



II-074 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLECULAR

Marília Cleto Meirelles Ribeiro⁽¹⁾

Engenheira Química, Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Mônica Maria Diniz Leão

Engenheira Química. Doutora em Engenharia Ambiental (INSA – França), Professora Associada, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Mariana da Mata Sacramento

Graduanda em Engenharia Química, Aluna de Iniciação Científica do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Leonardo Fernandes Coelho R. dos Santos

Graduando em Engenharia Química, Aluno de Iniciação Científica do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Escola de Engenharia / Universidade Federal de Minas Gerais - Av. Contorno, 842 / 804 - Centro - Belo Horizonte - MG - CEP: 30110-060 - Brasil - Tel: + 55 (31) 3409-1887 - e-mail: marilia@cleto.eng.br

RESUMO

A indústria têxtil apresenta elevado potencial para aplicação de técnicas que viabilizem o reuso de água. O efluente industrial que atualmente é tratado por processo convencional – lodos ativados – pode ser submetido a um tratamento posterior para remoção de componentes recalcitrantes a fim de ser reutilizado. Este estudo analisa a utilização de processo oxidativo avançado, através de reagente de Fenton, como forma de tratamento complementar ao efluente têxtil. O efeito do tratamento proposto é avaliado pela determinação da distribuição de massa molecular do efluente antes e após sua intervenção, por fracionamento da DQO, utilizando a técnica de ultrafiltração com membranas de diversas porosidades. Resultados apontam perfis de distribuição de massa molecular diferentes antes e após o tratamento com reagente de Fenton, com predominância de substâncias solúveis responsáveis pela DQO em ambos os casos. Como efeito do tratamento observa-se remoção por coagulação associada à degradação parcial de substâncias de massa molecular alta e intermediária, e redução efetiva da matéria orgânica presente no efluente, indicando a possibilidade de reuso industrial após o tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Distribuição de Massa Molecular; Efluente Têxtil; Processo Oxidativo Avançado.

INTRODUÇÃO

Devido à grande quantidade de água demandada na produção, e às diversas possibilidades de condicionamento e/ou reciclagem de seus efluentes, tratados por processos convencionais ou não, a indústria têxtil apresenta elevado potencial para aplicação de técnicas que viabilizem o reuso de água. Geralmente as indústrias têxteis conduzem o tratamento de seus efluentes até o nível biológico, utilizando sistema de lodos ativados, capaz de adequá-los às condições legais de lançamento. O tratamento complementar vem como uma opção de polimento do efluente, inclusive visando a seu reuso.

A caracterização coletiva de efluentes pode fornecer sua “impressão digital” e, em consequência, subsídios para a seleção das tecnologias e procedimentos operacionais mais adequados para seu tratamento.^[1] A determinação da distribuição de massa molecular através de ultrafiltração é uma ferramenta de caracterização coletiva que permite avaliar a distribuição da matéria orgânica em função da massa molecular, associada ao tamanho de partículas, dos compostos presentes em efluentes, avaliando-se a demanda química de oxigênio (DQO) das diversas frações retidas por membranas de diferentes porosidades.^[2]

No âmbito da ultrafiltração, as unidades mais comumente utilizadas para denotar o tamanho molecular da matéria orgânica são o nanômetro (nm) e o Dalton (Da), correlacionadas na Tabela 1.

Tabela 1: Correlação entre unidades utilizadas em ultrafiltração^[1]

kDa	nm
1	2
3	3
10	5
30	8
100	13

Nesta técnica, gás pressurizado é diretamente aplicado à célula de ultrafiltração, que contém a amostra. Solutos de tamanho superior aos poros da membrana (massa molecular de corte ou porosidade nominal) são retidos na célula, enquanto o solvente e solutos inferiores à porosidade da membrana passam através da célula, compondo o filtrado.^[3] As frações retidas são separadamente submetidas à análise de DQO, fornecendo a distribuição de massa molecular da amostra e permitindo uma comparação entre as características identificadas no efluente tratado por sistema convencional e após intervenção pelo sistema de tratamento adicional.

