

Processo de Remoção de Contaminantes Industriais por Ultrassom

Antonio Carlos Moreira da Rocha

UERJ

Fernando B. Mainier
mainier@nitnet.com.br
UFF

Carlos Henrique Figueiredo Alves

CEFT

Resumo: O trabalho objetiva reunir, interdisciplinarmente, alguns conhecimentos no desenvolvimento de novas tecnologias limpas para eliminação de contaminantes industriais de difícil remoção pelos métodos convencionais, utilizando-se a técnica do ultrassom geradora de bolhas de cavitação. Nessas condições a temperatura e a pressão são elevadas propiciando o poder de destruição desses contaminantes orgânicos. A preocupação principal deste trabalho é mostrar que o rendimento da aplicação das ondas sônicas depende dos produtos químicos dos diversos tipos de equipamento empregados. Os ensaios de laboratório têm mostrado que os fenóis e produtos organos-clorados podem ser destruídos e/ou reduzidos dos efluentes industriais transformando-os em produtos inertes ou menos tóxicos. com a técnica de ultrassom.

Palavras Chave: ultrassom - contaminantes - fenóis - tecnologia limpa -



1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a ordem mundial converge no sentido do estabelecimento da proteção ambiental, principalmente, com base na definição de meio ambiente que não coloca o homem como uma parte externa a esse meio, e sim como sua parte integrante e fundamental nas decisões presentes e futuras. Consequentemente aumentou-se o rigor no controle das condições de qualidade do meio ambiente, como fator essencial para a manutenção da vida da espécie humana e dos animais, em geral, mantendo-se assim o equilíbrio ecológico.

No entanto, na ótica de Mainier (1999a) os sistemas produtivos, conhecedores dos riscos dos seus processos industriais de fabricação e parecendo não se importar com o presente e nem com o futuro, continuam a exercer forte pressão sobre o meio ambiente, impondo ou mascarando tecnologias obsoletas que englobam rejeitos, embalagens, reciclagem e lixo tóxico, temas que muitas vezes se confundem ou se interligam. Diante dos interesses e das filosofias econômicas e industriais, os grandes complexos fabris e os países industrializados se tornam co-participes de uma política de interesse mútuo, estando, em muitas situações, na contramão dos interesses do próprio homem. Nesta ótica, têm acontecido derramamentos, vazamentos e contaminações com grande impacto ambiental.

Em relação aos tratamentos de efluentes, as empresas adotam dois tipos de rotas tecnológicas, quais sejam: o tratamento dos resíduos no final do processo (*end-of-pipe*) e o desenvolvimento de tecnologias limpas aplicadas (*clean technology*) ao tratamento que se desenvolvem ao longo do processo.

A primeira tecnologia, geralmente convencional e/ou tradicional, engloba a concentração e a disposição controlada de resíduos em áreas específicas, com dispersão de efluentes em menor escala e/ou transformações de resíduos aceitáveis pelas Agências Ambientais. A sequência fotográfica apresentada na Figura 1, a seguir, mostra uma distância razoável entre diversas unidades fabris e as unidades de tratamento de efluentes, seguindo a filosofia do “*end-of-pipe*”.



Figura 1: Recorte de fábricas e com as respectivas unidades de tratamento de efluentes.

Fonte: Google map, modificado.

Com base na visão crítica ambiental é possível fazer as seguintes indagações aos projetistas dessas indústrias:

- Por que as unidades de tratamento de efluentes estão tão longe das unidades fabris?;
- Será que há uma intenção obscura de escondê-la da sociedade organizada?;
- Será que os odores exalados por essas unidades contribuem para este fato?;
- Será que houve uma impregnação social dos projetistas, de tal forma, que o lixo deve ficar sempre no final de um processo industrial?.

São perguntas difíceis de serem respondidas considerando a comprovação de algumas das fotos aéreas de unidades industriais apresentadas neste trabalho.

As tecnologias limpas se destacam das tecnologias tradicionais podendo ser definida como o conjunto de métodos e técnicas que objetivam a minimização dos resíduos e tem como eixo central a preservação do meio ambiente, conseqüentemente, adotando normas de gestão ambiental. As matérias primas e as energias necessárias ao processo devem ser otimizadas e integradas ao ciclo produção e consumo, de tal forma, a minimizar o impacto ambiental. Além disso, a filosofia da segregação dos processos químicos propicia um tratamento mais direto e em menor proporção.

