

# ESTUDO DA TRATABILIDADE DE UM EFLUENTE DA INDÚSTRIA QUÍMICA POR UM REACTOR SBR COMPLEMENTADO POR REAGENTE DE FENTON

M. J. Mota, A. G. Brito

Universidade do Minho, Instituto de Biotecnologia e Química Fina,  
Departamento de Engenharia Biológica, 4700 Braga, Portugal

**RESUMO:** Esta comunicação apresenta alguns resultados de um estudo sobre o tratamento secundário das águas residuais de uma indústria química de colas e vernizes. O efluente foi sujeito a um tratamento biológico num reactor descontínuo (SBR) e, subsequentemente, sujeito a pós-tratamento por acção de reagente de Fenton. A carga orgânica imposta ao sistema foi típica de um sistema de lamas activadas de baixa carga, na ordem dos 0.45-0.75 KgCQOm<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>, atingindo-se, assim, eficiências de remoção em termos de CQO na ordem dos 60%. O tratamento biológico foi complementado com um tratamento por oxidação/coagulação com reagente de Fenton. Este processo permitiu obter uma remoção de CQO de cerca de 50%, perante a adição de 400 mg/l de peróxido de hidrogénio e 1600 mg/L sulfato ferroso. Em termos globais, os resultados obtidos demonstraram a aplicabilidade do processo testado.

**PALAVRAS CHAVE:** SBR, Reagente de Fenton, águas residuais, indústria química.

## INTRODUÇÃO

Os efluentes da indústria química de colas e vernizes são bastante complexos. Este facto deve-se à presença de um conjunto diverso de compostos orgânicos, nomeadamente, acetato de vinil, tolueno, compostos acrílicos, bem como outros hidrocarbonetos resultantes do processo fabril. A *Isar Rakoll Chemie Portuguesa S.A.* é a principal empresa portuguesa neste ramo e, ciente das suas responsabilidades, tem em execução um programa destinado a cumprir integralmente o disposto no Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto relativamente à descarga de águas residuais em meios hídricos superficiais.

Os reactor descontínuos sequenciais, denominados SBR (*Sequencing Batch Reactor*), têm demonstrado a sua capacidade para o tratamento de um vasto conjunto de efluentes (Rodrigues *et al.*, 1998). Este tipo de reactores demonstra um elevado grau de flexibilidade. Com efeito, é possível otimizar o sistema SBR através da apropriada selecção de um conjunto de factores, tais como o número de reactores em paralelo, variação do volume do reactor, volume de alimentação, período e duração das fases de cada ciclo (Ketchum, 1997). A fase de reacção decorre em estado não-estacionário e a sua ocorrência periódica, ciclica, poderá, segundo Flemming and Wuertz (1996), impor

condições fisiológicas relativamente selectivas e permitir obter um aumento de capacidade de reacção. Em termos de processos de oxidação, o Reagente de Fenton envolve a reacção do ião  $Fe^{2+}$  com peróxido de hidrogénio. Devido ao papel dos iões  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , a coagulação também poderá desempenhar um papel complementar na remoção da matéria orgânica (Kuo, 1992). O peróxido de hidrogénio e os iões  $Fe^{2+}$  são usualmente mais estáveis em meio ácido, a pH entre 3 e 4 (Lin and Gurol, 1996).

Em consequência, este estudo teve por objectivo avaliar a tratabilidade do efluente industrial da *Isar Rakoll Chemie Portuguesa S.A.* (após pré-tratamento físico-químico por coagulação-floculação) utilizando, para o efeito, um sistema SBR e uma oxidação com reagente de Fenton.

