



**UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA**  
**RAFAEL OLIVEIRA SOUZA**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA REAÇÃO FENTON NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS**

**Tubarão**  
**2008**

**RAFAEL OLIVEIRA SOUZA**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA REAÇÃO FENTON NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS**

Relatório apresentado ao curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina, como requisito parcial para aprovação na disciplina Estágio Supervisionado em Engenharia Química.

**Universidade do Sul de Santa Catarina**

**Orientador:** Professor Dr. Marcos Marcelino Mazzucco

**Tubarão  
2008**

**RAFAEL OLIVEIRA SOUZA**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA REAÇÃO FENTON NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS**

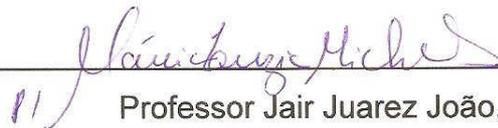
Este relatório foi avaliado e considerado adequado como requisito parcial para a aprovação na disciplina Estágio Supervisionado Curricular em Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina.

Tubarão, 04 de Julho de 2008.



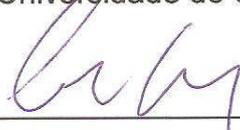
---

Professor e Orientador Marcos Marcelino Mazzucco, Dr.  
Universidade do Sul de Santa Catarina



---

Professor Jair Juarez João, Dr.  
Universidade do Sul de Santa Catarina



---

Professor Clayton Kindermann, Msc.  
Universidade do Sul de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus avós  
Euclides de Souza e Antonina Teixeira  
de Souza, in memoriam.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que em sua sabedoria encaminhou-me à profissão de Engenheiro Químico e pela força e encorajamento fornecido nos momentos mais difíceis que compreenderam esta jornada.

À minha família que também fez com que este trabalho fosse possível.

Ao orientador Professor Dr. Marcos Marcelino Mazzucco por ter auxiliado na construção deste trabalho.

Ao Professor M. Sc. Everton Skoronski por ter auxiliado nas pesquisas bibliográficas referentes ao tema em questão.

À Universidade do Sul de Santa Catarina e ao Curso de Engenharia Química que me possibilitaram uma formação profissional.

À Empresa Nascente Engenharia de Águas que me oportunizou a chance de aplicar os conhecimentos adquiridos.

E a todas as pessoas que no transcorrer do curso disponibilizaram seus préstimos a fim de concretizar esta obra.

## RESUMO

Os processos oxidativos avançados, de sigla P.O.A., apresentam-se atualmente como novas alternativas ao tratamento de efluentes. Dentre estes processos tem-se a chamada Reação Fenton, onde se utiliza ferro e peróxido de hidrogênio na oxidação de agentes nocivos ao meio-ambiente presentes em águas de rejeito. Dessa forma, a partir da solicitação e orientação da Empresa Nascente Engenharia de Águas, buscou-se avaliar a eficiência desta reação com relação ao decréscimo de DQO e DBO<sub>5</sub> no tratamento do efluente gerado pela empresa Manchester Química de Criciúma, SC. Sendo assim, desenvolveu-se este estudo em laboratório com variações das concentrações de ferro em relação ao peróxido e vice-versa, onde posteriormente procedeu-se às análises do comportamento da reação para verificar a variação da DQO e DBO<sub>5</sub>. O estudo mostrou que a reação é capaz de reduzir estes dois parâmetros, todavia, pesquisas complementares são necessárias para a certificação dos resultados obtidos a fim de se garantir confiabilidade estatística.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes. Reação Fenton.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO NA AMOSTRA 1 COM VARIAÇÃO DE $\text{FESO}_4$ .....	28
FIGURA 2 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO NA AMOSTRA 1 COM VARIAÇÃO DE $\text{FESO}_4$ .....	28
FIGURA 3 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO NA AMOSTRA 2 COM VARIAÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	29
FIGURA 4 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO NA AMOSTRA 2 COM VARIAÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	29
FIGURA 5: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO. ....	35

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MATERIAIS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE DQO .....	19
TABELA 2 - MATERIAIS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO .....	21
TABELA 3 - MATERIAIS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE DBO <sub>5</sub> .....	22
TABELA 4 - MATERIAIS UTILIZADOS NA REAÇÃO FENTON.....	24
TABELA 5 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	26
TABELA 6 – CONSUMO, PELA AMOSTRA TRATADA 1, DE NAOH (30 %) .....	26
TABELA 7 – CONSUMO, PELA AMOSTRA TRATADA 2, DE NAOH (30 %) .....	27

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>8</b>
<b>1.0 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2.0 DESENVOLVIMENTO</b> .....	<b>11</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	11
2.3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....	12
2.4 JUSTIFICATIVA.....	18
2.5 METODOLOGIA (MATERIAIS E MÉTODOS).....	19
2.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	26
3.0 CONCLUSÕES .....	31
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>32</b>
<b>APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DO PROCESSO</b> .....	<b>35</b>
<b>APÊNDICE B - A EMPRESA</b> .....	<b>37</b>
<b>APÊNDICE C - CÁLCULO DO REATOR DE LODO ATIVADO</b> .....	<b>38</b>
<b>APÊNDICE D - CÁLCULOS DA DQO E DBO<sub>5</sub></b> .....	<b>39</b>

## 1.0 INTRODUÇÃO

Este trabalho é o resultado do estágio desenvolvido na empresa Nascente Engenharia de Águas localizada na cidade da Laguna – SC. A empresa oferece soluções para tratamento de afluentes e efluentes através de estações compactas de tratamento, além de prestar serviços na área de análises físico-químicas e bacteriológicas de águas e licenciamento ambiental.

A proposta de estágio baseou-se em auxiliar a empresa em algumas das suas necessidades, a fim de que se obtivesse uma solução para tal. Desse modo, durante a permanência na Nascente Engenharia de Águas, foi proposta pela empresa a construção de um protótipo de um reator de lodo ativado para a simulação, em laboratório, do tratamento do efluente gerado pela Manchester Química de Criciúma, SC, com relação à redução da DQO e DBO<sub>5</sub>. Paralelamente a isso, desejou-se analisar a redução destes dois parâmetros via reação Fenton e então saber qual seria a melhor opção para tratamento. Com o avançar dos estudos referentes à construção do reator de lodo ativado percebeu-se que alguns parâmetros seriam grandes entraves para a sua criação.

O tamanho do reator deveria ser o menor possível para tê-lo em escala laboratorial, porém uma vazão diminuta seria necessária, o que tornaria algo muito difícil de controlar e a possibilidade de erros de medição seria muito elevada. Então, ao se decidir por aumentar a vazão para evitar uma grande interferência na sua estabilidade, através de erros de medição, o volume do reator extrapolaria em muito a intenção da empresa (os cálculos para o volume do reator estão no apêndice C).

Assim sendo, o Processo Oxidativo Avançado de Fenton passou a ocupar a proposta deste estágio. Dessa forma, buscou-se desenvolver a reação Fenton em aparelho de jar - test a fim de variar as concentrações dos reagentes e obter a curva de rendimento. Com essa curva, determinar a concentração ótima para os reagentes visando a máxima redução da Demanda Química de Oxigênio e Demanda Bioquímica de Oxigênio.

Desse modo, apresenta-se este trabalho de maneira a descrever os objetivos, levantamento bibliográfico, materiais e métodos, resultados e discussão bem como as conclusões oriundas do estudo.

## 2.0 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a eficiência da reação Fenton no tratamento do efluente da Manchester Química de Criciúma, SC, com base na redução da DQO e DBO<sub>5</sub> a fim de fornecer dados para o projeto da estação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar o levantamento das referências, equações, parâmetros e variáveis que concebem a reação Fenton;
- b) Executar práticas laboratoriais para o estudo de caso;
- c) Fazer tratamento estatístico dos dados obtidos;
- d) Avaliar metodologia empregada.

