

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

REDUÇÃO DA CARGA ORGÂNICA DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS CONTAMINADOS COM ÓLEO, PELA AÇÃO DO
REAGENTE DE FENTON

Maria Augusta D. Silva Fonseca

Belo Horizonte

2007

**REDUÇÃO DA CARGA ORGÂNICA DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS CONTAMINADOS COM ÓLEO, PELA AÇÃO DO
REAGENTE DE FENTON**

Maria Augusta D. Silva Fonseca

Maria Augusta D. Silva Fonseca

**REDUÇÃO DA CARGA ORGÂNICA DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS CONTAMINADOS COM ÓLEO, PELA AÇÃO DO
REAGENTE DE FENTON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição Industrial

Orientadora: Prof^ª.Dr^ª. Mônica Maria Diniz Leão

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2007

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

AGRADECIMENTOS

O mérito desta conquista eu divido com todos aqueles que durante esta etapa da minha vida estiveram presentes, seja me ajudando nas dificuldades, seja me incentivando a não desistir e continuar a luta para garantir a conquista deste ideal.

Agradeço a Deus, por estar sempre comigo em todos os momentos de minha vida.

Agradeço a minha família, principalmente ao meu marido, meu filho e meus pais e irmãos pela compreensão e apoio incondicional.

À Profa. Dra. Mônica Maria Diniz Leão, que no passado foi colega de sala de aula, hoje minha professora, orientadora e amiga.

Ao Sr. Adilson Capanema, diretor executivo da FL Brasil, que tornou possível a conclusão deste sonho, permitindo a realização conjunta deste mestrado com o meu trabalho na empresa.

Ao Sr. Osvander Gaspar, técnico da ETE da FL Brasil, pela boa vontade e ajuda na realização dos ensaios experimentais deste trabalho, e ao meu colega de trabalho na empresa, Wellington Guedes, pela compreensão, ajuda e disponibilidade.

A minha amiga Profa. Dra. Maria Laura Azevedo Passos pela sua contribuição a esta dissertação, através de suas brilhantes sugestões.

As minhas amigas desde a graduação até hoje, doutoras Vanessa Lins, Mônica Mendonça, Juliana Alves e Célia Figueiredo pelo incentivo e ajuda sempre que precisei.

Aos meus colegas do grupo de POA: Dângelle Makele e Camila Amorim, cujo apoio e ajuda foram fundamental.

A Profa. Olívia Vasconcelos e a mestrande Lucilaine Santos pelos testes de cromatografia que ajudaram na conclusão desta tese.

Aos professores, colegas e funcionários do DESA, que direta ou indiretamente me apoiaram.

RESUMO

A poluição hídrica evoluiu e ainda evolui através dos anos com o crescimento e o desenvolvimento do setor industrial. O petróleo e seus derivados são classificados entre os principais poluentes dos ambientes aquáticos. Na medida em que ocorre o crescimento econômico e o aumento da atividade industrial no mundo, cresce também o consumo dos derivados de petróleo, e conseqüentemente, a geração de efluentes líquidos contaminados com óleos lubrificantes. Estes efluentes, resultantes de várias modalidades de processos industriais atuais, caracterizam-se por sua alta carga orgânica (DQO) e baixa biodegradabilidade devido à presença de diversas substâncias orgânicas. Muitas vezes o tratamento físico químico convencional (coagulação / floculação) não é suficiente para reduzir a carga orgânica destes efluentes aos níveis permitidos por leis. Desta forma, torna-se importante o uso de técnicas alternativas para o tratamento destes efluentes. Este trabalho objetivou desenvolver uma rota processual para o tratamento de um efluente contaminado com óleo lubrificante, utilizando os Processos Oxidativos Avançados com aplicação do Reagente de Fenton. Esta rota deve ser viável, técnica e economicamente, para ser implantada na indústria, reduzindo com maior eficácia a carga orgânica desse tipo de efluente líquido. Utilizou-se, nos experimentos conduzidos, um efluente de bancada, de composição padronizada, que pudesse representar um efluente industrial típico contaminado com óleos lubrificantes emulsionáveis. Os resultados preliminares indicaram que o tratamento com aplicação direta do reagente de Fenton sobre o efluente não é eficaz, uma vez que não há sequer a quebra da emulsão oleosa. Com base nestes experimentos, propôs-se então uma técnica conjugada, consistindo da seguinte rota: o tratamento convencional iniciando com a quebra da emulsão; o tratamento com reagente de Fenton e uma etapa final envolvendo a floculação. Testou-se esta proposta em um novo conjunto de experimentos, os quais mostraram que essa rota processual de técnicas conjugadas apresenta melhores resultados do que aqueles obtidos no tratamento físico químico convencional. A faixa operacional, recomendada para a obtenção de valores de DQO dentro do limite da norma Técnica T 187.2 da COPASA ($DQO < 450 \text{ mg/L}$), é assim especificada: 750 a 1.250 mg/L para a concentração de peróxido de hidrogênio; 300 a 500 mg/L para a concentração de ferro e 120 a 240 minutos para o tempo de reação. Uma análise de custos para operacionalizar essa rota na indústria foi realizada, visando comparar estes custos aos do tratamento atual utilizado. A comparação desses custos comprovou a viabilidade de se implementar a nova rota na indústria, uma vez que a diferença entre esses custos não foi significativa. Entretanto, como mostrado, o fator limitante da implementação

desta nova rota na indústria é o tempo de tratamento do efluente, o qual é aumentado em torno de 01 hora quando comparado ao tempo do tratamento convencional. Para a empresa analisada neste trabalho, este aumento no tempo de tratamento acarreta em utilizar plenamente a capacidade máxima da estação de tratamento de efluente da indústria.

ABSTRACT

The water pollution has increased along all these years, but mainly during the last years with the growth and development of the industrial sector. The oil and its derivatives are classified among the main pollutants of the aquatic environment. As the economy and the industrial activities grow in the world, the consumption of the oil and its derivatives enlarges, generating a large increase in the oil contaminated wastewater. This type of wastewater is characterized by its high organic load (COD) and low biodegradability due to the presence of different organic compounds. The physicochemical treatment of these wastewaters (coagulation/flocculation), used conventionally in industries, is not enough to reduce the organic load in these effluents to a level allowed by the specific legislation. Then, the use of alternative techniques for treating these wastewaters becomes important. This work has aimed for developing a process route to perform the treatment of these oil contaminated wastewaters, by using of Advanced Oxidative Processes through the application of Fenton's Reagent. This route should be feasible, economically and technically, to be incorporated into any industrial process, for reducing efficaciously the organic load (Chemical Oxygen Demand) in this effluent type. Experiments performed in this work have been used a standard oil contaminated wastewater, made in laboratory, with its chemical composition defined and controlled to well represent a tipic industrial wastewater contaminated with emulsified oils. Preliminary results have shown that the application of Fenton's reagent directly on this effluent is not efficient, since the oily emulsion breakage cannot be even reached. Based on these results, a conjugate technique has been proposed, consisting of the following route: the conventional treatment beginning with the oil emulsion breakage; the treatment with Fenton's reagent and a final step involving flocculation. This proposal was tested performing a new set of experiments, which have confirmed that this route of combined techniques presents better results than those obtained in the conventional physicochemical treatment. The operational range, recommended for obtaining the COD value within the limit allowed by the technical norm T 187.2 from COPASA (COD < 450 mg/L), is specified as: 750 to 1.250 mg/L for the hydrogen peroxide concentration; 300 to 500 mg/L for the iron concentration and 120 e 240 minutes for the reaction time. An analysis of costs required to operate industrially this new route was performed for comparing to the costs expend in the conventional treatment of this wastewater. This comparison confirmed the feasibility of implement this new route into the industry, since difference between these two costs was not significant. However, as shown, the restricted variable for implementing this new route in any industry is, in fact, the reaction

