

### **3**

## **Materiais e Métodos**

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados na avaliação de dois processos para tratamento de efluentes de sistemas de remediação, que foram testados tanto individualmente quanto de forma conjugada.

Inicialmente, foram realizados testes de degradação biológica, através do uso de lodo ativado como fonte de bactérias. Numa segunda etapa, os testes foram realizados através da técnica de ozonização. Por fim, foi realizada uma conjugação das duas técnicas na qual, após a realização da ozonização, as amostras foram preparadas para degradação biológica.

Para a realização dos ensaios, foram utilizados efluentes artificiais, criados no laboratório, e efluentes reais.

Vale ressaltar que a metodologia dos ensaios foi sendo modificada de acordo com os resultados obtidos em cada um dos testes realizados.

### **3.1. Fonte de bactérias**

As bactérias utilizadas nos ensaios foram coletadas no tanque de lodo ativado, na estação municipal de tratamento de esgoto de Braunschweig, Alemanha. A Figura 3.1 mostra a coleta do lodo ativado sendo realizada.

O lodo ativado consiste em biomassa produzida pelo crescimento de organismos durante o processo de aeração do esgoto. O material recebe o nome de ativado em função da alta quantidade de bactérias e protozoários nas partículas, as quais podem ser utilizadas para degradação de matéria orgânica, com diferentes objetivos. O material possui uma aparência floculada e coloração marrom escura.



**Figura 3.1: Coleta de lodo ativado**

De forma a manter a atividade das bactérias, após as coletas na estação de tratamento de esgoto, o material foi mantido em bombonas, conectadas a um sistema de aeração, até que fosse utilizado nos ensaios.

### 3.2. Nutrientes

De forma a manter a atividade do lodo ativado, antes da realização dos ensaios, foi utilizada uma mistura de nutrientes e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), que funcionou como fonte de carbono, que foi adicionada aos reatores ao longo do processo de aclimação. A mistura de nutrientes incluía as seguintes substâncias:

- Fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) – 4 g/L
- Fosfato de Sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) – 4 g/L
- Cloreto de Amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – 2 g/L
- Cloreto de Magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) – 0,2 g/L
- Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) – 1,42 g/L
- Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) – 0,006 g/L
- Cloreto de Ferro ( $\text{FeCl}_2$ ) – 0,001 g/L

A escolha destes nutrientes é fruto da experiência do laboratório do *Institute of Sanitary and Environmental Engineering*, no desenvolvimento de técnicas avançadas de tratamento biológico de águas residuais. Nos testes realizados por Mansour *et al.* (2013) foi utilizada uma formulação de nutrientes similar, incluindo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.3. Efluentes

Para os testes, foram utilizados dois efluentes distintos. O primeiro deles foi preparado no laboratório, através da adição de quantidades conhecidas de determinados hidrocarbonetos, tipicamente presentes na gasolina e no diesel. Para isso, foram utilizados os hidrocarbonetos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos e Naftaleno, produzidos pela companhia SIGMA-ALDRICH, com pureza superior a 98% e apresentados na Figura 3.2.



**Figura 3.2: Compostos utilizados para simular o efluente**

Em seguida, foi utilizado um efluente originário de uma planta industrial automotiva localizada no estado alemão da Baixa Saxônia. Este efluente foi coletado em um setor de limpeza de peças e possui alta concentração de compostos orgânicos originários de óleos e graxas utilizados para proteger as

peças metálicas. O efluente apresenta coloração esverdeada e podem ser visualizadas algumas gotas em fase livre de produtos menos densos que a água, provavelmente óleos e graxas removidos das peças metálicas. Para a realização do ensaio, apenas a fase aquosa do efluente foi utilizada.

Por questões de sigilo, a indústria de onde foi coletado o efluente não forneceu maiores informações relativas aos produtos utilizados no processo. No entanto, para verificar a presença de compostos orgânicos no efluente, foi enviada uma amostra do mesmo para o laboratório do *Institute of Environmental and Sustainable Chemistry*, da Universidade Técnica de Braunschweig. O cromatograma da análise realizada é apresentado na Figura 3.3.