Dentre as opções de tratamentos que visam ao polimento de efluentes industriais, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), apresentando vantagens por destruir poluentes ao invés de simplesmente transferi-los de fase. Os POA se caracterizam pela geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes, que são capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. São processos de operação simples e podem degradar compostos recalcitrantes e não-biodegradáveis.^[4]

Um dos processos mais difundidos é o Fenton homogêneo, no qual se utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons Fe^{2+} em solução. Os radicais hidroxila, responsáveis pela degradação dos poluentes, são gerados pela decomposição do peróxido catalisada pelos íons ferrosos. A dosagem ótima desses reagentes é fundamental para a eficiência do processo e varia de acordo com a tipologia do efluente. Para o efluente têxtil em estudo, verificam-se resultados eficazes para a relação mássica $\text{DQO}:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ de 1:2:2.^[5] Ajuste de pH na faixa de 3,0 e temperatura entre 20-40°C também são essenciais para a eficácia do tratamento.^[4]

Este trabalho tem como objetivo determinar a distribuição de massa molecular e matéria orgânica do efluente da ETEI de uma indústria têxtil através de ultrafiltração e análise de DQO, comparando o resultado com a distribuição obtida após tratamento do efluente por processo oxidativo avançado, visando seu reuso.

MATERIAIS E MÉTODOS

A indústria têxtil selecionada para este estudo é uma empresa de grande porte que se situa no distrito de Justinópolis, em Ribeirão das Neves, Minas Gerais. Essa indústria trata seus efluentes para descarte através de uma estação convencional que inclui etapas de gradeamento, equalização, neutralização e sistema biológico de lodos ativados. A vazão média de lançamento de efluentes da ETEI é de 24,4 mil $\text{m}^3/\text{mês}$.

Amostragem

Foram tomadas 10 amostras simples à saída da ETEI. A frequência de coleta do efluente em estudo foi definida de acordo com a demanda dos ensaios a serem realizados, de forma que abrangesse os períodos seco e chuvoso. As operações de coleta, preservação, armazenamento e transporte das amostras foram realizadas de acordo com a norma da ABNT NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – e recomendações da USEPA.^[6,7]

Cada amostra coletada foi dividida em duas partes: a primeira foi submetida à análise de distribuição de massa molecular; a segunda foi submetida a tratamento por processo oxidativo avançado.

PRIMEIRA PARTE: Distribuição de massa molecular

Pré-filtração das amostras

Devido a presença de materiais em suspensão, cada amostra foi previamente submetida a uma filtração a vácuo utilizando-se filtro de fibra de vidro com porosidade de 1,5 μm (Whatman 934-AH) e bomba a vácuo (Millipore).



Ultrafiltração das amostras

Foram utilizadas célula de ultrafiltração (Amicon, modelo 8400), conforme Figura 1, e membranas (Millipore, série PL) com porosidade nominal de 1, 10 e 100 kDa. Também se fez uso de agitador magnético (Fisatom 752), cilindro de gás N_2 industrial (Air Products) e regulador de pressão (SM). A operação de ultrafiltração foi conduzida em paralelo, ou seja, cada amostra submetida à pré-filtração foi dividida em três alíquotas de igual volume e cada alíquota foi destinada a uma membrana. O procedimento descrito a seguir foi repetido para cada membrana.

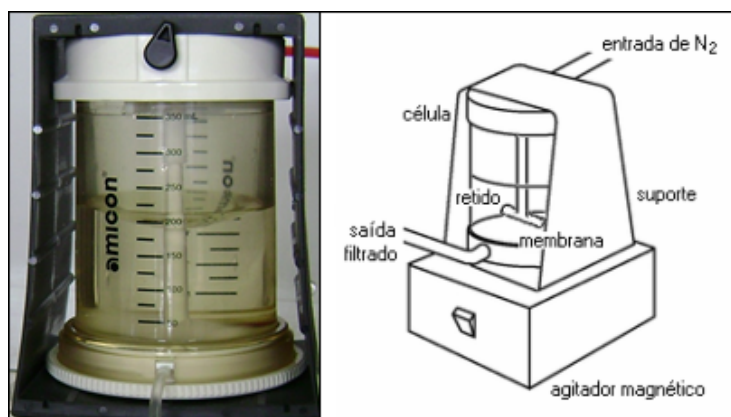


Figura 1: Célula Amicon 8400 e seu esquema de operação

Em proveta, foram medidos 200 mL de efluente e o conteúdo foi transferido para a célula de ultrafiltração, pressurizada com gás N_2 industrial, de acordo com as faixas de pressão pré-determinadas pelo fabricante para cada membrana (Tabela 2), e mantida sob agitação magnética.

Tabela 2: Pressões utilizadas para cada membrana

Membrana	Pressão
1 kDa	200 kPa
10 kDa	200 kPa
100 kDa	50 kPa

Quando o volume na célula atingiu 50 mL, despressurizou-se o sistema e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. Em seguida, a célula foi aberta e o volume completado com água deionizada até 200 mL. O sistema foi novamente pressurizado e a agitação magnética permaneceu durante toda a ultrafiltração.