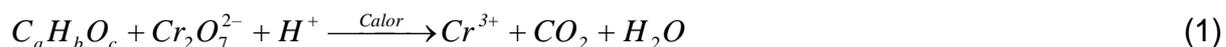
## 2.3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

A primeira vez em que os governos reconheceram formalmente a necessidade de se tratar a poluição causada pela indústria, agricultura e demais atividades humanas deu-se na Cúpula do Meio Ambiente, realizada pela ONU na cidade de Estocolmo, Suécia, em 05/06/1972 (BNDES, 2006). Em 1983, a Organização das Nações Unidas criou a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, onde em 1987 a então presidente da organização, ex-primeira-ministra da Noruega, Gro Harlem Brundtland, definiu desenvolvimento sustentável como aquilo que vem a satisfazer as necessidades do presente, não comprometendo a capacidade das próximas gerações (UNB, 2008).

Anos mais tarde, a cidade do Rio de Janeiro sediou o encontro realizado em 3/06 a 14/06 de 1992 conhecido como Rio – 92 ou Cúpula da Terra, que teve como objetivo principal buscar meios de conciliar desenvolvimento sócio-econômico com a conservação e proteção dos ecossistemas. A partir daí outros movimentos mundiais obtiveram ênfase, como o Protocolo de Quioto e mais recentemente a Cúpula Mundial Sobre Desenvolvimento Sustentável – encontro ocorrido em Johannesburgo, África do Sul, de 26/08 a 04/09 de 2002 - que visou reavaliar e implementar as conclusões e diretrizes obtidas na Rio – 92 (JÚNIOR, 2002, p. 4). Assim sendo, estas mobilizações mundiais vem propondo soluções para a preservação do meio-ambiente.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é um dos órgãos responsáveis pela determinação dos limites máximos de alguns parâmetros de controle de poluição para os corpos líquidos, estes limites podem ser encontrados na resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005). Desse modo, pode-se citar dois parâmetros de medida e controle de poluição, a DQO (Demanda Química de Oxigênio) e a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), cujas definições foram adaptadas de (SKORONSKI, 2008, p. 3 - 5).

**Demanda Química de Oxigênio:** é a medida indireta da quantidade total de matéria orgânica. É realizada através da oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em meio ácido, um oxidante forte, por meio da reação descrita pela equação 1:



Onde a, b e c representam um composto orgânico qualquer. A reação é realizada em períodos de 2 a 3 horas, em balão aquecido acoplado a uma coluna de refluxo. Assim, o teor de matéria orgânica é definido pela variação da quantidade de dicromato, sendo que a parte residual pode ser identificada através de titulação com sulfato ferroso amoniacal ou através de espectrofotometria de absorção UV/Vis e a quantidade inicial é conhecida. Para evitar que alguns interferentes inorgânicos sejam oxidados pelo dicromato e assim consumir este, como no caso de íons cloretos, adiciona-se sulfato de mercúrio ( $HgSO_4$ ), que reage com os íons formando complexos de cloro e mercúrio.

**Demanda Bioquímica de Oxigênio:** é a medida da fração da quantidade total de matéria orgânica que pode ser biodegradada. A análise é feita medindo-se o consumo de oxigênio dissolvido na água utilizado pelos microorganismos para a oxidação da matéria orgânica. Assim, mede-se a concentração de oxigênio no início da análise e após cinco dias, sendo o sistema mantido a 20°C.

Segundo a Fundação do Meio Ambiente - FATMA, a partir do decreto 14.250, o valor máximo da  $DBO_5$  é de 80 % de remoção na estação de tratamento de efluentes e concentração máxima de 60  $mgDBO_5/L$  no efluente de descarte, no estado de Santa Catarina. Para a DQO não existe restrição por parte do estado. Além disso, o lançamento do efluente não pode alterar a classe do corpo receptor.

Desse modo, a instalação de processos de tratamento de efluentes que garantam o atendimento aos parâmetros de controle de poluição é de vital importância para o eco-sistema e para a sociedade moderna. Nesse contexto, pode-se então citar os Processos Oxidativos Avançados, de sigla P.O.A.. Estes, por sua vez, têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial. São definidos como processos baseados na formação de radical hidroxil ( $\cdot OH$ ), altamente oxidante, capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a  $CO_2$ ,  $H_2O$  e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (WARDMANN, 1989 apud NOGUEIRA et al., 2007, p. 400).

Dentre os Processos Oxidativos Avançados mais comuns tem-se a reação desenvolvida por Henry J. H. Fenton, em 1894, para a oxidação do ácido tartárico (GROMBONI et al., 2007, p. 264). A combinação de peróxido de hidrogênio

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com sais de ferro (reagente de Fenton) gera radicais hidroxil, com alto poder oxidante (PERA-TITUS, 2004 apud ARRUDA; JARDIM, 2007, p. 1628). A equação 2 mostra a formação do radical.



Entretanto, ao sofrer oxidação por parte do peróxido de hidrogênio, o ferro permanecesse como íon ferro (III) até o final do processo. Porém ao se incidir radiação, ocorre a redução de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>, o que permite que a reação se sustente enquanto houver H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional (FREITAS; SIRTORI; ZAMORA, 2008, p. 76). Desse modo, este processo recebe o nome de foto – Fenton, onde os íons férricos formados durante a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são hidrolisados formando hidroxil-complexos. A irradiação destas espécies na região do UV/vis. produz radicais hidroxil e Fe<sup>2+</sup> que pode ser novamente consumido na reação de Fenton, como descreve a equação (3) (PIGNATELLO, 2006 apud VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007 p. 1799):



Isso ocorre porque a radiação promove a transferência de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT) (FAUST, 1990; LANGFORD, 1975; SAFARZADEH-AMIRI, 1996 apud VILLA, 2007 p. 1801). A radiação necessária para o desenvolvimento deste processo pode ser obtida através de lâmpadas a vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, como utilizada por Freitas, Sirtori e Zamora (2008, p. 76) na avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para a remediação de águas contaminadas com geosmina e 2 – metilisoborneol (2 – MIB). Porém, Villa, Silva e Nogueira (2007, p. 1802) ao avaliar o emprego de luz solar na reação Fenton como pré – tratamento de efluente da indústria de laticínios verificou que o processo foto-Fenton solar pode ser utilizado como regulador da carga orgânica. Segundo Minero (1993 apud NOGUEIRA et al., 2007 p. 403), trabalhos realizados na Plataforma Solar de Almeria, na Espanha, demonstram o uso de reatores parabólicos concentradores de energia na

degradação de diversos contaminantes orgânicos. Nogueira et al. (2007, p. 405) ainda ressalta que este poderá ser aplicado como único, pré e pós tratamento de efluentes, todavia isso dependerá do tipo de efluente a ser tratado, onde haverá casos de necessidade de tratamento biológico.

Com relação à aplicação dos processos oxidativos avançados ao tratamento de efluentes, eles podem ser utilizados na remoção de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade que não são removidos pelos processos físico-químicos convencionais (SKORONSKI, 2008, p. 54-55), por exemplo.