De acordo com o boletim de análise fornecido pelo laboratório, destaca-se no efluente a presença de diversos hidrocarbonetos, alguns álcoois e ésteres. Pode-se notar a presença de alguns compostos típicos da atividade realizada na indústria. O composto dibutil ftalato (DBP), por exemplo, é comumente utilizado como aditivo em adesivos e tintas. Além disso, observa-se a presença de diversos hidrocarbonetos, compostos orgânicos tipicamente encontrados em áreas contaminadas por gasolina e óleo diesel, como por exemplo, o undecano, o dodecano e o tridecano. Além disso, observa-se também a presença de alguns álcoois, como por exemplo, 2-[2-(2-butoxi)etoxi]-etanol.

O arquivo completo da análise realizada é apresentado no Apêndice 1.

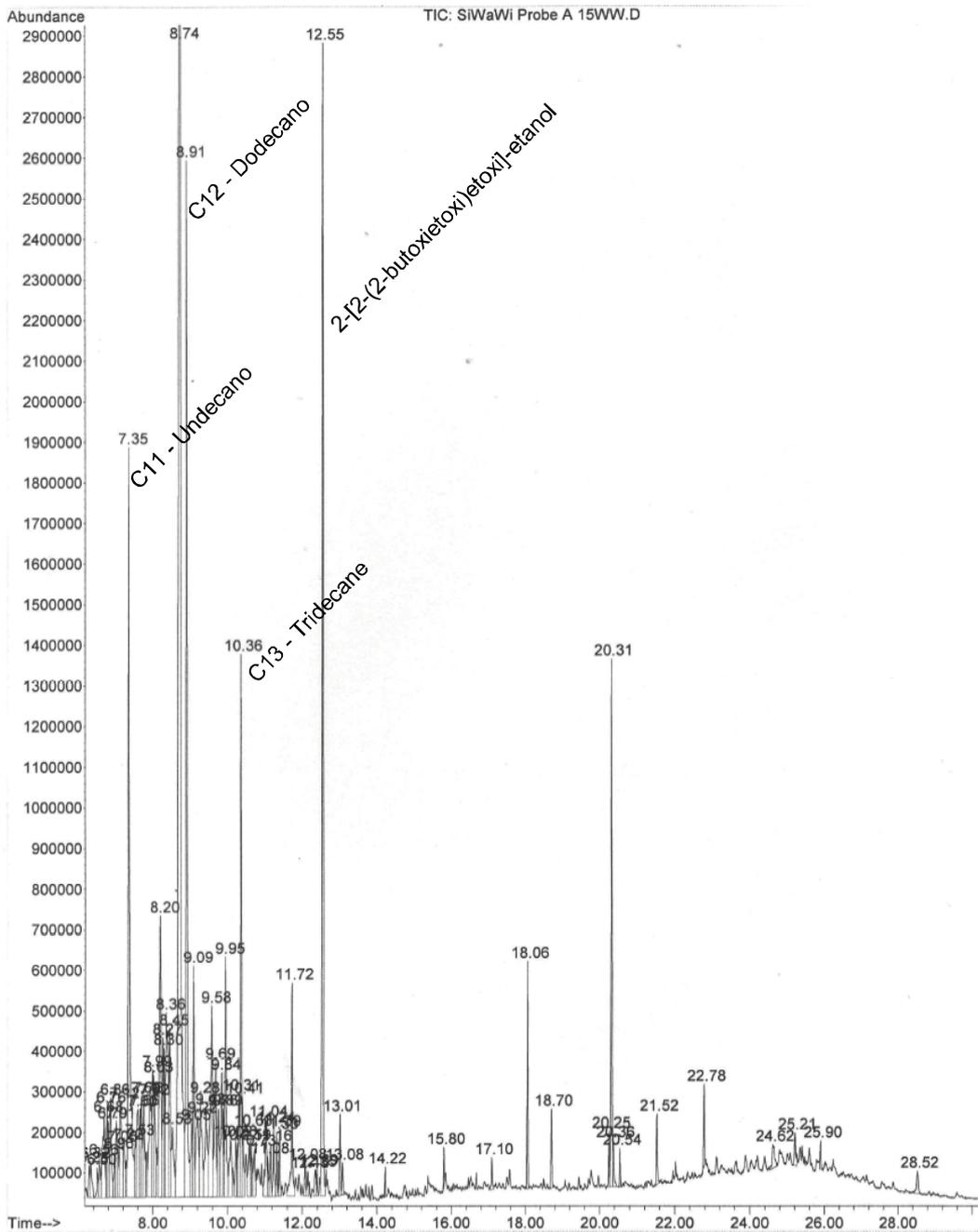


Figura 3.3: Cromatograma da análise realizada no efluente industrial

### 3.4. Materiais

Para realização dos ensaios em laboratório foram utilizados diversos materiais e equipamentos conforme será descrito a seguir:

### 3.4.1. Reatores e sistema de ar

Os ensaios de degradação foram realizados em reatores de vidro com cerca de 4 litros de capacidade. No interior de cada reator foram posicionadas placas porosas interligadas a um sistema de ar, de forma a aerar o conjunto e fornecer oxigênio para a degradação aeróbia dos compostos. Cada uma das placas foi conectada a um controlador de vazão, de forma a regular o volume de ar injetado e promover vazões similares em ambos os reatores.

Todos os ensaios foram montados no interior de uma capela com sistema de exaustão e tratamento de gases, de forma a impedir o acúmulo de gases no interior do laboratório e a liberação para a atmosfera sem o devido tratamento.

A Figura 3.4 apresenta os reatores conectados ao sistema de aeração. No reator à esquerda é possível observar a presença da placa porosa.



**Figura 3.4: Reatores de vidro utilizados**

### 3.4.2. Testes para medição de DQO

A degradação dos compostos durante os ensaios foi acompanhada através da medição da demanda química de oxigênio (DQO) no reator, em diferentes momentos. O valor de DQO indica a quantidade de oxigênio necessária para