time, which increases in one hour the time of the conventional treatment. For the industry analyzed in this work, the time increase in the treatment implies in operating the effluent treatment work station at its maximum capacity.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 12 |
| 3 | REVISÃO DA LITERATURA | 13 |
| 3.1 | CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE..... | 13 |
| 3.1.1 | Origem: O Petróleo..... | 13 |
| 3.1.2 | Óleo Lubrificante..... | 16 |
| 3.1.3 | Óleo Lubrificante Emulsionável..... | 19 |
| 3.2 | A EMPRESA FL BRASIL..... | 21 |
| 3.3 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POA | 28 |
| 3.3.1 | Classificação dos POA..... | 29 |
| 3.3.2 | Reagente de Fenton..... | 29 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 37 |
| 4.1 | METODOLOGIA..... | 37 |
| 4.1.1 | Seleção do efluente a ser estudado na indústria | 37 |
| 4.1.2 | Proposição da rota processual do tratamento desse efluente | 38 |
| 4.1.3 | Análise para viabilização da rota proposta em escala industrial | 43 |
| 4.2 | DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS..... | 44 |
| 4.2.1 | Reagentes utilizados e Métodos de Análise | 44 |
| 4.2.2 | Equipamentos | 45 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| 5.1 | SELEÇÃO DO EFLUENTE A SER ESTUDADO | 46 |
| 5.2 | ROTA PROCESSUAL PARA O TRATAMENTO COM O REAGENTE DE FENTON | 49 |
| 5.2.1 | Definição da etapa de pré-tratamento do efluente | 49 |
| 5.2.2 | Definição da faixa operacional das variáveis..... | 50 |
| 5.3 | AVALIAÇÃO DO EFLUENTE FINAL TRATADO REFERENTE A SUA ADEQUAÇÃO À NORMA TÉCNICA 187.2 DA COPASA-MG..... | 66 |
| 5.4 | ANÁLISE E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM O TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO PURO E FÍSICO QUÍMICO / FENTON | 67 |
| 5.5 | PROPOSIÇÃO DAS MELHORES ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO | 69 |
| 6 | CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS | 70 |
| 7 | RECOMENDAÇÕES | 73 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 73 |
| | ANEXO 1 - CROMATOGRAMAS | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|--|
| AGT | Ácido Graxo de Tall oil |
| API | American Petroleum Institute |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CLAE | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência |
| COD | Chemical Oxygen Demand |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COPAM | Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais |
| COPASA | Cia de Saneamento de Minas Gerais |
| cSt | Centistokes |
| cP | Centipoise |
| DESA | Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da EEUFMG |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| ETE | Estação de Tratamento de Efluentes |
| GL | Gear Lubricant |
| ISO | International Organization for Standardization |
| MG | Minas Gerais |
| OG | Óleos e Graxas |
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| PNUMA | Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente |
| SAE | Society of Automotive Engineers |
| SAO | Separador Água - Óleo |
| SS | Sólidos em Suspensão |
| SST | Sólidos Suspensos Totais |
| SINDICOM | Sindicato Nacional das Industrias Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes |
| TEA | Trietanolamina |
| TOC | Total Organic Carbon (Carbono Orgânico Total) |
| UNICAMP | Universidade estadual de Campinas |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| UV/VIS | Ultra Violeta / Visível |
| VG | Viscosity Grade |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1- Torre de Fracionamento de Petróleo
- Figura 3.2- Estrutura Básica de um Tensoativo Iônico
- Figura 3.3- Óleo de Corte Emulsionável e sua Emulsão
- Figura 3.4- Óleo de Corte Solúvel (semi-sintético) e sua Solução
- Figura 3.5- Vista aérea da empresa FL Brasil SA
- Figura 3.6- Pontos de Geração de Efluentes na Empresa
- Figura 3.7- Fluxograma Simplificado da ETE da Empresa
- Figura 3.8- Entrada do Efluente Bruto e Canais Coletores com Medidores de Vazão
- Figura 3.9- Caixa Separadora Água / Óleo (SAO) e Tanque Pulmão
- Figura 3.10- Bombas Dosadoras de Reagentes e Painel de Controle
- Figura 3.11- Tanque de Tratamento Físico Químico e Filtros
- Figura 4.1- Operação de Fresamento Circular utilizando óleo emulsionável
- Figura 5.1- Aspecto do Efluente em Estudo “tal qual”
- Figura 5.2- Aspecto do Efluente em Estudo após Aplicação Direta do Reagente de Fenton
- Figura 5.3- Equipamento *Jarr Test* Utilizado
- Figura 5.4- Gráfico de Pareto da Série 01
- Figura 5.5- Gráfico de Pareto da Série 03
- Figura 5.6- Gráfico de Pareto da Série 05 com Réplica
- Figura 5.7- Perfis do Valores Preditos para DQO da Série 05 (segundo modelo linear)
- Figura 5.8- Início do Tratamento Conjugado Físico Químico Fenton
- Figura 5.9- Seqüência Tratamento – Após Quebra da Emulsão e Adição Reagente de Fenton
- Figura 5.10- Seqüência Tratamento – Após Decantação
- Figura 5.11- Filtro com Lodo após Filtragem do Efluente
- Figura 5.12- Efluente Final Tratado

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1- Componentes do Petróleo Bruto
- Tabela 3.2- Mercado Nacional de Óleos Lubrificantes em Volume
- Tabela 3.3- Fator de Carga Poluidora “K” conforme Norma T.187.2 – COPASA
- Tabela 3.4- Sistemas Típicos de Processos Oxidativos Avançados
- Tabela 3.5- Potencial de Oxidação Relativo de alguns Compostos
- Tabela 4.1- Exemplo de Matriz de Planejamento Fatorial (3 variáveis / 2 níveis)
- Tabela 4.2- Lista de Reagentes utilizados
- Tabela 4.3- Métodos de Análise utilizados
- Tabela 4.4- Lista de Equipamentos utilizados
- Tabela 5.1- Caracterização dos Efluentes gerados na empresa
- Tabela 5.2- Resultados da Série de Testes nº 01
- Tabela 5.3- Resultados da Série de Testes nº 02
- Tabela 5.4- Resultados da Série de Testes nº 03
- Tabela 5.5- Resultados da Série de Testes nº 04
- Tabela 5.6- Resultados da DQO da Série 04 (Normal e com Catalase)
- Tabela 5.7- Resultados da Série de Testes nº 05
- Tabela 5.8- Resultados da DQO da Série 05 (com Réplica)
- Tabela 5.9- Parâmetros Estatísticos dos Efeitos das Variáveis Estudadas na DQO da Série 05
- Tabela 5.10- Resultados dos Testes de Adequação à Norma Técnica da COPASA
- Tabela 5.11- Resultados Comparativos entre os Tratamentos

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de rios, lagos e oceanos no Brasil aumentou cinco vezes nos últimos dez anos, e o decorrente deste aumento pode ser constatado em 20 mil diferentes áreas no país, conforme Relatório “O Estado Real das Águas”, lançado pela Defensoria das Águas –2004. Este relatório revela que se o processo de contaminação das águas continuar ocorrendo na velocidade atual, a situação será bastante crítica nos próximos dez anos.

A poluição hídrica evoluiu e ainda evolui ao longo dos anos, com o crescimento do contingente humano no planeta e com o desenvolvimento e avanço industrial.

De maneira geral, as indústrias geram em seus processos produtivos, vários “Aspectos Ambientais” que, se não forem devidamente tratados, poderão impactar severa e negativamente o meio ambiente. Generalizando, pode-se dividir estes aspectos ambientais em 03 grandes grupos: geração de resíduos sólidos contaminados, geração de emissões atmosféricas e geração de efluentes líquidos contaminados. Para que seja efetuado o tratamento adequado a esses Aspectos Ambientais, as empresas devem seguir leis e/ou normas regulamentadoras, que visam diminuir ou mitigar os Impactos Ambientais negativos causados por esses Aspectos Ambientais inerentes às suas atividades.

Referindo-se especificamente às exigências de adequação de efluentes líquidos industriais para o seu descarte em corpos d’água ou redes coletoras, existem leis regulamentadoras tanto no âmbito federal (Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005), quanto estadual (Deliberação Normativa COPAM-MG n° 10 de 16/12/1986), que definem os valores máximos de uma série de parâmetros físico-químicos para este descarte de efluentes em corpos d’água.

Ressalta-se que metade dos rios do mundo estão seriamente devastados ou poluídos e aproximadamente 60% dos 227 maiores rios do planeta foram grave ou moderadamente comprometidos por poluições ou represas (Relatório Previsão Ambiental Global 3 – PNUMA, 2004). Portanto estas leis regulamentadoras devem ser estritamente seguidas para evitar maiores danos ao planeta.

O petróleo e seus derivados encontram-se entre os principais poluentes dos ambientes aquáticos. Apenas 1 litro de óleo é capaz de esgotar o oxigênio de 1 milhão de litros de água. Os óleos espalham-se pela superfície aquática, formando uma camada compacta que pode

demorar anos para ser absorvida, impedindo a oxigenação das águas, matando a fauna, a flora e alterando o ecossistema.

Apesar de apresentar a desvantagem de ser um recurso finito e de alto potencial poluidor, economicamente, o petróleo ainda é uma fonte de energia de extrema importância. Portanto, à medida que ocorre o crescimento econômico e o aumento da atividade industrial no mundo, cresce também o consumo dos derivados de petróleo e, conseqüentemente, a geração de efluentes líquidos contaminados com óleos. Esta geração de efluentes líquidos industriais contaminados com óleos lubrificantes ocorre em função de particularidades de vários processos industriais, os quais possuem etapas em que os óleos lubrificantes acabam por contaminar os efluentes líquidos da empresa.

BIDOIA e DOMINGUES (2004) verificaram que a biodegradação do óleo lubrificante automotivo nos corpos hídricos é realmente muito baixa, causando sérios danos ao meio ambiente.

Neste estudo avalia-se a aplicação de Processo Oxidativo Avançado (POA), utilizando o Reagente de Fenton como um tratamento alternativo para a redução da elevada carga orgânica de um efluente industrial contaminado com óleos lubrificantes. Este tratamento, se viável, refletirá na melhoria do desempenho ambiental da empresa com a redução da carga orgânica de seu efluente, uma vez que esta carga orgânica é altamente prejudicial aos ambientes aquáticos. A redução da carga orgânica, expressa pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, representa, neste trabalho, o parâmetro de avaliação da melhoria do desempenho ambiental da empresa frente ao tratamento aplicado.

Neste trabalho o efluente estudado é o de uma fábrica de lubrificantes, situada no Centro Industrial de Contagem – MG. É importante ressaltar que, nesta fábrica o tratamento físico-químico convencional não foi capaz de reduzir eficientemente a carga orgânica (DQO) desse efluente. Portanto, avalia-se a eficiência da redução da carga orgânica deste efluente contaminado com óleo, pela utilização de POA, primeiramente, com a aplicação direta do Reagente de Fenton e, em uma segunda etapa, pela aplicação conjunta de duas técnicas: o tratamento físico-químico com a quebra da emulsão, seguido do tratamento com o Reagente de Fenton e a floculação.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Esta pesquisa tem como objetivo geral avaliar a eficiência de processos oxidativos avançados, especificamente a aplicação do Reagente de Fenton, e o sistema conjugado físico químico mais reagente de Fenton no tratamento de efluentes líquidos industriais contaminados com óleos lubrificantes para a redução da carga orgânica, expressa em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

2.2 *Objetivos específicos*

1ª etapa: Seleção do efluente industrial a ser estudado dentre os gerados na indústria.

- Levantar os principais pontos de geração de efluentes líquidos na indústria;
- analisar cada um desses efluentes gerados nos vários pontos desta fábrica (volume e carga orgânica);
- definir o efluente a ser estudado.

2ª etapa: Proposição da rota processual de tratamento deste efluente

- Selecionar os parâmetros operacionais, e aplicar o tratamento com o reagente de Fenton ao efluente escolhido;
- avaliar a eficiência deste tratamento na redução da carga orgânica;
- Avaliar a eficiência do tratamento conjugado Fenton e físico químico.