Observa-se que os tratamentos de efluentes devem ser realizados na própria fonte geradora da poluição, pois o que se tem observado normalmente é um grande esforço acompanhado de um elevado custo de tratamento, para recuperar o sistema final contaminado quando na verdade, a maioria das análises mostra que se deve cuidar do efluente contaminante na sua origem e não final do processo. (MAINIER, 1999b).

Não restam dúvidas que o desenvolvimento de produtos químicos no mundo moderno visando o desenvolvimento de fármacos, produtos de higiene pessoal, aditivos alimentícios, plásticos e defensivos agrícolas, entre outros, trouxeram, direta e indiretamente, uma inumerável quantidade de benefícios a sociedade, entretanto, por outro lado, as emissões desses produtos no meio ambiente vêm criando uma série de preocupações tanto nos mananciais, quanto nos solos e na água servida às populações (MIERZWA & FRANCISCO DE AQUINO, 2009).

Cada vez mais pesquisadores têm dedicado esforços na proteção ambiental, sendo que eles têm procurado novos métodos e inovações tecnológicas aplicados aos tratamentos de resíduos industriais. Observa-se que as pesquisas sobre o uso de ondas sonoras na proteção ambiental por diversos motivos têm recebido destacada atenção. Um elevado número de investigadores tem estudado o efeito de ondas ultrassônicas, baseado no fenômeno da cavitação para a destruição de poluentes químicos e biológicos na água. (ADEWUYI, 2001).

Os estudos de eliminação de poluentes químicos por meios de ultrassom envolvem conhecimentos multidisciplinares, principalmente nas áreas de engenharia tais como: fenômenos de transporte, eletricidade, eletrônica, física, química, materiais, etc.

Na área da química em que o ultrassom é a base dos processos de transformação é denominado de Sonoquímica e a sua aplicação na área ambiental se alicerça na alteração nas estruturas químicas envolvidas, denominada de sonólise. Pode-se destacar o uso de ondas ultrassônicas em diversos processos da proteção ambiental. Outra aplicação muito importante do efeito da cavitação resultante pela atuação das ondas ultrassônicas é remoção de contaminações químicas, por exemplo, a oxidação direta de resíduos químicos e pesticidas e em combinação com outras técnicas como ozonólise, a eletrólise e a luz ultravioleta (UV).

Para o desenvolvimento nessa área, observa-se a importância do desenvolvimento na construção de equipamentos cada vez mais eficientes que podem aperfeiçoar a técnica da Sonoquímica nos processos de despoluição de sistemas líquidos (THOMPSON & DORAISWAMY, 1999).

2. METODOLOGIA

O trabalho em questão procura, interdisciplinarmente, reunir alguns dos conhecimentos necessários e fundamentais no desenvolvimento da tecnologia de ultrassom aplicado à redução e/ou eliminação de contaminantes provenientes de efluentes industriais.

Com base nesta filosofia o estudo foi desenvolvido a partir de revisão bibliográfica sobre a questão das contaminações ambientais, elaborada a partir de livros, artigos de periódicos, legislações, normas nacionais e internacionais. Também foram realizadas pesquisas com produtos químicos que podem ser destruídos pela técnica de ultrassom com base, inicialmente, realizada na montagem laboratorial. Os resultados, ainda incipientes se mostram bem promissores no processo de redução de contaminantes industriais como fenol e outros produtos químicos como organoclorados utilizados em algumas formulações de agrotóxicos.

Diante destes fatos, os objetivos do estudo estão centrados, primeiramente, em mostrar que a tecnologia do ultrassom é bastante promissora no sentido de eliminar ou reduzir contaminantes tóxicos presentes em efluentes industriais e finalmente chamar atenção de profissionais, consultores de SMS (Segurança, Meio Ambiente e Saúde), gestores públicos e privados, para a necessidade conhecer os efeitos tóxicos e corrosivos dos contaminantes industriais e procurar utilizar a filosofia das tecnologias limpas visando à preservação das instalações industriais, do homem e do meio ambiente.