oxidar a matéria orgânica presente na amostra. Por isso, quanto menor o valor, menor a quantidade de compostos orgânicos presentes. Em função do efluente conter compostos orgânicos de diferentes tipos, a quantificação e identificação individual é de difícil obtenção. O uso da DQO como orientador é descrito por Ohron *et al.* (2009).

*“Assessment of the organic substrate is not so simple, both for domestic sewage and industrial wastewaters containing a great variety of different organic compounds which cannot be quantified or even identified individually on a routine basis. Consequently, as elaborated in detail in the following chapters, the chemical oxygen demand (COD) preferentially serves as an index value to characterize the overall organic content.”* (OHRON, 2009).

As medições foram realizadas com testes de cubeta da marca Dr. Lange, com diferentes escalas de medição, escolhidos de acordo com a concentração de DQO esperada.

Depois de coletadas nos reatores, com pipetas de vidro, as amostras eram transferidas para pequenos frascos de vidro, limpos e secos. A partir deste momento, com o auxílio de pipetas graduadas, as alíquotas requeridas para os ensaios eram coletadas e transferidas para as cubetas. De acordo com os testes de cubeta realizados, as alíquotas das amostras necessárias eram diferentes. Por isso, foram utilizadas duas pipetas graduadas, uma com capacidade de 100 a 1000  $\mu\text{L}$  e a outra com capacidade entre 1 e 5 mL, conforme mostrado na Figura 3.5.

Depois de agitadas, as cubetas eram dispostas em um aquecedor da marca Dr. Lange, onde permaneciam por 2 horas, em temperatura de 148 °C. Após isso, aguardava-se o resfriamento das cubetas e procedia-se a medição em um espectrofotômetro portátil da marca Hach, modelo DR2800, que através da coloração da amostra, indica a concentração de DQO.



**Figura 3.5: Pipetas graduadas**

A Figura 3.6 apresenta o aquecedor e os frascos utilizados, enquanto a Figura 3.7 apresenta o espectrofotômetro e as cubetas.