3ª etapa: Análise para viabilização da rota proposta em escala industrial

- Estimar os custos totais das melhores opções de tratamento, visando a sua viabilização em escala industrial;
- analisar a melhor opção do ponto de vista técnico e financeiro para a aplicação do Reagente de Fenton e do conjugado físico químico mais reagente de Fenton no tratamento do efluente proposto, e comparar estes custos com o custo do tratamento em uso, visando viabilizar este tratamento em escala industrial.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão bibliográfica tem por objetivo definir e caracterizar um óleo lubrificante emulsionável, partindo de sua origem até a sua aplicação industrial. Nesta aplicação, a empresa FL Brasil, selecionada para este estudo, é enfocada. Os processos oxidativos avançados utilizados para o tratamento destes efluentes líquidos são descritos, enfatizando-se o processo utilizado no presente trabalho.

3.1 Caracterização do Óleo Lubrificante

3.1.1 Origem: O Petróleo

A palavra petróleo origina-se de dois termos latinos: *petra* significando pedra e *oleum* significando óleo.

O petróleo é encontrado tanto em terra quanto no mar, principalmente nas bacias sedimentares (onde se encontram meios mais porosos - reservatórios), mas também em rochas do embasamento cristalino. A sua formação e origem do petróleo data de milhões de anos, quando restos de animais, vegetais e plantas marinhas se depositaram no fundo dos mares ou foram soterrados devido a desabamentos da crosta terrestre. Sob o efeito da pressão, da temperatura e do tempo estes restos orgânicos de animais e vegetais sofreram ao longo destes milhões anos, transformações químicas complexas, originando uma mistura de compostos de carbono em que há predominância de hidrocarbonetos.

Ressalta-se que o petróleo não é uma substância pura, mas uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos na qual predominam os hidrocarbonetos. Ele por si só tem poucas aplicações práticas, servindo quase que tão somente como óleo combustível.

Para que o petróleo tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias primas, é necessário que seja realizado seu desmembramento em cortes, com frações, i.e. padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos, conforme pode ser visto na Tabela 3.1.

Dessa forma, o petróleo deve ser transformado pelo processo de refino, em um maior número de produtos valiosos, da melhor qualidade possível. Este processo de refino consiste de operações de separação, de conversão, de tratamento, e outras auxiliares. As operações de separação são sempre de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas

frações básicas ou processar uma fração previamente produzida, visando retirar dela um grupo específico de componentes.

Para a extração destes compostos é necessário a utilização da operação de separação denominada DESTILAÇÃO. Industrialmente esta operação é denominada craqueamento e é realizada nas conhecidas refinarias de petróleo.

Tabela 3.1 – Componentes do Petróleo Bruto

| Fração | (%) | Temperatura de Destilação (°C) | Nº de Carbonos |
|-------------------------------------|------------|--------------------------------|--------------------|
| Gás de cozinha | 7.4 | Abaixo de 20 | 1 a 4 |
| Solventes para colas e tintas | 11.2 | 60 - 100 | 5 a 7 |
| Gasolina | 16.2 | 80 - 205 | 7 a 12 |
| Querosene | 5.0 | 175 - 275 | 12 a 16 |
| Óleo Diesel e Óleo combustível | 50.4 | acima de 250 | 15 a 18 |
| Óleo Lubrificante e Parafina | 1.2 | Acima de 350 | Acima de 17 |
| Asfalto | 1.8 | Sólidos não voláteis | Estr. policíclicas |
| Outros | 6.7 | | |

Fonte: C.H. Snyder, 2nd edition, New York, 1995

Nessas refinarias, o petróleo bruto é inicialmente submetido à destilação fracionada, que de forma sumária, consiste em aquece-lo e conduzi-lo à parte inferior de uma torre, denominada torre de fracionamento ou coluna de destilação, como mostrado na Figura 3.1.

Quando o petróleo é aquecido até à sua temperatura de ebulição, este liberta vapores que sobem pela coluna de destilação através de tubos. Os componentes mais voláteis (substâncias mais leves) de baixo ponto de ebulição, ascendem continuamente no interior desta coluna de destilação ou torre de fracionamento em direção ao seu topo, até se condensarem.

Cumpre-se ressaltar que a temperatura da coluna diminui à medida que se aumenta a sua altura, e conseqüentemente o topo da coluna é a parte mais fria do equipamento. Portanto consegue-se que o líquido condensado em cada prato da coluna tenha sempre a mesma composição química, uma vez que a temperatura da coluna é sempre constante a uma determinada altura, ou seja em um determinado prato.



Figura 3.1 - Torre de fracionamento de petróleo

Fonte: C.H. Snyder, 2nd edition, New York, 1995

Comercialmente a indústria do petróleo começou nos Estados Unidos, onde foi perfurado o primeiro poço produtor em 1859. Pouco depois já haviam dezenas de companhias petrolíferas, que, mais tarde, se transformariam em poderosas organizações. Estas empresas começaram a explorar petróleo em nações do Oriente Médio, África e América do Sul.

No Brasil, as primeiras pesquisas para a exploração de petróleo começaram a ser realizadas na segunda metade do séc. XIX, no entanto não obtiveram êxito. A primeira jazida de petróleo descoberta no Brasil ocorreu em 1939, no município de Lobato, Bahia. Em 3 de outubro de 1953, foi criada a Petrobrás, atual responsável por executar as atividades da indústria petrolífera brasileira. Dados da Petrobrás (Fevereiro 2007), citam como volume de produção diária, cerca de 1.920.000 barris/dia.

Retornando a Tabela 3.1 tem-se que os óleos lubrificantes representam uma fração de 1,2% do petróleo bruto, tendo uma temperatura de ebulição acima de 350 °C, e é nesta fração do petróleo que se concentra este trabalho.

3.1.2 Óleo Lubrificante

A necessidade de um óleo lubrificante pode ser detectada sempre que uma superfície se move em relação à outra, gerando uma força resistente a este movimento denominada atrito.

Note-se que todas as superfícies sólidas apresentam asperezas e irregularidades, e a ação combinada da pressão e da temperatura no contato entre estas partes ocasionam micro soldas que também apresentam resistência ao movimento. Portanto, em situações nas quais o atrito e o desgaste entre peças metálicas são indesejáveis, há a real necessidade da presença do óleo lubrificante, cuja principal função é reduzir o atrito, minimizando os danos que ele causa aos equipamentos. Entre outras funções dos óleos lubrificantes citam-se: transferência de calor para o meio externo, proteção contra corrosão, redução de ruídos, vedação, isolamento elétrico, etc.

Os óleos lubrificantes podem ser de origem vegetal, mineral ou sintéticos, ou uma combinação destes três tipos.

De acordo com a sua aplicação e a sua finalidade principal de uso, o óleo lubrificante deve possuir características diferenciadas para melhorar seu desempenho. Para conferir a estes lubrificantes certas propriedades especiais ou melhorar alguma característica já existente, são adicionados a eles, produtos químicos denominados aditivos. Tais aditivos podem maximizar o desempenho do lubrificante, melhorando as suas condições de lubrificação, prolongando a sua vida útil e ajudando a proteger melhor os equipamentos. De maneira geral, o processo de fabricação de óleos lubrificantes se resume a uma simples mistura do óleo lubrificante básico aos aditivos, os quais são determinados e dosados de acordo com as características ou necessidades de desempenho destes óleos. Na maior parte das formulações dos lubrificantes, os aditivos estão presentes em um percentual que varia entre 10 a 20 %. Dentre os diversos tipos de aditivos para óleos lubrificantes citam-se: anti-oxidantes, anti-corrosivos, anti-ferrugem, anti-espumantes, detergentes, dispersantes, melhoradores do índice de viscosidade, agentes de extrema pressão, etc.

Os óleos lubrificantes podem ser divididos em duas categorias distintas, a saber:

- **óleos lubrificantes automotivos:** são basicamente os óleos para motores, direções hidráulicas e câmbios utilizados nos diversos veículos leves e pesados, tratores, máquinas agrícolas, etc.

- **óleos lubrificantes industriais:** são os diversos tipos de lubrificantes utilizados na maioria dos processos industriais como: óleos hidráulicos, óleos de têmpera, de engrenagens, óleos de corte integral e emulsionável, óleos para operações de usinagem, fresamento e rosqueamento de peças, dentre outros.

Dados do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes (SINDICOM) demonstram o aumento do volume de óleos lubrificantes comercializados no Brasil nos últimos seis anos, conforme pode ser constatado pelos dados apresentados apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Mercado Nacional de Óleos Lubrificantes

| Ano | Volume Óleo Lubrificante Industrial (milhões de Litros) | Volume Óleo Lubrificante Automotivo (milhões de Litros) | Volume Total (milhões de Litros) |
|------|---|---|----------------------------------|
| 2001 | 222 | 571 | 793 |
| 2002 | 237 | 609 | 846 |
| 2003 | 224 | 562 | 786 |
| 2004 | 240 | 635 | 875 |
| 2005 | 245 | 616 | 861 |
| 2006 | 238 | 624 | 862 |

Fonte: SINDICOM – Fev / 2007.

Os óleos lubrificantes tanto automotivos quanto industriais são classificados por normas internacionais. Os dois critérios usados na classificação dos lubrificantes automotivos são detalhados a seguir.

- **Classificação SAE** (Society of Automotive Engineers): baseia-se exclusivamente na viscosidade do óleo a altas e baixas temperaturas.

A viscosidade cinemática do óleo é uma medida da resistência de um líquido em escoar sob o efeito da gravidade, sendo proporcional à densidade ρ do fluido. A unidade de viscosidade cinemática mais utilizada é o *stoke* (St), que tem as dimensões centímetros quadrados por segundo. É prática na indústria do petróleo expressar a viscosidade cinemática em *centistokes* (cSt). Um stoke equivale a 100 cSt.