Além da radiação, que influencia no rendimento da reação, o pH do meio também determina a eficiência na degradação de compostos orgânicos, sendo que para o processo foto-Fenton o pH deve estar abaixo de 4, pois o  $\text{Fe}^{2+}$  só é solúvel para estes valores (SKORONSKI, 2008, p. 57). Diversos trabalhos avaliaram este parâmetro, sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 a 3,0, proporciona uma máxima degradação. Esta faixa é em decorrência da precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  em valores de pH acima de 3, diminuindo sua interação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e assim causando a redução da produção de radicais hidroxil. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois concentrações elevadas de  $\text{H}^+$  podem seqüestrar radicais de acordo com a equação (4) (PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA, R. F. P., 2000, SPINKS, 1990 apud NOGUEIRA et al., 2007, p. 402):

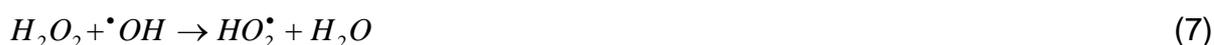


A natureza do ferro empregado também pode interferir no rendimento. De acordo com Kwan (2002 apud NOGUEIRA et al., 2007 p. 402) a utilização de ferrioxalato é mais vantajosa que outras fontes de ferro, porque este suprime a absorção de radiação por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos, quando isso ocorre, favorecendo assim maior geração de  $\text{Fe}^{2+}$  que levará a maior obtenção de radicais hidroxil, por exemplo. Ainda com relação ao ferro, grandes quantidades podem competir pelos radicais com os compostos a serem degradados, conforme equação (5) (PARRA, 2000 apud GROMBONI et al., 2007, p. 266):



Além disso, a utilização de complexos orgânicos de ferro para a estabilização do íon de ferro em uma faixa mais ampla de pH próxima a neutralidade tem sido estudadas (APLIN et al, 2001; SUN et al, 1992 apud NOGUEIRA et al, 2007, p. 402).

A concentração de  $H_2O_2$  deve ser também alvo de grande atenção, visto que a geração de radicais hidroxil se dará a partir dele. No entanto, excesso de peróxido de hidrogênio no meio reacional favorece reações de auto-decomposição deste reagente, conforme equação (6) e de seqüestro de radical hidroxil, de acordo com a equação (7), gerando radicais com menor poder oxidante (PARRA, 2000 apud VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007, p. 1800):



O modo de adição de peróxido também é fator determinante, como demonstrou Villa, Silva e Nogueira (2007, p. 1800) em seu estudo sobre a aplicação do processo foto-Fenton solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios, onde ao adicionar uma dada concentração inicial de  $H_2O_2$  em uma única dose, quase não houve redução de COT – Carbono Orgânico Total – porém quando procedeu a adição em duas doses em um intervalo de tempo de 1 hora, observou-se uma remoção de COT de 58% após 3 horas de reação, isso significa que a adição única provocou excesso de  $H_2O_2$ .

Assim, o controle do peróxido de hidrogênio residual torna-se um parâmetro importante no processo de fotodegradação, visto que uma vez consumido, a reação torna-se mais lenta ou não prossegue. Desse modo, a concentração de peróxido de hidrogênio pode ser monitorada espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio com máximo de absorção em 446 nm, formado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio, conforme equação (8) (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004, p. 21).



Com relação a razão  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , Pérez (2002 apud VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007, p. 1800) diz que não há um consenso, embora esta reação seja estudada extensamente. Por fim, ao término do processo o pH do meio pode ser elevado pela adição de CaO como normalmente é feito em processos biológicos e assegurar a precipitação do ferro na forma de hidróxido (VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007, p. 1802), porém o cálcio pode causar dureza na água, então, dependendo do destino final, pode-se utilizar NaOH.

## 2.4 JUSTIFICATIVA

A falta de diligência pelo meio-ambiente traz à tona o advento de uma época de racionamento dos recursos naturais. Desde o começo da revolução industrial no século XVIII, a sociedade preocupou-se em demasia com o desenvolvimento econômico esquecendo-se de que só há desenvolvimento econômico sustentável com preservação ambiental. Assim, dado este cenário, para que possamos continuar a sobreviver como sociedade torna-se necessário garantir que os recursos disponíveis na natureza sejam preservados e uma das maneiras de se fazer isso é através do tratamento dos efluentes das empresas. O processo oxidativo avançado de Fenton é uma alternativa para tal. Desse modo, a partir da necessidade de tratamento do efluente da Manchester Química de Criciúma, SC, pergunta-se: **qual a eficiência da reação Fenton com relação à redução da DQO e DBO<sub>5</sub> no tratamento do efluente da empresa?** Para responder a esta questão, justifica-se o fato do desenvolvimento, pela Nascente Engenharia de Águas, do estudo relatado a seguir. Dessa maneira, com base nos resultados e nas conclusões deseja-se apresentar os parâmetros para a construção da estação de tratamento.

## 2.5 METODOLOGIA (MATERIAIS E MÉTODOS)

As determinações da Demanda Química de Oxigênio, Oxigênio Dissolvido e Demanda Bioquímica de Oxigênio realizada no efluente e nos testes de rendimento da reação de Fenton foram feitas a partir dos métodos descritos em (MACEDO, 2005).

### 2.5.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio

#### 2.5.1.1 Materiais e Reagentes

Tabela 1 - Materiais utilizados na análise de DQO

<b>Materiais</b>	<b>Capacidade</b>
Balão volumétrico	100mL
Balão de fundo chato	500mL
Balança analítica	-
Pipeta Volumétrica	10mL
Pipeta graduada	1mL
Conjunto de Aquecimento	3 chapas
Condensador de refluxo de extremidade de boca esmerilhada	3 condensadores
Pérolas de Vidro	-
Bureta	25mL

**Reagentes:**  $K_2Cr_2O_7$  0,25N, Solução de  $H_2SO_4$  /  $Ag_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  0,25N, Ferroína e  $HgSO_4$ .

#### 2.5.1.2 Método

Diluiu-se a alíquota do efluente analisado a partir de uma estimativa da DQO de acordo com o seguinte critério:

- a) amostras com DQO até 2000mg/L: pipetou-se 15mL da amostra e diluiu-se para 100mL em balão volumétrico (20mL da diluição conterão 3mL de amostra);
- b) amostras com DQO de 2000 a 7000mg/L: pipetou-se 10mL da amostra e diluiu-se para 100mL em balão volumétrico (20mL da diluição conterão 2mL de amostra);
- c) amostras com DQO acima de 7000mg/L: pipetou-se 5mL da amostra e diluiu-se para 100mL em balão volumétrico (20mL da diluição conterão 1mL da amostra).

Assim, efetuaram-se as diluições das amostras em balão de 100mL. Em um segundo momento, mediu-se, em balança analítica, 0,4g de sulfato de mercúrio e colou-se este conteúdo no balão de fundo chato de 500mL. Neste mesmo balão, adicionou-se 20mL da amostra diluída e 10mL da solução de bicromato de potássio 0,25N. Posteriormente em capela, adicionou-se vagarosamente 30mL da solução de ácido sulfúrico / sulfato de prata com agitação constante até homogeneização completa dos reagentes. Por fim, colocou-se algumas pérolas de ebulição e deixou-se em refluxo por 2 horas. O mesmo procedimento foi repetido para amostra de água sem diluição de efluente, para então ter-se a base de cálculo para a DQO (branco), onde se conhece a quantidade inicial de  $K_2Cr_2O_7$ .

Após o tempo de refluxo, lavou-se o interior do condensador com água deionizada para retirar a amostra que não retornou para o balão ao condensar. Esperou-se esfriar e completou-se com água deionizada para 140mL. Então, titulou-se a amostra e o branco com solução aferida de sulfato ferroso amoniacal e anotou-se o volume gasto para ambos. Desse modo, através da equação 9 calculou-se a DQO em mg/L:

$$DQO = \frac{(A - B) \times C \times 8000}{\text{Volume da amostra em 20mL da diluição}} \times D \quad (9)$$

Onde:

A = Volume de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  gastos com o branco (mL);

B = Volume de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  gastos com a amostra (mL);

C = Concentração da Solução de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  (N);

D = Fator de Diluição = 1

Obs.: nos casos em que a amostra diluída adquiriu coloração verde durante o refluxo, ou antes, ao adicionar-se a solução de ácido sulfúrico / sulfato de prata, havia uma concentração muito grande de amostra na solução, então procedeu-se a uma nova diluição de modo como anteriormente especificado ou até que a amostra estivesse adequada. Neste caso, para saber então a quantidade de amostra em 20mL da diluição, aplicou-se regra de 3 com base nos critérios mencionados.