**Figura 3.6: Aquecedor e frascos de vidro**



**Figura 3.7: Espectrofotômetro Hach e Cubetas**

### **3.4.3. Sistema de filtragem**

Visando avaliar a quantidade de compostos dissolvidos e adsorvidos na fração sólida, foram utilizadas amostras filtradas e não filtradas.

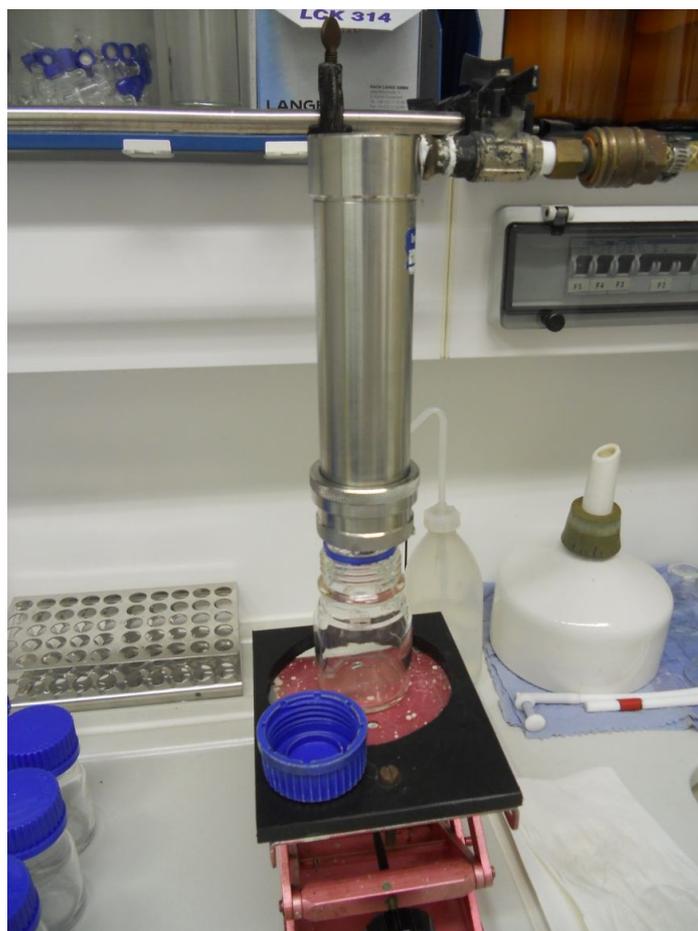
As amostras que foram filtradas antes de serem analisadas para DQO foram inicialmente centrifugadas, por um período de 3 minutos sob rotação de 5000 rpm, visando separar as frações líquida e sólida. Após isso, a fração líquida foi filtrada em um sistema montado com um tubo de aço inoxidável, conectado a uma fonte de ar pressurizada. Para cada amostra foram utilizados dois papéis filtros, um com malha de 200 microns e um com malha de 50 microns.

Após cada filtragem, o sistema todo foi higienizado com água destilada, de forma a evitar a contaminação cruzada das amostras.

A Figura 3.8 apresenta a centrífuga utilizada, enquanto a Figura 3.9 apresenta o sistema de filtragem.



