

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA DO CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE TINTAS ATRAVÉS DA  
REAÇÃO DE FENTON ASSOCIADO AO PROCESSO DE SEDIMENTAÇÃO**

Jailson Valério da Silva

**Maceió – AL**

**2012**

JAILSON VALÉRIO DA SILVA

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE TINTAS ATRAVÉS DA  
REAÇÃO DE FENTON ASSOCIADO AO PROCESSO DE SEDIMENTAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Alagoas como  
requisito para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Maceió – AL

2012

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária: Fabiana Camargo dos Santos**

S586t Silva, Jailson Valério da.  
Tratamento de efluentes da indústria de tintas através da reação de Fenton associado ao processo de sedimentação / Jailson Valério da Silva. -- 2012.  
58 f. : il., tabs., graf.

Orientadora: Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 57-58.

1. Fenton – Reação. 2. Efluentes – Tratamento. 3. Sedimentador lamelas.  
I. Título.

CDU: 66.06

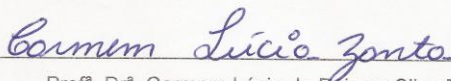
Jailson Valério da Silva

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE TINTAS ATRAVÉS DE  
REAÇÕES DE FENTON ASSOCIADO AO PROCESSO DE SEDIMENTAÇÃO


Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química

Aprovada em: Maceió, 25 de maio de 2012.

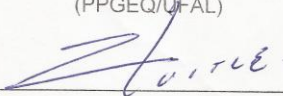
**BANCA EXAMINADORA**



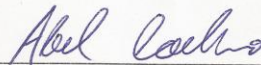
Profª. Drª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta  
(PPGEQ/UFAL - Orientadora)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel  
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitte  
(UFRN – Membro Externo)



Prof. Dr. Abel Coelho da Silva Neto  
(IFAL/Palmeira dos Índios - Membro Externo)

Dedico este trabalho aos meus pais, José  
Gomes e Maria Carlos, por toda a dedicação  
na minha formação, meu irmão Jakson Valério  
por toda luta e determinação, e a Deus que me  
iluminou nas horas mais difíceis.

## AGRADECIMENTOS

A minha Orientadora Dr<sup>a</sup>. Carmem Zanta, por todo empenho, dedicação, e acima de tudo por nunca ter desistido quando tudo parecia impossível.

Ao Professor Dr. João Soletti, pelas informações, dúvidas e idéias apresentadas.

Ao Professor Dr. Josealdo Tonholo, por toda ajuda e suporte oferecida durante toda a pesquisa.

Ao meu amigo Jefferson por sua ajuda e pela amizade.

Aos colegas e amigos de pesquisa Jéssica, Lúcio, Leandro, Nivaldo pelo companheirismo e por toda ajuda, durante os experimentos.

A todos os colegas do laboratório de eletroquímica.

## RESUMO

Em função da crescente preocupação com o meio ambiente diversas tecnologias de tratamento de efluentes industriais estão sendo desenvolvidas, visando minimizar os impactos gerados sobre os recursos hídricos. Em meio às diversas tecnologias estudadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido considerável atenção. Dentre os POAs a utilização da reação de Fenton como fonte geradora de radical hidroxila tem se destacado. A reação de Fenton consiste no processo catalítico de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) pelo íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) gerando os radicais hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ). Os radicais hidroxilas têm alto poder de oxidação, o que leva a uma degradação parcial ou total de inúmeros compostos poluentes. O íon ferroso, em pH apropriado, apresenta propriedades coagulante, podendo contribuir com a remoção de partículas suspensas em solução. A eficiência da reação de Fenton pode ser ampliada quando associada ao processo de sedimentação. Dependendo do efluente tratado, a sedimentação pode ser uma etapa lenta que pode prejudicar a aplicação do processo em escala industrial. A utilização de sedimentadores pode acelerar o processo, permitindo a utilização do método em regime contínuo e também trabalhar com altas concentrações de ferro, aumentando a eficiência do tratamento. Neste estudo buscou-se avaliar a eficiência dos processos de coagulação, Fenton /Floculação, e coagulação seguida de Fenton / Floculação no tratamento de efluentes oriundos da indústria de tintas. Também empregou-se um sedimentador lamelar tubular para acelerar o processo de sedimentação. Os resultados comprovaram a eficiência da coagulação seguida de Fenton / Floculação no tratamento de um efluente real de uma indústria de tinta local. O tratamento levou a redução de aproximadamente 95% da DQO do efluente, adequando-o para descarte. Aplicando-se a mesma tecnologia, utilizando o sedimentador lamelar nos processos de sedimentação, a eficiência para a redução da DQO foi basicamente a mesma, no entanto, o tempo de tratamento foi aproximadamente oito vezes menor.

A aplicação da reação de Fenton seguida de sedimentação através do sedimentador lamelar levou a redução de 95% da DQO do efluente. Dos processos estudados o sistema Fenton / Floculação com sedimentador lamelar foi o mais promissor, pois, utilizou menores concentrações dos reagentes, podendo ser aplicado no tratamento do efluente industrial, com vantagens frente aos métodos convencionais utilizados.

**Palavras-chaves:** Reação de Fenton: Tratamento de efluentes: Sedimentador Lamelar.

## ABSTRACT

Due to the growing concern for the environment, several Technologies for treatment of industrial effluents are being developed in order to minimize the impacts on water resources. Amid the various studied technologies, Advanced Oxidations Processes (AOPs) have received attention considerable. Among AOPs, the Fenton reaction, as source of generation hydroxyl radicals, has been outstanding. The Fenton reaction is the catalytic process of decomposition of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) by ferrous ion ( $Fe^{2+}$ ) generating hydroxyl radicals, ( $HO\bullet$ ). The hydroxyl radical has a high oxidizing power, which leads to a partial or total degradation of large number of pollutants compounds. The ferrous ion, in appropriate pH, has the coagulant properties and may contribute to the removal of suspended particles in solution. The efficiency of the Fenton reaction can be enhanced when combined with the settling process. Depending of effluent, the sedimentation may be a slow step that can to reduce the application process on an industrial scale. The use of settler can accelerate the process, allowing the use of the method and also in continuous flow and also the use of iron concentrations higher, increasing the efficiency of treatment. In this study it was evaluated the efficiency of the coagulation processes, Fenton / flocculation, and coagulation followed by Fenton / flocculation in the treatment of effluents from the paints industries. In this study also was projected a lamellar settler to accelerate the sedimentation process. The results confirmed the efficiency of Fenton reaction followed by coagulation / flocculation in the treatment of real effluent of paint industry. The treatment led to a reduction of approximately 95% of COD of effluent, it suitable for disposal. Applying the same technology, using the settler in the sedimentation processes, the efficiency of COD reduction was the same, however, the treatment time was about eight times lower. The application of the Fenton reaction followed by sedimentation trough the lamellar settling led to a reduction of 95% of COD of effluent. The system Fenton / flocculation with lamellar settler was the process more promising, due using of lower concentrations of reactants. The process can be applied in the treatment of industrial effluent, with advantages over conventional methods.

**Keywords:** Fenton Reaction: Wastewater Treatment: Lamellar Settler.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Sistema de grades.....	17
Figura 2 Peneira com limpeza mecânica da Tecma, instalada em um abatedouro de aves.....	18
Figura 3 Caixa separadora de água/óleo instaladas em um posto de .....	18
Figura 4 Sedimentador.....	19
Figura 5 Fluxograma de processamento de tinta .....	27
Figura 6 Becker utilizado como reator no processo Fenton. Tratamento de efluente de tinta real.....	31
Figura 7 <i>Jar-Teste</i> utilizado nos ensaios.....	32
Figura 8 Sistema de tratamento de efluente (1 agitador, 2 sedimentador lamelar, 3 retira da do efluente tratado, 4 tanque de tratamento utilizando reação de Fenton, 5 bomba de sucção, 6 medidor de pH.....	33
Figura 9 Amostras de efluente real após reação de Fenton acondicionadas para análise de DQO.....	38
Figura 10 Sistema de filtração a vácuo utilizado para determinação de sólidos suspensos.....	39
Figura 11 Estudo da redução de DQO em função da concentração de $Fe^{2+}$ , utilizando uma concentração de tinta de 0,5%. A- 50 mmol/L de $H_2O_2$ ; B- 100 mmol/L de $H_2O_2$ ; C- 200 mmol/L de $H_2O_2$ .....	41
Figura 12 Efluente sintético de tinta antes e após a reação de Fenton seguida de sedimentação.....	43
Figura 13 Decantação dos resíduos após areação de Fenton no decorrer do tempo.....	44
Figura 14 Efluente real da indústria de tinta.....	45
Figura 15 Redução da DQO em função da concentração de sulfato de alumínio em pH 7.....	46
Figura 16 Redução da DQO do efluente devido coagulação com sulfato de ferro em função do pH.....	47
Figura 17 Redução de DQO durante a reação de Fenton, realizada após a sedimentação com sulfato de alumínio. $[Fe^{2+}] = 0,2$ mmol/L.....	48
Figura 18 Redução de DQO durante a reação de Fenton, realizada após a sedimentação com sulfato de ferro II em 0,4 g/L. Na reação de Fenton a $[Fe^{2+}] = 0,2$ mmol/L.....	49
Figura 19 Comparação da redução de DQO utilizando sulfato de alumínio (1 mg/L) e sulfato de ferro (0,4 mg/L) na sedimentação, antes da reação de Fenton.....	50

Figura 20 Remoção de DQO em função do tempo, utilizando reação de Fenton.....	53
Figura 21 Remoção de DQO com aplicação do sedimentador lamelar tubular, após reação de Fenton.....	53
Tabela 1 Limites de concentrações de alguns compostos para descarte de efluentes determinado pelo .....	15
Tabela 2 Volume de tinta produzido por ano no Brasil.....	25
Tabela 3 Faturamento do setor de tintas no Brasil.....	26
Tabela 4 Principais componentes presentes nas tintas.....	26
Tabela 5 Reagentes utilizados nos experimentos e análises.....	29
Tabela 6 Redução de SS em função da concentração de Fe <sup>2+</sup> em 50mmol/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
Tabela 7 Redução da SS em função da concentração de Fe <sup>2+</sup> em 100mmol/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
Tabela 8 Redução da SS em função da concentração de Fe <sup>+2</sup> em 200mmol/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
Tabela 9 Redução de DQO em função da concentração.....	47
Tabela 10 Redução de DQO através da reação de Fenton utilizando pré-tratamento com agente coagulante.....	50
Tabela 11. Redução de DQO utilizando o sedimentador lamelar após adição do agente coagulante e após a reação de Fenton.....	52
Tabela 12 Redução de DQO utilizando o sedimentador lamelar após a reação de Fenton, sem pré-tratamento do efluente.....	54
Tabela 13 Remoção de SS em função do tempo, durante a reação de Fenton e aplicação do sedimentador lamelar.....	53
Tabela 14 da turbidez em função do tempo, durante a reação de Fenton.....	54
Tabela 15 Redução da Turbidez em função do tempo, utilizando sedimentador lamelar tubular após reação de Fenton.....	54

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	10
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	13
<b>3.1.</b>	<b>Água</b>	13
<b>3.2.</b>	<b>Métodos para tratamento de efluentes</b>	16
3.2.1.	Processos biológicos	16
3.2.2.	Processos térmicos	17
3.2.3.	Processos físicos	17
3.2.4.	Processos oxidativos avançados POAs	21
<b>3.3.</b>	<b>Indústria de tintas</b>	24
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	29
<b>4.1.</b>	<b>Efluente</b>	29
<b>4.2.</b>	<b>Reagentes</b>	29
<b>4.3.</b>	<b>Instrumentação e equipamentos</b>	29
<b>4.4.</b>	<b>Metodologia experimental</b>	30
4.4.1.	Tratamento de efluente de tinta sintético	30
4.4.1.1.	Construção e aplicação do sedimentador	32
4.4.1.2.	Cálculo da área da seção transversal	34
4.4.1.3.	Cálculo da taxa de aplicação	34
4.4.1.4.	Cálculo do tempo de detenção	34
4.4.1.5.	Determinação do número de Reynolds	35
4.4.1.6.	Determinação do número de Froude	36
4.4.1.7.	Determinação da velocidade crítica	36
<b>4.5.</b>	<b>Análises</b>	37
4.5.1.	Análise de DQO	37
4.5.1.1.	Determinação da DQO das amostras	38
4.5.2.	Análise de turbidez	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	40
<b>5.1.</b>	<b>Efluente sintético</b>	40
<b>5.2.</b>	<b>Efluente Real</b>	44
5.2.1.	Coagulação/sedimentação	44
5.2.2.	Reação de Fenton utilizando pré-tratamento através da coagulação	48
5.2.3.	Tratamento do efluente através da reação de Fenton sem pré-tratamento	52
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	56
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	57

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos minerais mais importantes e abundantes presentes no planeta Terra. No entanto, nem toda água presente no planeta está disponível de forma direta para consumo humano. Sendo assim, são de fundamental importância a manutenção e preservação da qualidade da água. O crescimento da população, e conseqüentemente das indústrias dos mais variados tipos de processos, vem contribuindo ao longo dos anos na contaminação da água. Diversas formas de resíduos são lançados diariamente em rios, lagos e mares. Esses resíduos além de serem gerados em grande escala contêm diferentes tipos de substâncias e podem apresentar caráter tóxico e em altas concentrações (DEZOTTI, 2008).

