

Solução Tecnológica de Baixo Custo para o Tratamento de Efluentes do Processo Alternativo de Reciclagem de Lâmpadas Fluorescentes

William Martins Bortolazzo

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Ambiental, UniFOA

Allegra Viviane Yallouz

Orientadora, Farmacêutica, D. Sc.

Eduardo Augusto de Carvalho

Co-orientador, Eng. Metalúrgico, D. Sc.

Resumo

Recicladoras artesanais estão utilizando o tubo de vidro das lâmpadas fluorescentes como matéria prima para a fabricação de peças decorativas. Tem sido observado entretanto que no processo produtivo dessas recicladoras há uma exposição ocupacional dos trabalhadores e poluição ambiental devido ao efluente gerado com altos teores de mercúrio derivado das lâmpadas. O seguinte trabalho teve como objetivo avaliar soluções tecnológicas de baixo custo para o tratamento do efluente. Efluentes foram coletados em uma dessas recicladoras, analisados por um método semiquantitativo para determinação de mercúrio, utilizados em testes de decantação e em uma estação de tratamento piloto. Os principais resultados encontrados foram: (1) a diminuição dos teores de mercúrio por simples filtração; (2) a não necessidade da utilização de agentes floculantes; e (3) a célula semi-piloto demonstrou a possibilidade da instalação de uma estação de tratamento. Os resultados mostraram que é possível se tratar todo o efluente contaminado utilizando um processo com baixo custo operacional.

1. Introdução

O aumento do consumo das lâmpadas fluorescentes incentivado pelas campanhas para economia de energia em aproximadamente 75%, a vida útil limitada das mesmas e a falta de informação sobre o risco invisível presente devido ao alto teor de mercúrio contido nos seus resíduos, faz com que a busca de alternativas de tecnologias limpas para o seu descarte apropriado seja um dos desafios do momento. A reciclagem das lâmpadas usadas com a conseqüente recuperação do mercúrio pode ser considerada uma das melhores soluções para minimizar a quantidade de resíduos poluentes, mas ainda há deficiência de tecnologias de reciclagem economicamente viáveis. Em trabalho anterior descrito por Pereira & Yallouz (2003) foram apresentados e discutidos resultados referentes à aplicação de um método alternativo de determinação de mercúrio na avaliação dos pontos críticos do processo produtivo de uma recicladora artesanal, localizada na região metropolitana do Rio de Janeiro que utiliza os tubos de vidro para a confecção de peças decorativas. A etapa de abertura, o descarte dos efluentes são os pontos mais críticos para a saúde ocupacional e a poluição ambiental, respectivamente. O mercúrio, uma vez descartado para o meio ambiente e dependendo das condições físico-químicas, pode ser metilado e incorporado aos alimentos, sendo um risco potencial para as próximas gerações. Na busca de soluções simples para a minimização da exposição ambiental e ocupacional

nestas recicladoras, pensou-se em adequar o processo desenvolvido pelo CETEM para o tratamento de efluentes de serrarias de rochas ornamentais desenvolvido por Peiter et al. (2003). Este consiste no dimensionamento correto dos tanques de decantação, sendo baseado em dados levantados no laboratório, através de criteriosos estudos piloto de sedimentação realizados com uma amostra do efluente da serraria em questão. Neste trabalho estão descritos e discutidos os estudos para a adequação do sistema de tratamento de efluentes de serrarias de rochas ornamentais para o tratamento dos efluentes gerados no processo artesanal de reciclagem utilizada pela recicladora do estudo anteriormente citado. Acredita-se que estas soluções de baixo custo poderão contribuir para a consolidação e formalização deste tipo de atividade e, no futuro, servir como modelo para a implementação de pontos regionais de coleta, limpeza dos tubos de vidro e re-destino dos componentes das lâmpadas de forma adequada.

2. Objetivo

- Avaliação da possibilidade de adequar o sistema de tratamento de efluentes de serrarias de rochas ornamentais para o tratamento dos efluentes gerados no processo artesanal de reciclagem de lâmpadas.
- Estudo da possibilidade da recirculação da água garantindo a não disponibilização do mercúrio iônico para metilação.
- Caracterização do resíduo sólido para o descarte apropriado.
- Estudo de alternativas para minimizar a exposição ocupacional dos trabalhadores ao vapor de mercúrio.