3. TÉCNICA DE ULTRASSOM APLICADA À REMOÇÃO E/OU REDUÇÃO DOS TEORES DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Segundo trabalhos de pesquisa de Mason & Lorimer (2002) e Lickiss (2004) o ultrassom pode ser definido como a emissão de som superior a 16 kHz que não é compreendida pelo ouvido humano. A Figura 2, a seguir, mostra o espectro de ondas sonoras em ciclos por segundo (hertz – Hz), onde alguns exemplos de som são emitidos por mosquitos, gafanhotos e morcegos.

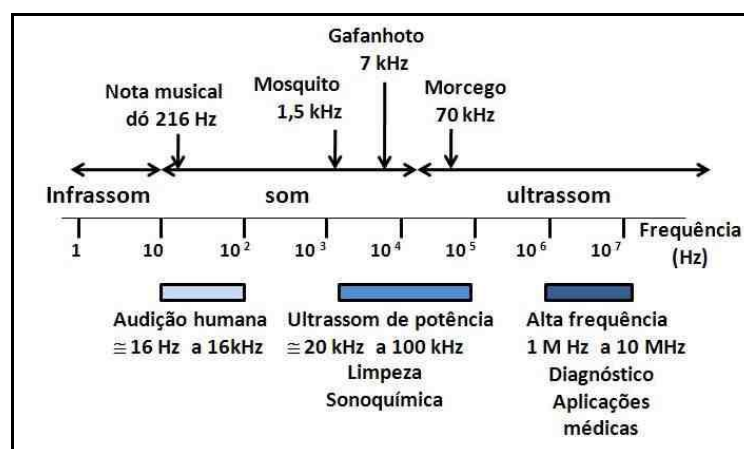


Figura 2 – Espectros de ondas sonoras
Fonte: Lickiss (2004), modificado.

A alta frequência é utilizada para diagnósticos de aplicações médicas, avaliação de falhas em materiais (metálicos e não metálicos) e até utilizado em sonares submarinos. Nos diagnósticos médicos é utilizada a alta frequência sônica na faixa de 1 a 10-MHz e baixa potência, pois nessa frequência existe pouca possibilidade de alterações físico-química que não afetem a saúde dos pacientes.

Na sonoquímica, ou seja, definida como a interação físico-química do ultrassom é realizada numa baixa frequência sônica na faixa de 20-100 kHz e alta potência. Ainda, segundo Lickiss (2004), não existe uma interação direta entre as vibrações moleculares e a onda de som, entretanto, o ultrassom de baixa frequência gera na solução aquosa microbolhas ou cavidades. O crescimento e o colapso destas microbolhas na solução geram temperaturas e pressões instantâneas muito altas.

No ponto do colapso, ou seja, na fase vapor no interior da microbolha, a temperatura pode atingir até cerca de 5000 °C enquanto a pressão nestas condições é da ordem de 1000 atmosferas. Na visão de Gong, & Hart (1998), a intensidade e a reatividade das reações químicas associada às ondas sônicas de alta potência são regidas pelos seguintes parâmetros: amplitude e frequência de ultrassom, temperatura, tensão superficial, pressão de vapor, teor de gases em solução e geometria dos transdutores ultrassônicos.

Segundo Garbellini *et al.* (2008), a literatura relata vários trabalhos de pesquisa direcionados a eliminação de contaminantes em efluentes industriais e indica que existem três regiões que devem ser avaliadas nos processos de tratamento utilizando o sistema de ultrassom. Na primeira fase é o interior das microbolhas de cavitação devido as altas temperaturas e pressões instantâneas que se formam. Nesse caso é possível ocorrer a pirólise dos constituintes e onde é possível também haver a formação hidrogênio atômico (H) e os radicais (OH^\bullet , HOO^\bullet) que auxiliam a destruição dos contaminantes orgânicos. Na segunda região ocorre o limite onde a temperatura se apresenta mais baixa. Nessa região pode resultar na decomposição térmica do contaminante e a terceira região onde, provavelmente, vão acontecer as reações entre os contaminantes e os radicais formados pelas ondas sônicas de alta potência. Mesmo presentes em pequenas quantidades, poucos ppm, o fenol e seus derivados causam toxidez e desagradável odor à água.