Os efluentes líquidos, sejam eles oriundos de qualquer estabelecimento, são responsáveis pela maior parte da poluição promovida no planeta. Por isso, há a necessidade da utilização de métodos de tratamento de efluentes eficientes que eliminem ou reduzam os impactos provocados. Além do aumento do volume dos despejos de efluentes, novas substâncias são desenvolvidas a cada dia, o que torna mais difícil o tratamento. Muitas dessas substâncias são resistentes aos processos de tratamentos convencionais. Assim, torna-se necessário a busca por métodos de tratamento mais eficientes e baratos. Atualmente um dos métodos mais promissores no tratamento de efluentes contaminados, principalmente por compostos orgânicos tóxicos, são os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs têm como princípio a geração de espécies radicalares altamente oxidativas, como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), o qual apresenta elevado potencial de oxidação ( $E^\circ = +2,80 \text{ V}$  vs ENH), capaz de desencadear uma série de reações levando muitas vezes a mineralização do composto orgânico. O radical é em geral formado através das reações resultantes do processo de combinação de oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (KIWI *et al.*, 2000; PÉREZ *et al.*, 2002; PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Um dos POAs mais estudados para o tratamento de efluentes é a reação de Fenton. Além de ser eficiente na degradação dos poluentes, o reagente de Fenton também pode atuar como agente coagulante contribuindo na eficiência do tratamento e aumentando a aplicabilidade do processo (JULIO *et al.*, 2006). Por outro lado, reação de Fenton após a neutralização do efluente tratado, gera um resíduo (lama) composto por ferro e materiais sedimentados. Esse resíduo demanda tratamento e descarte apropriado. Alguns estudos buscam reaproveitar o sedimento formado ou minimizar a quantidade de resíduo gerado.

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um processo de tratamento de efluente proveniente da indústria de tintas, utilizando reação de Fenton associado ao processo de coagulação / sedimentação.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.2 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo o estudo e o desenvolvimento de um processo de tratamento de efluente, proveniente da indústria de tintas, utilizando o mecanismo de reação de Fenton associado ao processo de coagulação / sedimentação.

### **2.3 Objetivo específico**

- ✓ Avaliar a eficiência da reação de Fenton no tratamento do efluente da indústria de tinta.
- ✓ Avaliar a eficiência da reação de Fenton associada aos processos de flotação/coagulação no tratamento de um efluente oriundo de uma indústria local.
- ✓ Projetar um sistema de sedimentação lamelar levando em consideração as características do efluente da indústria de tinta.
- ✓ Propor um sistema de tratamento de efluente da indústria de tinta, adequando-o para descarte conforme as leis federais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.2 Água

A água apresenta-se em grande quantidade na natureza, podendo ser encontrada nos estados físicos: sólido (gelo), gasoso (vapor) e líquido. É utilizada para consumo humano e para atividades socioeconômicas, podendo ser captada de rios, lagos, represas e aquíferos, também conhecidos como águas subterrâneas. A quantidade de água existente na face da Terra encontra-se dividida da seguinte forma:

97,5% de oceanos e mares;

2,5 de água doce;

68,9% (da quantidade geral de água doce) formam as calotas polares, geleiras e neves eternas que cobrem os cumes das montanhas altas da Terra;

29,9% restantes de água doce constituem as águas subterrâneas;

0,9% respondem pela umidade do solo e pela água dos pântanos.

As fontes hídricas são abundantes, porém mal distribuídas na superfície do planeta, o que explica a falta dela em algumas regiões. Em algumas áreas, as retiradas são bem maiores que a oferta, causando um desequilíbrio nos recursos hídricos disponíveis. Esses recursos hídricos são de fundamental importância no desenvolvimento de diversas atividades econômicas, pois como dito anteriormente abrange toda uma cadeia produtiva.

As perspectivas de escassez e degradação da qualidade dos recursos hídricos do planeta colocaram no centro das discussões globais as necessidades de adoção do planejamento e do manejo integrado dos recursos hídricos. As estimativas do Programa de Desenvolvimento das Nações Unidas apontam que até o ano de 2025 o número de pessoas que vivem em países submetidos à grande pressão sobre os recursos hídricos passará dos cerca de 700 milhões atuais para mais de três bilhões. No Brasil, a situação é mais confortável em comparação a outras partes do planeta. O Brasil conta com aproximadamente 12% dos recursos hídricos do planeta.

De acordo com a Organização das Nações Unidas, cada pessoa necessita de 3,3 m<sup>3</sup>/pessoa/mês (cerca de 110 litros de água por dia para atender as necessidades de consumo e higiene). No entanto, no Brasil, o consumo por pessoa pode chegar a mais de 200 litros/dia (PORTAL RTS-REDE DE TECNOLOGIA SOCIAL, 2012). O consumo humano, na média nacional, equivale a cerca de 1/3 do total de água utilizada no Brasil. No caso da

irrigação, consomem-se 46% dos recursos e as atividades industriais, 18% (PORTAL BRASIL, 2011; AMBIENTE BRASIL, 2011).

Nas duas últimas décadas, foram desenvolvidos mecanismos e ações direcionadas para tornar a água de boa qualidade disponível para as gerações atuais e futuras, diminuindo os conflitos do uso da água e ampliando a percepção da conservação da água como um valor social e ambiental de grande valor.

Na indústria, a água é fundamental. A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial; esgotos sanitários gerados pelos funcionários. Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial originando assim os efluentes líquidos.

Os efluentes quando não devidamente tratados ou adequadamente dispostos, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. No Brasil a resolução federal CONAMA 357 / 05 estabelece os padrões de qualidade de efluentes para lançamento em corpos d'água. Segundo o artigo 34 capítulo VI da resolução do CONAMA, sobre o descarte de efluentes, qualquer fonte poluidora somente poderá ser lançada diretamente no corpo receptor se estiverem de acordo com os seguintes padrões:

I - condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 e 9;
- b) Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- c) Materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) No regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) Óleos e graxas:
  - ✓ óleos minerais: até 20 mg/L;
  - ✓ óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;
- f) Ausência de materiais flutuantes;
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de



autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações máximas de alguns compostos estabelecidas pelo CONAMA para descarte de efluente.

Tabela 1 – Limites de concentrações de alguns compostos para descarte de efluentes determinado pelo CONAMA 357.

<b>Parâmetros inorgânicos Valores máximos</b>	<b>Concentrações</b>	<b>Unidade</b>
Arsênio total	0,5	mg/L
Bário total	5,0	mg/L
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0	mg/L
Cádmio total	0,2	mg/L
Chumbo total	0,5	mg/L
Cianeto total	1,0	mg/L
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2	mg/L
Cobre dissolvido	1,0	mg/L
Cromo hexavalente	0,1	mg/L
Cromo trivalente	1,0	mg/L
Estanho total	4,0	mg/L
Ferro dissolvido	15,0	mg/L
Fluoreto total	10,0	mg/L
Manganês dissolvido	1,0	mg/L
Mercúrio total	0,01	mg/L
Níquel total	2,0	mg/L
Nitrogênio amoniacal total	20,0	mg/L
Prata total	0,1	mg/L
Selênio total	0,30	mg/L
Sulfeto	1,0	mg/L
Zinco total	5,0	mg/L
<b>Parâmetros Orgânicos Valores máximos</b>		
Benzeno	1,2	mg/L
Clorofórmio	1,0	mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0	mg/L
Estireno	0,07	mg/L
Etilbenzeno	0,84	mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5	mg/L
Tetracloroeto de carbono	1,0	mg/L
Tricloroetano	1,0	mg/L
Tolueno	1,2	mg/L
Bário total	5,0	mg/L

Fonte: CONAMA, 2011

### 3.3 Métodos para tratamento de efluentes

Nas indústrias, a água está presente em várias etapas do processo de produção. Em alguns casos o volume de efluente gerado é muito superior ao produzido durante a fabricação. Nesse caso a recirculação e reutilização do efluente são fundamentais, podendo ser uma recirculação total, recirculação parcial ou sem recirculação. A reutilização de águas residuais oferece vantagens do ponto de vista da proteção do ambiente na medida em que proporciona a redução ou mesmo a eliminação da poluição dos meios hídricos, habitualmente receptores dos efluentes. Independente da sua destinação o efluente industrial precisa ser devidamente tratado.

Para o descarte o sistema de tratamento de efluentes industriais tem que atender as legislações ambientais, que regulamentam as condições nas quais o efluente pode ser descartado nos rios, lagos, oceano e outros corpos receptores. Para reuso, o efluente deve seguir normas internas e legislações ambientais, de modo que o tratamento esteja relacionado à destinação final do efluente.

Os processos de tratamento de efluentes podem ser classificados em: físicos, químicos e biológicos, a depender do tipo de tratamento utilizado e das metodologias envolvidas no tratamento (GANDHI, 2012).

#### 3.3.1 Processos biológicos

Processos biológicos se baseiam na decomposição da matéria orgânica via metabolismo bacteriano. As bactérias fazem o papel de interceptarem a matéria orgânica (fonte de alimento), decompondo em dióxido de carbono e água. Para que o tratamento biológico seja realizado, a utilização de um tanque (reator) se torna indispensável ao processo. Estes reatores podem ser classificados como aeróbios e anaeróbios. O primeiro envolve a introdução de oxigênio em seu interior para a decomposição da matéria orgânica pelas bactérias presentes no meio. O sistema de aeração pode ser feito por meio de compressores, onde a introdução de ar é controlada de acordo com a vazão de carga orgânica.

### 3.3.2 Processos térmicos

Os tratamentos térmicos são formas de tratamento mais comuns aplicadas ao meio industrial, podendo envolver as operações de arraste com ar ou de extração. Atualmente existe grande demanda de efluentes líquidos e sólidos, que devido seu teor tóxico, são incinerados em indústrias especializadas, que recolhem o material no local em contêineres e transporta até o local de incineração.

### 3.3.3 Processos físicos

Os processos físicos são aqueles que retiram os sólidos em suspensão sedimentáveis ou flutuantes por meio de métodos físicos de separação como:

**Gradeamento**: é utilizado para remover sólidos grosseiros, que podem causar entupimentos em unidades do sistema de tratamento. Nas unidades de tratamento de efluente são utilizadas grades que retém sólido (Figura 1). O espaço entre as barras da grade varia normalmente entre 0,5 e 0,2 cm (GANDHI, 2012).

Figura 1 – Sistema de grades.



Fonte: <http://www2.corsan.com.br/>, 2010

**Peneiramento:** é utilizado na remoção de sólidos normalmente com diâmetros superiores a 1mm, capazes de causar entupimentos (Figura 2). As peneiras mais utilizadas têm malhas com barras triangulares com espaçamento variando entre 0,5 a 2 mm, podendo a limpeza ser mecanizada ou ser estática.

Figura 1 – Peneira com limpeza mecânica da Tecma, instalada em um abatedouro de aves.



Fonte: GANDHI, 2012.

**Separação água/óleo:** o processo de separação água/óleo ocorre por diferença de densidade, sendo normalmente as frações oleosas mais leves recolhidas na superfície (Figura 3). No caso de óleos ou borras oleosas mais densas que a água, esses são sedimentados e removidos por limpeza de fundo do tanque. Este processo é muito utilizado na indústria do petróleo, oficinas mecânicas e outras atividades que utilizam óleo. Porém, este processo não é eficiente na remoção de óleo emulsionado, sendo utilizado na etapa preliminar dos sistemas de tratamento.

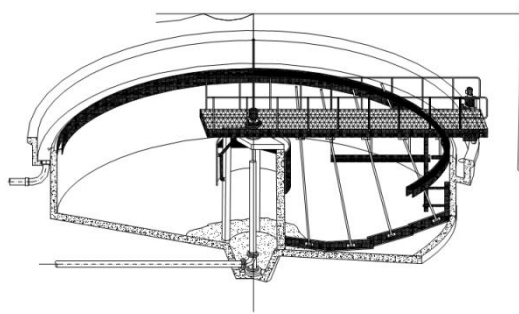
Figura 2 – Caixa separadora de água/óleo instaladas em um posto de serviço



Fonte: GANDHI, 2012.

**Sedimentação:** consiste na remoção, por ação da gravidade, de partículas suspensas presentes no fluido. No caso, essas partículas devem ter uma massa específica maior que a do fluido (Figura 4). A remoção total das partículas em suspensão pode ser conseguida por sedimentação e filtração. Deste modo ambos os processos se complementam. A sedimentação remove partículas mais densas, sendo mais difícil a remoção de partículas cuja densidade encontra-se próxima a do efluente. Sendo assim há a necessidade da aplicação de um processo de filtração.

Figura 3 – Sedimentador.



Fonte: GANDHI, 2012.

Sedimentação é essencialmente um fenômeno físico e constitui um dos processos utilizados na clarificação da água. Está relacionado exclusivamente com as propriedades de cada partícula presente no fluido. Quando ocorre a sedimentação o resultado é um fluido clarificado e uma suspensão mais concentrada.

As partículas em suspensão sedimentam-se em diferentes formas, dependendo das características de cada partícula, assim como de sua concentração. Assim podemos ter uma sedimentação de partículas discretas, flocculentas e zonal ou em massa (SANTOS *et al.*, 2005).

**Sedimentação discreta:** as partículas sólidas em processo de sedimentação mantêm-se isoladas das demais, ou seja, não ocorre aglomeração entre elas e desse modo cada partícula mantém inalteradas as suas características físicas (forma, tamanho, densidade). Por exemplo, sedimentação das partículas de areia na caixa de areia.

**Sedimentação flocculenta:** ocorre aglomeração das partículas acarretando alterações consideráveis de suas características físicas e, conseqüentemente, das suas características de

sedimentação. Por exemplo, sedimentação das partículas de natureza orgânica que ocorre no decantador primário do processo de lodo ativado.

**Sedimentação zonal ou em massa:** a sedimentação se dá na forma de um bloco. Aparece quase que instantaneamente uma interface límpida, sólido-líquido, que vai baixando na bacia de sedimentação como um todo. Por exemplo, sedimentação do lodo ativado no decantador secundário e a sedimentação de flocos de hidróxido de alumínio resultantes do processo de coagulação-floculação (tratamento físico-químico) de despejos oleosos (emulsões).