3. Metodologia

3.1 Amostras

Para o desenvolvimento do trabalho, dos testes de avaliação da taxa de sedimentação do efluente e para verificar a necessidade da utilização de agentes flocculantes, foi utilizado uma amostra de efluente original, coletado aleatoriamente pelo reciclador e levado ao laboratório para caracterização do teor de sólidos. Para os testes de laboratório e para os testes no sistema piloto, efluentes artificiais foram preparados no laboratório a partir da polpa e água para permitir a comparação posterior dos resultados.

3.2 Métodos

3.2.1. Determinação de mercúrio: para a determinação de mercúrio foi utilizado um sistema alternativo Cetem (2002) desenvolvido para análise de pescado Yallouz et al. (2000), mas posteriormente adequado para outras matrizes. Pela primeira vez foi utilizado para a determinação de diferentes formas químicas na mesma amostra, procedimento conhecido como “espeiação”. Os resultados são emitidos em faixas de concentração e são semiquantitativos.

3.2.1.1. Determinação de mercúrio metálico superficialmente aderido à poeira fosforada: para a determinação de mercúrio elementar utilizou-se um sistema, onde uma corrente de ar comprimido a uma vazão aproximada de 200 mL/minuto expulsa da fase líquida, por borbulhamento, o mercúrio metálico em suspensão conduzindo-o a um sistema detector. O sistema detector é constituído de um suporte plástico onde se aloja um papel recoberto com uma emulsão contendo iodeto cuproso que forma um complexo avermelhado ao reagir com o mercúrio e a intensidade desta coloração varia de acordo com a concentração de mercúrio na amostra. Para a

análise das amostras procedeu-se à determinação em paralelo de soluções contendo massas conhecidas de mercúrio que serviram como padrões de comparação e permitiram a determinação da faixa de concentração em que as amostras se encontravam.

3.2.1.2. Determinação semiquantitativa do mercúrio iônico gerado após aeração: este experimento foi realizado visando a avaliação da possibilidade de oxidação do mercúrio elementar aderido à poeira fosforada e da formação de mercúrio iônico durante a aeração do efluente bruto à semelhança do que ocorre nos processos de recirculação de água. Após a provável remoção completa do mercúrio metálico na amostra, foi adicionado 1 mL de cloreto estanoso (SnCl_2) à mistura original, provocando a redução do mercúrio iônico em solução. Em seguida procedeu-se à determinação e comparação das intensidades da cor obtida com os sistemas de calibração.

3.2.2. Testes preliminares para definição do tempo do aparente esgotamento do mercúrio metálico do efluente e determinação do mercúrio iônico formado: preparou-se 5 amostras independentes de efluente contendo 5 g de polpa e 100 mL de água. Para cada amostras procedeu-se às análises pelo método semiquantitativo descrito no item 3.2.1.1 com a troca do papel detector a cada 5 minutos até a ausência de coloração, devido ao possível esgotamento do mercúrio metálico. Acompanhou-se os experimentos com sistemas contendo massas conhecidas de mercúrio, que foram utilizados para a calibração e semiquantificação por comparação visual. Após a observância da ausência de coloração e provável remoção completa do mercúrio metálico nas amostras, procedeu-se a determinação do mercúrio iônico de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1.2.

3.2.3. Teste do tempo de decantação para calcular o teor de sólidos nas amostras do efluente artificial e avaliar a necessidade do uso de flocculantes: os ensaios de sedimentação foram realizados em provetas graduadas de 1000 mL (7 ao todo). Homogeneizou-se as amostras com auxílio de uma haste de acrílico, onde após um intervalo de tempo pré-definido (0 a 60 min), aguardou-se a sedimentação, e o líquido sobrenadante foi removido para um outro recipiente com auxílio de uma bomba a vácuo conforme procedimento descrito em Carvalho & Campos (1999). Os teores de sólidos do líquido sobrenadante foram realizados em triplicata.