A viscosidade absoluta ou dinâmica de um fluido é numericamente expressa pela força aplicada a uma superfície, a fim de cisalhar uma película do fluido de espessura unitária, a uma velocidade relativa também unitária. A viscosidade dinâmica é obtida pela multiplicação

da viscosidade cinemática pela densidade do líquido Esta viscosidade é geralmente reportada pela unidade *poise* (P), que tem as dimensões gramas por centímetro por segundo, ou *centipoise* (cP), que é igual a 0,01 P.

A viscosidade cinemática é determinada conforme método ASTM D 445, e a viscosidade dinâmica conforme método ASTM D 5293.

Método ASTM D 445: Este método fornece a determinação da viscosidade cinemática dos produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, medindo-se o tempo que o volume de um líquido leva para escoar através de um tubo capilar de vidro (viscosímetro). O tempo é medido em segundos para um dado volume (fixo) de líquido escoar, sob o efeito de gravidade, através de um viscosímetro capilar calibrado, sob condições controladas de temperatura. A viscosidade cinemática é o produto do fluxo medido em unidade de tempo, pela constante de calibração do viscosímetro.

Método ASTM D 5293: Uma pequena quantidade de amostra de óleo de motor é colocada em um espaço entre o rotor e o estator que são tidos à temperatura de teste. Um motor universal move o rotor que é bem ajustado dentro do estator. A velocidade do rotor é função da viscosidade do óleo. Através da curva de calibração e a velocidade medida do rotor com óleo em teste, a viscosidade dinâmica do óleo é determinada.

De acordo com a classificação **SAE** existem os óleos monoviscosos como o **SAE 30**, **SAE 40**, e os multiviscosos como **SAE 25W-50**, **SAE 10W-30**, etc. Os óleos monoviscosos tem definidas suas viscosidades a altas temperaturas, por exemplo, para o **SAE 30**, a sua viscosidade cinemática a 100°C deve variar entre 9,3 e 12,5 centistokes – cSt. Já os óleos multiviscosos tem definidas suas viscosidades a altas e baixas temperaturas, por exemplo, para o **SAE 25W-50** a sua viscosidade cinemática a 100°C deve variar entre 16,3 e 21,9 centistokes – cSt, e também sua viscosidade dinâmica a -10°C deve ser de no máximo 13.000 centipoise – cP.

- **Classificação API** (American Petroleum Institute): baseia-se nas características de desempenho e no tipo de serviço a que se destinam. Um óleo motor gasolina / álcool pode ter a classificação **API SF**, **SG** ou **SH**, já o óleo para motor diesel pode ter a classificação **API CD** ou **CE**, e um óleo para transmissão deve ser **API GL-4** ou **GL-5**.

As letras iniciais de cada classe significam:

S (motor a gasolina / álcool) originada da palavra Spark (vela de motor), com as letras subsequentes **F, G, H** indicando a ordem crescente de desempenho dos óleos.

C (motor diesel) proveniente da palavra Combustion (combustão), com as letras subsequentes **D, E** indicando a ordem crescente de desempenho dos óleos.

GL (oleos para transmissão) originada das palavras Gear Lubricant (lubrificantes para transmissão), com os números subsequentes indicando a ordem crescente de desempenho dos óleos.

Os óleos lubrificantes industriais têm a sua classificação determinada pelo sistema **ISO** (International Organization for Standardization), com base em suas viscosidades cinemáticas a 40° C, na unidade de centistokes. Os números que indicam cada grau ISO representam o ponto médio de uma faixa de viscosidade compreendida entre 10% abaixo e 10% acima deste número. Um óleo **ISO VG 68** (VG: viscosity grade), indica que sua viscosidade cinemática a 40° C deve variar entre $68 \pm 6,8$ centistokes.

3.1.3 Óleo Lubrificante Emulsionável

O óleo lubrificante emulsionável tem, como o próprio nome indica, a característica de se emulsionar em água. Este óleo é um tipo de lubrificante que vem sendo utilizado há alguns anos nas indústrias, em função das necessidades de algumas de suas operações, tais como as operações de corte, fresamento, rosqueamento, usinagem, entre outras.

Nestas operações o principal objetivo de se utilizar um óleo emulsionável em substituição a um óleo integral é a necessidade simultânea de resfriamento e lubrificação. Muitas vezes o resfriamento torna-se mais imprescindível do que a lubrificação, sendo portanto, necessária a presença da água nestas operações. Enfatiza-se que as operações de corte e usinagem vem se tornando cada vez mais rápidas, exigindo óleos emulsionáveis com melhores performances.

Em função desses óleos serem utilizados misturados à água, torna-se necessária na formulação dos óleos emulsionáveis a presença de produtos anti-corrosivos, bactericidas, além obviamente dos tensoativos, que são os responsáveis pela formação da emulsão.

Note-se que a água por si só, não consegue misturar-se ao óleo, isso acontece porque suas moléculas são polares e as de óleo são apolares. Portanto, para se formular um óleo emulsionável é necessário a utilização de substâncias chamadas tensoativos, também conhecidas como emulsificantes ou surfactantes. Estes tensoativos reduzem a tensão

superficial na interface água-óleo, porque suas moléculas têm uma extremidade hidrofílica (de afinidade com a água) e a outra hidrofóbica (de pouca ou nenhuma afinidade com a água). A primeira adere às moléculas de água, quebrando suas atrações intermoleculares e permitindo a expansão da área de contato da água com o óleo. Em adição, estes tensoativos concentram as partículas de óleo ou gordura em mistelas coloidais, protegendo-as por uma película, o que mantém estas mistelas dispersas na água, sem se aglomerarem.

Para facilitar o entendimento do conceito de tensão superficial de um líquido cuja unidade é dada em energia por área, é conveniente defini-la como a força atuando tangencialmente em todos os pontos de uma superfície, cujo resultado líquido é a aparente formação de uma película ou um filme superficial.

A tensão superficial da água a 20°C é aproximadamente 73 Joule/m², e um determinado composto químico é considerado como um tensoativo eficiente quando a 20°C e à concentração de 0,1% diminui a tensão superficial da água para, aproximadamente, 35 Joule/m².

As partes hidrofílicas dos tensoativos são freqüentemente grupos iônicos, pois os íons apresentam forte afinidade com a água, conforme mostrado na Figura 3.2, mas existem também os tensoativos não iônicos.

Em função disso pode-se classificar os tensoativos como:

- **Iônicos Aniônicos:** substâncias cujo grupo iônico se dissocia formando ânions como, por exemplo, sulfonatos, dodecilsulfato de sódio, estearato de sódio.
- **Iônicos Catiônicos:** substâncias cujo grupo iônico se dissocia formando cátions, como, por exemplo, sais de amônio quaternário.
- **Não iônicos:** substâncias contendo grupos polares e apolares, como, por exemplo, nonilfenol, óxido de polietileno.

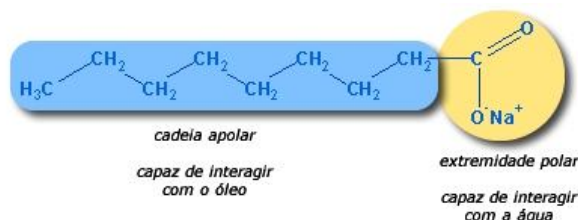


Figura 3.2 - Estrutura básica de um tensoativo iônico

Cabe ressaltar que óleos emulsionáveis formam com a água uma emulsão, que é na verdade um sistema heterogêneo, como visto na Figura 3.3, em que o diâmetro médio das partículas do disperso encontra-se na faixa de 1 a 100 nanômetros. (1 nm = 10⁻⁹ m). .



Figura 3.3 – Óleo de corte emulsionável e sua emulsão

Existem também os conhecidos óleos solúveis, formulados normalmente a partir de bases sintéticas, e que em água formam uma solução. Na solução, diferentemente de uma emulsão forma-se um sistema homogêneo, como visto na Figura 3.4, no qual o tamanho das moléculas dispersas é menor que 1 nm.



Figura 3.4 – Óleo de corte solúvel (semi-sintético) e sua solução

3.2 A empresa FL BRASIL

A empresa selecionada para este estudo, FL BRASIL SA, é uma fábrica de óleos lubrificantes situada no Centro Industrial de Contagem, em uma área total de 28.500 m² e uma área construída de 15.200 m², cuja vista aérea pode ser vista na Figura 3.5.

A FL BRASIL, com uma capacidade produtiva atual em torno de 6.500.000 L/mês, fabrica os mais diversos tipos de óleos lubrificantes e graxas tanto para fins automotivos quanto industriais. Estes óleos são distribuídos em todo o território nacional e também exportados para alguns países da América Latina.

Dentre os óleos lubrificantes fabricados pela FL, encontram-se os óleos para lubrificação industrial, ressaltando-se os óleos de corte. Estes óleos de corte podem ser integrais, sendo utilizados tal qual são fabricados, e emulsionáveis ou solúveis, sendo utilizados misturados com água.



Figura 3.5 – Vista aérea da empresa FL Brasil SA.

Os efluentes industriais gerados na empresa não são uniformes, possuindo características distintas dependendo de seu ponto de geração, como pode ser visualizado na Figura 3.6.