**Sedimentação de alta taxa,** operação de sedimentação realizada em duetos ou placas planas paralelas, vem sendo usada com sucesso tanto na reforma de decantadores convencionais existentes quanto no projeto de unidades em novas estações de tratamento de água Yao (1970), fundamentado no trabalho de Camp (1946), desenvolveu modelos matemática que permitiu o projeto racional das unidades de sedimentação, levando em conta as dimensões dos duetos e o comprimento necessário para que as partículas sedimentassem em seu interior. O escoamento no interior do duto pode ser dividido em dois trechos: o primeiro a partir da entrada, denominado de transição, no qual é assumido que o perfil de velocidades varia do uniforme na entrada até uma distância a partir da qual se torna parabólico; este denominado de perfil de velocidade totalmente desenvolvido. Yao (1970) considerou a sedimentação de partículas somente no segundo trecho e sugeriu somar o comprimento do primeiro com o segundo trecho para a obtenção do comprimento total do duto, o que pode conduzir a um comprimento excessivo

**Filtração:** é o processo caracterizado pela passagem de uma mistura sólido/ líquido através de um meio poroso (filtro), que retém os sólidos em suspensão conforme a capacidade do filtro e permite a passagem da fase líquida. Os filtros podem ser classificados como filtros de profundidade e de superfície.

Os filtros de profundidade promovem a retenção de sólidos em toda a camada filtrante. Os filtros de superfície apresentam camada filtrante uniforme, rígida e delgada, sendo o seu funcionamento semelhante ao de uma peneira.

Atualmente o processo de filtração por meio de membranas é o que tem maior aplicação nas indústrias. Podendo ser aplicado tanto em reatores de lodos ativos quanto em processos de polimento para retenção de microrganismos ou moléculas orgânicas causadoras da cor e toxicidade (GANDHI, 2004).

**Flotação:** é outro processo físico extremamente utilizado para a clarificação de efluentes e a consequentemente concentração de lodos, tendo como vantagem a necessidade reduzida de área, tendo como desvantagem um custo operacional mais elevado devido à mecanização.

A flotação deve ser empregada principalmente em sólidos com altos teores de óleos e graxas e ou detergentes tais como os oriundos de indústrias petroquímicas, de pescado, frigoríficas e de lavanderias.

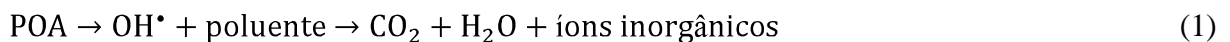
### 3.3.4 Processos oxidativos avançados POAs

O emprego de tecnologias oxidativas avançadas na desinfecção de águas é antigo. O primeiro relato de aplicação de oxidação foi em 1886, onde Meritens utilizou ozônio como desinfetante. Contudo, somente em 1974, no simpósio internacional sobre ozônio como agente oxidante no tratamento de águas foi utilizado o termo “Tecnologia de Oxidação Avançada”. Nos trabalhos realizados apresentados no simpósio eram utilizados ozônio e radiação ultravioleta para oxidação de complexos de cianeto (BRITO N. N *et al.*, 2010).

Em 1976, foi publicado o primeiro trabalho realizado, onde se utilizou a foto-catálise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (LEITE, 2003, PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Os POAs baseiam-se na decomposição da matéria orgânica através de radicais hidroxila. O radical hidroxila é por meio de reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores.

Quando um efluente é submetido ao tratamento através de um POA, o resultado é a mineralização completa ou parcial dos poluentes gerando H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e íons inorgânicos (Equação 1), ou a transformação dos poluentes em produtos de toxicidade mais baixa.



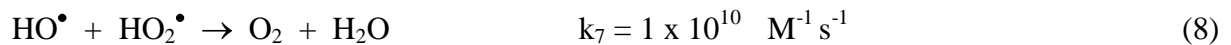
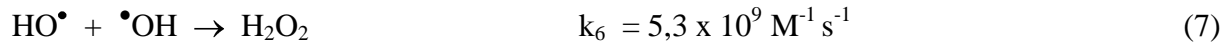
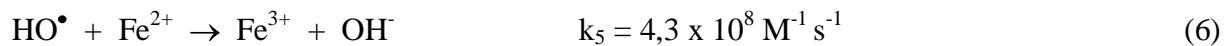
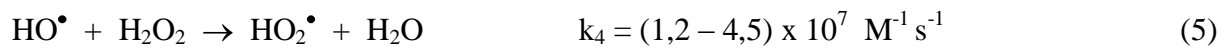
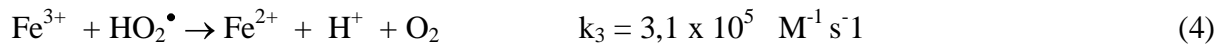
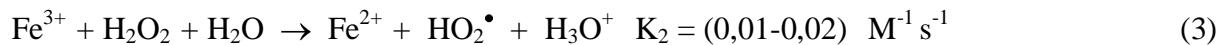
#### Reação de Fenton

Entre os POAs a reação de Fenton é o processo mais promissor devido ao seu alto poder de oxidação, velocidade de reação bastante elevada, metodologia relativamente barata e de fácil operação e manutenção (WALLING, 1975).

O mecanismo clássico da reação de Fenton é uma simples reação redox, na qual os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é reduzido a um íon hidroxila e um radical hidroxila (Equação 2).



Em meio aquoso (pH ~3) a reação 2 é seguida das seguintes etapas:



Embora seja tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia o processo de oxidação, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediárias no processo, como por exemplo o ferro de alta valência, o  $\text{FeO}^{3+}$  ( $\text{Fe(V)}$ ) e o íon ferril  $\text{FeO}_2^+$  ( $\text{Fe(IV)}$ ) ou as duas espécies concomitantemente (BOSSMANN, *et. al.*, 1998; PIGNATELLO *et al.*, 2006).

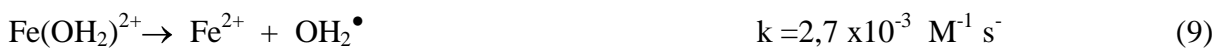
Os radicais hidroxila são gerados eficientemente pela reação de Fenton (Equação 2), mas cada íon de  $\text{Fe}^{2+}$  gera somente um radical hidroxila. O íon  $\text{Fe}^{3+}$  produzido pela Equação 2 é reduzido durante o processo graças a uma segunda molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação. 3) regenerando o  $\text{Fe}^{2+}$ , no entanto, a reação requer quantidades estequiométricas do íon  $\text{Fe}^{2+}$  e é relativamente lenta (BENJAMIN G. *et al*, 2011).

Vários estudos estão sendo realizados objetivando aumentar a velocidade da reação de regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ . Um meio de acelerar o processo consiste no uso de compostos fenólicos redutores de ferro, principalmente, os dihidroxibenzenos (DHB), que apresentam habilidade



de reduzir o  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , aumentando a eficiência nos processos de remediação (RODRIGUEZ *et al.*, 2001; CHEN X. *et al.*, 2002). A vantagem desse sistema é a geração de uma maior quantidade de radicais hidroxilas e por um tempo mais prolongado, comparando-se à reação de Fenton convencional.

Outro método interessante de regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  é através de processos eletroquímicos (PIGNATELLO *et al.* 2008), onde se tem a eletroredução do  $\text{Fe}^{3+}$ . Em pH 3 (pH ótimo para a reação de Fenton) a espécie de ferro predominante é  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e a redução eletroquímica ocorre através da seguinte reação:



Os processos eletroquímicos vão além de regenerar o  $\text{Fe}^{2+}$ , essa tecnologia também pode ser empregada para a geração dos reagentes de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) num processo denominado eletro-Fenton (SALVADOR T., *et al.* 2011). O peróxido pode ser gerado através da eletroredução do  $\text{O}_2$  (Equação 10).



O processo clássico de eletro-Fenton é realizado com o par redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,77 \text{ V/ENH}$ ), entretanto, outros pares redox como  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,92 \text{ V vs ENH}$ ),  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  ( $E^\circ = 0,16\text{V/ENH}$ ) e  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,50 \text{ V/ENH}$ ) também podem ser utilizado de acordo com a Equação 11.



Estudos dirigidos por Pignatello *et al.* (2008), testaram a eficiência desses pares redox como catalisadores da reação de Fenton para a oxidação de fenol e comprovaram que embora o processo clássico tenha apresentado maior eficiência, os outros íons estudados também apresentaram efeito catalítico para a reação de Fenton.

Outra vantagem na utilização do reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação das substâncias estranhas (Xenobióticos) por Fenton e, como ambos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  podem atuar como agentes coagulantes, o processo poder ser associado à flotação por ar dissolvido – FAD (JULIO *et al.* 2006). A flotação pode ser uma

alternativa interessante e competitiva no tratamento de água com turbidez relativamente baixa e cor relativamente alta.

### **3.4 Indústria de tintas**

As tintas em geral são matérias de uso no processo de recobrimento de superfícies, são essenciais na preservação de todo tipo de estrutura, contra ataques do intemperismo. Além do efeito protetor, tintas, vernizes e as lacas tornam os artigos manufaturados mais atraentes e realçam o aspecto estético.

Com incentivos direcionados a pesquisa, a indústria de agentes de recobrimento de superfície sofreu uma revolução, que buscava o emprego de constituintes de melhor qualidade, melhorar a formulação e aumentar a adaptabilidade dos processos de aplicação. Frutos desses avanços foram: redução de custos, dos riscos de incêndio e dos efeitos danosos à saúde e a obtenção de revestimentos melhorados e de maior durabilidade. As melhorias foram mais notáveis nos: recobrimentos arquitetônicos, que incluem as tintas para manutenção; nos recobrimentos industriais usados em materiais de fabricação ou itens produzidos nos processos (SHREVE e BRINK, 1980).

A indústria de recobrimentos de superfícies remota os tempos antigos. A origem das tintas vem da pré-história, quando os antigos habitantes da Terra registravam suas atividades em figuras coloridas nas paredes das cavernas. O pigmento utilizado em tais tintas era constituído por: terras ou argilas suspensas em água, plantas, carvão e até sangue de animais (MUNDO COR, 2011). Os egípcios, desde muito cedo, desenvolveram a arte de pintar e, por volta de 1500 a.C., dispunham de um vasto número de cores. Em 1000 a.C. descobriram os antecessores dos vernizes atuais, usando resinas naturais ou cera de abelha como ingrediente formador de película.

A fabricação de materiais de recobrimento, como é o caso das tintas, é uma atividade industrial muito importante. Como podemos observar no nosso cotidiano, as tintas fazem parte de quase tudo, ela está em todos os lugares, nas mais variadas cores e composições. De acordo com a ABRAFATI, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tinta, em 2010 o Brasil produziu em torno de 359 bilhões de litros de tinta para as mais diversas aplicações. Este volume coloca o Brasil entre os cinco maiores mercados mundiais de tinta. Fabricam-se no país tintas destinadas às mais variadas aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência; técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção.

Os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para tintas estão presentes no país, de maneira direta ou por meio de suas representantes, juntamente com empresas nacionais, onde muitas delas são detentoras de alta tecnologia e com perfil exportador.

Os segmentos no qual o setor de tinta se divide são os seguintes:

- Tinta imobiliária: representa aproximadamente 79% do volume total e 63% do faturamento.
- Tinta automotiva (montadoras): 4% do volume e 7% do faturamento.
- Tinta para repintura automotiva: 4% do volume e 8% do faturamento.
- Tinta para indústria em geral (eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, tintas de manutenção e outros): 13% do volume e 22% do faturamento.

As Tabelas 2 e 3 a seguir mostram os volumes e o faturamento do setor.

Tabela 2 – Volume de tinta produzido por ano no Brasil.

<b>Volume (milhões de litros)</b>					
<b>ANO</b>	<b>Imobiliária</b>	<b>Repintura</b>	<b>Ind. Automotiva</b>	<b>Ind. Geral</b>	<b>TOTAL</b>
2010	1.083	51	50	174	1.359
2009	982	47	46	157	1.232
2008	975	49	48	171	1.243
2007	800	45	42	158	1.045
2006	741	40	40	147	968
2005	722	40	39	141	942
2004	701	37	37	138	913
2003	662	34	31	133	860
2002	663	33	30	131	857
2001	654	32	30	127	843
2000	653	30	28	119	830

Fonte: ABRAFATI, 2011.

Tabela 3 – Faturamento do setor de tintas no Brasil.

FATURAMENTO (milhões de dólares)					
ANO	Imobiliária	Repintura	Ind. Automotiva	Ind. Geral	TOTAL
2010	2.470	310	270	850	3.900
2009	1.936	246	204	648	3.033
2008	1.983	262	221	727	3.193
2007	1.448	223	171	600	2.442
2006	1.206	191	152	501	2.050
2005	1.110	180	135	455	1.880
2004	888	139	107	366	1.500
2003	792	119	79	330	1.320
2002	672	101	67	280	1.120
2001	837	128	90	350	1.405
2000	910	140	90	380	1.520

Fonte: ABRAFATI, 2011.

A indústria de tintas gera no Brasil entorno de 18 mil empregos diretos. A estimativa de crescimento do setor 2010/2011 é de 6,7%.

Em função da evolução histórica, os recobrimentos superficiais dividem-se em tintas (revestimentos sólidos, relativamente opacos, aplicados em camadas finas, cujas películas são usualmente formadas pela polimerização de óleos poli-saturados), vernizes (revestimentos transparentes), esmaltes (vernizes pigmentados), lacas (película formada somente pela evaporação), tintas de imprimir, polidores etc. Na Tabela 4 são mostrados os principais constituintes da tinta.

Tabela 4 – Principais componentes presentes nas tintas.

**Resinas** (formadores de películas)

- Sintéticas: alquídicas, acrílicas, vinílicas, celulósicas, ésteres de resina de pinho, epóxis, uréia-melanina, uretanas, estireno, fenolíticas, hidrocarbonetos, poliésteres.
- Naturais: goma-laca, resina de pinho (colofonia) e outras.

**Solventes:** cetonas, aromáticos, alifáticos, alcoóis, éteres de glicóis, ésteres de glicol éter, glicóis, ésteres de glicóis, produtos corados, terpenos etc

**Óleos secativos e ácidos graxos:** óleo de linhaça, óleo de soja, ácidos graxos, óleo de sebo, óleo de rícino, óleo de tungue, óleo de açafrão, óleo de peixe, óleo de coco, óleo de oiticica.