**Figura 3.8: Centrifuga utilizada**



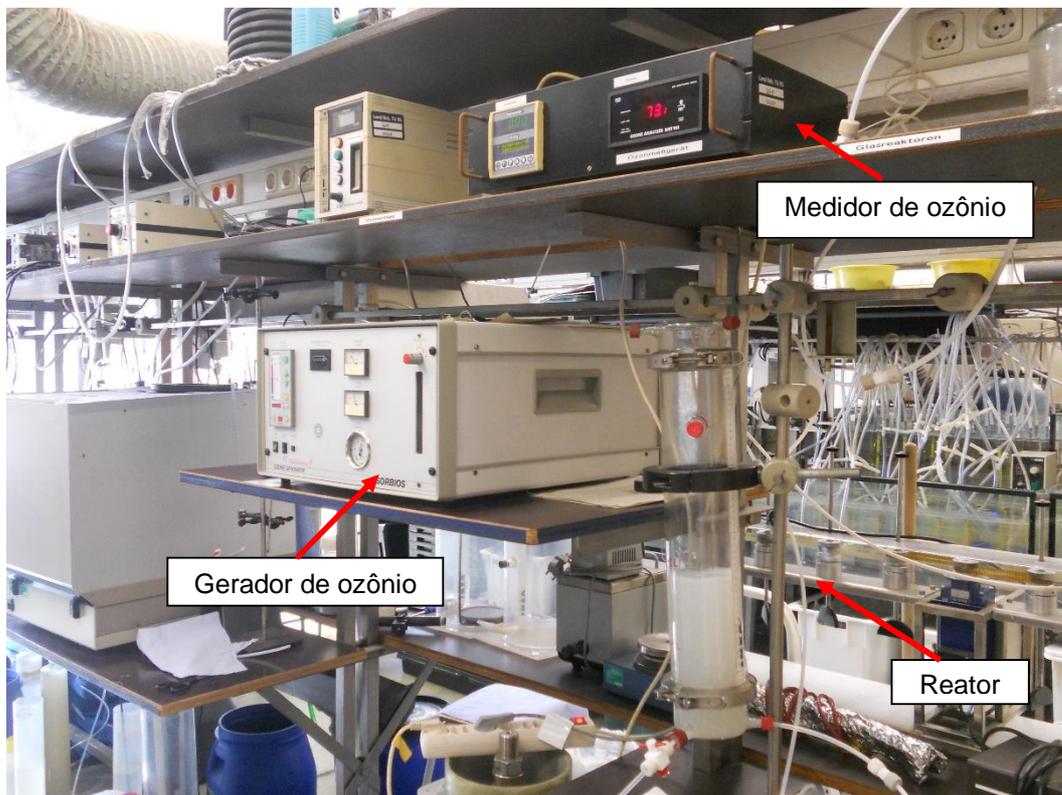
**Figura 3.9: Sistema de filtragem utilizado**

### 3.4.4. Sistema de ozonização

Nos testes de ozonização foi utilizado um gerador de ozônio da marca Sorbios e um equipamento medidor de ozônio, ambos apresentados na Figura 3.10, juntamente com um reator de vidro. Através do gerador de ozônio é possível controlar a pressão e a concentração de ozônio, em  $\text{g/m}^3$ , injetada no reator.

A massa de ozônio consumida no reator pode ser calculada através da diferença da concentração fixada no gerador e da concentração medida na saída do reator.

Através de um registro situado na base do reator, são coletadas amostras do efluente de forma a acompanhar a evolução no valor de DQO.



**Figura 3.10: Sistema de ozonização**

### 3.5. Metodologia

Conforme mencionado anteriormente, a metodologia de ensaio foi sendo modificada de acordo com os resultados obtidos em cada um dos ensaios. A Tabela 3.1 apresenta um resumo das condições utilizadas em cada ensaio. O detalhamento dos resultados dos ensaios é apresentado no Capítulo 4 – “**Apresentação e Discussão dos Resultados**”.

**Tabela 3.1: Metodologia dos ensaios**

Identificação do ensaio	Técnica processual	Data de início	Duração (horas)	Tipo de efluente	Contaminantes adicionados	Adição de nutrientes	Concentração de contaminantes/efluente no reator
1	Biodegradação	15/02/2012	4:00	Artificial	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno e Naftaleno	Sim	Contaminantes - 117 mg/L
2	Biodegradação	16/02/2012	22:00	Artificial	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e o-Xileno	Não	Contaminantes - 580 mg/L
3	Biodegradação	23/02/2012	96:00	Industrial	-	Não	Efluente - 16,7 %
4	Biodegradação	28/02/2012	52:00	Industrial	-	Não	Efluente - 5,0 %
5	Ozonização	15/03/2012	4:40	Industrial	-	Não	Efluente - 100 %
6	Ozonização	19/03/2012	1:45	Industrial	-	Não	Efluente - 10%
7	Ozonização e Biodegradação	17/04/2012	6:10 (ozonização) 47:15 (biodegradação)	Industrial	-	Não	Ozonização: Efluente - 100% Biodegradação: Efluente - 10%