## MATERIAL E MÉTODOS

Conforme referido, o efluente industrial foi fornecido pela *Isar-Rakoll Chemie Portuguesa, S.A.*, após ser sujeito ao tratamento primário de coagulação/floculação na própria indústria. O inóculo de biomassa foi amavelmente cedido pela Câmara Municipal de Braga e proveio do tanque de arejamento do sistema de lamas activadas da ETAR de Frossos. O tratamento biológico decorreu num reactor SBR executado em vidro acrílico, com volume útil de 3 litros com sistema de controlo do tipo On/off. (Brito *et al*, 1997). Os ensaios decorreram à temperatura ambiente e o tempo de residência foi de 3 dias.

A duração das fases de operação do reactor é apresentada no seguinte esquema:

Enchimento	Reacção	Sedimentação	Descarga
10 minutos	21 – 22 horas	2 horas	10 minutos

O processo de oxidação por reagente de Fenton consistiu no tratamento do efluente do SBR por adição de peróxido de hidrogénio (200 v/v) e sulfato ferroso ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) a pH 3.5. O esquema de trabalho é indicado na Figura 1.

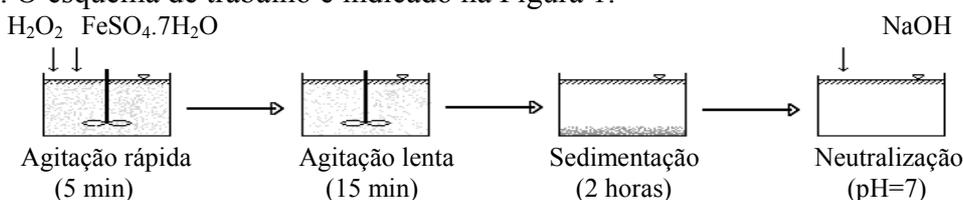


Fig. 1 – Esquema do procedimento de operação para o Reagente de Fenton.

Os valores da Carência Química de Oxigénio (CQO), os sólidos totais (ST) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados de acordo com o Standard Methods, (1985). A Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) foi avaliada recorrendo ao sistema de medição Oxi-Top – Respirometric  $BOD_5$  – WTW. O volume de lamas foi medido em provetas de 100 ml.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Tratamento biológico

Na Figura 2 estão patentes os resultados experimentais do sistema SBR laboratorial.

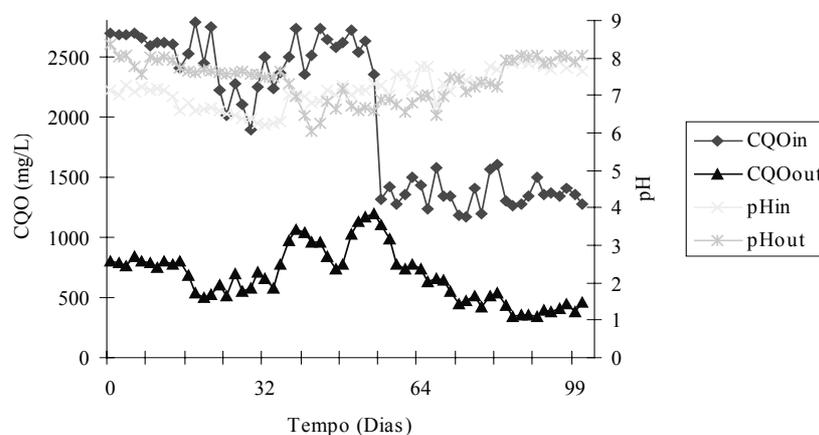


Fig. 2 – Evolução dos valores de CQO e pH para o sistema SBR.