PONTOS GERAÇÃO DE EFLUENTES FL BRASIL

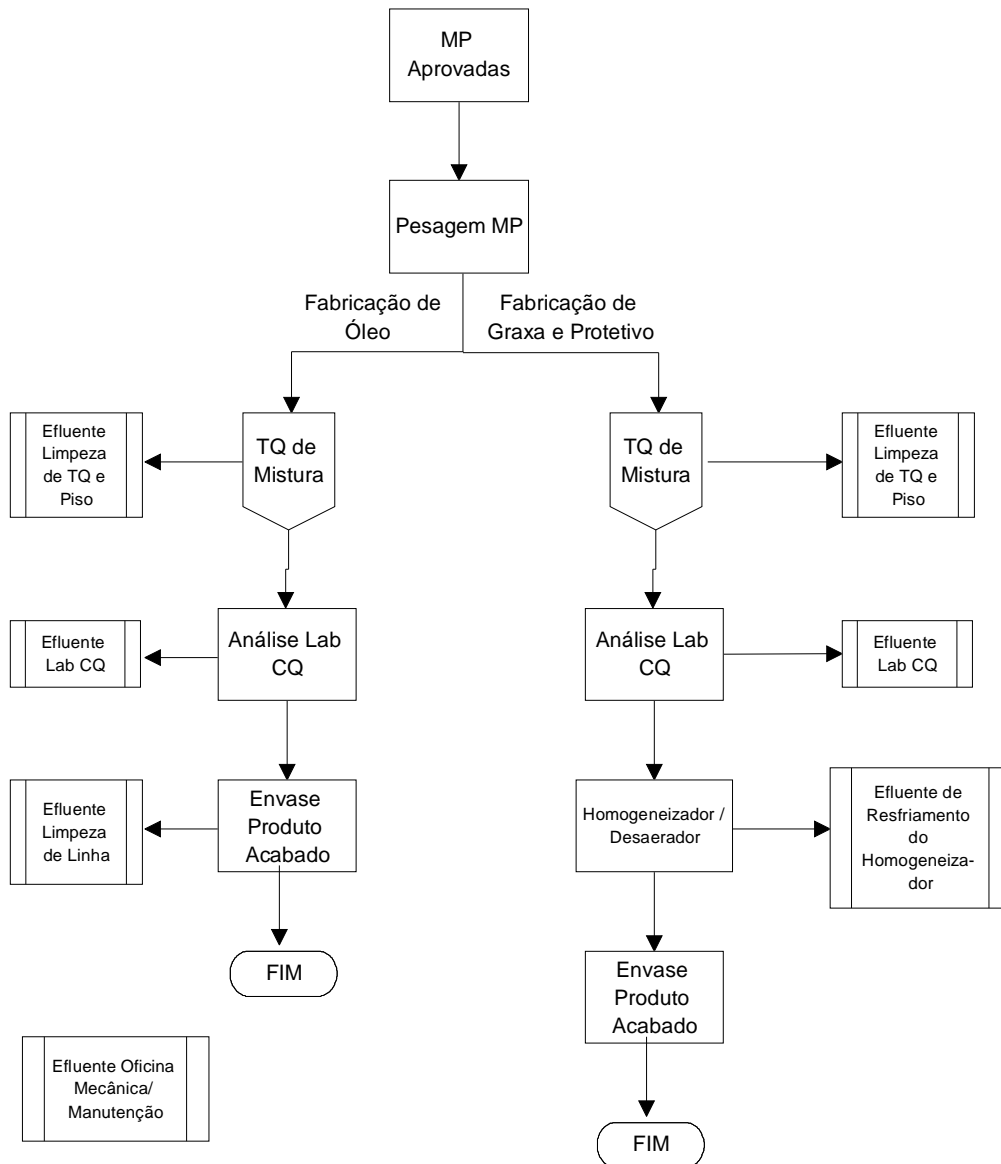


Figura 3.6 – Pontos de Geração de Efluentes na empresa

Estes efluentes são tratados por batelada na Estação de Tratamento de Efluentes – ETE, utilizando um tratamento físico-químico convencional, conforme mostrado no fluxograma simplificado na Figura 3.7.

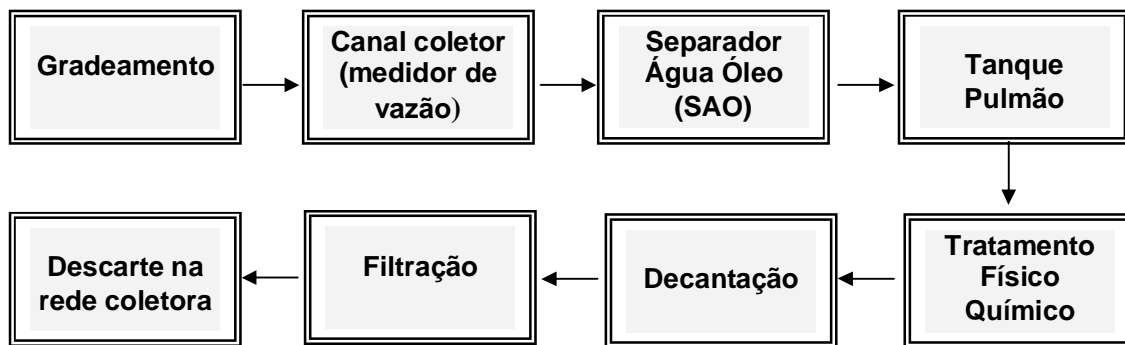


Figura 3.7 – Fluxograma simplificado da ETE

Este tratamento físico químico convencional engloba as seguintes etapas:

- separação do óleo livre em uma caixa separadora água óleo (SAO);
- quebra ácida das emulsões por um coagulante (policloreto de alumínio), a uma taxa de tratamento variando de 0,3 a 0,4%;
- floculação por um floculante catiônico de alto peso molecular (a base de poliacrilamida), a uma taxa de tratamento de 0,4 a 0,5%;
- acerto do pH final para faixa de 6,0 a 8,0 utilizando solução de soda cáustica 50% (normalmente de 8 a 12 L de soda) ;
- decantação gravimétrica, retirada do lodo e filtração do efluente líquido.

Com esse tratamento físico-químico consegue-se enquadrar o efluente final tratado em todos os parâmetros previstos na legislação aplicável (Norma Técnica T 187.2 – COPASA), exceto para o parâmetro DQO final que varia dependendo da origem do efluente, e muitas vezes não se consegue atingir o valor definido nesta norma que é $DQO < 450\text{mg/L}$.

Devido à localização da empresa, no Centro Industrial de Contagem, o lançamento de seus efluentes é realizado na rede coletora da COPASA e, por determinação do COPAM-MG, a FL Brasil deve atender à legislação específica da COPASA-MG para o lançamento de efluentes líquidos na rede pública coletora (Norma Técnica T-187/2). Esta legislação prevê valores limites para vários parâmetros como óleos e graxas, fenóis, sulfetos, sólidos sedimentáveis entre outros. Entretanto, para limitação e o controle dos valores de DQO e SST (Sólidos Suspensos Totais), considera-se um Fator de Correção de Carga Poluidora **K**, cujo valor é

determinado por faixas dos valores de DQO em função dos valores de SST, conforme visto na Tabela 3.3.

Utiliza-se este fator **K** para multiplicar o valor de referência da taxa de tratamento de esgoto para se determinar o montante que a empresa deve pagar ao Estado por poluir a rede coletora da região. Portanto, quanto maior o valor da DQO e de SST do efluente lançado, maior o fator **K** e maior a taxa a ser paga pela empresa.

Tabela 3.3 – Fator de carga poluidora “K”

| SOL. SUSP. DQO | < 300 | 301 a 354 | 355 a 425 | 426 a 555 | 556 a 720 | 721 a 1032 | 1.033 a 1.770 | 1.771 a 4.000 |
|-------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|---------------|---------------|
| < 450 | 1,00 | 1,02 | 1,05 | 1,11 | 1,20 | 1,35 | 1,66 | 2,55 |
| 451 a 591 | 1,03 | 1,05 | 1,08 | 1,14 | 1,23 | 1,38 | 1,69 | 2,58 |
| 592 a 765 | 1,10 | 1,11 | 1,15 | 1,24 | 1,30 | 1,44 | 1,76 | 2,65 |
| 766 a 1040 | 1,19 | 1,21 | 1,25 | 1,31 | 1,39 | 1,54 | 1,85 | 2,74 |
| 1041 a 1430 | 1,33 | 1,35 | 1,39 | 1,45 | 1,53 | 1,68 | 1,99 | 2,88 |
| 1431 a 2000 | 1,53 | 1,55 | 1,59 | 1,65 | 1,74 | 1,88 | 2,19 | 3,09 |
| 2001 a 3360 | 1,94 | 1,96 | 2,00 | 2,06 | 2,14 | 2,29 | 2,60 | 3,49 |
| 3361 a 7000 | 3,00 | 3,01 | 3,11 | 3,11 | 3,20 | 3,34 | 3,66 | 4,55 |

Fonte: COPASA - *Norma Técnica T- 187/2, Nov. 2002*

Está previsto que a COPASA irá começar a cobrar esta taxa extra das empresas, tão logo estejam finalizadas as obras da ETE da Pampulha, para onde são direcionados os efluentes das empresas situadas nesta região. Portanto, a FL deve estar preparada para quando esta taxa começar a ser cobrada, ou seja, estar lançando um efluente tratado com a DQO < 450 mg/L.

As Figuras 3.8 a 3.11 mostram a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da empresa, desde a chegada dos efluentes à estação, em dois canais coletores distintos (efluente industrial e pluvial contaminado) para a medição de seus respectivos volumes, passando pela Caixa Separadora Água-Óleo para separação do óleo livre, sendo daí direcionados para um tanque pulmão, de onde são bombeados para o tratamento físico químico, e após decantação e filtração são descartados na rede coletora.



Figura 3.8 – Entrada do Efluente Bruto e Canais Coletores (medidores de vazão)



Figura 3.9 – Caixa Separadora Água-Óleo e Tanque Pulmão



Figura 3.10 – Bombas Dosadoras de Reagentes e Painel de Controle



Figura 3.11 – Tanque Tratamento Físico Químico e Filtros

3.3 Processos Oxidativos Avançados - POA

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e a desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi desenvolvido por De Meritens em 1886 (CAMEL et al, 1998). Neste trabalho era utilizada a combinação de ozônio e da radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional de Ozônio para tratamento de águas e efluentes, é que foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”.

Em 1972, FUJISHIMA E HONDA descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio, além disso em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al, 2001). Estes dois trabalhos representaram o ponto de partida para que as tecnologias de oxidação avançada fossem conhecidas e difundidas.