## 2.5.2 Determinação do Oxigênio Dissolvido

### 2.5.2.1 Materiais e Reagentes

Tabela 2 - Materiais utilizados na análise de Oxigênio Dissolvido

<b>Materiais</b>	<b>Capacidade</b>
Pipeta graduada	1 mL
Bureta	25 mL
Proveta	100 mL
Erlenmeyer	250 mL
Frasco de boca esmerilhada	300 mL

**Reagentes:** Ácido clorídrico 50%, cloreto manganoso 80%, goma de amido 1%, hidróxido de sódio 30%, iodeto de potássio 10% e tiosulfato de sódio 0,0125N.

### 2.5.2.2 Método

Para 300 mL de amostra, adicionou-se 1,2 mL de cloreto manganoso 80% e 1,2mL de hidróxido de sódio 30%, após homogeneização deixou-se o precipitado formado decantar durante 5 minutos. Em seguida adicionou-se 10 a 15 gotas de iodeto de potássio 10% e 6mL de ácido clorídrico 50%. Agitou-se o frasco de boca esmerilhada que continha a amostra até a dissolução do precipitado e retirou-se do

frasco 100mL da amostra colocando-a no Erlenmeyer de 250mL. Então, titulou-se com tiossulfato de sódio até o aparecimento de uma cor amarelo-clara. Por fim, adicionou-se 1mL de goma de amido 1% e continuou-se a titulação até o descoramento total e anotou-se o volume gasto de tiossulfato, onde: 1mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,0125N equivale a 1mg/L de oxigênio dissolvido.

### 2.5.3 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio

#### 2.5.3.1 Materiais e Reagentes

Tabela 3 - Materiais utilizados na análise de  $\text{DBO}_5$

<b>Materiais</b>	<b>Capacidade</b>
Recipiente	2500mL
Bomba de ar comprimido	-
Pipeta graduada	1mL
Frasco para $\text{DBO}_5$	300mL
Incubadora	25mL

**Reagentes:** Solução tampão de fosfato (pH = 7,2), solução de sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 2,25%, solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 2,75% e solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,0025%, água destilada/deionizada.

#### 2.5.3.2 Método

Lavou-se com água corrente e depois com água deionizada o recipiente de 2500mL. Preparou-se a água de diluição aerando-se a água destilada/deionizada de maneira a obter elevado teor de oxigênio dissolvido, deixando-se por 40 minutos em aeração. Para 2,5L de água, adicionou-se 2,5mL da solução de fosfato, 2,5mL de solução de sulfato de magnésio, 2,5mL de cloreto de cálcio e 2,5mL de solução

de cloreto férrico. Após 30 minutos do término da aeração utilizou-se a água de diluição.

Assim sendo, calculou-se a quantidade de amostra a ser introduzida no frasco de 300mL a partir de uma estimativa da  $DBO_5$ , usando-se a equação 10:

$$\text{Volume da amostra a ser adicionada} = \frac{1.200}{DBO_5 \text{ estimada}} \quad (10)$$

Após a estimativa da  $DBO_5$ , passou-se às seguintes etapas:

- a) lavou-se os frascos de  $DBO_5$  com bastante água corrente e a seguir com água deionizada;
- b) encheu-se os frascos 1 e 2 com água de diluição, evitando bolhas de ar no interior dos mesmos;
- c) nos frascos 3 e 4 colocou-se água de diluição até a metade e acrescentou-se a quantidade da amostra a ser diluída, completando-se com água de diluição, evitando a formação de bolhas no interior dos vidros;
- d) colocou-se os frasco 1 e 3 na incubadora de  $DBO_5$  a  $20^\circ\text{C}$ , deixando-os lá por 5 dias, mantendo seladas as tampas com água deionizada;
- e) em seguida determinou-se o oxigênio dissolvidos nos frascos 2 e 4 de acordo com a metodologia anteriormente citada e anotando-se os resultados;
- f) da mesma forma, no fim dos 5 dias determinou-se o oxigênio dissolvido nos frascos 1 e 3 que estavam na incubadora.

Assim, através da equação 11 chegou-se aos valores de  $DBO_5$ . Com relação ao frasco 1, ele servirá apenas para constatar a qualidade da água de diluição, não devendo haver uma diferença superior a 0,2mg de  $O_2$  com relação ao frasco 2.

$$DBO_5 = \frac{(A - B) \times V_f}{V_a} \quad (11)$$

Onde:

A = Concentração de OD da amostra instantânea (vidro 4) (mg/L);

B = Concentração de OD da amostra de 5 dias (vidro 3) (mg/L);

$V_f$  = Volume do frasco (mL);

$V_a$  = Volume de amostra diluída (mL).

## 2.5.4 Reação Fenton

### 2.5.4.1 Materiais e Reagentes

Tabela 4 - Materiais utilizados na Reação Fenton

<b>Materiais</b>	<b>Capacidade</b>
Jar-test	3 cubas de 1000 mL
Balança analítica	-
Proveta	5 x 25 mL
Copo de Becker	5 x 50 mL
Pipeta graduada	1 mL
Pipeta volumétrica	10 mL
Fitas para medir pH	-

**Reagentes:**  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% e Solução de NaOH 30 %.

### 2.5.4.2 Método

Preparou-se 5 amostras de 500mL de um efluente coletado no dia 07/04/2008 e para cada uma dessas partes adicionou-se, respectivamente,  $\text{FeSO}_4$  nas concentrações de 2g/L, 5g/L, 7g/L, 9g/L e 11g/L . As amostras foram distribuídas nas cubas de jar – test e a concentração de peróxido foi de 25g/L.

Então, ligou-se o aparelho e em seguida baixou-se o pH do efluente para 3, pipetando-se ácido sulfúrico 98% com a pipeta de 1mL para melhor controlar o momento em que atingiu-se o valor de pH desejado. Sendo assim, inseriu-se em cada uma das cubas as 3 primeiras quantidades de  $\text{FeSO}_4$ , onde após um tempo de

homogeneização colocou-se o  $H_2O_2$ . A duração da reação foi de 2 horas e a rotação do sistema foi mantida em 120rpm.

Transcorrido o tempo da reação colocou-se o NaOH 30% para elevar o pH ao valor igual ou maior que 8, procedendo – se do mesmo modo quando adicionou-se o ácido. Após o término do experimento realizou-se o mesmo procedimento para as quantidades restantes de sulfato ferroso.

Em um segundo momento, foi mantida constante a concentração de  $FeSO_4$  e variada a de  $H_2O_2$ , tomando como base a concentração de sulfato ferroso que apresentou melhor rendimento na reação anterior, porém agora com um efluente coletado no dia 08/05/2008. Assim, adicionou-se 11g/L de  $FeSO_4$  para cada uma das cinco quantidades de  $H_2O_2$  a seguir: 20g/L, 23g/L, 25g/L, 28g/L e 30g/L. Todos os procedimentos da reação anterior foram aplicados no caso em questão.

Assim, o passo seguinte caracterizou-se em efetuar as verificações das quantidades de DQO e  $DBO_5$  remanescentes, valendo-se dos métodos analíticos já citados.

## 2.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 5 informa as características das duas amostras de efluentes submetidas à reação fenton.