Na fase inicial do estudo o valor, em termos de CQO, da alimentação rondava os 2700 mg/L. Nestas condições, obteve-se assim uma eficiência de redução de cerca de 70%. Este desempenho é muito aceitável para o sistema em causa, se tivermos em atenção que se apenas se tratava de efluente industrial, isto é sem mistura de efluente doméstico. Nos dias 38º até 50º registou-se uma acentuada subida na CQO de saída (de 600 mg/L para 900/1000 mg/L). Este facto poderá estar relacionado com a observada diminuição do valor de pH no sistema, de 7 para sensivelmente 6 (pontualmente menos), o que terá exercido um efeito nefasto sobre o consórcio microbiano presente. Nesta fase, foi também observado uma extrema dificuldade de sedimentação das lamas, pelo que as 2 horas reservadas para esta etapa eram insuficientes. A subida do índice IVL de valores de 100 para 200 ml/gSST comprova esta disfunção. Com a subida do valor de pH (por adição de uma base na alimentação) o índice IVL retomou os valores de 100-150 ml/gSST. A hipótese que se afigura mais plausível para este fenómeno prende-se com a possível presença de algum composto específico na água residual durante esse período. Na verdade, a substituição da alimentação promoveu a resolução do problema, mas a ausência de meios analíticos disponíveis não permitiu investigar esta hipótese. A partir do 60º dia de operação o valor de CQO de entrada baixou para valores de 1500 mg/L, sendo o valor final na descarga próximo dos 400 mg/L. Em contrapartida, o efluente tratado cumpria, em termos de CBO<sub>5</sub> e sólidos suspensos, o Decreto Lei 236/98 de 1 de Agosto. Este facto indicia que a fracção de CQO remanescente é recalcitrante à degradação biológica.

Importa notar que, embora se tenha trabalhado apenas com efluente industrial (sem adição de efluente doméstico ou nutrientes), a adaptação da biomassa ao efluente foi comprovada pelo crescimento dos sólidos voláteis desde um valor inicial de 2.6 até 4.5 g/L. Ao longo do estudo, em resultado do crescimento da biomassa, a carga mássica reduziu-se de 0.4 até, aproximadamente, 0.2 KgCQO/kgSSV/dia.

Ao visualizar a evolução da CQO ao longo do ciclo de operação (Fig. 3) é possível verificar que ao fim de 10 horas se atingem valores de 350 mg/L. Assim sendo, as 21 – 22 horas associadas ao período de reacção poderiam ser reduzidas. Apesar desta versatilidade, só casualmente, por conveniência prática, é que se fizeram ciclos de 18 – 19 horas, não se tendo verificado consequências em termos de eficiência.

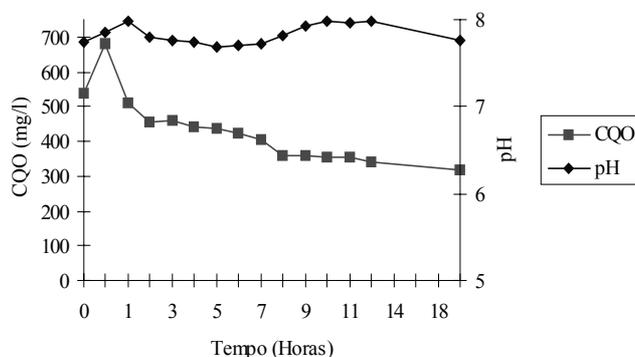


Fig. 3 – Valores de CQO e pH para um ciclo de operação do sistema SBR.

É de referir que na fase inicial houve uma ligeira produção de espumas, possivelmente resultado da adaptação da biomassa. As espumas foram inicialmente controladas com a adição de um anti-espumante mas, efectivamente, a sua produção cessou após 3 semanas de operação.

#### Tratamento por Reagente de Fenton

Conforme referido, o efluente foi sujeito, após tratamento biológico, a um processo de oxidação com reagente de Fenton. No gráfico da figura 4 é possível observar a variação de CQO e produção de lamas, a diferentes doses de sulfato ferroso, para uma concentração de peróxido de hidrogénio de 400 mg/L. Esta foi a concentração óptima de peróxido determinada em ensaios anteriores (não apresentados).