O fenol tem sido listado como o principal poluente na lista da EPA (USA), e a concentração permitida de fenol nos efluentes é inferior a um ppm. A degradação do fenol para baixos níveis não é possível nos tratamentos nos processos biológicos convencionais, denominados de lodo ativado. Derivados também recebem atenção especial como o p-nitrofenol (MISHRA & GOGATE, 2011).

Trabalhos publicados por Mason & Lorimer (2002) mostram a redução do fenol em água utilizando ultrassom de baixa frequência e alta potência conforme apresenta o gráfico, a seguir, na Figura 3.

O gráfico mostra destruição total do fenol ocorre após 100 minutos de exposição e também mostra que, inicialmente, uma pequena quantidade do próprio fenol se transforma em dois produtos intermediários: a hidroquinona e o catecol. Posteriormente, após 190 minutos de processo esses dois intermediários são completamente destruídos. As reações de destruição total do fenol são apresentadas, a seguir, mostrando a formação final de CO_2 , CO e HCOOH . O ideal desse processo é transformar o fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) em CO_2 e H_2O , entretanto, essa prática só ocorrerá com a associação da adição de ozônio (O_3) à redução ultrassônica.

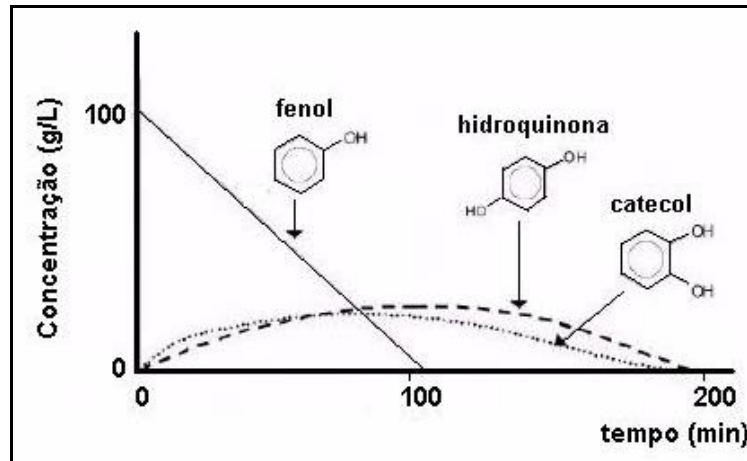
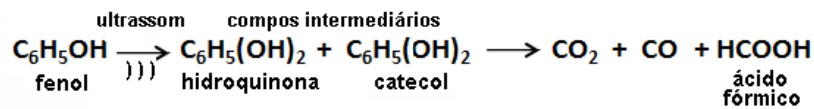


Figura 3 – Gráfico da destruição do fenol por ultrassom
 Fonte: Mason & Lorimer (2002), modificado.

Ultimamente tem aumentado o interesse na aplicação de processos avançados de oxidação para a remoção de fenol dos efluentes. Sonicação para degradação de fenol tem se mostrado um processo atrativo, por operar em condições normais de operação e baixo custo. A atuação direta de ondas ultrassônicas tem mostrado em alguns casos baixo rendimento, mais o uso de aditivos como cloreto de sódio, bicarbonato de sódio, tetracloreto de carbono e ozônio aumentam sobremaneira o rendimento do processo. (CHIBA *et al*, 2010; MAHAMUNI & PANDIT, 2010).

A maior parte dos estudos sobre a degradação de fenol e substituintes fenólicos por sonoquímica indicam que a degradação de fenol é maior quando a frequência é mais alta (> 500 kHz). No entanto, o fenol podia ser degradado em menor frequências (22 kHz) sob radiação mais prolongada a alta intensidade (75 W/cm²). A degradação é geralmente maior, quando realizados sob as ondas ultrassônicas. Diversos produtos, tais como ácido maleico, polihidroxibenzenos, quinonas, cloro-dihidroxibenzenos, e 4-nitrocatecol são identificados como um resultado da substituição e degradação do fenol. (MAHAMUNI & PANDIT, 2010).

4. EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ULTRASSOM

Ainda, com base em Mason & Lorimer (2002), os equipamentos laboratoriais disponíveis no mercado para aplicação no tratamento de efluentes industriais podem ser de dois tipos. O primeiro tipo apresentado na Figura 4 é constituído de um recipiente de aço inoxidável, de tal forma, que os transdutores sônicos são colocados na parte inferior do recipiente. Quando a potência sônica é aplicada nota-se a propagação das ondas sônicas através da água envolvendo a amostra que está no interior do erlenmeyer de vidro. As determinações das transformações da amostra serão obtidas em função do tempo, das características físico-químicas e a possibilidade de associação de outra técnica de destruição de contaminantes químicos como a ozonólise e/ou eletrólise.

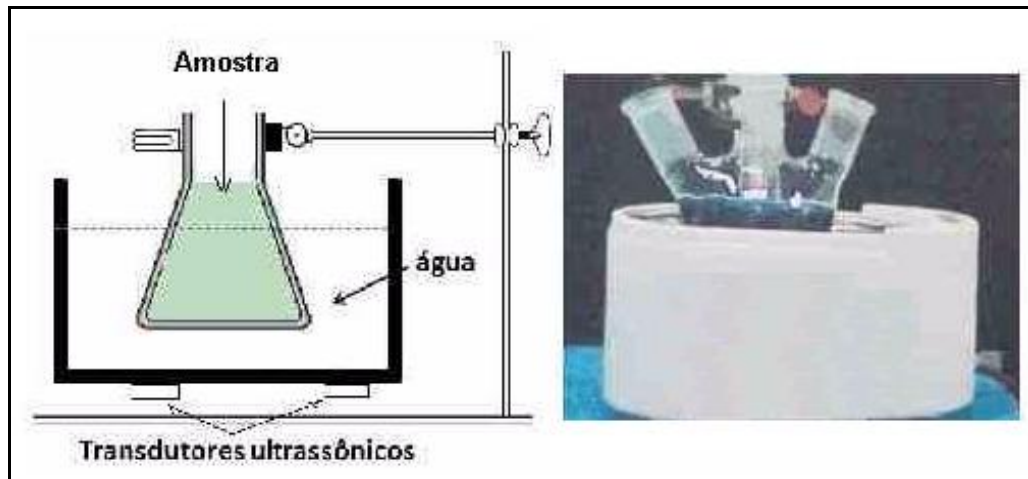


Figura 4 – Banho ultrassônico de laboratório.
Fonte: Lickiss (2004), modificado.

O segundo tipo de ultrassom refere-se a uma célula de titânio de alta potência que pode ser introduzida diretamente na amostra conforme mostra o esquema apresentado, a seguir, nas Figuras 5 e 6.

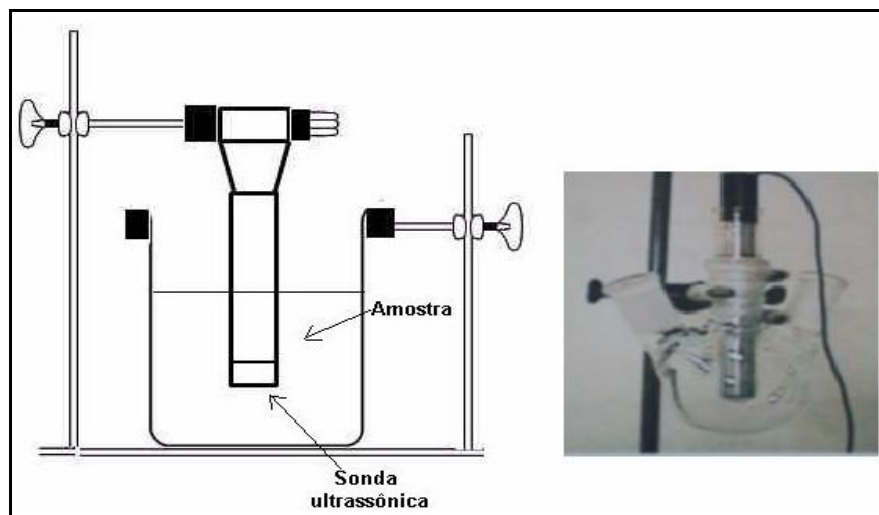


Figura 5 – Célula ultrassônica de laboratório para colocação direta na amostra.
Fonte: Lickiss (2004), modificado.



Figura 6 – Aspecto da célula ultrassônica de laboratório para colocação direta na amostra.