Tabela 5 - Caracterização das amostras

<b>Parâmetros</b>	<b>Amostra bruta 1</b>	<b>Amostra bruta 2</b>	<b>Método</b>
pH	10	10	Fita de pH
DQO	16.740 mg/L	5.760 mg/L	Titulometria
DBO <sub>5</sub>	5.375 mg/L	3.000 mg/L	Titulometria
Cor	Cinza	Verde Escuro	Visual
Data da coleta	07/04/2008	08/05/2008	

Conforme os dados apresentados na tabela 5, percebe-se que há uma grande variação nas características do efluente da empresa em questão. Tal fato serve para reforçar a necessidade de, ao se fazer análises de um determinado efluente para tratamento, coletar o maior número possível de amostras para então poder conhecer o real comportamento desta água.

O consumo médio de ácido sulfúrico concentrado (98%), utilizado para promover a redução do pH nas 5 amostras a serem tratadas com variação de FeSO<sub>4</sub>, foi de 1,5mL para um pH médio de 2,4, na amostra bruta 1. Já para a amostra bruta 2 gastou-se 1,0mL para pH 3.

Após o tempo de 2 horas para a reação acontecer, colocou-se hidróxido de sódio com o intuito de formar o Fe(OH)<sub>3</sub> e assim promover a sua precipitação, dando origem ao lodo. As tabelas a seguir trazem os volumes gastos para cada amostra e o pH definido foi de igual ou maior que 8.

Tabela 6 – Consumo, pela amostra tratada 1, de NaOH (30 %)

<b>FeSO<sub>4</sub> (g/L)</b>	<b>Volume de NaOH 30 % (mL)</b>	<b>pH após NaOH 30 %</b>
2	8,5	8
5	12,0	8
7	14,0	8
9	24,0	8
11	25,0	8

Tabela 7 – Consumo, pela amostra tratada 2, de NaOH (30 %)

<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g/L)</b>	<b>Volume de NaOH 30 % (mL)</b>	<b>pH após NaOH 30 %</b>
20	14,0	11
23	15,0	10
25	14,0	11
28	15,0	11
30	15,0	11

Os resultados apresentados na tabela 6 mostram um comportamento crescente do volume de NaOH 30% a medida que se aumenta a quantidade de FeSO<sub>4</sub>, o que é coerente, pois será necessário mais íons OH<sup>-</sup> para levar o Fe<sup>3+</sup> a precipitação. Como a amostra 2 foi tratada com FeSO<sub>4</sub> constante, não houve muita variação dos volumes de hidróxido de sódio, conforme tabela 9 e também que a variação de peróxido não influenciou significativamente nos volumes da base.

Nos dois casos observou-se dificuldade para se elevar o pH. Na amostra 1 manteve-se o pH em 8 no dia da reação e no dia seguinte ele baixou para 5, sendo necessário acrescentar-se mais NaOH 30% até os volumes tabelados para atingir o pH desejado. O que pode ter ocorrido é que no momento da medição do pH o hidróxido de sódio estava em solução e no dia seguinte ele já havia sido convertido e precipitado na forma de hidróxido de ferro. Na amostra 2 também houve dificuldade para se elevar o pH, observando-se uma espécie de tamponamento por alguma substância intrínseca.

As figuras a seguir dizem respeito aos gráficos responsáveis por relatar os resultados obtidos através da variação de FeSO<sub>4</sub>. Nas figuras 1 e 2, nota-se que não há uma boa definição das curvas traçadas, o que também se pode perceber pelos coeficientes de correlação linear, muito afastados de 1. Observa-se na figura 1, por exemplo, que a quantidade crescente de ferro não atuou como inibidora da reação, competindo com a matéria orgânica pelos radicais hidroxil, conforme equação 5.

Mesmo assim, mais experimentos são necessários. Desse modo, não se deve dispor das eficiências descritas nas figuras 1 e 2 como parâmetros a serem seguidos.

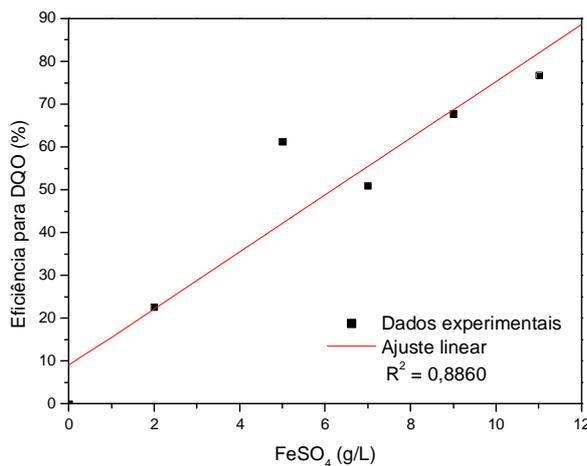


Figura 1 – Eficiência na redução da Demanda Química de Oxigênio na amostra 1 com variação de FeSO<sub>4</sub>.

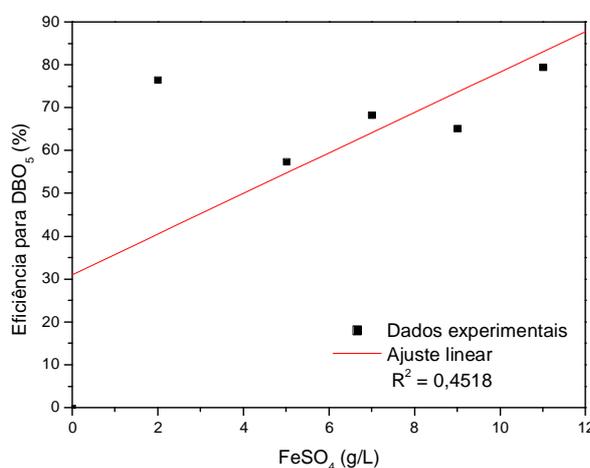


Figura 2 – Eficiência na redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio na amostra 1 com variação de FeSO<sub>4</sub>.

Em seguida, têm-se os gráficos responsáveis por relatar os resultados obtidos através da variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Da figura 3, pode-se dizer que há um comportamento dos dados que chama atenção considerando-se o excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tal comportamento também é encontrado na figura 4. Nota-se que o aumento da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se refletiu em uma menor redução da carga orgânica. Pode-se explicar isso levando em consideração o fato de que peróxido em excesso sofre reação de auto-decomposição (equação 6) e pode promover seqüestro de radicais hidroxil (equação 7). Todavia, os coeficientes de correlação linear ainda estão afastados de 1. Ressalta-se ainda que em quase todos os gráficos um ou dois pontos ficaram muito distantes do ajuste linear, estes pontos são chamados

discrepantes. Desse modo, as eficiências obtidas para estes experimentos também deixam de ser apresentadas como parâmetros a seguir.

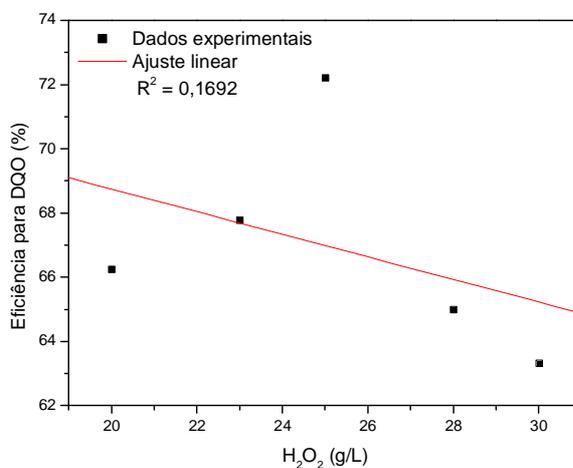


Figura 3 – Eficiência na redução da Demanda Química de Oxigênio na amostra 2 com variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

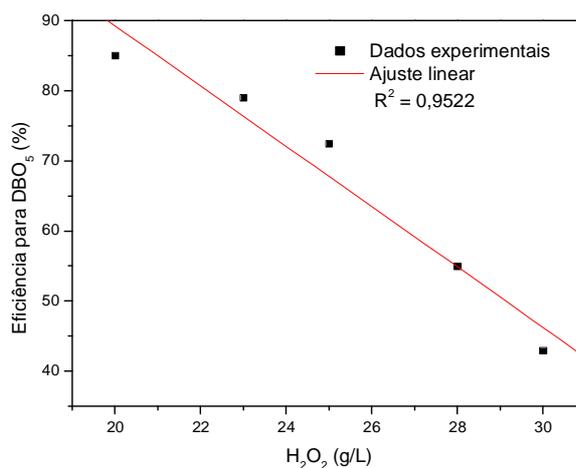


Figura 4 – Eficiência na redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio na amostra 2 com variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dessa forma, é necessária a realização de mais testes para poder quantificar a eficiência da reação no tratamento do efluente, uma vez que se verificou a possibilidade da redução da DQO e DBO<sub>5</sub> via reação Fenton.