Assim que o volume na célula alcançou uma marca perceptivelmente inferior a 50 mL, a célula foi despressurizada e a agitação magnética mantida por mais 10 minutos. Finalmente, transferiu-se o conteúdo quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, cujo volume foi aferido com água deionizada.

O procedimento de ultrafiltração é ilustrado pela Figura 2.

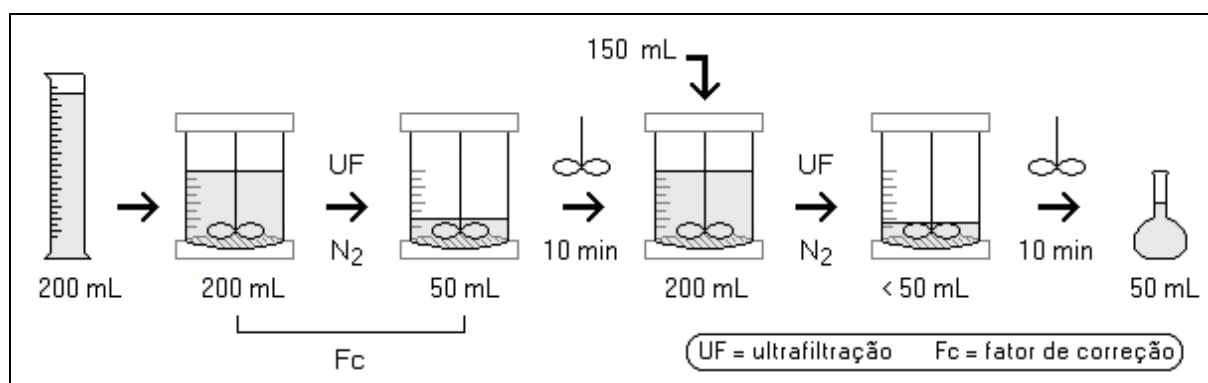


Figura 2: Etapas do procedimento de operação da ultrafiltração da amostra



Análise da DQO das frações retidas

Foram retiradas alíquotas das amostras de cada balão resultante das operações de ultrafiltração com as membranas de 1, 10 e 100 kDa, além da amostra derivada da microfiltração a vácuo. Cada uma dessas quatro alíquotas foi submetida à análise de DQO pelo método colorimétrico, refluxo fechado.^[8]

Cálculo da DQO

O balanço de massa para obtenção das frações de DQO é dado pelas equações 1 a 4.

$$DQO (1,5 \mu m > \text{fração} > 100 \text{ kDa}) = DQO_{UF 100} \times \frac{1}{F_c} \quad \text{equação (1)}$$

$$DQO (100 \text{ kDa} > \text{fração} > 10 \text{ kDa}) = (DQO_{UF 10} - DQO_{UF 100}) \times \frac{1}{F_c} \quad \text{equação (2)}$$

$$DQO (10 \text{ kDa} > \text{fração} > 1 \text{ kDa}) = (DQO_{UF 1} - DQO_{UF 10}) \times \frac{1}{F_c} \quad \text{equação (3)}$$

$$DQO (\text{fração} < 1 \text{ kDa}) = DQO_{MF 1,5} - DQO_{UF 1} \times \frac{1}{F_c} \quad \text{equação (4)}$$

nas quais:

$DQO_{UF 100}$ = DQO da alíquota retida pela membrana de 100 kDa, em mg/L

$DQO_{UF 10}$ = DQO da alíquota retida pela membrana de 10 kDa, em mg/L

$DQO_{UF 1}$ = DQO da alíquota retida pela membrana de 1 kDa, em mg/L

$DQO_{MF 1,5}$ = DQO da alíquota permeada pelo filtro de 1,5 μm , em mg/L

V = volume inicial de amostra = 200 mL

v = volume final de amostra = 50 mL

F_c = fator de correção (concentração) = $V/v = 4$

SEGUNDA PARTE: Aplicação de processo oxidativo avançado

Utilizou-se reagente de Fenton, à base de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso heptahidratado, ambos do fabricante Merck. Para acidificação e neutralização das amostras, foram utilizados ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, da marca Synth e Merck, respectivamente.

Após determinação da DQO de cada amostra do efluente da ETEI, transferiu-se para um béquer envolto por papel alumínio, de forma a evitar interferências causadas pela luz, um volume de 1000 mL da amostra, que foi acidificada até pH 3, seguida de adição de solução aquosa de sulfato ferroso 50 g/L e de solução de peróxido de hidrogênio 55 g/L em volumes suficientes para que fosse estabelecida uma relação mássica de 1:2:2 ($DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$).