A sonda ultrassônica possui uma espécie de megafone para amplificar as vibrações do transdutor, considerando que as pastilhas usadas de cerâmicas piezoelétricas emitem pequenas variações de ondas sônicas. Para que possam ser usadas diretamente nas amostras, o sistema de ultrassom é encapsulado em um tubo de titânio ou em outras ligas de maior resistência à corrosão. A alta temperatura gerada nessas sondas acarreta a necessidade de uma refrigeração constante.

5. RESULTADOS DOS ENSAIOS

Os resultados dos ensaios laboratoriais com ultrassom utilizando fenóis e organoclorados ainda são incipientes embora, qualitativamente, tenham apresentados resultados promissores de redução de contaminante como os fenóis e alguns produtos organoclorados. Os diversos tipos de montagem de sondas e banhos estáticos de ultrassom mostram a possibilidade do uso em escala industrial de pequeno porte.

6. CONCLUSÕES

Com base na pesquisa bibliográfica e nos resultados ainda incipientes de laboratório pode-se concluir que:

- É fundamental desenvolver técnicas e tecnologias direcionadas a destruir e/ou reduzir os contaminantes tóxicos em efluentes industriais;
- A utilização de ondas ultrassônicas para o tratamento de efluentes líquidos industriais, anteriormente difíceis de tratamento, mostra a possibilidade de encontrar novas técnicas para solucionar este problema;
- Uma vez desenvolvida uma sonda de ultrassom pode-se construir equipamentos, tipo reatores contínuos, podendo ter diferentes valores de frequência dispostos nestes reatores;
- Analisando-se a informações encontradas na literatura especializada, observa-se que a forma de transmissão de alta energia apresenta uma característica muito definida de interdisciplinaridade;
- Reavaliar e reestruturar os projetos industriais de tal forma que os efeitos ambientais, sociais, econômicos e políticos sejam identificados na fase de planejamento do projeto, antes que as decisões de implantações sejam adotadas.

7. REFERÊNCIAS

ADEWUYI, Y.C., Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 2001, pp.4681-4715

CHIBA, M., MERONIANI, S., HAUMDAOUI, O., BAUP, S., GONDREXON, N., PÉTRIER, C., Modeling of ultrasonic degradation of nonvolatile compounds by Langmuir-type kinetics, Ultrasonics Sonochemistry, Elsevier, v. 17, n° 5, 2010, , pp 773-782.

GARBELLINI, G. S., SALAZAR-BANDA, G, S., AVACA, L. A., Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais, Química. Nova, Vol. 31, No. 1, 2008, pp. 123-133.

GONG, F. & HART, D. F., Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields, Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 104, 1998, pp.1-16.

LICKISS, P. D. Ultra-som em síntese química, In: Neoquímica: a química moderna e suas aplicações, Organizado por Nina Hall, Porto Alegre, Bookman, 2004, 392p.

MAHAMUNI, N. N., & PANDIT, A. B., Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol, *Ultrasonics Sonochemistry*, v 13, 2010, pp.165-174.

MAINIER, F. B. Tecnologias Limpas: um direito da sociedade. Anais: XXVII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia – COBENGE 99, Natal, Rio Grande do Norte, Organizado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Associação Brasileira de Ensino de Engenharia, ABENGE, 12/15 setembro, 1999a, 7p.

MAINIER, F. B. Uma visão crítica das rotas industriais de fabricação de produtos químicos utilizados nos tratamentos de água. Anais: 4º Congresso de Equipamento e Automação da Indústria Química, Associação Brasileira da Indústria Química (ABQUIM), 4/7 de maio, São Paulo, 1999b, 9p.

MASON, T. J. & LORIMER, J. P. *Applied Sonochemistry. The uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH, 2002.

MIERZWA, J. C. & FRANCISCO DE AQUINO, S. Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público, in: *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*, PÁDUA, V. L.(coordenador), Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, ABES, 2009, 392p.

MISHRA, K. P. & GOGATE P. R., Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 2011, pp.739-744

THOMPSON, L. H. & DORAISWAM, L.K. *Sonochemistry: Science and Engineering*, Ind. Eng. Chem. Res. 38, 1999, pp.1215-1249.