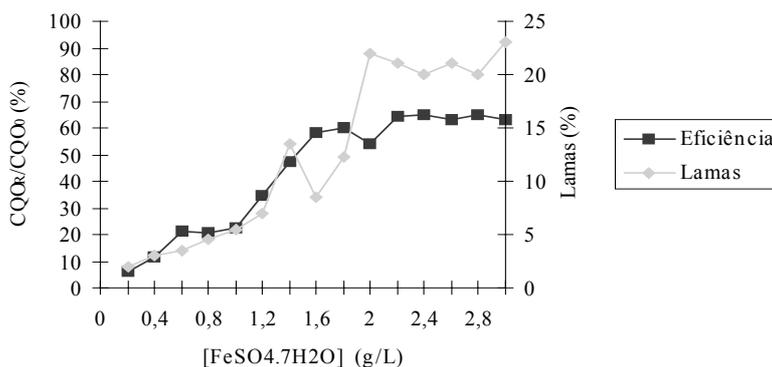


Fig. 4 – Eficiência e produção de lamas (Reagente de Fenton).

Os dados indicados na Figura 4 revelam um efeito positivo em resultado do aumento do teor em sulfato ferroso até à dose de 1600 mg/L, à qual se obtém uma eficiência que ronda os 50%. A este valor atinge-se um patamar de oxidação. Maiores concentrações de ião ferroso provocam um significativo aumento da quantidade de lamas, sem

contrapartidas em termos de eficiência. É de notar que a produção de lamas em quantidades significativas é um aspecto desfavorável neste contexto, dado implicar uma carga adicional em espessamento e desidratação. Para além desse facto, a quantidade residual de ferro no sobrenadante deverá ser considerada nos processos subseqüentes de afinação.

## CONCLUSÕES

O trabalho efectuado sobre a tratabilidade do efluente industrial da *Isar – Rakoll Chemie Portuguesa S.A.*, permitiu concluir que o sistema SBR é adequado para o tratamento secundário do efluente em causa. O sistema atingiu valores de eficiência de 60 a 70 % para entradas de CQO de 1500 – 2000 mg/L. Após 10 horas de operação obteve-se uma redução de CQO de 65%, o que aponta como excessivas as 21 – 22 horas de reacção.

Relativamente ao processo de oxidação com peróxido de hidrogénio e ião ferroso – Reagente de Fenton - concluiu-se que é um sistema com potencialidades para o pós-tratamento deste tipo de efluentes. As concentrações mais apropriadas de peróxido de hidrogénio e sulfato ferroso foram, respectivamente, 400 e 1600 mg/L. Para estes teores, o balanço entre a eficiência de remoção de CQO e a produção de lamas é positivo.

## Agradecimentos

Os autores desejam agradecer à empresa *Isar – Rakoll Chemie Portuguesa S.A.*, em especial ao Engenheiro Pedro Machado, a cedência do efluente industrial utilizado nos ensaios, bem como os pertinentes comentários e sugestões efectuadas durante o decorrer do presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1985). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 16<sup>th</sup> edition, APHA (ed.), Washington DC, U.S.A.
- Brito A.G., Rodrigues A.C., Melo L.F. (1997). Feasibility of a pulsed sequencing batch reactor with anaerobic aggregated biomass for the degradation of low strength wastewaters. *Water Science and Technology*, **35**, 1, 193-198.
- Flemming, H.-C., Wuetz, S., (1996). Impact of nonsteady – state condition on microbial consortia. In: *First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology*, Munich, Germany, 49 – 61.
- Ketchum, L. H. Jr., (1997). Design and physical features of Sequencing Batch Reactors. *Water Science and Technology*, **35**, 1, 11 – 18.
- Kuo, W. G., (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's Reagent. *Wat. Res.*, **26**, 7, 881 – 886.
- Lin, S.-S., Gurol, M. D., (1996). Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, **34**, 9, 57 – 4.
- Rodrigues A.C., Brito A.G., Melo L.F. (1998). Nitrogen removal from brewery wastewaters using Sequencing Batch Reactors. In: *New advances in biological nitrogen and phosphorus removal for municipal and industrial wastewaters*. Narbonne, October 12-14, 1998.