3.2.3.1. Determinação do mercúrio elementar e iônico presente no líquido sobrenadante dos testes de decantação com e sem filtração: do líquido sobrenadante retirado para o cálculo do teor de sólidos no teste descrito em 3.2.3, 100 mL foram diretamente transferidos para os sistemas de análise semiquantitativa de mercúrio e outros 100 mL foram filtrados, utilizando um papel de filtro qualitativo de passagem rápida com poros de aproximadamente $28\mu\text{m}$ e em seguida transferidos para o sistema de determinação. A semiquantificação foi feita de acordo com o procedimento descrito em 3.2.1.1 e 3.2.1.2.

3.2.4. Confirmação do comportamento observado nos testes preliminares acerca do efeito da aeração: preparou-se 5 amostras independentes de efluente contendo 5 g de polpa e 100 mL de água, utilizadas sem filtração prévia à etapa de aeração e mais 5 amostras independentes filtradas antes da etapa de aeração. Para cada uma das amostras foi determinado o teor de mercúrio elementar pelo método descrito no item 3.2.1.1 e procedeu-se a determinação do mercúrio iônico de acordo com o procedimento 3.2.1.2.

3.2.5. Comparação do teor de mercúrio total encontrado nos resíduos pré e pós aeração: para determinação semiquantitativa de mercúrio nos resíduos, preparou-se 8 amostras de efluente contendo 5 g de polpa e 100 mL de água, 4 amostras foram analisadas pelo método descrito no item 3.2.1.1 e depois filtradas e 4 amostras passaram pelo processo de filtração. Os papéis de filtros utilizados para a filtração das respectivas amostras foram coletados e procedeu-se à extração prévia do mercúrio da amostra com 25 mL de uma solução de água-régia (3 HCl : 1 HNO₃) com aquecimento conforme procedimento estabelecido para resíduos sólidos contendo mercúrio anteriormente descrito Yallouz et al. (2004). Devido ao alto teor esperado, a amostra foi diluída com água e os resultados dos teores encontrados, calculados levando em consideração os procedimentos de diluição.

3.2.6. Tratamento do efluente em escala semi-piloto: para o tratamento do efluente em uma central de reciclagem municipal, a operação em batelada não se mostra a mais recomendada, em virtude do grande volume de água movimentado. De modo a verificar a eficácia do tratamento do efluente em operações contínuas, foram realizados ensaios em escala semi-piloto, em uma célula composta de três tanques de acrílico dispostos em série (Figura 1).

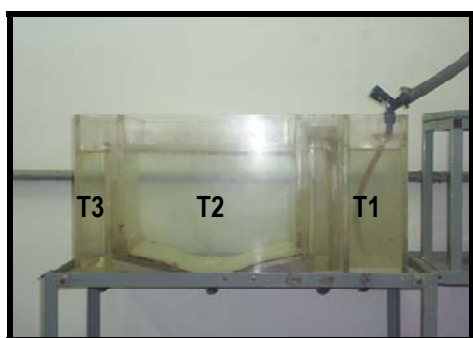
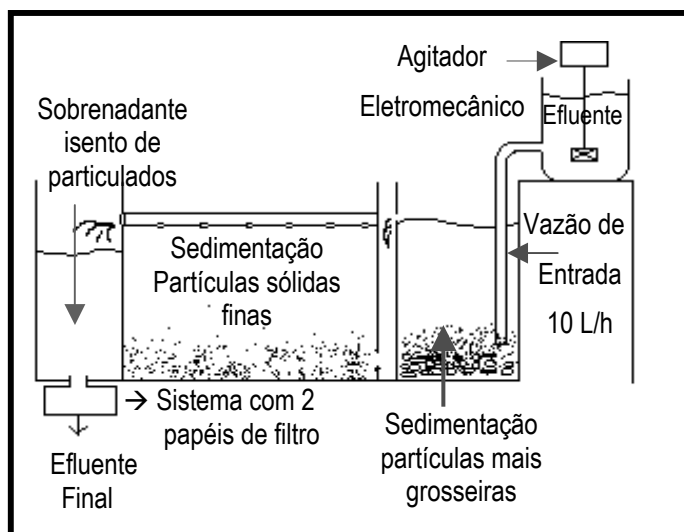


Figura 1. Sistema piloto utilizado para tratamento do efluente (vista frontal e processo operacional) com volumes respectivamente de (T1) 7,6 L, (T2) 25 L e (T3) 3,5L.