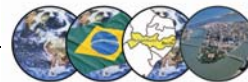
O sistema foi mantido em aparelho *jar-test* sob agitação mecânica por 120 minutos, a 100 rpm, e temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se à neutralização da solução contida no béquer e posterior decantação do lodo formado.

A DQO de cada amostra obtida foi determinada e os procedimentos apresentados para determinação da distribuição de massa molecular – ou seja, pré-filtração, ultrafiltração, análise de DQO das frações retidas e cálculo da DQO – foram repetidos nas amostras tratadas por reagente de Fenton.

RESULTADOS

- DQO do efluente da ETEI: 211 mgO₂/L
- DQO do efluente após tratamento por reagente de Fenton: 62 mgO₂/L

Houve uma redução total da DQO de 71%, sendo que diretrizes de reuso recomendam que a qualidade da água para uso industrial têxtil em termos de DQO alcance 10-30 mgO₂/L.^[5] Um estudo de otimização da relação mássica $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ no processo Fenton pode possibilitar a redução da matéria orgânica aos valores de DQO recomendados para reuso.



No contexto deste estudo, para facilitar a interpretação dos resultados da distribuição do tamanho das partículas por ultrafiltração, o material retido pelo filtro de fibra de vidro ($>1500\text{nm}$) é definido como sólidos em suspensão, embora inclua também o material sedimentável ($>10^5\text{nm}$) e a maior parte das substâncias supracoloidais ($10^3\text{-}10^5\text{nm}$). O permeado obtido pela filtração com a membrana de 1 kDa ($<2\text{nm}$), incluindo a maioria dos componentes dissolvidos ($<1\text{nm}$), é aceito como a porção solúvel. Finalmente, a porção com distribuição de partículas na faixa de 2 nm (membrana de 1 kDa) até 1500nm (filtro de fibra de vidro), é designada como a faixa coloidal.

O fracionamento da DQO do efluente antes e após a aplicação de tratamento complementar é apresentado pelas Figuras 3 e 4. A análise dos resultados mostra a predominância de substâncias dissolvidas ($<2\text{nm}$) responsáveis pela carga orgânica dos efluentes têxteis antes e após a intervenção de tratamento por Fenton.

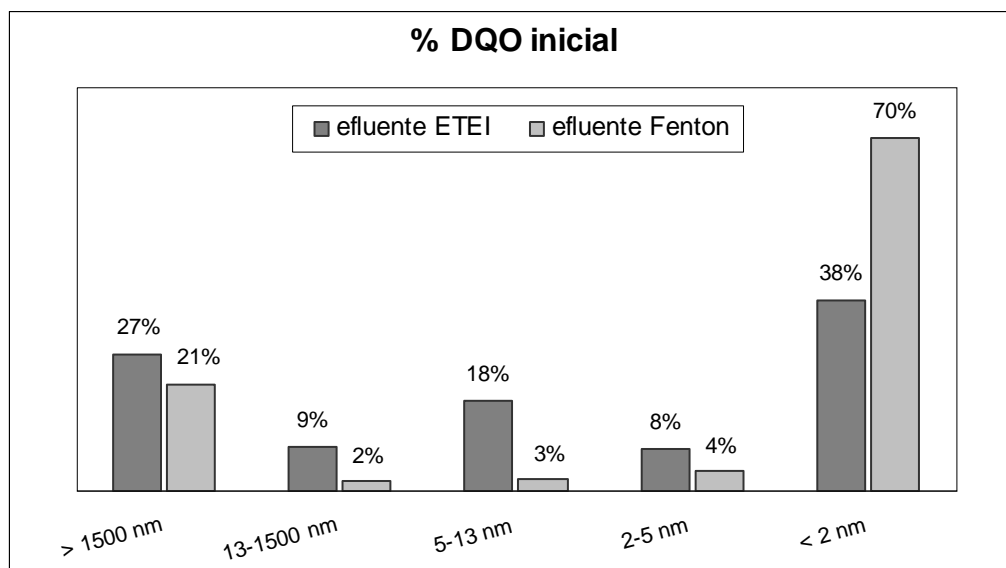


Figura 3: Distribuição de massa molecular dos efluentes em porcentagem da DQO inicial

Pela observação da Figura 3 nota-se uma redução na distribuição de material em suspensão ($>1500\text{nm}$) e coloidal (2-1500nm) e um aumento proporcional na distribuição relativa à faixa de baixa massa molecular ($<2\text{nm}$). Além de efeito da coagulação, inerente ao reagente de Fenton, tal resultado pode inferir a degradação parcial de substâncias de massa molecular alta e intermediária originando substâncias de menor massa.