**Pigmentos e fíleres:** dióxido de titânio, carbonato de cálcio, salicilato de magnésio, argila, corantes inorgânicos, sulfato de bário, mica, óxido de zinco, pó de zinco, zarcão, materiais metálicos, negros de carvão, corantes orgânicos, alvaiade.

**Secantes:** cobalto, manganês, chumbo e zinco, naftenatos, resinatos, linoleatos, 2 – etilexoatos, sebacatos,

**Plastificantes:** ésteres octílico, decílico, 2 – etilexílico dos ácidos ftálico, sebácico, adípico, azelaico e outros semelhantes.

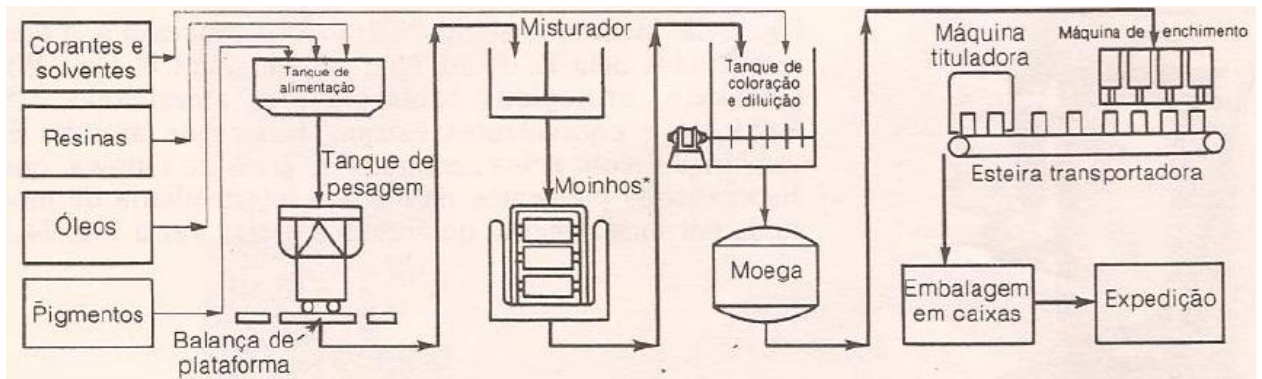
Fonte: SHREVE e BRINK, 1980.

A formulação apropriada de tintas esta voltada para as exigências específicas de um emprego particular. Essas exigências podem ser listadas como cobertura, coloração, resistência ao tempo, lavabilidade, lustre, propriedades anticorrosivas de metais e consistência, conforme o tipo de aplicação (a pincel, a mergulhada, a pistola ou a rolo). As exigências particulares são satisfeitas pela escolha apropriada dos pigmentos, dos fíleres e do veículo, pelo formador de tinta.

Uma vez que as técnicas de formulação das tintas ainda são, em grade parte, empíricas; é difícil prever as propriedades de uma formulação específica, o que significa que muitas vezes é necessário efetuar um número considerável de ensaios antes que sejam obtidas as propriedades desejadas. Pelo uso de métodos estatísticos simples, demonstrou-se que se podem fazer ensaios e desenvolvimentos mais eficientes. Quase todos os fabricantes de tintas importantes elaboraram algum tipo de sistema de controle automático da cor, os novos métodos reduzem o tempo necessário para ajustar as tintas e, graças ao controle mais rápido das qualidades do pigmento, mantêm baixos os custos da produção.

As operações necessárias para a mistura da tinta são inteiramente físicas. As operações unitárias pertinentes são vistas na Figura 5 (SHREVE e BRINK, 1980).

Figura 5 – Fluxograma de processamento de tinta



Fonte: SHREVE e BRINK, 1980.

O processo de fabricação da tinta iniciasse com a adição dos componentes ao tanque de alimentação. Nesse processo são adicionados resinas, óleos e pigmentos. Do tanque de alimentação o composto segue para a balança, onde é feita a pesagem. Feita a pesagem o material vai para o misturador, onde e feita a mistura. O misturador utilizado pode ser semelhante a uma amassadeira, com laminas em sigma. Do misturador todo o material é transportado para o moinho. O material que sai do moinho é transferido para o tanque de

coloração e diluição. Após a coloração e a diluição a tinta é enviada para a moega de onde segue para a máquina tituladora. O processo se encerra a embalagem e expedição da tinta.

Durante várias etapas dos processos de produção de tinta tem-se a geração de efluentes, onde as características dependem do tipo de produto produzido. Segundo Gandhi (2012), quando as indústrias são de simples mistura, os efluentes são oriundos de lavagens de equipamentos e da higiene pessoal na área de produção. Se a indústria sintetizar também as bases das tintas existem também as águas de condensação desta etapa do processo que são tóxicas e apresentam elevada carga orgânica. Os pigmentos são orgânicos, ditos não tóxicos e os inorgânicos compostos por óxidos de metais pesados.

O tratamento dos efluentes dessas indústrias são os compostos por processos físico-químicos, e na maioria dos casos são completados por processos biológicos aeróbios. O objetivo desses tratamentos é reduzir a carga orgânica, a carga tóxica associada e a concentração de metais pesados. As etapas mais comuns são:

- Preliminar (equalização);
- Primário (clarificação físico-química por adição de coagulantes químicos ou eletrocoagulação e sedimentação/ flotação);
- Secundário (lodos ativados).

As eficiências do tratamento são variáveis, dependendo principalmente das concentrações iniciais dos efluentes brutos.

## 4 METODOLOGIA

### 4.2 Efluente

Inicialmente os estudos foram realizados empregando-se um efluente sintético contendo 0,5 % (v/v) de tinta comercial imobiliária, a base de água da marca Ibratin. A concentração especificada para o efluente sintético foi obtida por meio de diluição da tinta em água destilada. Os estudos foram feitos utilizando um volume de 250 mL de efluente sintético. Onde este volume foi submetido ao processo Fenton por duas horas

Posteriormente os estudos foram realizados em efluente real coletado em uma indústria de tinta sediada na cidade de Maceió. Para esse estudo foram coletados 100 litros de efluente. O efluente foi coletado na estação de tratamento da empresa, antes da adição de um agente coagulante / floculante utilizado no tratamento do efluente.

### 4.3 Reagentes

Os reagentes empregados nesse estudo, todos de pureza analítica com exceção do sulfato de alumínio e da tinta, foram utilizados conforme obtidos comercialmente, sem nenhum tratamento ou purificação. A relação dos reagentes utilizados está listada na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes utilizados nos experimentos e análises.

Reagentes	Fórmula Química	Marca
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cromoline
Dicromato de Potássio	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Vetec
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec
Peróxido de Hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Vetec
Sulfato de Mercúrio	HgSO <sub>4</sub>	Vetec
Sulfato Ferroso (heptahidratado)	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Vetec
Sulfato de Prata	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec
Sulfato de Alumínio	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	Fornecido pela indústria
Tinta (amarela)		Ibratin

Fonte: Autor, 2012.

### 4.4 Instrumentação e equipamentos

Os principais equipamentos utilizados nesse estudo são listados abaixo:

- pHmetro de bancada da Quimis modelo 400A;
- Turbidímetro de bancada da Tecnopon modelo TB 1000;

- Digestor de Demanda Química de Oxigênio da Água Lytic modelo AL 32;
- Analisador de Demanda Química de Oxigênio modelo Água Calor da Policontrol;
- Jar – teste com seis jarros da Policontrol;
- Reatores de vidro pirex de 3000 mL;
- Sedimentador Lamelar, confeccionado pelo autor;
- Bomba de sucção (adaptada de uma bomba de combustível de automóvel).

## 4.5 Metodologia experimental

### 4.5.1 Tratamento de efluente de tinta sintético

O tratamento do efluente sintético através da reação de Fenton foi realizada em um reator em batelada com capacidade de 250 mL (Figura 6). Na primeira etapa do trabalho avaliou-se a influencia da concentração dos reagentes de Fenton na eficiência do tratamento do efluente. Mantendo-se a concentração de tinta em 0,5 % (v/v), variou-se a concentração de ferro em 0,2 mmol/L, 0,5 mmol/L e 0,7 mmol/L; e a concentração do peróxido em 50 mmol/L, 100 mmol/L e 200 mmol/L.

Após a adição do efluente sintético e do sulfato de ferro II, coletou-se a amostra do tempo zero e em seguida adicionou-se o peróxido de hidrogênio. Durante a reação que durou 2 horas, pH foi mantido em  $3,0 \pm 0,2$  e foram coletas amostras em tempos pré-determinados. O pH das amostras, retiradas durante a reação, foi ajustado para um valor próximo de 6, precipitando o hidróxido de ferro III, parando a reação de Fenton no momento da coleta. Após a decantação do precipitado, as amostras foram transferidas para tubos digestores e enviadas para o forno. No forno as amostra foram mantida a uma temperatura aproximada de 150°C por duas horas. Em seguida foram deixadas em um local para que houvesse a diminuição da temperatura. Depois de resfriadas as amostras foram analisadas em uma aparelho de leitura de DQO.

Também foram feitas coletas de efluente antes e após a reação de Fenton. O volume coletado foi de 100 mL no inicio e no fim da reação. Esse procedimento utilizado para que fosse feita uma avaliação da velocidade de sedimentação e uma análise de sólidos suspensos.



Figura 6 – Becker utilizado como reator no processo Fenton. Tratamento de efluente de tinta real.



Fonte: Autor, 2012.

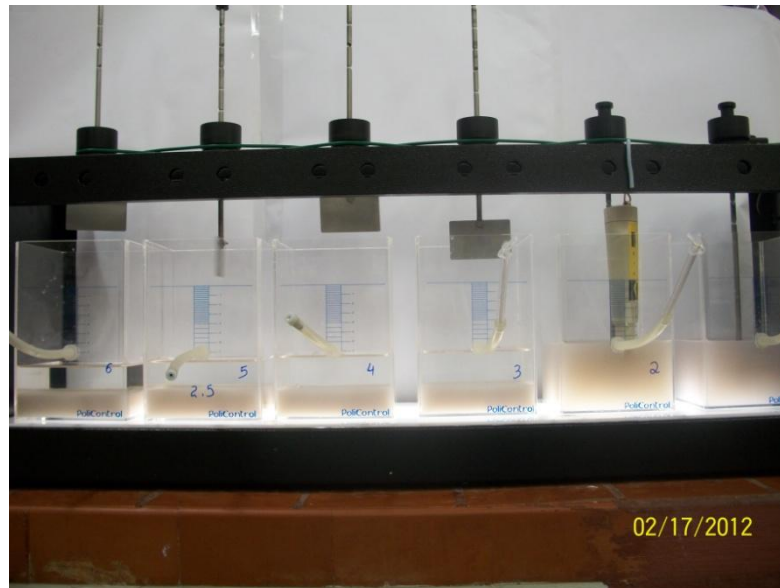
Inicialmente avaliou-se a eficiência do sulfato de ferro II e sulfato de alumínio no pré-tratamento do efluente. Esse estudo foi realizado em um equipamento denominado *jar-teste*, e teve por finalidade definir as condições ótimas de pH e concentração do agente coagulante, para que ocorra uma maior sedimentação de partículas presentes no efluente.

Foram realizados ensaios em um *jar-teste*, contendo seis recipientes com capacidade para 2 Litros cada. No entanto, devido a pouca quantidade de efluente, os estudos foram realizados com 500 mL de efluente em cada recipiente do *jar-teste* (Figura 7).

Com a finalidade de se determinar a influência da sedimentação, utilizando as gentes coagulantes / floculantes, na redução da turbidez e DQO foram feitos ensaios de sedimentação utilizando sulfato de alumínio e de ferro II. Para isso utilizou-se concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 g/L de sulfato de alumínio em pH 7,0 e concentrações de 0,4; 1,0; 2,0 g/L de sulfato de ferro II em pH 12.

Além dos estudos feitos com variação de concentrações dos dois reagentes, também foram realizados estudos variando pH em ambos os casos. Nos estudos, para o sulfato de alumínio o pH foi variado de 5 a 7,5 e para o sulfato de ferro II de 4 a 12. Nos dois estudos utilizou-se uma concentração de 0,1g/L de agente coagulante / floculante.

Figura 7 – *Jar-Teste* utilizado nos ensaios.



Fonte: Autor, 2012.

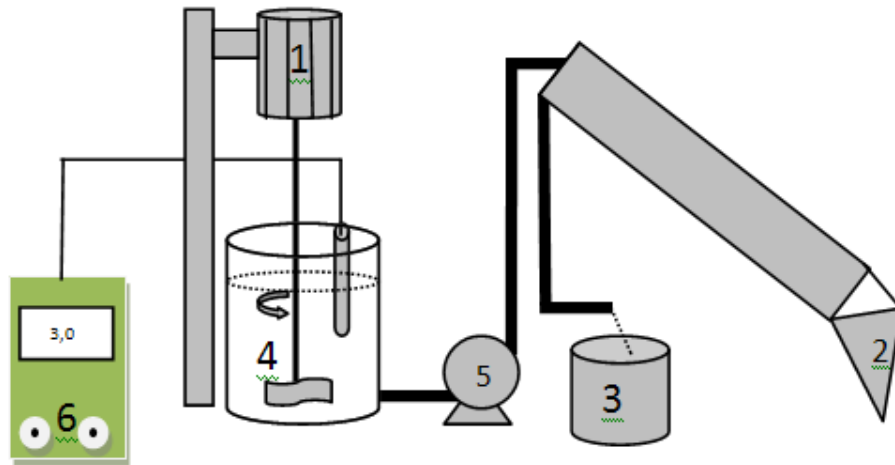
O tratamento do efluente real através da reação de Fenton foi realizado após o pré-tratamento do efluente por coagulação / sedimentação empregando sulfato de alumínio e sulfato de ferro como agentes coagulantes. A reação de Fenton foi conduzida conforme procedimento descrito no item 3.4.1. A eficiência do processo foi avaliada frente a redução da DQO da solução.