Até 1985 são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda um aplicação concreta desses processos, já na década de 90 ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre as suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. No entanto, a época atual caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das possibilidades destas tecnologias de oxidação avançadas, que se desenvolvidas adequadamente podem resultar em processos viáveis e competitivos para o tratamento de efluentes (GÁLVEZ et al, 2001).

Em 1998 a USEPA publicou o Handbook of Advanced Oxidation Processes reconhecendo a importância destas tecnologias. Isto acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta nova área (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A grande diversidade de poluentes orgânicos biorefratários originados das mais diversas atividades industriais e humanas e presentes tanto nos solos quanto nas águas, tem conduzido cientistas ao estudo de novas técnicas para o tratamento destes compostos orgânicos. Existe atualmente no mercado uma série de processos de tratamento de efluentes disponíveis. Entretanto, levando-se em consideração que os compostos poluentes são muitas vezes substâncias com alta toxicidade e que destruir o poluente é mais eficaz do que simplesmente transferi-lo de fase, constata-se que os Processos Oxidativos Avançados vêm se difundindo e crescendo nestes últimos anos. Estes processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, uma vez que utilizam as reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila.

3.3.1 Classificação dos POA

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H_2O_2 ou O_3 são geralmente termodinamicamente espontâneas, porém cineticamente lentas. Em consequência, os Processos Oxidativos Avançados utilizam de oxidantes mais fortes como: H_2O_2/Fe^{+2} , O_3/H_2O_2 , O_3UV para acelerar estas reações.

Como pode ser visto na Tabela 3.4, os POA classificam-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, podendo, se necessário utilizar de irradiação (normalmente ultravioleta). Quando a irradiação se faz presente, os processos são conhecidos como foto assistidos. Os processos heterogêneos são os que utilizam também os catalisadores sólidos, que são normalmente partículas colidais de semi condutores como TiO_2 (dióxido de titânio), ZnO (óxido de zinco), entre outros.

Tabela 3.4 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

| SISTEMAS HOMOGÊNEOS | | SISTEMAS HETEROGÊNEOS | |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| Com Irradiação | Sem Irradiação | Com Irradiação | Sem Irradiação |
| O_3/UV | O_3/H_2O_2 | $TiO_2/O_2/UV$ | Elétro-Fenton |
| H_2O_2/UV | O_3/ OH^\bullet | $TiO_2/ H_2O_2/UV$ | |
| Feixe de Elétrons | $Fe(II)/H_2O_2$ (Fenton) | | |
| H_2O_2/US | | | |
| O_3/US | | | |

Fonte: HUANG e al, 1993

3.3.2 Reagente de Fenton

Retornando à Tabela 3.4, pode-se registrar que, dentre os processos oxidativos avançados homogêneos e sem irradiação, encontra-se o **Reagente de Fenton - H_2O_2/Fe^{+2}** .

O termo Reagente de Fenton refere-se a misturas aquosas de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e Fe^{+2} (íon ferroso). Tal mistura foi utilizada pela primeira vez pelo pesquisador inglês H. J. Fenton em 1894, ao descobrir que o íon ferroso catalisava a oxidação do ácido málico pelo peróxido de hidrogênio (WAILLING, 1975).

Embora Fenton não tenha elucidado o mecanismo desta reação, em 1934, os pesquisadores Haber e Weiss concluíram que o radical hidroxila OH^\bullet era a espécie oxidante gerada, a qual apresentava alto potencial de oxidação (WAILLING, 1975; BISHOP et al, 1968).

Conforme mostrado na Tabela 3.5, esse radical hidroxila OH^\bullet é uma das espécies químicas conhecidas mais reativas. Seu potencial de oxidação relativo é de 2,06, sendo superado apenas pelo do Flúor elementar (F), que possui potencial de oxidação de 2,23

Tabela 3.5 – Potencial de Oxidação Relativo

| Espécies Reativas | Potencial de Oxidação Relativo (Cl_2) |
|--------------------------|--|
| Flúor | 2,23 |
| Radical Hidroxila | 2,06 |
| Oxigênio atômico | 1,78 |
| Peróxido de Hidrogênio | 1,31 |
| Radical perhidroxila | 1,25 |
| Permanganato | 1,24 |
| Ácido hipobromoso | 1,17 |
| Dióxido de Cloro | 1,15 |
| Ácido hipocloroso | 1,10 |
| Ácido hipoiodoso | 1,07 |
| Cloro (Cl_2) | 1,00 |
| Bromo | 0,80 |
| Iodo | 0,54 |

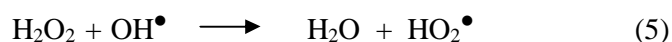
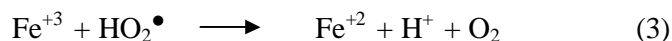
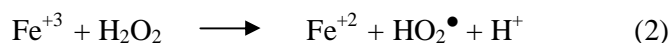
Fonte: Wailling (1975), Bishop et al (1968)

Embora ocorram várias reações no meio em que se utiliza o reagente de Fenton, a clássica reação de Fenton é:

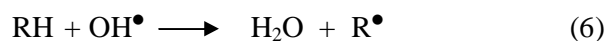


na qual Fe^{+2} e Fe^{+3} representam respectivamente as espécies hidratadas $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$.

A grande importância do sistema Fenton na degradação de poluentes é a formação do radical hidroxila (OH^\bullet), que além de ser um oxidante muito forte, é não seletivo e capaz de degradar vários tipos de substâncias químicas. Segundo KANG e HWANG, (2000) as demais reações que se processam na decomposição catalítica do H_2O_2 por sais de ferro, em meio ácido, levando a formação do radical hidroxila e à recuperação do ferro são:



Estas cinco reações afetam o processo oxidativo como um todo. As reações (2) e (3) regeneram o Fe^{+2} num ciclo catalítico. Enquanto houver peróxido disponível no sistema, as espécies de ferro permanecem no ciclo entre Fe^{+2} e Fe^{+3} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. Portanto, pode-se constatar que a concentração de Fe^{+2} é governada pelas cinco reações. Se houver excesso de H_2O_2 no sistema ou a presença adicional de Fe^{+3} , ocorre o favorecimento da reação (2). Por outro lado, a presença de inativadores do radical hidroxila minimizam a ocorrência das reações (4) e (5). Inativadores orgânicos geralmente reagem com o radical hidroxila, segundo uma das seguintes maneiras:



A reação (6) é típica de álcoois e alifáticos, enquanto a reação (7) é comum para o caso de ligações duplas, especialmente em sistemas conjugados e aromáticos.

A eficiência da oxidação empregando o Reagente de Fenton depende significativamente do tipo de contaminante a ser tratado e das condições do meio de reação, sendo fundamental um estudo destas condições antes de qualquer aplicação (BIDGA, 1995). Dentre as condições que afetam a reação com o Reagente de Fenton destacam-se:

- as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e a relação entre estas concentrações;
- a concentração do substrato contaminante;
- o tempo de reação;
- o pH e a temperatura do meio.

A quantidade necessária de H_2O_2 requerida para a reação de Fenton é influenciada pela natureza e concentração dos contaminantes; pela quantidade e concentração de Fe^{+2} no meio; pela taxa de regeneração catalítica do Fe^{+2} e pela presença de interferentes como magnésio e cobre.

KITIS e al (1999) avaliaram o efeito do pré-tratamento com reagente de Fenton sobre a biodegradabilidade de tensoativos não iônicos, utilizando em seus experimentos altas concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} com uma relação DQO: H_2O_2 : Fe^{+2} de 1:1:2. Para a maioria das soluções testadas ocorreu um aumento significativo da biodegradabilidade.

RODRIGUES et al (2000) utilizaram o reagente de Fenton para o tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, cuja DQO inicial era de 600 mg/L, e a máxima eficiência obtida foi de 56,7% em 1 hora de reação com as concentrações de 80 mg/L de H_2O_2 e 16 mg/L de Fe^{+2} . O aumento nas concentrações de H_2O_2 e de Fe^{+2} para 100 mg/L e 20 mg/L, respectivamente, resultou em um decaimento da eficiência de remoção da DQO para 28,1%.

OLIVEIRA (2000) utilizou o reagente de Fenton para o pós-tratamento de um efluente têxtil, visando a remoção adicional de cor e redução na DQO. A relação DQO: H_2O_2 : Fe^{+2} de 15:5:1, em massa, promoveu uma significativa remoção adicional de cor e uma redução adicional de 8% na DQO.

Resultados de tratamentos de soluções aquosas contendo gasolina sugerem que a relação H_2O_2 / gasolina (em peso) de 5:1 é suficiente para a quase completa oxidação da gasolina, com a concentração de Fe^{+2} otimizada na faixa de 200 mg/L (STUART et al, 2001).

A pequena diferença na remoção de TOC em um efluente têxtil utilizando 2.500, 5.000 ou 10.000 mg/L de H_2O_2 indica que a melhoria na taxa de reação pode não compensar economicamente, o grande consumo deste oxidante (PEREZ et al, 2002).

OLIVEIRA (2005) concluiu que o tratamento com reagente de Fenton de efluentes provenientes de alguns processos da indústria têxtil apresentou uma eficiência de até 93% na remoção da DQO, para baixas concentrações do reagente (relação DQO: H_2O_2 : Fe^{+2} de 60:5:1 em massa). Já para os efluentes de outros processos desta mesma indústria, o tratamento com Fenton não conseguiu melhorar a biodegradabilidade dos efluentes.

Na ausência de Ferro não há evidência da formação do radical hidroxila, por exemplo, quando o peróxido de hidrogênio é adicionado a um efluente contendo fenol, não ocorre a redução na concentração do fenol. À medida que a concentração de Fe^{+2} aumenta, aumenta também a remoção do fenol, até se alcançar o ponto de máximo, acima do qual o aumento da concentração de Fe^{+2} não interfere mais na remoção do fenol (BISHOP et al, 1968).