3.2.6.1. Determinação do Mercúrio Elementar e Iônico presente em Amostras de Efluente da Célula Semi-Piloto: foram coletadas duas amostras EBP1 - EBP2 do efluente bruto utilizado para a célula semi-piloto em erlenmeyers de 100 mL. Após 16 horas de sedimentação, coletou-se três amostras ECP1 - ECP3 do efluente clarificado e finalmente mais três amostras EFP1 – EFP3 foram coletadas após a passagem do efluente pelo sistema de filtros. A determinação foi feita conforme procedimento descrito no item 3.2.1.1 e 3.2.1.2.

4. Resultados e Discussão

4.1. Tempo de aparente esgotamento do mercúrio elementar por simples aeração: O teor de mercúrio metálico liberado durante a aeração foi gradativamente diminuindo (60 ng/mL após 5 minutos, menor que 10 ng/mL após 20 minutos) até o total desaparecimento da coloração no papel detector em um tempo de 30 minutos, o que serviu como tempo base para a análise de todos os testes posteriores.

4.2. Cálculo do teor de sólidos em função do tempo de decantação para a avaliação da necessidade do uso de floclantes: os ensaios de sedimentação realizados em diferentes tempos apresentaram resultados satisfatórios no que se diz respeito à clarificação do líquido sobrenadante (Figura 2), demonstrando a não necessidade de utilização de agentes floclantes para auxiliar na sedimentação dos particulados.

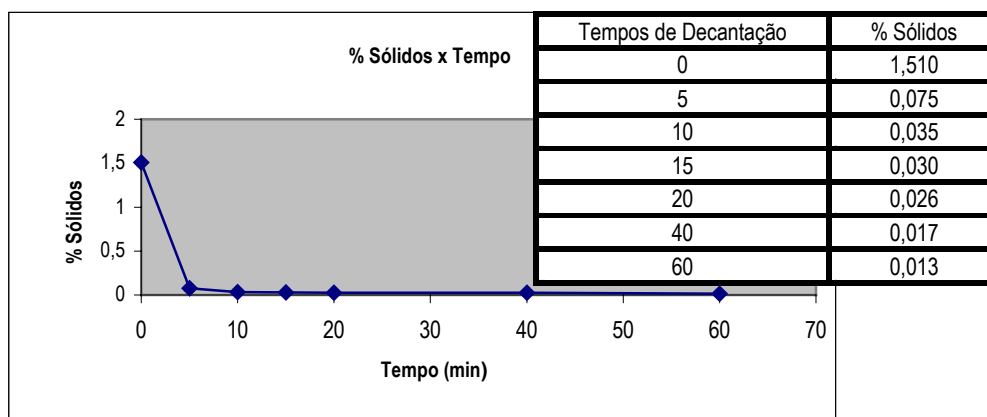


Figura 2. Curva de porcentagem dos sólidos em função dos tempos de decantação.

4.3. Determinação do mercúrio elementar e iônico nos sobrenadantes dos testes de decantação com e sem filtração:

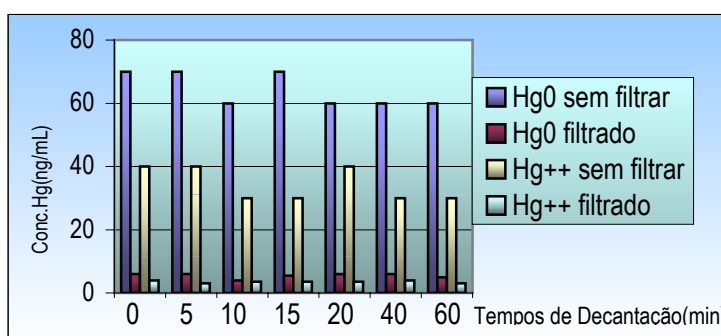


Figura 3. Variação do teor de mercúrio metálico e iônico em função dos tempos de decantação.