#### 4.5.2 Construção e aplicação do sedimentador

O sedimentador utilizado foi montado no próprio laboratório. Na sua montagem foram utilizados tubos de vidro, lâminas de vidro, joelho com ângulo de abertura de 60°, cola epóxi. O sedimentador tem aproximadamente 63 cm de comprimento, diâmetro interno de 2,25 cm. A placa de vidro utilizada como lamela (lâmina onde os sedimentos se depositam e escoam até o coletor de lama) tem aproximadamente 50 cm de comprimento.

O efluente tratado foi injetado no topo sedimentador através de uma bomba de sucção numa vazão de 23,5 mL/min. A estrutura do sedimentador é apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Sistema de tratamento de efluente (1 agitador, 2 sedimentador lamelar, 3 retira da do efluente tratado, 4 tanque de tratamento utilizando reação de Fenton, 5 bomba de sucção, 6 medidor de pH.



Fonte: Autor, 2012.

#### Cálculos do sedimentador lamelar tubular

Dados de projeto:

$r$  → raio do tubo

$L$  → comprimento do tubo

$\ell$  → comprimento da lamela

$V$  → Volume do reator

$Q$  → vazão volumétrica

$A_t$  → Área da seção transversal do tubo

$q$  → taxa de aplicação

$V_0$  → velocidade do fluido

$T_d$  → tempo de detenção

$d_h$  → diâmetro hidráulico

$Fe$  → número de Froude

$Re$  → número de Reynolds

$V_c$  → Velocidade crítica

$\theta$  → ângulo de Inclinação do sedimentador lamelar tubular

$$r = 2,25 \text{ cm}$$

$$L = 63 \text{ cm}$$

$$\ell = 50 \text{ cm}$$

$$Q = 23,5 \text{ mL/ min.}$$

#### 4.5.2.1.1. Cálculo da área da seção transversal

$$A_t = r^2 \cdot \pi \quad (12)$$

$$A_t = 15,90 \text{ cm}^2$$

#### 4.5.2.1.2. Cálculo da taxa de aplicação

Basicamente a taxa de aplicação define a capacidade de operação do sedimentador. Corresponde à razão entre a vazão volumétrica do fluido e a área da seção transversal do tubo (Equação 12).

$$q = \frac{Q}{A_t} \quad (13)$$

Para a vazão volumétrica estipulada e para a área calculada, a taxa de aplicação (Equação 13) de  $1,48 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min.}$

#### 4.5.2.1.3. Cálculo do tempo de detenção

O tempo de detenção corresponde ao tempo que o fluido demora dentro do sedimentador, para que ocorra a sedimentação das partículas presentes. Nesse cálculo leva-se em conta a taxa de aplicação, o comprimento da lamela (lâmina de vidro introduzida dentro do tubo) e a velocidade de escoamento do fluido (efluente para tratamento), como mostra a Equação 14.

$$V_0 = q / \text{sen}\theta \quad (14)$$

$$V_0 = 1,82 \text{ cm/min.}$$

$$T_d = \ell / V_0 \quad (15)$$

Após os cálculos chegou-se a um tempo de detenção ( $T_d$ ) de aproximadamente 27 min. 32s.

#### 4.5.2.1.4. Determinação do número de Reynolds

O número de Reynolds é um parâmetro importante, que define o tipo de escoamento do fluido. De acordo com o número de Reynolds obtido, o escoamento pode ser em regime turbulento para valores de  $Re > 4000$ , laminar para  $Re < 2000$  e transiente quando  $2000 < Re < 4000$ . O conhecimento do tipo de escoamento é importante, pois é uma variável que afeta o processo de sedimentação das partículas.

Os dados obtidos para o cálculo do número de Reynolds foram os seguintes:

Massa específica da água a (25°C);

$$\rho \approx 1000 \text{ Kg/m}^3$$

Viscosidade dinâmica da água a (25°C);

$$\mu = 0,8903 \cdot 10^{-3} \text{ N.s/m}^2$$

Diâmetro hidráulico da tubulação.

$$d_h = 4,5 \text{ cm}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot V_0 \cdot d_h}{\mu} \quad (16)$$

Utilizando a Equação 16 foi encontrado um valor para  $Re$  de aproximadamente 91,47. Como este valor é menor que 2000, o regime para o fluxo é laminar. O resultado obtido é importante, pois em regime laminar não há a agitação brusca das partículas facilitando assim a sedimentação.

#### 4.5.2.1.5. Determinação do número de Froude (Fr)

O número de Froude pode ser definido como a razão entre a velocidade do fluxo e a velocidade de propagação da onda no fluido. Um valor de Fr inferior a uma unidade indica fluxo subcrítico; um valor de Fr superior a uma unidade indica fluxo supercrítico. Fluxos supercríticos apresentam fenômenos únicos, como os ressaltos hidráulicos. O resalto hidráulico são ondas formadas na superfície do fluido livre. Como a formação dessas ondas interfere na sedimentação do fluido, é necessário que o escoamento seja para valores de Froude menores que um.

$$Fr = \frac{2 \cdot V_0^2}{dh \cdot g} \quad (17)$$

Utilizando a Equação 17 obteve-se um valor de 0,01158 para Fr. Definindo o fluxo como subcrítico.

#### 4.5.2.1.6. Determinação da velocidade crítica

A velocidade crítica de escoamento é determinada por meio da Equação 18. Essa componente corresponde ao valor crítico de sedimentação das partículas. Os cálculos para esse componente mostrou um valor de aproximadamente  $1,495 \cdot 10^{-4}$  m/s, ou seja, essa é a velocidade crítica teórica de sedimentação das partículas no sedimentado lamelar projetado.

$$V_{Sc} \rightarrow 4/3$$

$V_c \rightarrow$  velocidade crítica

$$V_c = \frac{Sc \cdot V_0}{\text{sen}\theta + L \cdot \text{cos}\theta} \quad (18)$$

$$V_c \cong 1,495 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

## **4.6 Análises**

### **4.6.1 Análise de DQO**

A análise de DQO foi realizada seguindo o procedimento determinado pelo método padrão de análise de água (APHA, 1995). A Demanda Química de Oxigênio (DQO) corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar toda matéria orgânica de uma amostra de determinado efluente, empregando-se dicromato de potássio em solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico (catalisador). Neste método, a digestão é feita em sistema fechado, com posterior quantificação do consumo de dicromato.

Este método analítico possui ampla aplicação como parâmetro de descarte, pois é simples e rápido em comparação a outros métodos como a DBO. Um dos problemas relacionados a essa metodologia é a geração de resíduos que necessitam de um cuidado especial, devido ao seu caráter tóxico, corrosivo e contaminante.

#### **Preparação da Solução digestiva (DQO 1)**

Introduziram-se 3,3 g de sulfato de mercúrio, diretamente no balão volumétrico, em balança semi-analítica. Adicionaram-se 16,7 mL de ácido sulfúrico. Em seguida o balão foi submetido a ultra-som, para acelerar a solubilização do sulfato de mercúrio no ácido. Em Becker introduziu-se 1,02 g de dicromato de potássio em balança semi-analítica. Adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada, apenas o suficiente para a dissolução do dicromato. Acrescentou-se lentamente o dicromato dissolvido à solução de sulfato de mercúrio e após a homogeneização completou-se o volume com água destilada.

#### **Preparação da Solução catalisadora (DQO 2)**

Introduziu-se 0,88 g de sulfato de prata, diretamente no balão volumétrico, medindo-se a massa em balança analítica. Adicionou-se aproximadamente 70 mL de ácido sulfúrico. Levou-se o balão ao ultra-som durante 15 minutos, para acelerar a solubilização do sulfato de prata. Homogeneizou-se e completou-se o volume da solução com ácido sulfúrico.

##### **4.6.1.1. Determinação da DQO das amostras**

A determinação da Demanda Química de Oxigênio foi realizada segundo método espectrofotométrico. Nos tubos apropriados para análise de DQO (Figura 9), colocou-se 2,5 mL da amostra a ser analisada, 1,5 mL de solução digestiva se 3,5 mL de solução catalisadora. Em seguida os tubos foram mantidos no reator digestivo durante duas horas à temperatura de 150° C. Após o resfriamento dos tubos até temperatura ambiente, ajustou-se o equipamento Água Calor (PoliControl) para a faixa de concentração a ser analisada e realizou-se a leitura direta da DQO das amostras.

Figura 9 – Amostras de efluente real após reação de Fenton acondicionadas para análise de DQO.



Fonte: Autor, 2012.

#### 4.6.2 Análise da Turbidez

A turbidez é um parâmetro no qual se relaciona com a quantidade de luz que passa por uma quantidade de líquido. A refração da luz pode ser alterada com concentrações de partículas em suspensão ou coloidais. A unidade da medida de turbidez é NTU. Para a obtenção de medidas a partir de um turbidímetro, o mesmo deverá anteriormente ser calibrado com soluções padrões, de 0 NTU à 3000 NTU. Variações de pH podem fazer com que as soluções mudem sua coloração, se tornando mais ou menos turvas, alterando assim os valores da turbidez.

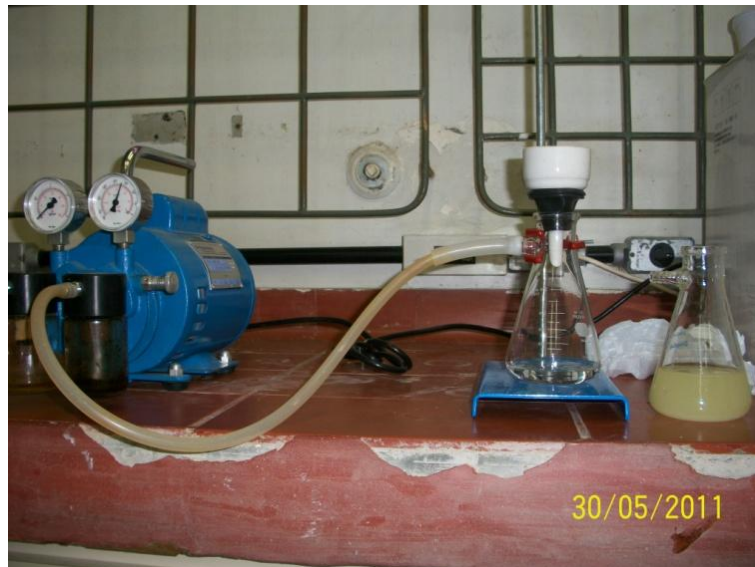


A determinação da turbidez do efluente foi realizada através da análise direta da amostra no turbidímetro previamente calibrado. Como citado anteriormente há a influencia do pH nas análises. Dessa forma para cada medida de turbidez da amostra foi avaliado o pH.

#### 4.6.3 Análise e sólidos suspensos

A análise de sólidos suspensos (SS) foi realizada utilizando um aparato experimental para filtração em conjunto com uma balança semi-analítica (Figura 10).

Figura 10 – Sistema de filtração a vácuo utilizado para determinação de sólidos suspensos.



Fonte: Autor, 2012.

Após a filtração foram feitas medidas de massa utilizando uma balança semi-analítica. Antes da filtração os papeis de filtro foram colocados uma a um na balança semi-analítica para averiguação da massa inicial de cada um deles. Logo em seguida foi realizado o procedimento de filtração, tomando os devidos cuidados para não comprometer as medidas. Feita a filtração, o papel contendo o resíduo da filtração foi levado à estufa para secar. Esse procedimento foi realizado até a obtenção de uma massa constante de resíduo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.2 Efluente sintético

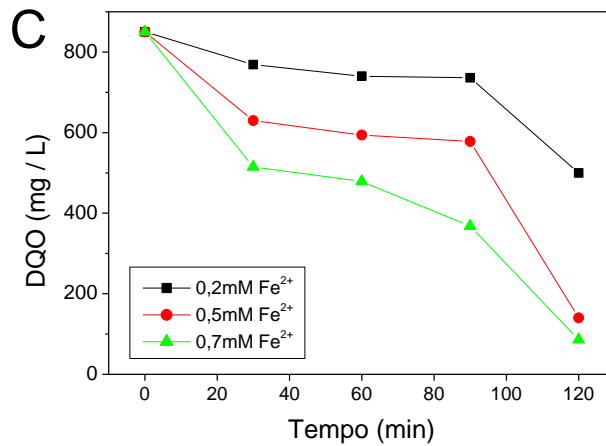
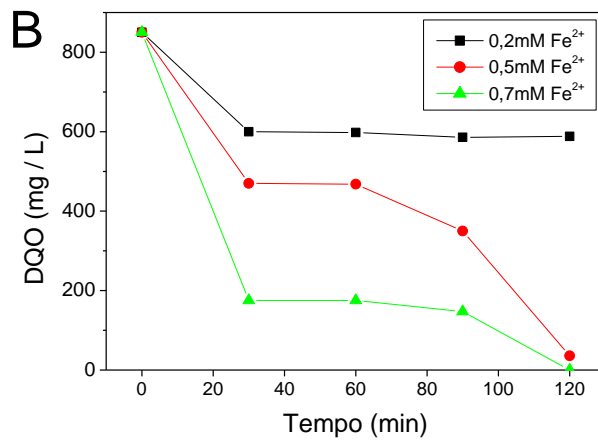
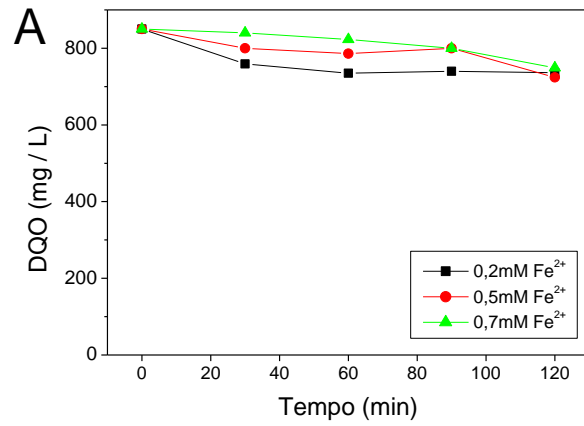
Inicialmente os estudos foram realizados utilizando-se um efluente sintético composto por uma solução diluída contendo tinta, na cor amarela, da marca IBRATIN. A tinta utilizada é a base de água e é composta de emulsão acrílica estirenada, minerais inertes, carbonetos alifáticos, glicóis, tenso-ativo etoxilados e carboxilados.