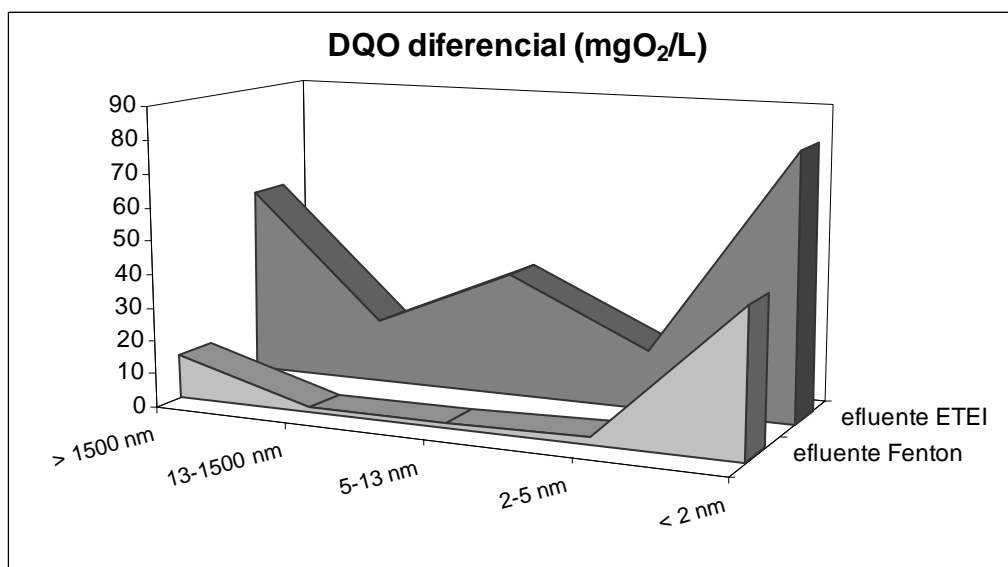


Figura 4: Distribuição de massa molecular dos efluentes em termos de DQO diferencial



O efluente da ETEI apresenta um perfil composto de três picos: material em suspensão ($>1500\text{nm}$), correspondendo a 27% da DQO, colóides na faixa de $5\text{-}13\text{nm}$, responsáveis por 18% da DQO e, de forma predominante, as substâncias solúveis ($<2\text{nm}$), que respondem por 38% da carga orgânica do efluente à saída da ETEI. Os restantes 17% da DQO são bem distribuídos entre os demais sólidos na faixa coloidal.

Após a aplicação de tratamento complementar, o efluente apresenta um perfil bastante simples, com dois picos importantes, relativos às porções nos dois extremos da escala de distribuição de tamanho: material em suspensão ($>1500\text{nm}$), que corresponde a 21% da DQO e, de forma predominante, as substâncias dissolvidas ($<2\text{nm}$), responsáveis por 70% da carga orgânica do efluente tratado por reagente de Fenton. Os restantes 9% da DQO se apresentam bem distribuídos entre os sólidos na faixa coloidal.

A Figura 4 compara os perfis de distribuição antes e após tratamento complementar e revela que a maior parte da matéria orgânica perdida após aplicação de reagente de Fenton (71%) foi efetivamente degradada.

CONCLUSÕES

O efluente apresenta perfis de distribuição de massa molecular diferentes antes e após a intervenção de tratamento complementar, embora em ambos os casos constata-se a predominância de substâncias solúveis responsáveis pela DQO.

Após aplicação do tratamento sugerido tem-se remoção por coagulação associada à degradação parcial de substâncias de massa molecular alta e intermediária, dando origem a substâncias de menor massa.

O tratamento complementar proporciona redução efetiva da matéria orgânica presente no efluente, indicando a possibilidade de reuso industrial após o tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fapemig (processo TEC 1123/06) e CAPES (Procad 0064/05-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DULEKGURGEN, E.; DOGRUEL, S.; KARAHAN, O.; ORHON, D. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water Research*. v. 40, p. 273-282, 2006.
2. AQUINO, S. F. Caracterização da DQO efluente de sistemas de tratamento biológico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 8, n. 3, p. 135-141, 2003.
3. SHON, H.; KIM, S.; ERDEI, L.; VIGNESWARAN, S. Analytical methods of size distribution for organic matter in water and wastewater. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 23, n. 4, p. 581-591, 2006.
4. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados: Caderno temático*. v. 3. Campinas: UNICAMP, 2004. 83 p.
5. RIBEIRO, M. C. M. *Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados*. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
6. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro: INMETRO, 1987. 34 p.
7. USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. *Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater*. Cincinnati, 1982. 402 p.
8. APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washington: APHA, 2005.