Tabela 1). Deve-se perceber que a análise dos efeitos principais não leva em consideração as interações existentes entre os fatores.

Conclusão

Por meio do teste F (ANOVA), verificou-se que os efeitos principais vazão de ozônio (fator A), concentração do íon ferroso (fator B) e concentração do íon férrico (fator C) são estatisticamente significativos. No entanto, maior atenção deve ser dada ao ajuste dos níveis dos fatores A e C, uma vez que a interação entre ambos se demonstrou como mais influente na redução percentual da DQO, com F igual a 189 (forte sinergismo), evidenciando o efeito catalítico

da espécie Fe^{3+} no processo de geração de radicais livres hidroxilas a partir do ozônio. O seguinte ajuste dos fatores deve ser executado visando à degradação dos poluentes presentes no lixiviado: vazão de $5,0$ L h^{-1} de mistura gasosa oxigênio-ozônio (com utilização de 100 % da potência do ozonizador), dopagem com $10,0$ mg L^{-1} Fe^{2+} , dopagem com $5,0$ mg L^{-1} Fe^{3+} .

Apesar de não ter-se alcançado mineralização da matéria orgânica da ordem de 90 %, como em muitos trabalhos apresentados pela comunidade científica, deve-se levar em consideração que não houve pré-tratamento do chorume ou utilização de técnicas complementares à ozonização catalítica como, por exemplo, métodos físicos-químicos (coagulação/floculação) e biológicos (lodos ativados e reações anaeróbias). Trabalhou-se com a ozonização catalítica homogênea de matriz ambiental complexa (formada por diversos componentes inorgânicos e orgânicos), como é o caso do chorume, contendo, ainda, material particulado.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado Demanda Social.

Referências

- 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.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 46, p. 639-669, 2003.
- LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, V. 53, p. 61-72, 1999.