Na Figura 3 observa-se que a presença de poeira fosforada mesmo em teores bem baixos provoca um aumento substancial do teor de mercúrio tanto metálico quanto iônico. Nas amostras filtradas, por outro lado, confirmou-se que a retirada da fonte de mercúrio (poeira fosforada impregnada com mercúrio) pode diminuir drasticamente a emissão de mercúrio tanto metálico quanto iônico.

4.4. Confirmação do Comportamento observado nos testes preliminares acerca do efeito da Aeração:

para confirmar o comportamento observado quanto ao uso da filtração descritos em 4.3, repetiu-se o experimento utilizando o procedimento descrito em 3.2.3.1. Observou-se que todas as amostras que foram aeradas antes da filtração apresentaram altos teores tanto de mercúrio metálico quanto iônico, o que confirma as observações iniciais onde a filtração do efluente deve ser feita para evitar a oxidação do mercúrio metálico e sua conseqüente disponibilização para os processos biogeoquímicos de acumulação na cadeia trófica. Outro fator importante é garantir que o efluente final a ser recirculado tenha um baixo teor de mercúrio para não provocar a oxidação dos componentes e equipamentos do processo, uma vez que o mercúrio é altamente corrosivo.

4.5. Comparação do teor de Mercúrio Total encontrado nos Resíduos pré e pós Aeração: observou-se que o teor de mercúrio total de todas as amostras com ou sem a aeração inicial estão acima dos limites permitidos pela NBR 10004 (100 µg/g), comprovando que ao se filtrar as amostras grande parte do mercúrio fica aderido as partículas de poeira fosforada no filtro havendo assim a necessidade de um descarte apropriado das membranas filtrantes mantendo assim a integridade do meio ambiente.

4.6. Tratamento do Efluente em Escala Semi-Piloto: a utilização de dois sistemas com papéis de filtro permitiu a retenção de todas as partículas sólidas remanescentes no efluente clarificado, sendo obtido um efluente final isento de particulados e conseqüentemente com baixa contaminação por mercúrio. O sistema de tratamento em operação contínua apresentou resultados satisfatórios, proporcionando um sobrenadante no segundo tanque com concentrações bastante reduzidas. Durante os ensaios verificou-se que a posição da alimentação do efluente no primeiro tanque é uma variável importante do processo. A alimentação deve ser realizada na parte inferior do primeiro tanque, pois tal fato proporcionou 60 minutos de operação contínua. Na realização dos ensaios, pode-se verificar que após o repouso de 14 horas todas as partículas sólidas visíveis se encontraram sedimentadas nos tanques da célula. Esse fato sugere a possibilidade da utilização de uma operação em batelada em centrais de reciclagem menores (Figura 4), onde a operação de limpeza das lâmpadas é realizada apenas uma vez ao dia em períodos de no máximo 8 horas.

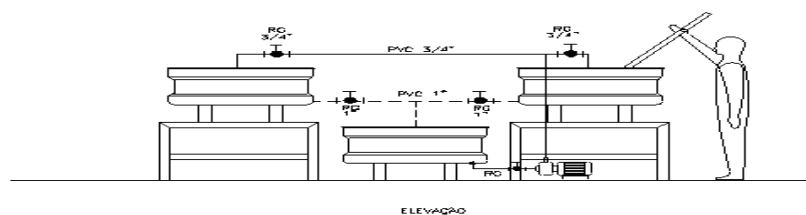


Figura 4 – Planta elevada de mini centrais de reciclagem de lâmpadas fluorescentes.

A realização da operação em batelada em centrais menores poderá ser realizada com o preenchimento de um tanque com o efluente bruto proveniente da lavagem das lâmpadas e depois de repouso 14 horas, forçar o transporte da água clarificada para um terceiro tanque. Após completar o volume do primeiro tanque, o operador deverá proceder à limpeza no segundo tanque utilizando o efluente recirculado já tratado do terceiro tanque.