Pelo fato de haver muita variação das características do corpo líquido a ser tratado, é imprescindível a coleta de mais amostras, como já mencionado. Desse modo, sugere-se o acompanhamento do efluente ao longo de um mês, com a retirada de uma amostra a cada 3 dias para análise de DQO e DBO<sub>5</sub>. Assim, para cada uma destas amostras fazer novos testes de Fenton e determinar as

quantidades ideais dos reagentes. Então, no final de um mês se conheceriam os valores da DQO, DBO<sub>5</sub> e as quantidades de reagentes requeridas para cada um desses valores. Desse modo, pode-se fazer uma relação entre a DQO e DBO<sub>5</sub> versus volume de reagente, criando assim condições de definir os parâmetros da reação com base na curva de calibração gerada. Cabe ressaltar que quanto mais experiências forem efetuadas melhor tratamento estatístico pode ser realizado, minimizando assim erros e discrepâncias. Nesse sentido, controles devem ser feitos, tais como o teste Q, para verificar a confiabilidade no resultado obtido, além de outros descritos por Vogel (2002, p. 63 – 89). As limitações de alguns equipamentos também dificultaram o desenvolvimento de algumas análises e isso impactou nos resultados apresentados.

O efluente analisado foi coletado na Manchester Química de Criciúma, SC, porém de acordo com a Nascente Engenharia, existe a intenção de construir uma estação de tratamento na unidade da Manchester em São Paulo, SP. Desse modo, os resultados que se obteve neste trabalho servem apenas como indicação do que talvez possa ser observado em São Paulo.

Por fim, merece maior atenção, dentre outros fatores, o excesso de peróxido, uma vez que isso pode levar a uma avaliação imprecisa da redução da DQO e DBO<sub>5</sub>, pois ele pode ser oxidado pelo dicromato ou ainda liberar O<sub>2</sub> e interferir na demanda bioquímica de oxigênio. Por isso, seria importante o estudo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual e, como mais uma alternativa para a verificação da eficiência da reação, sugere-se a medida do COT, Carbono Orgânico Total, que medirá todos os compostos orgânicos fixos e voláteis.

### 3.0 CONCLUSÕES

A determinação do rendimento da reação Fenton no efluente da Manchester Química de Criciúma, SC, com base na redução da DQO e  $DBO_5$  foi em média, boa com relação ao tratamento físico-químico. Contudo, mais experimentos são necessários para definir os parâmetros que possam permitir o projeto da estação. Desta forma, este trabalho introduziu as técnicas para avaliação do potencial da reação Fenton na redução da DQO e  $DBO_5$  que servirá para a tomada de decisão na Nascente Engenharia de Águas quando da implantação de uma nova estação para tratamento de efluentes.

Como sugestão para a empresa fica a indicação de melhor estruturação do laboratório para aumentar ainda mais a confiabilidade dos resultados, então para novos trabalhos sugere-se a utilização de reagentes e equipamentos (digestor e espectrofotômetro) da Merck que se encontram à disposição da empresa em seu laboratório, bem como efetuar o levantamento da cinética das reações envolvidas para permitir o dimensionamento e adaptação do reator a novos efluentes. Por fim, aconselha-se a utilização de programas de computador para o planejamento das etapas de pesquisa, como sugestão fica o Microsoft Project.

## REFERÊNCIAS

- ARRUDA, Tatiana Langbeck de; JARDIM, Wilson F.. **Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton**. Química Nova , São Paulo, v. 30, n. 7, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000700024&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700024&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 15 jun. 2008.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Semana do Meio Ambiente – 2006**. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/s\\_ambiente.asp](http://www.bndes.gov.br/s_ambiente.asp)>. Acesso em: 15 jun. 2008.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução 357 de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento**. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 17 jun. 2008.
- FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO. **Esgoto Sanitário: Coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola**. 1º ed. São Paulo: Edigar Blücher LTDA, 2003.
- FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE (FATMA). Decreto 14.250 de 5 de junho de 1981. **Regulamentação dos dispositivos referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental**. Florianópolis, SC. Governo do Estado de Santa Catarina, 1981. Disponível em: <[http://www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/abredoc.asp?caminho=http://www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/docs/legislacao\\_estadual/decreto\\_14250.doc](http://www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/abredoc.asp?caminho=http://www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/docs/legislacao_estadual/decreto_14250.doc)> . Acesso em: 03 jul. 2008.
- FREITAS, Adriane Martins de; SIRTORI, Carla; PERALTA-ZAMORA, Patricio G.. **Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2 - MIB**. Química Nova , São Paulo, v. 31, n. 1, 2008 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000100016&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100016&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 15 jun. 2008.
- GROMBONI, Caio Fernando et al. **Avaliação da reação de foto – Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida**. Química Nova , São Paulo, v. 30, n. 2, 2007. . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000200004&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200004&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 15 jun. 2008.

JÚNIOR, José de Sena Pereira. **Cúpula Mundial Sobre Desenvolvimento Sustentável, Realizada em Johannesburgo, África do Sul.** 2002. Disponível em: <<http://apache.camara.gov.br/portal/arquivos/Camara/internet/publicacoes/estnottec/pdf/208366.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2008.

MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. **Métodos laboratoriais de análises físico – químicas e microbiológicas.** 3<sup>o</sup> ed. Belo Horizonte: CRQ – MG, 2005.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** Química. Nova , São Paulo, v. 30, n. 2, 2007 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000200030&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 15 jun. 2008.

SILVA, M. R. A. da; OLIVEIRA, M. C. de; NOGUEIRA, R. F. P.. **Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas.** Eclética Química. , São Paulo, v. 29, n. 2, 2004 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-46702004000200003&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702004000200003&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 15 Jun 2008.

SKORONSKI, Everton. **Introdução ao Condicionamento de Água para Reuso.** 2008. 71p. Apostila de Engenharia de Processos em Meio Ambiente I. UNISUL, Unidade Acadêmica de Ciências Tecnológicas, Curso de Engenharia Química, Tubarão, 2008.

TUTOMANIA. **Matriz de priorização.** Disponível em: <<http://www.tutomania.com.br/file.php?cod=18945>>. Acesso em: 20 jun. 2008.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB). **Desenvolvimento sustentável.** Disponível em: <[http://www.unb.br/temas/desenvolvimento\\_sust/o\\_que\\_e.php](http://www.unb.br/temas/desenvolvimento_sust/o_que_e.php)>. Acesso em: 17 jun. 2008.