Nesse estudo foi avaliada a eficiência da reação de Fenton no tratamento do efluente contendo tinta, nessa etapa foi avaliada a influencia da concentração dos reagentes de Fenton no tratamento do efluente. Mantendo-se a concentração de tinta em 0,5 % (v/v), variou-se a concentração de ferro em 0,2 mmol/L, 0,5 mmol/L e 0,7 mmol/L. O peróxido foi empregado nas concentrações de 50 mmol/L, 100 mmol/L e 200 mmol/L. A eficiência da reação foi avaliada frente a redução da DQO e dos sólidos suspensos. A redução da DQO em função da concentração de ferro e de peróxido é apresentada na Figura 11.

Utilizando-se 50 mmol/L de  $H_2O_2$  observou-se que a concentração de ferro pouco influencia na redução da DQO, tendo sido obtido redução média de apenas 13%., indicando que nessas condições o  $H_2O_2$  é o reagente limitante. Já para as reações com 100 e 200 mmol/L de  $H_2O_2$  observou-se que a eficiência da reação aumenta significativamente com a concentração de ferro, atingindo a redução aproximada de 100% para a reação com 100 mmol/L de  $H_2O_2$  e de 89,88% utilizando-se 200mmol/L de  $H_2O_2$ .

Analisando-se os dados da Figura 11 verifica-se uma forte dependência da redução da DOQ em função da concentração de peróxido. No entanto, para todas as concentrações de ferro estudadas, a concentração de 100 mg/L de  $H_2O_2$  apresentou a maior eficiência. A menor eficiência para a concentração de 200 mg/L de  $H_2O_2$  em relação a de 100 mg/L pode ser associada a formação do radical hidroperoxil ( $HO_2^\bullet$ ) que é gerado devido à reação dos radicais hidroxilas com o peróxido formando o  $HO_2^\bullet$ . Em altas concentrações de radical hidroxila a geração do radical hidroperoxil acelerada. O radical hidroperoxil diminui a concentração do radical hidroxila e apresenta menor poder de oxidação que  $OH^\bullet$ , diminuindo a eficiência do processo.

Figura 11 – Estudo da redução de DQO em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , utilizando uma concentração de tinta de 0,5%. A- 50 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; B- 100 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; C- 200 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Fonte: Autor, 2012.

Os resultados referentes à remoção de sólidos suspensos são apresentados nas tabelas 6 a 8. A análise dos valores indica um sutil aumento da eficiência da remoção dos SS em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e de peróxido, tendo sido obtido redução máxima de 18,2% quando empregado 0,5 mmol/L de Fe e 200 mmol/L de peróxido. Esses dados indicam a baixa eficiência da reação de Fenton para a redução de sólidos suspensos do efluente contendo tinta.

Tabela 6 – Redução de SS em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em 50mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

	0,2 mmol/L de $\text{Fe}^{2+}$	0,5 mmol/L de $\text{Fe}^{2+}$	0,7 mmol/L de $\text{Fe}^{2+}$
Massa de SS inicial	0,1884g	0,1884g	0,1884g
Massa de SS final	0,1860g	0,1780g	0,1746g
Varição (Redução)	0,0024g ( <b>1,27%</b> )	0,0104g ( <b>5,52%</b> )	0,0158g ( <b>8,39%</b> )

Fonte: Autor, 2012.

Tabela – 7. Redução da SS em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em 100mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

	0,2 mmol/L de $\text{Fe}^{2+}$	0,5 mmol/L de $\text{Fe}^{2+}$	0,7 mmol/L de $\text{Fe}^{2+}$
Massa de SS inicial	0,1880 g	0,1880g	0,1880g
Massa de SS final	0,1769 g	0,1690g	0,1578g
Varição (Redução)	0,0111g ( <b>5,90%</b> )	0,0190g ( <b>10,11%</b> )	0,0302g ( <b>16,06%</b> )

Fonte: Autor, 2012.

Tabela – 8. Redução da SS em função da concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  em 200mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

	0,2 mmol/L de $\text{Fe}^{+2}$	0,5 mmol/L de $\text{Fe}^{+2}$	0,7 mmol/L de $\text{Fe}^{+2}$
Massa de SS inicial	0,1780 g	0,1780g	0,1780g
Massa de SS final	0,1678g	0,1456g	0,1578g
Varição (Redução)	0,0102g ( <b>5,73%</b> )	0,0324g ( <b>18,20%</b> )	0,0202g ( <b>11,35%</b> )

Fonte: Autor, 2012.

A maior eficiência da reação de Fenton para a redução da DQO (100%) em relação aos sólidos suspensos (18,2%) se deve a dois fatores: 1) característica do efluente estudado, composto de uma grande quantidade de minerais que não são oxidados; 2) antes da análise de DQO, a solução é neutralizada e é deixada em repouso por aproximadamente 24 horas para eliminar o peróxido residual e precipitação do ferro. Nessa etapa, grande parte dos sólidos em suspensão é decantada naturalmente ou devido ao efeito coagulante do hidróxido de ferro.

O efeito da sedimentação após a neutralização pode ser observado na Figura 12. Análises de turbidez da solução, antes e após a reação de Fenton seguida de sedimentação apresentaram a redução de aproximadamente 100% da turbidez. O efluente sintético antes da reação apresentou uma turbidez acima de 1100 NTU e após a reação, a turbidez foi reduzida para 22,2 NTU.

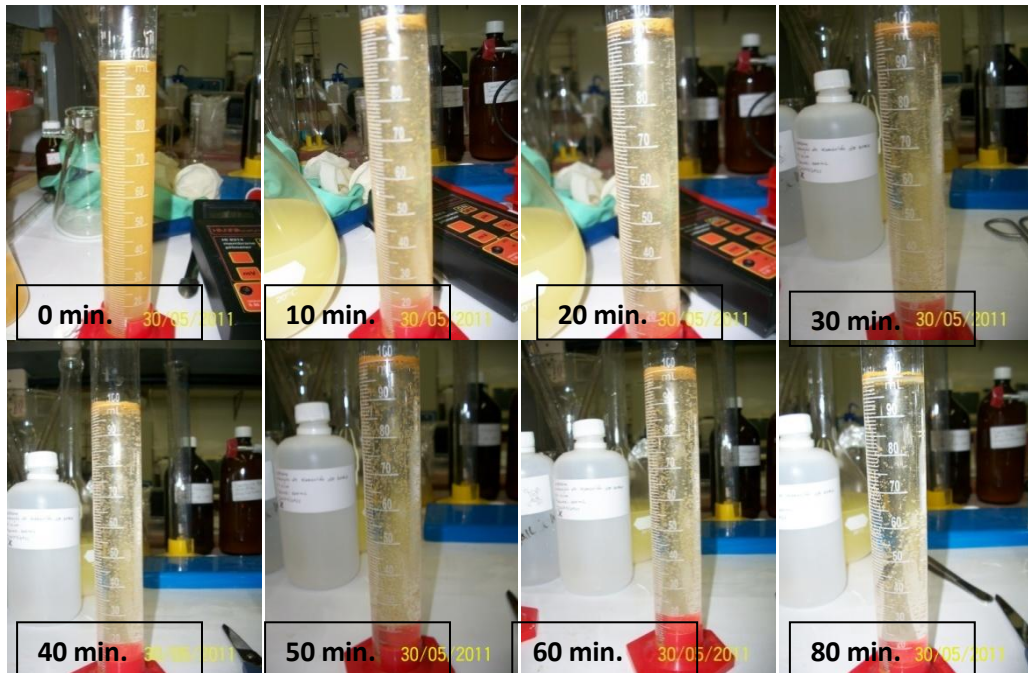
Figura 12 – Efluente sintético de tinta antes e após a reação de Fenton seguida de sedimentação.



Fonte: Autor, 2012.

Na tentativa de se determinar a velocidade da decantação/sedimentação, uma amostra de 100 mL da solução após reação de Fenton e neutralização foi retirada e transferida para uma bureta volumétrica. Nessa análise observou-se, inicialmente, que as partículas migraram para a superfície da solução, arrastadas pelo oxigênio gerado pela decomposição do  $H_2O_2$  residual. O processo de decantação não foi uniforme, não sendo possível avaliar a cinética da decantação. Após 60 minutos observou-se a decantação de grande parte do material floculado, obtendo-se uma solução límpida (Figura 13).

Figura 13 – Decantação dos resíduos após areação de Fenton no decorrer do tempo.



Fonte: Autor, 2012.

O tempo de decantação foi relativamente elevado visando à aplicação do processo em escala industrial, justificando o estudo e o planejamento do uso sedimentadores, visando reduzir o tempo operacional e consequentemente ampliando a aplicabilidade do processo. No caso da utilização de sedimentadores, tem-se a possibilidade de empregar concentrações maiores de ferro na reação de Fenton, o que certamente acelerará o processo, diminuindo o tempo de tratamento do efluente.

### 5.3 Efluente real

#### 5.3.1 Coagulação / sedimentação.

Para o estudo da aplicação da reação de Fenton no tratamento de um efluente real, foram coletados 100 litros de efluente, cedidos gentilmente por uma industrial de tinta local. Nesta indústria o efluente é tratado através de coagulação/sedimentação com sulfato de alumínio. Embora o processo seja bastante eficiente para a remoção de grande parte do material em suspensão, a DQO residual ainda é muito alta, não estando o efluente adequado para o descarte.

O efluente real (Figura 14) foi coletado na caixa de decantação antes da adição do agente coagulante. O efluente foi caracterizado parcialmente onde foi observado que o pH

encontrava-se próximo de 8, apresentava um odor muito forte e uma de DQO de 1485 mg/L. Segundo o responsável pela produção de tinta da fábrica o odor seria proveniente da adição de óleo antiespumante e antiaderente. Também observou-se que com o tempo o odor ficou mais intenso e a coloração do efluente variou, possivelmente devido a biodegradação dos compostos presentes no efluente.

Figura 14 – Efluente real da indústria de tinta.

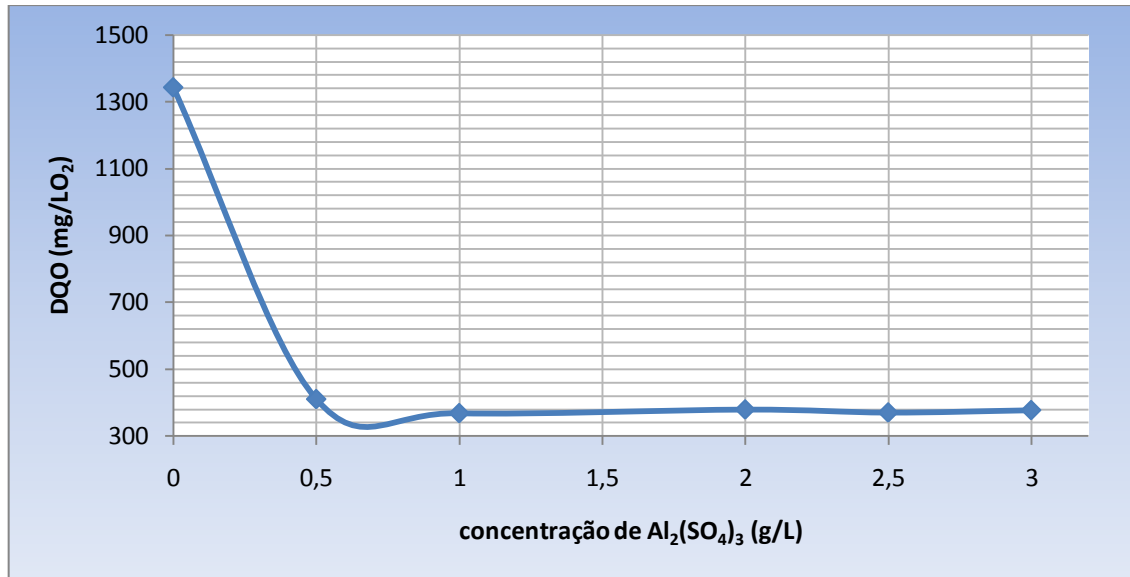


Fonte: Autor, 2012.

Vale lembrar que as características do efluente coletado variaram em função do dia, apresentando colorações diferentes, valores alternados do pH e DQO. Para possibilitar a comparação dos resultados, cada parâmetro avaliado foi estudado em batelada, com o auxílio de um equipamento denominado *jar-teste*, que permitiu realizar até seis experimentos simultaneamente.

No primeiro estágio deste trabalho foram feitos ensaios de sedimentação, para avaliar os efeitos de sedimentação do agente coagulante, utilizado pela empresa. Neste estudo variou-se as concentrações do sulfato de alumínio entre 0,5 g/L e 3,0 g/L, mantendo o pH entre 6,7 e 7,0. A influência da concentração do coagulante foi avaliada através de estudos relacionados à redução da turbidez e DQO do efluente. Os resultados dos ensaios estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Redução da DQO em função da concentração de sulfato de alumínio em pH 7.



Fonte: Autor, 2012.