A faixa ótima de concentração do Fe^{+2} como catalisador depende significativamente do efluente a ser tratado, porém as concentrações mínimas variam entre 3,0 a 15 mg/L.

Uma relação típica Ferro/Substrato varia entre 1:10 a 1:50. As dosagens dos reagentes normalmente são expressas em termos da relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$. Uma faixa típica da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ varia de 5:1 a 25:1 em massa, e concentrações de Fe^{+2} menores que 50 mg/L podem requerer tempo de reação excessivo, maior que 10 horas (WAILLING, 1975; BISHOP et al, 1968).

Pode-se constatar que, embora o sistema Fenton esteja sendo amplamente estudado, ainda não existe um consenso sobre a relação ideal $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (PEREZ et al, 2002). Por outro lado, é reportado na literatura que a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ é a chave para melhorar a eficiência do tratamento com o Reagente de Fenton (GULKAYA et al, 2005)

O tempo necessário para a reação de Fenton se completar depende muito da concentração do substrato e da dosagem dos reagentes. Por exemplo, para a oxidação de efluente contendo fenol (< 250 mg/L), o tempo de reação típico fica entre 30 a 60 minutos. Já para efluentes mais concentrados pode levar algumas horas (WAILLING, 1975; BISHOP et al, 1968). PEREZ et al (2002) na avaliação do tratamento do efluente têxtil encontraram resultados de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) em torno de 50% em 60 minutos de reação. Aumentando-se o tempo de reação para 120 minutos alcançaram-se 70% de remoção, independentemente da dosagem do H_2O_2 .

BIDGA (1995) cita que o pH ideal para o processo de oxidação com o Reagente de Fenton situa-se entre 3 a 4. A queda na eficiência da oxidação em pH mais básico ($\text{pH}>4,0$) é atribuída a formação de complexos hidroxiférricos (espécies férricas coloidais), diminuindo a geração do radical OH^\bullet . Já em pH mais ácido ($\text{pH}<2,0$) a reação torna-se menos efetiva devido à formação de espécies complexadas do Ferro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ que reagem muito mais lentamente com o peróxido (GULKAYA et al, 2005).

A elevação da temperatura do meio favorece a formação de radicais hidroxila em reações empregando o Reagente de Fenton (LEE & YOON, 2004). Entretanto em temperaturas acima de 40 a 50 °C a eficiência da utilização deste reagente diminui, devido à rápida decomposição do H_2O_2 em oxigênio e água. Na prática a maioria das aplicações do Reagente de Fenton ocorre em temperaturas entre 20 a 40 °C (WAILLING, 1975; BISHOP et al, 1968).

O processo de oxidação utilizando o Reagente de Fenton é composto geralmente por quatro estágios (BIDGA, 1995), a saber:

1º - Ajuste do pH: sendo que a faixa usual é entre 3 a 4;

2º - Reação de oxidação: a qual ocorre adicionando o Fe^{+2} (sulfato ferroso) e, mais lentamente, o H_2O_2 a um reator despressurizado com agitação;

3º - Neutralização e Coagulação: esta etapa se efetua pela neutralização do pH para a faixa de 6 a 9, normalmente com adição de cal, podendo ocorrer a precipitação de outros metais pesados contaminantes, além do Ferro.

4º - Precipitação: nesta etapa ocorre a precipitação do Ferro (hidróxido de ferro), e de outros metais pesados presentes no efluente.

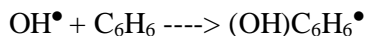
Na etapa de neutralização do efluente, forma-se uma quantidade significativa de lodo, que atua como um fator considerável na limitação do processo. A coagulação química pode ocorrer associada ao reagente de Fenton, e é explicada pela geração de íons Fe^{3+} que, ao reagirem com íons hidróxido, originam complexos hidróxi-férricos (NEYENS e BAEYENS, 2003; LIN e LO, 1997).

KANG, LIAO et al. (2002) citam a ação dual de oxidação e coagulação do Reagente de Fenton em processos de tratamento, uma vez que tanto o íon férrico quanto o íon ferroso são agentes coagulantes.

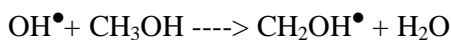
Em um trabalho anterior KANG e HWANG (2000) mencionam que a eficiência de remoção de DQO devida à coagulação química ocasionada pela formação de complexos hidróxi-férricos pode ser maior que aquela devida à oxidação com peróxido de hidrogênio. As eficiências relativas das etapas de coagulação e oxidação por Fenton revelam que a etapa de coagulação remove compostos orgânicos que não são removidos pela etapa de oxidação, indicando que a etapa de coagulação pode agir com uma etapa de polimento do tratamento (GULKAYA et al, 2005).

As reações entre o radical hidroxila e os poluentes podem ocorrer em quatro caminhos distintos, a saber:

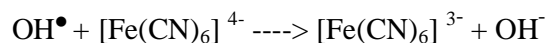
- **Adição** - quando o radical hidroxila une-se a um composto insaturado, alifático ou aromático para formar um produto com radical livre:



- **Extração de Hidrogênio** – quando formam-se um radical orgânico livre e água:



- **Transferência de Elétron** - quando formam-se íons de alta valência, átomos ou radicais livres:



- **Interação entre Radicais** - quando o radical hidroxila reage com outro radical hidroxila ou um outro radical diferente, para formar um produto estável:



DEZOTTI (1998) cita que o tratamento pelo reagente de Fenton pode não levar à oxidação completa de alguns poluentes, mas sim transformá-los em produtos intermediários menos tóxicos do que os poluentes originais. A mineralização completa destes poluentes pode ser conseguida com o sistema foto Fenton, que é uma combinação do sistema Fenton com a luz UV/Visível. Bons resultados foram obtidos por este processo para a degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e hidrocarbonetos halogenados (DEZOTTI, 1998).

ELAINE et al. (2005) testaram o sistema foto Fenton para o tratamento de água contaminada com gasolina com uma DQO inicial de 10.000 mg/L. Estes autores obtiveram a degradação total de 75 % dos hidrocarbonetos, em 90 minutos de reação com uma concentração de H_2O_2 variando de 100 a 500 mg/L e a concentração de Fe^{+2} constante igual a 10 mg/L.

Dentre os compostos que normalmente são oxidados pelo reagente de Fenton, BIDGA (1995) cita: ácido fórmico, ácido propiônico, ácido tartárico, metiletilcetona, álcool benzílico, etileno glicol, isopropanol, acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, benzeno, clorobenzeno, clorofenol, xileno, tolueno, anilina, aminas cíclicas, dietilamina e vários corantes à base da antraquinona, diazo e monoazo, entre outros.

Já entre os compostos que não são eficientemente oxidados pelo reagente de Fenton, BIDGA (1995) cita: ácido acético, acetona, tetracloreto de carbono, clorofórmio, ácido maleico, cloreto de metileno, ácido oxálico, n-parafinas, tetracloroetano e tricloroetano.

GOI e TRAPIDO (2002) apontam como vantagens do processo de tratamento com Reagente de Fenton: os custos de operação menores quando comparados aos de outros POA; a facilidade de operação (reatores simplificados); a não geração de resíduos químicos tóxicos, geralmente associados a outros oxidantes, devido ao H_2O_2 ser um constituinte dos meios naturais. Já como desvantagem do processo de tratamento com Fenton, aponta-se a geração de resíduo (lama de hidróxido de ferro) na etapa de coagulação/precipitação, resíduo este que deve ser disposto devidamente.

Pelas vantagens expostas e pelo mecanismo reativo apresentado, considera-se que o processo oxidativo avançado utilizando Reagente Fenton é promissor no tratamento de efluentes líquidos contaminados com óleos lubrificantes, justificando portanto o objetivo geral do trabalho proposto. Entretanto, no desenvolver deste trabalho, atenção especial deve estar dirigida à geração de resíduo (lama de hidróxido de ferro) na etapa de coagulação-precipitação, evitando assim prejuízos na viabilização da rota processual a ser proposta.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho, que propõe e avalia uma rota processual para a utilização do Reagente de Fenton como alternativa na redução da elevada carga orgânica (DQO) de um efluente industrial contaminado com óleos lubrificantes, é conduzido, como um estudo de caso, no interior das instalações da fábrica de lubrificantes FL BRASIL SA.

Os materiais, métodos e análises utilizados no decorrer deste trabalho são aqui descritos, detalhados e justificados. Para tal, divide-se este capítulo em dois blocos distintos, o primeiro relacionado à metodologia empregada para o desenvolvimento da rota processual e o segundo referente aos materiais, métodos e equipamentos usados no tratamento do efluente e nas análises químicas executadas durante o trabalho.

4.1 Metodologia

A metodologia proposta no desenvolvimento da rota processual para utilizar o Reagente de Fenton no tratamento do efluente industrial contaminado com óleos lubrificantes, pode ser dividida nas três grandes etapas, mencionadas no Cap. 2, a saber: seleção do efluente a ser estudado na indústria; proposição da rota processual de tratamento deste efluente e análise técnico-econômica para viabilizar, em escala industrial, a rota proposta.

4.1.1 Seleção do efluente a ser estudado na indústria

De acordo com os três objetivos específicos que devem ser atendidos nesta primeira etapa, optou-se pelo planejamento descrito a seguir.

4.1.1.1 Identificação da Origem dos efluentes

Analisando o fluxograma de produção industrial foi feito um levantamento dos pontos de geração de efluentes na empresa, conforme mostrado na Figura 3.6. Dentre os vários pontos de geração de efluentes, destacamos quatro grandes pontos que são: de limpeza dos tanques de fabricação e linhas de envase, de limpeza de piso industrial, de resfriamento dos homogeneizadores da fábrica de graxas e do Laboratório de Controle da Qualidade. Estes efluentes são bastante distintos, inclusive os efluentes de limpeza de tanques, que variam em função do tipo de produto que foi fabricado anteriormente. Entre os efluentes de limpeza de tanques está o de limpeza de tanque de fabricação de óleos emulsionáveis.