4.7. Determinação do Mercúrio Elementar e Iônico em Amostras de Efluente da Célula Semi-Piloto: Os resultados das amostras de efluentes coletados no processo de tratamento em escala semi-piloto demonstraram que a decantação dos resíduos sólidos por 14 horas diminui tanto concentração de mercúrio metálico quanto de iônico (Hg^0 Efluente Bruto ≥ 100 ng/mL e $Hg^{++} > 100$ ng/mL, Hg^0 Efluente Clarificado 10 – 30 ng/mL e $Hg^{++} < 10$ ng/mL) porém ainda não o suficiente para adequar o teor de mercúrio contido no efluente às normas vigentes (FEEMA/CONAMA = 10 ng/mL), necessitando assim a filtração do efluente clarificado para alcançar esta meta (Hg^0 Efluente Filtrado < 10 ng/mL e $Hg^{++} < 10$ ng/mL).

5. Conclusões, Trabalhos em Andamento e Futuros. Conclui-se que tratamento do efluente gerado na lavagem das lâmpadas fluorescentes na recicladora artesanal pode ser realizado em sistemas fechados respeitando o tempo de decantação adequado. É necessário a etapa de filtração da água para que os teores de mercúrio presentes no efluente alcancem os permitidos pela legislação ambiental vigente, possibilitando assim a legalização da recicladora. Os resultados dos testes

demonstraram que o método semiquantitativo de determinação de mercúrio por ser de baixo custo operacional, poderá ser disponibilizado para que os órgãos de controle ambiental possam utilizá-lo para acompanhamento da qualidade dos efluentes. Em futuro próximo pretende-se: ■ Implantar uma mini estação de tratamento dos efluentes na recicladora artesanal de lâmpadas fluorescentes nos moldes estudados e monitorar todo o processo em busca de melhorias contínuas. ■ Buscar alternativas simples de baixo custo para os resíduos gerados no processo de limpeza das lâmpadas fluorescentes. ■ Otimizar e acompanhar o processo da abertura submersa das lâmpadas fluorescentes. ■ Estudar possibilidade de certificação da qualidade do vidro após a limpeza.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico / Centro de Tecnologia Mineral pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica. A Allegra Yallouz pela orientação e Eduardo de Carvalho pelo co-orientação. A Jacinto Frangela, Silvia Egler, Eloiza Medina, Adalto José, Érika Fraga, Ricardo Cesar, Luiz Roberto Pedroso, Elton Santos, Cintia Verônica, Luana Rocha, Débora Pereira, e todo CETEM pelo apoio técnico e incentivo para realizar este estudo.

Referências Bibliográficas

- CAMPOS, A.R.; CARVALHO, E.A. Ensaio de Sedimentação de Efluentes de Serraria de Santo Antônio de Pádua. Relatório Técnico Interno (RT 23/99). Centro de Tecnologia Mineral, 1999.
- CETEM. A.V. Yallouz. Sistema analisador de mercúrio em amostras em geral, suporte utilizado no referido sistema, método para determinar a presença de mercúrio nas referidas amostras e kit para diagnosticar a presença de mercúrio em amostras em geral. PP 2002-002.
- PEITER, C.C. et al. Relatório Final do Projeto Rede Cooperativa de Pesquisa em minerais da construção civil e mitigação dos seus impactos ambientais. Relatório Interno (RI 2003-044-00). Centro de Tecnologia Mineral, 2003.
- PEREIRA, D.; YALLOUZ, A.V. Método de determinação semiquantitativa de mercúrio em peixe: difusão, controle de qualidade e estudo de nova aplicação. In: JORNADA INTERNA CIENTÍFICA, XI., 2003, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2003. 1 CD-ROM.
- YALLOUZ, A.V.; de CAMPOS, R.C.; PACIORNICK, S. A low-cost non instrumental method for semiquantitative determination of mercury in fish. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.366, p.461 – 465, 2000.
- YALLOUZ, A.V.; CESAR, R.; RODRÍGUEZ FILHO, S.; VILLAS BOAS, R.; VEIGA, M.; BEINHOFF, C. Development of Semi quantitative Method For Mercury Determination. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, 7., 2004, Ljubljana: Slovenia, 2004. 1 CD-ROM.