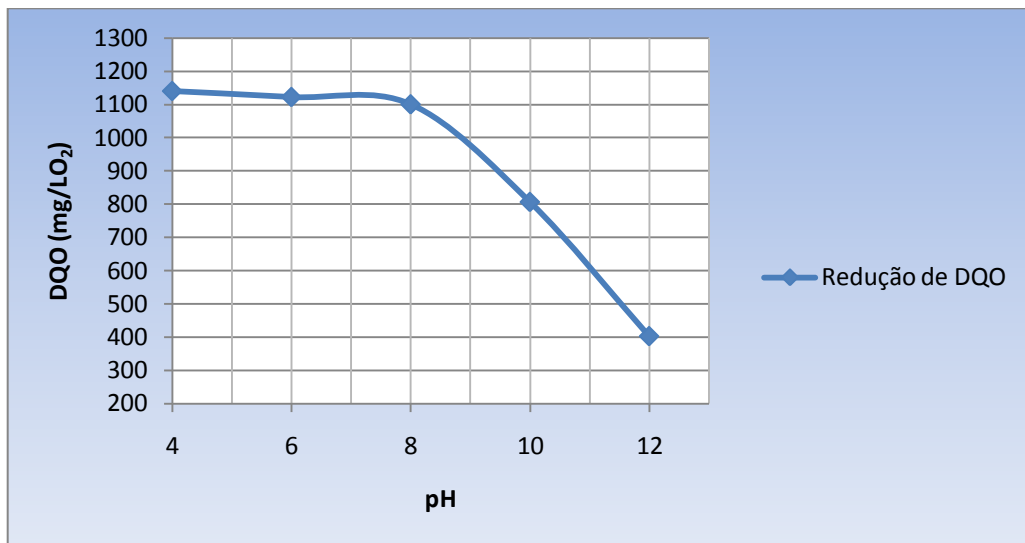
O processo de coagulação / sedimentação apresentou uma excelente eficiência para a redução da turbidez da solução. Para todas as condições estudadas a redução foi de aproximadamente 99%.

Já para a redução de DQO, verificou-se que para concentrações de coagulante ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) maiores que 1,0 g/L, não ocorre nenhuma modificação significativa, tendo sido obtido a redução máxima neste teste de 70% da DQO (Figura 15). Possivelmente os 30% de DQO restante se deve a carga orgânica solúvel não removível pelo processo de sedimentação.

Após os ensaios com o sulfato de alumínio, foram feitos os ensaios com o sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Nesse estudo utilizou-se a concentração de 0,1g/L de sulfato de ferro II, visto que concentrações maiores não apresentavam maior eficiência. O pH do meio foi variado de 4 a 12, em intervalos duplos. Os resultados são mostrados na Figura16.



Figura – 16. Redução da DQO do efluente devido coagulação com sulfato de ferro em função do pH.



Fonte: Autor, 2012.

Na Figura 16, verifica-se a influência significativa do pH na ação coagulante do sulfato de ferro II. Entre o pH 4 e 8 a redução da DQO foi insignificante, ao redor de 2%. Já em pH 10, a redução foi de 33 % e em pH 12 foi de aproximadamente 67%. Sendo, portanto, selecionado o pH 12 para os estudos em função da concentração com sulfato de ferro II.

De acordo com os dados da Tabela 9, a remoção de DQO foi ao redor 81% para todas as concentrações estudadas. Desta forma, optou-se por dar continuidade aos estudos utilizando a menor concentração do coagulante (0,4 g/L de  $\text{FeSO}_4$ ).

Nessa etapa dos estudos pode-se comprovar a eficiência dos agentes coagulantes na redução da turbidez e na redução da DQO do efluente. No entanto, os valores de DQO permaneceram relativamente altos, não estando o efluente adequado para o descarte.

Tabela 9 – Redução de DQO em função da concentração.

Concentrações de	0,4g/L	1,0g/L	2,0g/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			
DQO <sub>INICIAL</sub>	1.060 mg/L	1.060 mg/L	1.060 mg/L
DQO <sub>FINAL</sub>	204 mg/L	198 mg/L	196 mg/L
Redução	80,75%	81,32%	81,51%

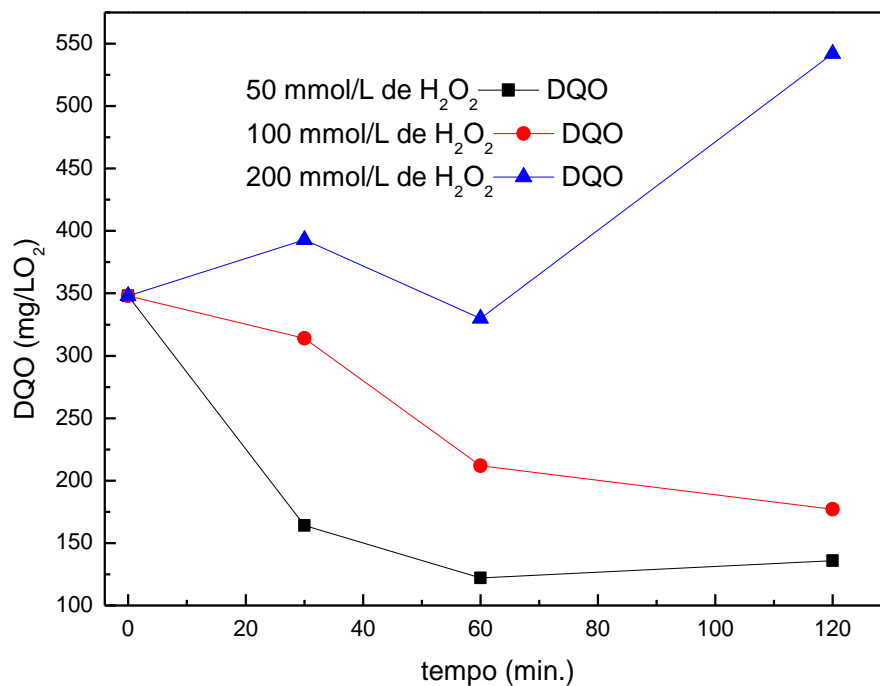
Fonte: Autor, 2012.

### 5.3.2 Reação de Fenton utilizando pré-tratamento através da coagulação.

Como informado anteriormente, um dos problemas da indústria é a elevada demanda química de oxigênio apresentada pelo efluente após o processo de sedimentação. Nessa etapa dos estudos, decidiu-se avaliar a eficiência da reação de Fenton na redução de DQO após a sedimentação com sulfato de ferro II e sulfato de alumínio, visando à adequação do efluente para descarte.

No primeiro estágio utilizou-se sulfato de alumínio no pré tratamento do efluente na concentração de 1g/L e pH 7,0. Após a pré-sedimentação, o efluente foi tratado através da reação de Fenton, variando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50; 100; e 200 mmol/L) e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi mantida constante em 0,2 mmol/L. O pH da solução foi controlado e na faixa de 2,5 a 3,0. Os dados de DQO em função do tempo da reação de Fenton são apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Redução de DQO durante a reação de Fenton, realizada após a sedimentação com sulfato de alumínio.  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol/L}$ .



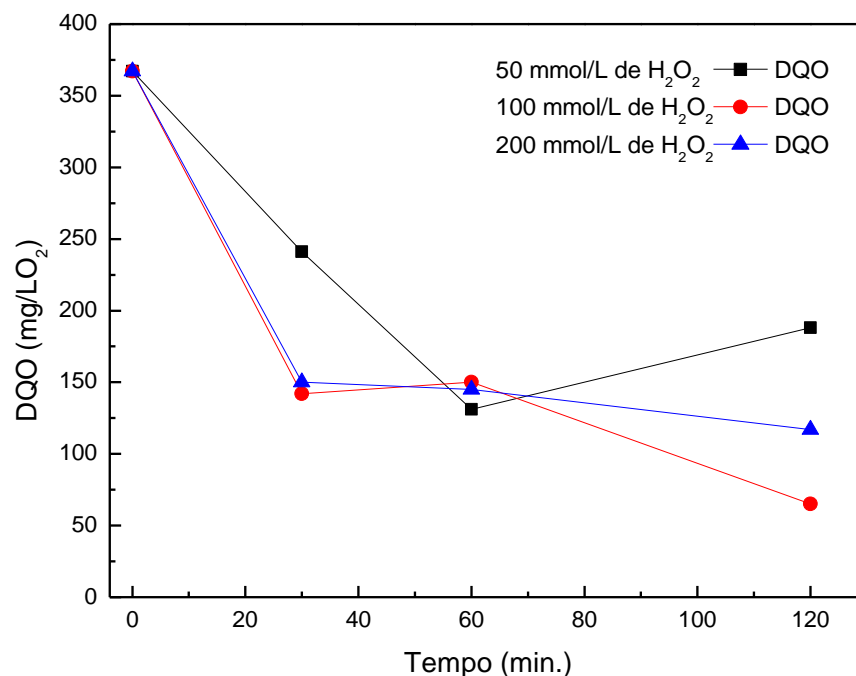
Fonte: Autor, 2012.

No estudo utilizando-se o coagulante sulfato de alumínio no pré-tratamento do efluente, verificou-se a diminuição da redução da DQO em função do aumento da concentração de peróxido. Para a concentração de 200 mmol/L de  $H_2O_2$  não ocorre à redução, mas um acréscimo nos valores. Esse fato pode estar associado a algum erro ou contaminação, que pode ter gerado problemas de leitura da DQO.

Na concentração 50 mmol/L de  $H_2O_2$ , obteve-se a melhor eficiência da reação de Fenton no tratamento do efluente, tendo sido obtida a redução máxima de 64% da DQO utilizando-se 0,2 mmol/L de  $Fe^{2+}$ .

No segundo estágio, utilizou-se 0,4 g/L de sulfato de ferro no pré-tratamento do efluente seguida da reação de Fenton, onde observou-se o aumento da eficiência da redução da DQO com o aumento da concentração do  $H_2O_2$  (Figura 20). Neste estudo obteve-se a eficiência máxima de 80% para a redução da DQO utilizando-se 100 mmol/L de peróxido e 0,2 mmol/L de  $Fe^{2+}$ .

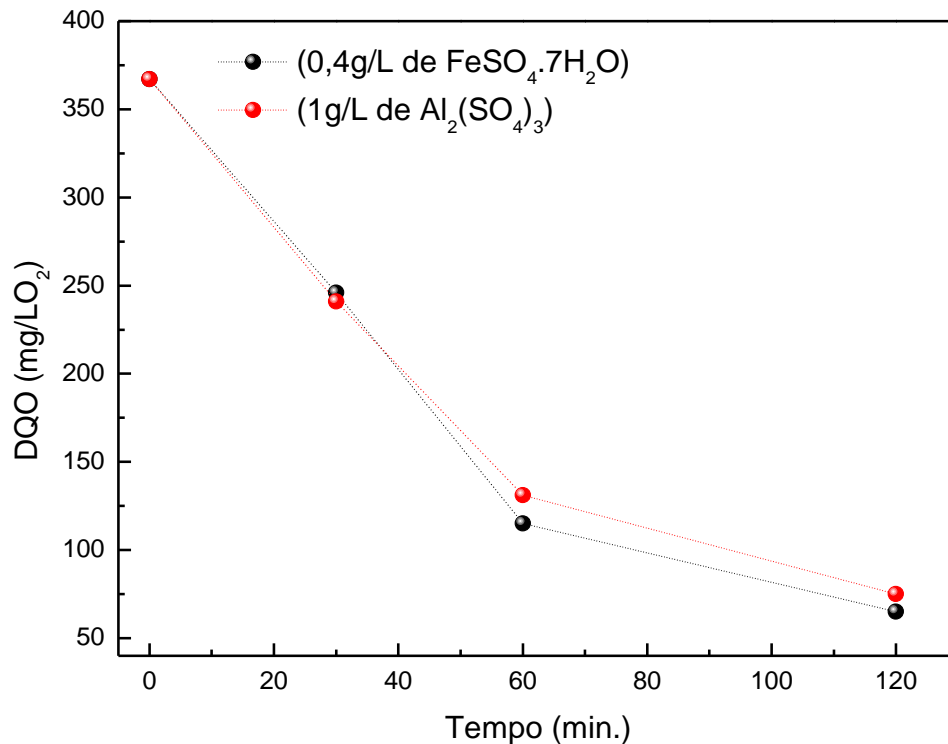
Figura 18 – Redução de DQO durante a reação de Fenton, realizada após a sedimentação com sulfato de ferro II em 0,4 g/L. Na reação de Fenton a  $[Fe^{2+}] = 0,2$  mmol/L.



Fonte: Autor, 2012.

Devido à instabilidade do efluente real, para comparar a eficiência dos dois agentes coagulantes no pré-tratamento do efluente, repetiu-se os experimentos, e dados são apresentados na Figura 19 e na Tabela 10.

Figura 19 – Comparação da redução de DQO utilizando sulfato de alumínio (1 mg/L) e sulfato de ferro (0,4 mg/L) na sedimentação, antes da reação de Fenton.



Fonte: Autor, 2012.

Tabela 10 – Redução de DQO através da reação de Fenton utilizando pré-tratamento com agente coagulante.

Agentes coagulantes utilizados	DQO em mg/L		
	Efluente Bruto (sem tratamento)	Coagulação / Sedimentação (30 min.)	Reação de Fenton (2h)
0, 4 g/L de Sulfato de Ferro II	1152	367	75
1,0 g/L de Sulfato de Alumínio	1152	369	82

Fonte: Autor, 2012.

Na Tabela 10 pode-se observar a mesma eficiência dos dois agentes coagulantes no pré-tratamento do efluente, obtendo-se a redução de 68% da DQO. Os valores de DQO após o pré-tratamento estão acima do limite permitido para descarte segundo as normas do CONAMA.

O tratamento do efluente através da reação de Fenton após pré-tratamento, reduziu consideravelmente a demanda química de oxigênio do efluente, atingindo valores de DQO ao redor de 78 mg/L, tornando o efluente adequado para descarte.

### **Sedimentador**

A etapa de sedimentação do material particulado devido a ação do agente coagulante, e a etapa de sedimentação do hidróxido de ferro após a reação de Fenton são relativamente lentas, o que prejudica a aplicação desta metodologia em processos com geração de grande volume de efluente.

Visando diminuir o tempo de tratamento, projetamos um sedimentador lamelar tubular adequando-o as especificações do efluente estudado.

Nesse projeto avaliou-se a sedimentação antes da reação de Fenton, utilizando sulfato de alumínio e sulfato de ferro II como agentes coagulantes e após a reação de Fenton, seguida de neutralização e sedimentação. Os dados da reação seguem listados abaixo.