VILLA, Ricardo Dalla; SILVA, Milady R. Apolinário da; NOGUEIRA, Raquel F. Pupo. **Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios.** Química Nova , São Paulo, v. 30, n. 8, 2007 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000800002&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000800002&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 15 jun. 2008.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise química quantitativa.** 6<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DO PROCESSO

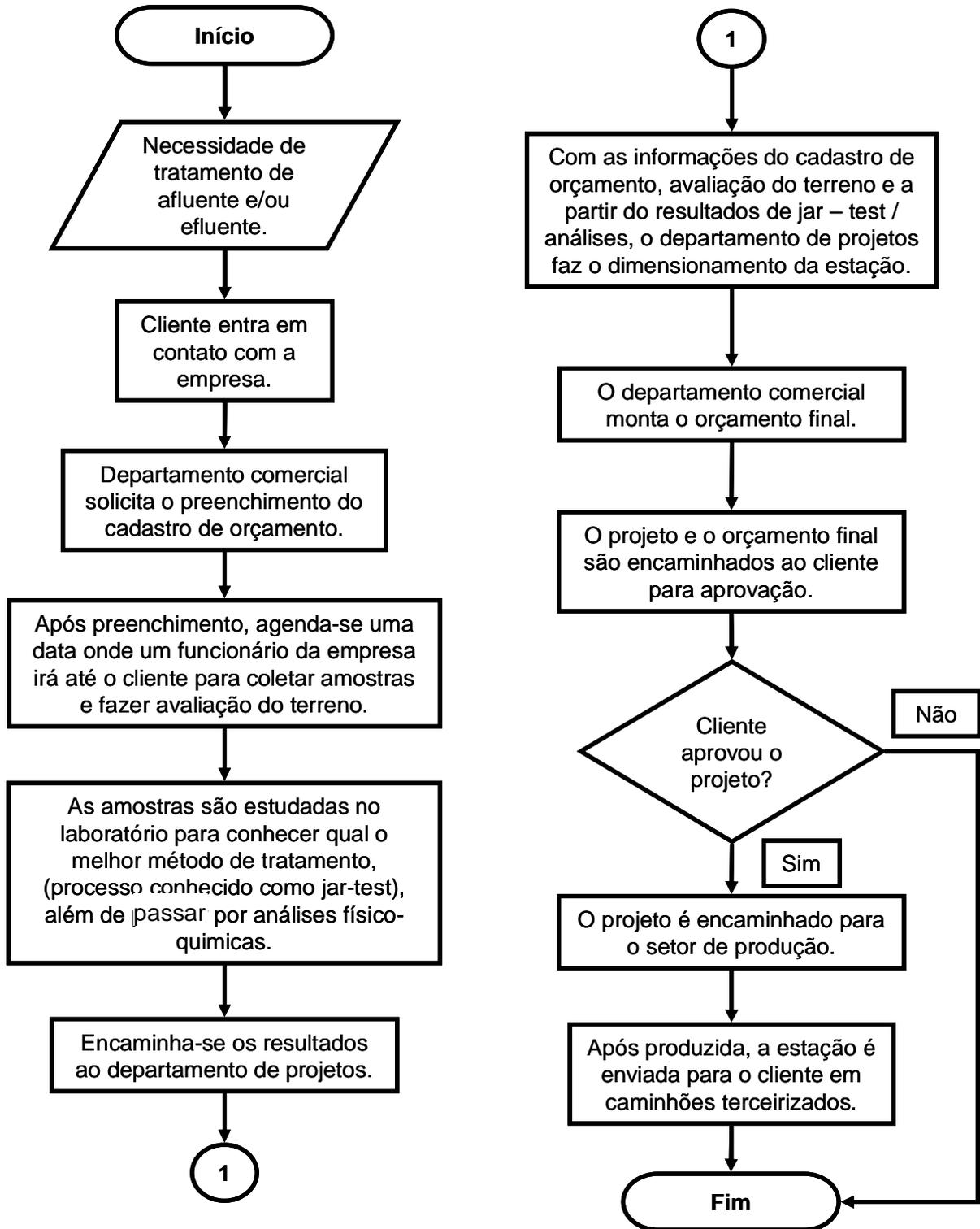


Figura 5: Processo de produção de uma estação de tratamento.

Para qualquer equipamento solicitado, as etapas são as mesmas: Necessidade > Departamento comercial > Avaliação do efluente > Departamento de Projetos > Fabricação do produto. Quando a empresa presta serviço de licenciamento ambiental, a Nascente Engenharia avalia os parâmetros a serem adequados conforme legislação e define quais os tratamentos necessários, podendo até ser uma estação compacta, gerando assim atendimento às legislações. Por fim, a empresa atua também no monitoramento ambiental dos efluentes, onde a pedido dos clientes faz diversas análises para verificar se o resíduo gerado não vai prejudicar o eco-sistema. Dessa forma, realiza as análises em laboratório próprio após coleta das amostras.

## APÊNDICE B - A EMPRESA

A empresa foi fundada em 1989 com a missão de viabilizar o tratamento de água, promovendo a qualidade de vida e o bem-estar social, passando a atuar na execução de projetos para tratamento de água, efluentes industriais e efluentes sanitários. Produz estações compactas para tratamento, além de atuar em licenciamento ambiental. Possui laboratório para análises físico-químicas e bacteriológicas de águas e efluentes.

Desenvolve pesquisa, projetos de saneamento, comercializa produtos químicos, equipamentos para tratamento de águas e efluentes, como filtros, abrandadores e outros, além de possuir exclusivo equipamento de aplicação de flúor em pó.

Seus clientes são diversificados, tais como: companhias de saneamento (CASAN, SANEPAR, CORSAN, SAMAE.), lavanderias e tinturarias industriais (mais de 60 projetos), indústrias alimentícias (laticínios, frigoríficos, abatedouros.), indústrias cerâmicas, condomínios residenciais. Além de abranger estamparias, serigrafias, galvanoplastia, hotelaria, hospitais, indústrias farmacêuticas, clubes, aeroportos.

**Nome e Razão Social:** Nascente Engenharia de Águas - Epra Projetos de Recuperação Ambiental Ltda

**Cidade-Estado:** Laguna – Santa Catarina

**Setor do estágio:** Laboratório

**Nome do Supervisor na Empresa:** Sérgio Hilsendeger

**Período de estágio:** 07/04/2008 a 16/05/2008

## APÊNDICE C - CÁLCULO DO REATOR DE LODO ATIVADO

O cálculo para o volume do reator de lodo ativado segue as orientações da (FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO, 2003). Assim, pela equação (12), temos que:

$$V_r = \frac{Q_0 \cdot Y \cdot \theta_c \cdot (S_0 - S_e)}{X_v \cdot (1 + K_d \cdot f_b \cdot \theta_c)} \quad (12)$$

Onde as variáveis são:  $Q_0$  é vazão ( $m^3/dia$ ),  $Y$  é o coeficiente de síntese celular ( $kgSSV/kgDBO_5$  removida),  $\theta_c$  é o tempo de detenção celular ou idade do lodo (dias),  $S_0$  é a  $DBO_5$  média na entrada da estação ( $kg/m^3$ ),  $S_e$   $DBO_5$  média após decantador secundário ( $kg/m^3$ ) (sendo que  $S_e$  é dado por  $S_0 \cdot (1-n)$ , onde  $n$  é o rendimento desejado),  $X_v$  sólidos solúveis voláteis medido no líquido contido no reator ( $kg/m^3$ ),  $K_d$  coeficiente de respiração endógena ( $dia^{-1}$ ) e  $f_b$  fração biodegradável dos sólidos voláteis.

SSV = sólidos solúveis voláteis.

Assim, o volume do reator para  $n = 0,95$  e para as vazões de 10mL/min ( $0,0144m^3/dia$ ) e 60mL/min ( $0,0864m^3/dia$ ) é respectivamente:

$$V_{r_{10}} = \frac{0,0144 \frac{m^3}{dia} \cdot 0,7 \frac{kg}{kg} \cdot 7 dias \cdot [12,7 - 12,7 \cdot (1 - 0,95)] \frac{kg}{m^3}}{3,5 \frac{kg}{m^3} \cdot (1 + 0,09 dia^{-1} \cdot 0,71 \cdot 7 dia)} = 0,168 m^3 \text{ ou } 168L$$

$$V_{r_{60}} = \frac{0,0864 \frac{m^3}{dia} \cdot 0,7 \frac{kg}{kg} \cdot 7 dias \cdot [12,7 - 12,7 \cdot (1 - 0,95)] \frac{kg}{m^3}}{3,5 \frac{kg}{m^3} \cdot (1 + 0,09 dia^{-1} \cdot 0,71 \cdot 7 dia)} = 1,008 m^3 \text{ ou } 1008L$$

Desse modo, variou-se outros parâmetros da equação, mas os resultados encontrados não satisfizeram a intenção da empresa que era algo em torno de 20L.

