



Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT
Coordenação de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação - CPAA
Serviço de Desenvolvimento Sustentável - SEDS

**SOLUÇÃO TECNOLÓGICA DE BAIXO CUSTO PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE PROCESSO ALTERNATIVO
DE RECICLAGEM DE LÂMPADAS FLUORESCENTES**

Allegra Viviane Yallouz
William Martins Bortolazzo
Eduardo Augusto de Carvalho

Rio de Janeiro
Dezembro / 2006

CT2006-077-00 **Comunicação Técnica elaborada para o V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, realizado no Centro de Eventos da PUC-RS em Porto Alegre, de 22 a 24 de maio. Trabalho nº 251.**

SOLUÇÃO TECNOLÓGICA DE BAIXO CUSTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE PROCESSO ALTERNATIVO DE RECICLAGEM DE LÂMPADAS FLUORESCENTES

Allegra Viviane Yallouz, William Martins Bortolazzo, Eduardo Augusto de Carvalho

*Centro de Tecnologia Mineral - CETEM
Av. Ipê, 900, Cidade Universitária
CEP: 21941-590 – Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Telefone: 21-38657248 – Fax: 21-22704038
e-mail: ayallouz@cetem.gov.br*

Resumo

Recicladoras artesanais informais da região metropolitana do Rio de Janeiro estão utilizando o tubo de vidro das lâmpadas fluorescentes como matéria prima para a fabricação de peças decorativas. Entretanto, o efluente gerado no processo de lavagem dos tubos contem altos teores de mercúrio elementar. Neste trabalho são descritos os resultados dos estudos para a adequação de um sistema de tratamento de efluentes de serrarias de rochas ornamentais desenvolvido no CETEM, com a possibilidade de recirculação da água de lavagem sem risco de aumentar o teor de mercúrio iônico. As amostras foram coletadas em uma dessas recicladoras. Os principais resultados encontrados demonstraram a diminuição dos teores de mercúrio por simples filtração do resíduo sólido; a não necessidade da utilização de agentes floculantes e testes em escala semi-piloto demonstraram a possibilidade da instalação de mini estações de tratamento a um baixo custo operacional, o que viabiliza a possibilidade de multiplicação minirecicladoras regionais.

Abstract

Informal artisanal recycling companies at Rio de Janeiro metropolitan region, Brasil are using fluorescent lamps glass tubes as raw material for the manufacturing of adorning objects. It has been verified that the effluents generated during washing process contain high content of elementary mercury. This paper describes the results of studies for use a cheap and very small system firstly developed by CETEM for effluent treatment of dimensional stone processing, that also permits the water recycling, with no risk of rise ionic mercury content. Effluents collected in one of these recyclers were used in the studies. The main results demonstrated a decrease in the mercury content by simply filtrating the solid residues. The non-need of using flocculant agents and the semi-pilot scale tests demonstrated the possibility of installing mini treatment stations at a low operational cost, which should facilitate the multiplication of this kind of recycling units in different regions.

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(2002) para o tratamento de efluentes de serrarias de rochas ornamentais. 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 Objetivos

■ 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 oxidação a mercúrio iônico e conseqüente disponibilização para metilação. ■ Caracterização do resíduo sólido para o descarte apropriado.

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 floclantes, 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 “especação”. 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 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 estânico (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 amostra 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 floculantes: 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).

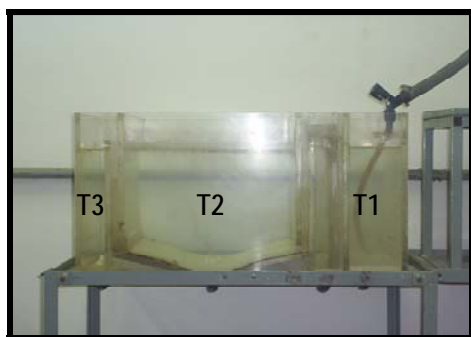
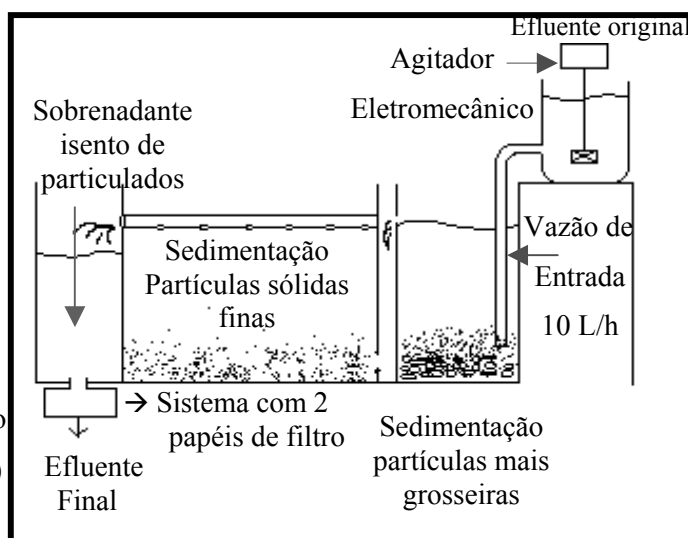


Figura 1. Sistema piloto utilizado para tratamento do efluente (vista frontal e processo operacional) com volumes respectivamente de (T1) 7,6 L, (T2) 25 L e (T3) 3,5L.