#### Sedimentação com sulfato de alumínio

- Volume do reator – 3000 mL
- Concentração de sulfato de Alumínio – 0,5 g/L

#### Sedimentação com sulfato de ferro II

- Volume do reator – 3000 mL
- Concentração de sulfato de ferro – 0,1 g/L

#### Reação de Fenton

- Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  – 0,5 mmol/L
- Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 50 mmol/L

Os resultados da redução de DQO para este estudo são apresentados na Tabela 10.

Tabela 11 – Redução de DQO utilizando o sedimentador lamelar após adição do agente coagulante e após a reação de Fenton.

Agentes coagulantes utilizados	Efluente Bruto (sem tratamento)	DQO em mg/L		
		Sedimentação de 30 min.	Reação de Fenton (2horas)	Sedimentador Lamelar (30 minutos)
0, 1 g/L de Sulfato de Ferro	1343	380	164	52
0,5 g/L de Sulfato de Alumínio	1343	380	220	78

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados para redução de DQO, obtidos com a utilização do sedimentador lamelar (Tabela 11), foram muito próximos aos resultados anteriores (Tabela 10). Obteve-se uma redução de 71,7% da DQO empregando-se os agentes coagulantes sulfato de ferro II e sulfato de alumínio. Analisando os resultados obtidos, observamos que a reação de Fenton contribuiu na redução de aproximadamente 16,1% da DQO, para os testes utilizando sulfato de ferro II e de 11,9% usando o sulfato de alumínio. A sedimentação após a reação de Fenton removeu 8,3% e 10,6% da DQO, respectivamente, para os estudos com sulfato de ferro e alumínio. Sendo a remoção total de 96,1% utilizando-se sulfato de ferro II no pré-tratamento da reação de Fenton e de 94,2% para o sulfato de alumínio.

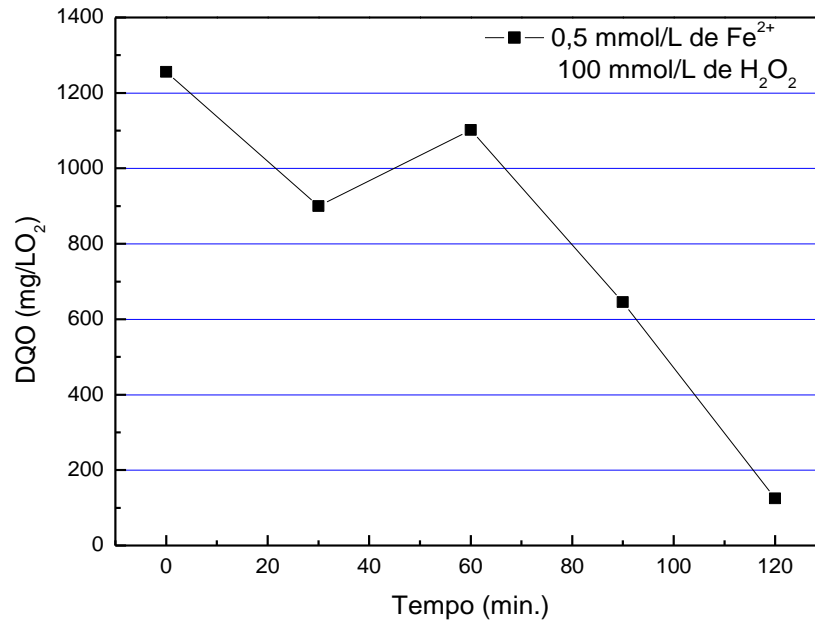
O mais importante a ser analisado foi à redução do tempo do tratamento do efluente. No processo anterior, utilizando a ação da gravidade na etapa de sedimentação, o tempo total do tratamento foi de aproximadamente 24 horas para um volume de 3 litros. Já utilizando-se o sedimentador lamelar o processo completo ocorreu em 3 horas, para o mesmo volume.

### 5.3.3 Tratamento do efluente através da reação de Fenton sem pré-tratamento.

Outra possibilidade avaliada foi o tratamento do efluente através da reação de Fenton seguida de sedimentação, sem o pré-tratamento com agente coagulante. Os valores de DQO

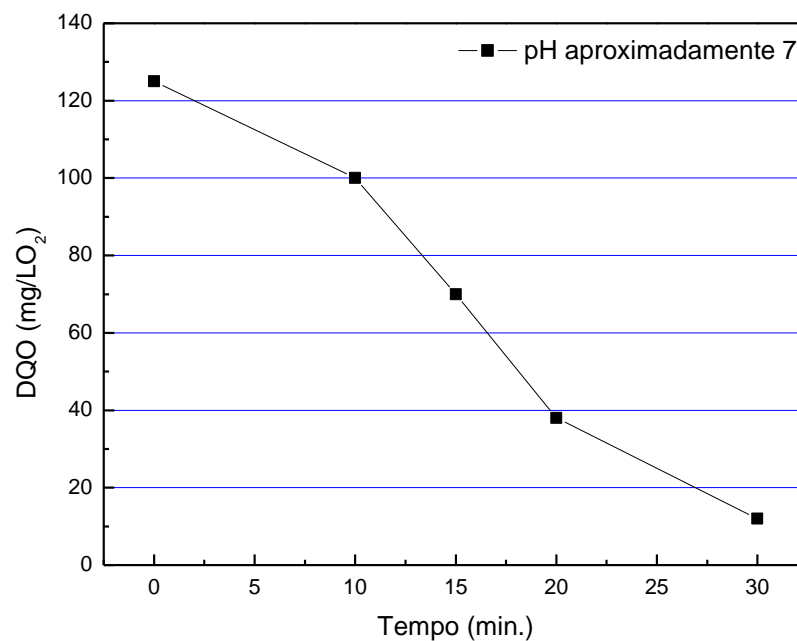
em função do tempo de tratamento são apresentados nas Figuras 20 e 21. Os valores e os rendimentos da redução DQO estão listados na Tabela 12.

Figura 20 – Remoção de DQO em função do tempo, utilizando reação de Fenton.



Fonte: Autor, 2012.

Figura 21 – Remoção de DQO com aplicação do sedimentador lamelar tubular, após reação de Fenton.



Fonte: Autor, 2012.

Tabela 12 – Redução de DQO utilizando o sedimentador lamelar após a reação de Fenton, sem pré-tratamento do efluente.

DQO em mg/L		
Efluente Bruto (sem tratamento)	Reação de Fenton (2horas)	Sedimentador Lamelar (30 minutos)
1250	125	68
	90%	94,56%

Fonte: Autor, 2012.

Neste estudo obteve-se a redução de 1250 para 68 mg/L de DQO sendo atingindo a redução de 94,56%. Adicionalmente, os estudos indicaram a redução de 84,8% do SS; 97,9% da turbidez (Tabelas 13 e 14). Tais resultados comprovam a eficiência da metodologia estudada para o tratamento do efluente da indústria de tinta. Esse processo além de ser mais rápido, utiliza menores concentrações dos reagentes, uma vez que dispensa o pré-tratamento através do processo de coagulação. Esse estudo indica que esse processo substitui com vantagens o tratamento convencional atualmente utilizado pela indústria.

Dados das análises de SS e de turbidez são apresentados nas Tabelas 13 a 15.

Tabela 13 – Remoção de SS em função do tempo, durante a reação de Fenton e aplicação do sedimentador lamelar.

Métodos aplicados	Início	Fim
Reação de Fenton	0,2346 g/L	0,1356 g/L
Sedimentação Lamelar	0,1356 g/L	0,0356g/L

Fonte: Autor, 2012.

Tabela 14 – Redução da turbidez em função do tempo, durante a reação de Fenton.

Tempo (min.)	0	30	60	90	120
Turbidez (NTU)	>1100	>1100	>1100	976	687

Fonte: Autor, 2012.



Tabela 15 – Redução da Turbidez em função do tempo, utilizando sedimentador lamelar tubular após reação de Fenton.

Tempo (min.)	0	15	30
Turbidez (NTU)	656	367	22,2

Fonte: Autor, 2012.

Análises do efluente antes e após o tratamento, com a reação de Fenton seguida da sedimentação acelerada empregando o sedimentador lamelar, apresentaram reduções de 84,8% do SS; 97,9% da turbidez e de 94,56 % da DQO. Tais resultados comprovam a eficiência da metodologia estudada para o tratamento do efluente da indústria de tinta. Este processo além de ser mais rápido, utiliza menores concentrações dos reagentes, na ordem de mg/L. Esse fato contribui positivamente para estudos referentes a substituição do processo convencional, utilizado atualmente pela indústria.

## 6 CONCLUSÕES

A coagulação/sedimentação apresentou a redução de DQO de aproximadamente 70% utilizando-se sulfato de alumínio como agente coagulante e de 80% com sulfato de ferro. Após o tratamento os valores de DQO estavam acima do limite de descarte determinado pelas normas do CONAMA.

- Empregando-se a reação de Fenton no tratamento do efluente após o processo de coagulação obteve-se a redução de 95% da DQO, atingindo valores inferiores ao limite de descarte, adequando o efluente as normas ambientais. O problema foi o tempo gasto para o tratamento do efluente.

- Utilizando-se um sedimentador lamelar tubular para acelerar os processos de sedimentação, obteve-se também a redução de 95% da DQO, mas nesse processo o tempo de tratamento foi oito vezes menor que o processo sedimentação gravitacional.

-Empregando-se a reação de Fenton no tratamento do efluente associada ao sedimentador lamelar, nesse caso sem utilizar o processo de coagulação, obteve-se a redução de 95% da DQO, no entanto esse processo além de ser mais rápido, utiliza menores concentrações dos reagentes, podendo esse processo substituir com vantagens o tratamento convencional atualmente utilizado pela indústria.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAFATI. Disponível em <<http://www.abrafati.com.br/>> Acessado em: 28 de abr. de 2011.
- AMBIENTE BRASIL. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/>> Acessado em 25 de mar. de 2011.
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th. ed. Washington: DC, USA. 1995.
- BEJAMIN, G.; PETRI; RICHARD, J.; WATTS; AMY, L.; TEEL; HULING AND RICHARD, A.; BROWN. Fundamentals of Isco Using Hydrogen Peroxide. *Springer Science Business*, [S.I.], LLC, 2011.
- BOSSMANN, SH.; OLIVEROSE; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, EP.; PAYAWANL; STRAUB, M.; WORNER, M.; BRAUN, AM. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J Phys Chem*, [S.I.], n.102, p.5542–5550, 1998.
- BRITO, N. N.; EUCLISE, J. S.; PANTERNIANI; GIOVANI, A.; BROTA; RONALDO T.; PELEGRINI. Tratamento Fotoquímico de Percolado de Aterro Sanitário. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, [S.I.], v. 1, p 19-25, 2010.
- CAMP, T. R. Sedimentation and the Design of Settling Tanks. *ASCE Transactions*, [S.I.], v. 111, p.895-936, 1946.
- CHEN, X.; CHEN, G. AND YUE, P.L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environ. Sci. Technol*, [S.I.], n.26, p.778-783, 2002.
- CORSAN. Disponível em <<http://www2.corsan.com.br/>> Acessado em: 28 de abr. de 2011.
- DE JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO. L. Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias Húmicas de água por meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração, *Eng. Sanit. Ambient*, [S.I.] n. 11 p. 260-268. 2006.
- DEZOTTI, M., Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: *E- papers*, 360p. 2008.
- GANDHI, G. Apostila Tratamento e Controle de Efluentes Industriais, Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ, 2012.
- JULIO, M.; NEVE, E. F. A.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. Fenton's Reagent as Coagulant Agent on Removing Humic Substances from Water Through Dissolved Air Flotation and Filtration. *Artigo técnico*, [S.I.], 31 de jul. de 2006.
- KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADNOCHENKO. V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>), *Environ. Sci. Technol*, [S.I.], n. 32, p.2162-2168, 2000.

LEITE; JADER, V. *Tratamento de Águas Residuárias de Indústrias Químicas por Processos Oxidativos Avançados – POA. Estudo de Casos*. Teses (Doutorado). – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.

MUNDO COR. Disponível em <<http://www.mundocor.com.br/tintas/tintasteoria.asp>> Acessado em: 28 de mar. de 2011.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X. and PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluent. *Water research*, [S.I.], n. 36, p.2703-2710, 2002.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E. AND MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental. Science and Technology*, [S.I.] p. 36 – 34, 2006.

PORTAL BRASIL. Disponível em < <http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/recursos-hidricos>> Acessado em: mai. de 2011 às 16h40min.

PORTAL RTS-REDE DE TECNOLOGIA SOCIAL Disponível em <<http://www.rts.org.br/noticias/destaque-2/brasil-ultrapassa-meta-da-onu-para-a-agua>> Acessado em mai. 2011 às 21h 35min.

RODRIGUEZ, J.; CONTRERAS, D.; PARRA, C.; FREER, J. AND BAEZA, J. Dihydroxybenzenes-driven Fenton reactions. *Wat. Sci. Tech.*, [S.I.] n.44, p. 251–256, 2001.

SALVADOR, T.; LUIZ, H.; MARCOLINO, JR. E PATRICIO PERALTA-ZAMORA. Degradação de Corantes Têxteis e Remediação de Resíduos de Tingimento por Processo Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. *Química Nova*, [S.I.], v.10, n.00, p.1-7, 200, Nov. de 2011.

SANTOS, R. C. de O.; FILHO, O. B.; GIORDANO G. Proposta de um Método de Cálculo do Tempo de Sedimentação no Tratamento de Esgotos por Lodos Ativados em Batelada. Rio de Janeiro: v.10, n.3, p.185 – 193, set. de 2005.

SEPARAÇÃO POR DECANTAÇÃO. Disponível em <<http://www.enq.ufsc.br/disci/eqa5313/Decantacao.htm>> Acessado em: 26 de out. de 2011 às 14h45min.

SHREVE, R. N; BRINK, JR. J.A. *Indústria de Processos Químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1980. 717p.

WALLING, C. Fenton`s reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, [S.I.], n. 8, p. 25-131, 1975.

YAO, K.M. Teorical Study of High Sedimentation. *Journal WPCF*, v. 42, p. 218 – 228, 1970.