## APÊNDICE D - CÁLCULOS DA DQO E DBO<sub>5</sub>

Cálculos da **DQO para a amostra tratada 1**, serão dados pela equação 9:

$$DQO = \frac{(A - B) \times C \times 8000}{\text{Volume da amostra em 20mL da diluição}} \times D \quad (9)$$

Onde:

A = Volume de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  gastos com o branco (mL);

B = Volume de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  gastos com a amostra (mL);

C = Concentração da Solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (N);

D = Fator de Diluição = 1.

$$DQO_{\text{Bruta 1}} = \frac{(10,55 \text{ mL} - 9,0 \text{ mL}) \cdot 0,27 \text{ N} \cdot 8000}{0,2 \text{ mL}} \cdot 1 = 16.740,00 \text{ mg/L}$$

$$DQO_{1,1} = \frac{(8,9 \text{ mL} - 8,3 \text{ mL}) \cdot 0,27 \text{ N} \cdot 8000}{0,1 \text{ mL}} \cdot 1 = 12.960,00 \text{ mg/L}$$

$$DQO_{1,2} = \frac{(8,9 \text{ mL} - 8,6 \text{ mL}) \cdot 0,27 \text{ N} \cdot 8000}{0,1 \text{ mL}} \cdot 1 = 6.480,00 \text{ mg/L}$$

$$DQO_{1,3} = \frac{(11,2 \text{ mL} - 7,4 \text{ mL}) \cdot 0,27 \text{ N} \cdot 8000}{1,0 \text{ mL}} \cdot 1 = 8.208,00 \text{ mg/L}$$

$$DQO_{1,4} = \frac{(11,2 \text{ mL} - 8,7 \text{ mL}) \cdot 0,27 \text{ N} \cdot 8000}{1,0 \text{ mL}} \cdot 1 = 5.400,00 \text{ mg/L}$$

$$DQO_{1,5} = \frac{(11,2 \text{ mL} - 9,4 \text{ mL}) \cdot 0,27 \text{ N} \cdot 8000}{1,0 \text{ mL}} \cdot 1 = 3.888,00 \text{ mg/L}$$

Para a **DBO<sub>5</sub> da amostra tratada 1** calculou-se a quantidade de amostra a ser introduzida no frasco de 300 mL a partir de uma estimativa da DBO, usando-se a equação 10:

$$\text{Volume da amostra a ser adicionada} = \frac{1.200}{\text{DBO estimada}} \quad (10)$$

$$\text{Volume da amostra a ser adicionada}_{\text{Bruta1}} = \frac{1.200}{5000} = 0,24 \text{ mL}$$

Para as amostras tratadas 1.1 e 1.2:

$$\text{mL da amostra a ser adiciona} = \frac{1.200}{1.800} = 0,667 \text{ mL}$$

Para as amostras 1.3, 1.4, e 1.5:

$$\text{mL da amostra a ser adiciona} = \frac{1.200}{1.000} = 1,200 \text{ mL}$$

Assim, pela equação 11, teremos:

$$\text{DBO}_5 = \frac{(A - B) \times V_f}{V_a} \quad (11)$$

Onde:

A = Concentração de OD da amostra instantânea (vidro 4) (mg/L);

B = Concentração de OD da amostra de 5 dias (vidro 3) (mg/L);

V<sub>f</sub> = volume do frasco;

V<sub>a</sub> = volume de amostra diluída.

$$\text{DBO}_{5(\text{Bruta1})} = \frac{(10,3 - 6,0) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{0,24 \text{ mL}} = 5.375,00 \text{ mg/L}$$

$$DBO_{5(1.1)} = \frac{(11,9 - 9,1)mg / L \times 300mL}{0,667mL} = 1.259,37mg / L$$

$$DBO_{5(1.2)} = \frac{(11,3 - 6,21)mg / L \times 300mL}{0,667mL} = 2.289,35mg / L$$

$$DBO_{5(1.3)} = \frac{(11,2 - 4,4)mg / L \times 300mL}{1,200mL} = 1.700,00mg / L$$

$$DBO_{5(1.4)} = \frac{(11,5 - 4,0)mg / L \times 300mL}{1,200mL} = 1.875,00mg / L$$

$$DBO_{5(1.5)} = \frac{(11,2 - 6,8)mg / L \times 300mL}{1,200mL} = 1.100,00mg / L$$

Assim, para a **amostra 2** seguiu-se os mesmo procedimentos. Dessa forma, teremos a **DQO** pela equação 9:

$$DQO_{Bruta 2} = \frac{(10,00 mL - 9,4 mL) \cdot 0,24 N \cdot 8000}{0,2 mL} \cdot 1 = 5.760,00 mg/L$$

$$DQO_{2.1} = \frac{(10,00 mL - 7,3 mL) \cdot 0,27 N \cdot 8000}{3,0 mL} \cdot 1 = 1.944,00 mg/L$$

$$DQO_{2.2} = \frac{(10,00 mL - 7,1 mL) \cdot 0,24 N \cdot 8000}{3,0 mL} \cdot 1 = 1.856,00 mg/L$$

$$DQO_{2.3} = \frac{(10,00 mL - 7,5 mL) \cdot 0,24 N \cdot 8000}{3,0 mL} \cdot 1 = 1.600,00 mg/L$$

$$DQO_{2.4} = \frac{(10,00 mL - 7,9 mL) \cdot 0,24 N \cdot 8000}{2,0 mL} \cdot 1 = 2.016,00 mg/L$$

$$DQO_{2,5} = \frac{(10,00 \text{ mL} - 7,8 \text{ mL}) \cdot 0,24 \text{ N} \cdot 8000}{2,0 \text{ mL}} \cdot 1 = 2.112,00 \text{ mg/L}$$

Do mesmo modo que anteriormente, para a **DBO<sub>5</sub> da amostra 2**, teremos pela equação 10:

$$\text{Volume da amostra a ser adicionada}_{Bruta2} = \frac{1.200}{5000} = 0,24 \text{ mL}$$

Para as amostras tratadas 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5:

$$\text{Volume da amostra a ser adicionada} = \frac{1.200}{1.200} = 1,0 \text{ mL}$$

Assim, os resultados da DBO<sub>5</sub> para a amostra 2 serão dados pela equação 11:

$$DBO_{5(Bruta2)} = \frac{(11,0 - 8,6) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{0,24 \text{ mL}} = 3.000,00 \text{ mg/L}$$

$$DBO_{5(2.1)} = \frac{(11,7 - 10,2) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{1,0 \text{ mL}} = 450,00 \text{ mg/L}$$

$$DBO_{5(2.2)} = \frac{(11,1 - 9,0) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{1,0 \text{ mL}} = 630,00 \text{ mg/L}$$

$$DBO_{5(2.3)} = \frac{(11,55 - 8,8) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{1,0 \text{ mL}} = 825,00 \text{ mg/L}$$

$$DBO_{5(2.4)} = \frac{(11,0 - 6,50) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{1,0 \text{ mL}} = 1.350,00 \text{ mg/L}$$

$$DBO_{5(2.5)} = \frac{(12,4 - 6,7) \text{ mg/L} \times 300 \text{ mL}}{1,0 \text{ mL}} = 1.710,00 \text{ mg/L}$$