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 flocculantes para auxiliar na sedimentação dos particulados.

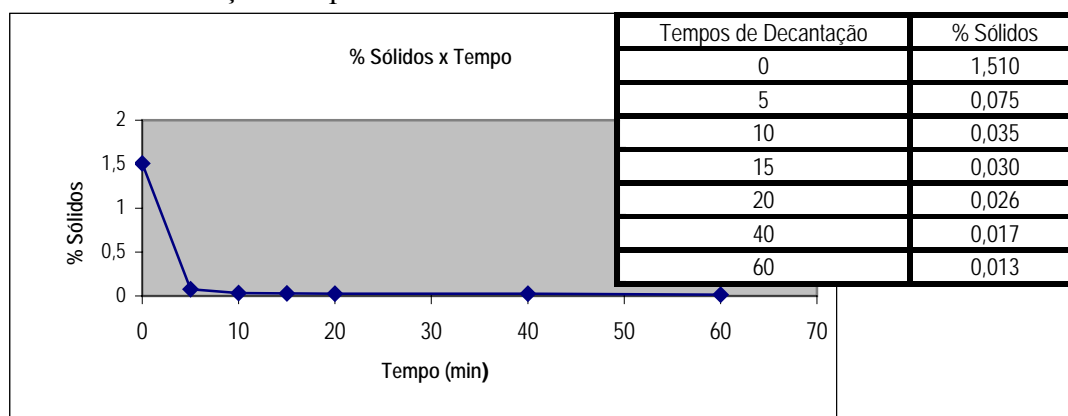


Figura 2. Curva de percentagem dos sólidos em função dos tempos de decantação.

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

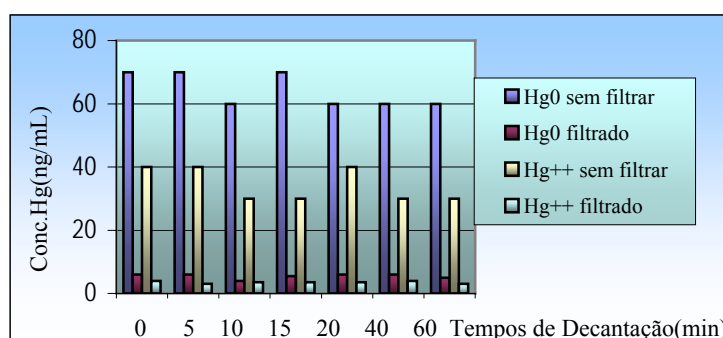


Figura 3. Variação do teor de mercúrio metálico e iônico em função dos tempos de decantação.

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 consequente 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.

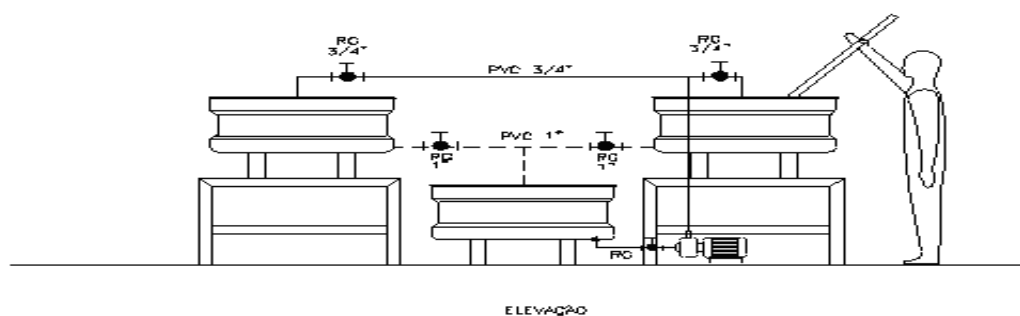


Figura 4 – Planta elevada de mini centrais de reciclagem de lâmpadas fluorescentes.

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.

Referências Bibliográficas

CAMPOS, A.R.; CARVALHO, E.A. Ensaios de Sedimentação de Efluentes de Serraria de Santo Antônio de Pádua. Relatório Técnico Interno (RT 23/99). Centro de Tecnologia Mineral, 1999.

CETEM, depósito de pedido de privilégio de patente PI 0205481, 2002.

PEREIRA, D.; YALLOUZ, A.V. Recicladora artesanal de lâmpadas fluorescentes: estudo de caso do potencial de aplicação de método alternativo de determinação de mercúrio In: JORNADA INTERNA CIENTÍFICA 2004, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2004. 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: 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, 2004, Ljubljana: Slovenia, 2004. 1 CD-ROM.

Rio de Janeiro, 08 de dezembro de 2006.

Silvia Gonçalves Egler
Chefe do Serviço de Desenvolvimento Sustentável - SEDS

Zuleica Carmen Castilhos
Chefe da Coordenação de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação - CPAA

Adão Benvindo da Luz
Diretor do CETEM