4.1.1.2 Diagnóstico dos efluentes líquidos da empresa

Por tratar-se de uma empresa cujos efluentes são distintos e dependem do local em que são gerados, foi necessário amostrar os efluentes nos seus principais pontos de geração visando analisá-los qualitativa e quantitativamente. Esta análise objetivou identificar os pontos de maior contribuição, tanto em volume quanto em carga orgânica (DQO).

4.1.1.3 Escolha do efluente a ser submetido ao tratamento com Fenton

Utilizou-se na seleção do efluente a ser tratado neste trabalho, o critério de maior teor de carga orgânica, expressa em DQO, associado à uma geração volumétrica significativa e suficiente para se conduzirem os testes e as análises requeridas. Além deste critério, ponderou-se também, nesta escolha, a generalidade do efluente, ou seja, que o efluente escolhido não seja tão específico da empresa em questão, mas que venha representar um tipo de efluente comum a diferentes processos industriais.

Com base nesse critério e na ponderação exposta, selecionou-se, o efluente gerado na limpeza de tanques de fabricação de óleos lubrificantes.

Objetivando uniformizar o efluente a ser estudado, foi escolhido um óleo padrão com uma composição básica e essencial a estes óleos, a partir do qual foi simulado um efluente de bancada contaminado com este óleo.

4.1.2 Proposição da rota processual do tratamento desse efluente

Dois objetivos específicos devem ser atendidos nesta segunda etapa do trabalho, portanto, o planejamento das sub-etapas que se seguem, encontra-se diretamente relacionado aos objetivos propostos no Cap. 2.

4.1.2.1 Definição da faixa operacional para aplicação do tratamento com Reagente de Fenton ao efluente selecionado

Após a escolha do efluente, este deve ser submetido ao tratamento com reagente de Fenton, entretanto, antes de se definir a faixa operacional das variáveis a serem estudadas, fez-se necessário verificar a necessidade de um pré-tratamento desse efluente. Note-se que o pH do efluente (pH básico) pode inibir o tratamento com o Reagente Fenton, conforme mencionado na revisão bibliográfica. Portanto, antes da execução dos testes com o reagente Fenton, foram realizados testes preliminares com este efluente, objetivando definir a etapa de pré-tratamento,

se necessária. Após esses testes preliminares, seguiram-se os testes de bancada no laboratório da ETE visando definir a faixa operacional mais adequada para as variáveis que interferem e controlam o processo reativo.

Da revisão bibliográfica, identificam-se, como as variáveis mais importantes no controle deste tratamento com Fenton, as concentrações dos reagentes H_2O_2 e Fe^{+2} , o tempo de reação, a temperatura e a faixa de pH do meio. Devido à proposição de se extrapolar a rota processual a ser desenvolvida no laboratório para a escala industrial, mantêm-se, nesses testes, a temperatura e o pH do meio constantes, sendo a primeira igual à ambiente e o pH na faixa de 2,5 a 3,0, conforme recomendado na literatura (BIDGA, 1995). Enfatiza-se que, ao igualar a temperatura do meio à do ambiente, visa-se minimizar os custos operacionais do processo.

Conseqüentemente, os testes de bancada consistiram em submeter o efluente escolhido ao tratamento com o reagente de Fenton, variando-se as concentrações de reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) e os tempos de reação, mantendo-se a temperatura ambiente e pH na faixa de 2,5 a 3,0.

Destacando-se, ainda, que não foram encontrados trabalhos publicados na literatura, os quais abordassem especificamente o uso do reagente de Fenton no tratamento de efluentes contaminados com óleos lubrificantes, a escolha das primeiras concentrações de reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) baseou-se em faixas reportadas na literatura, referentes a outros tipos de efluentes industriais, como os das indústrias têxteis e de celulose. Em adição, como apontado na literatura, não existe uma relação ideal para a concentração dos reagentes H_2O_2 e Fe^{+2} , pois tal relação depende de vários fatores, principalmente, do substrato contaminante.

Uma vez que o presente trabalho não se baseia em outros estudos científicos da utilização do reagente de Fenton ao tratamento de efluentes contaminados com óleos lubrificantes, esses testes de bancada foram divididos em duas fases, a primeira exploratória visando adequar os níveis das três variáveis ao tratamento e a segunda a fase de análise dos efeitos destas variáveis na variável resposta do tratamento, que no caso, é a DQO. Várias séries de experimentos foram executados na fase exploratória, visando determinar a faixa operacional mais adequada para o tratamento. A metodologia seguida para cada série de testes foi a mesma, tendo sido selecionada e testada, em cada série, uma nova faixa das variáveis (dois níveis de concentrações de reagentes e dois níveis de tempos de reação), de acordo com a análise dos resultados da série antecedente.

Os experimentos com a aplicação do tratamento com Fenton ao efluente testado foram realizados em Jarr Test, no laboratório da própria ETE da empresa, sendo realizados 04 experimentos por dia.

Esses testes de bancada seguiram a técnica de planejamento fatorial que permite identificar tanto a faixa e a combinação de variáveis mais adequadas para reproduzir o tratamento do efluente com o reagente Fenton, quanto a variável de maior influência no resultado deste processo de tratamento.

Ressalte-se que o planejamento fatorial vem sendo aplicado adequadamente em pesquisas básicas e tecnológicas, e é classificado como uma técnica do tipo simultâneo, no qual as variáveis de interesse, que influenciam de forma significativa a resposta do fenômeno estudado, são avaliadas conjunta e simultaneamente.

Para realizar um planejamento fatorial escolhem-se as variáveis e efetuam-se experimentos em diferentes valores destas variáveis, para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Um planejamento fatorial com três variáveis, como no caso aqui estudado (concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{+2} e tempo de reação) em dois níveis distintos, requer um número 2^3 de experimentos, que resultam em 08 testes para cada uma das combinações de variáveis escolhidas.

Os efeitos do planejamento fatorial são definidos como a mudança ocorrida no resultado quando as variáveis se movem do nível baixo (-) para o nível alto (+), e podem ser classificados em duas categorias: **Efeitos Principais e Efeitos de Interação.**

Existem atualmente vários softwares estatísticos que já calculam estes efeitos principais e de interação entre as variáveis, e elaboram os gráficos demonstrativos destes resultados. Porém, as fórmulas para se calcular estes efeitos são mostradas a seguir:

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário considerar outras 4 colunas na matriz de planejamento, conforme Tabela 4.1. O conteúdo destas quatro colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação.

Para o exemplo da Tabela 4.1, a interação entre as variáveis A (-) e B (-) leva a um sinal (+). Já a interação entre a variável A (+) e B (-), leva a um sinal (-).

Tabela 4.1 – Exemplo de matriz de planejamento fatorial

| Variáveis | | Nível Baixo | | Nível Alto | | | | |
|-----------|-----------|-------------|---|------------|----|----|-----|-----------|
| A (mg/L) | | 20 (-) | | 40 (+) | | | | |
| B (mg/L) | | 100 (-) | | 200 (+) | | | | |
| C (min.) | | 30 (-) | | 60 (+) | | | | |
| Exp. | Variáveis | | | Interações | | | | Resultado |
| Nº exp. | A | B | C | AB | AC | BC | ABC | % |
| 1 | - | - | - | + | + | + | - | 92 |
| 2 | + | - | - | - | - | + | + | 99 |
| 3 | - | + | - | - | + | - | + | 93 |
| 4 | + | + | - | + | - | - | - | 97 |
| 5 | - | - | + | + | - | - | + | 90 |
| 6 | + | - | + | - | + | - | - | 99 |
| 7 | - | + | + | - | - | + | - | 91 |
| 8 | + | + | + | + | + | + | + | 98 |

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis, usando a Tabela 4.1 de Coeficientes em Contrastes sinais (+) e (-).

Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$\text{Efeito Principal} = 2(\Sigma y^+ - \Sigma y^-) / b^a$$

Onde: y corresponde a média dos efeitos individuais da medida, (+) e (-) correspondem ao nível alto e nível baixo, e b^a corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

Para o cálculo do Efeito Principal da variável **A** tem-se:

$$\Sigma y^+ = 99 + 97 + 99 + 98 = 393$$

$$\Sigma y^- = 92 + 93 + 90 + 91 = 366$$

Pela fórmula acima, o Efeito Principal da variável A = $2 (393-366) / 8 = + 6,75$

De maneira análoga tem-se,

Efeito Principal da variável B = **- 0,25**

Efeito Principal da variável C = **- 0,75**

O efeito secundário ou efeito de interação fornece o valor de interação entre as variáveis, considerando a Tabela 4.1, podemos escrever que o valor da interação entre as variáveis é dado por:

$$\text{Efeito Secundário (AB)} = 2[(\Sigma y^{++} + \Sigma y^{--}) - (\Sigma y^{+-} + \Sigma y^{-+})] / b^a$$

$$\text{Efeito Secundário (AB)} = 2[(97 + 98 + 92 + 90) - (93 + 91 + 99 + 99)] / 8$$

$$\text{Efeito Secundário (AB)} = 2(377 - 382) / 8 = - 1,25$$

De maneira análoga tem-se,

$$\text{Efeito secundário (AC)} = + 1,25$$

$$\text{Efeito secundário (BC)} = + 0,25$$

Com base nestes resultados podemos concluir que apenas a variável A tem um efeito positivo marcante no resultado, enquanto o efeito das demais variáveis e suas interações podem ser considerados desprezíveis.

4.1.2.2 Avaliação da eficiência do tratamento na redução da carga orgânica (DQO)

Após a realização de cada experimento retirou-se amostras para o teste da DQO. Estas análises foram realizadas conforme Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21ª edição – 2005, pelo método 5220 B (refluxo aberto). A avaliação da eficiência de cada tratamento aplicado foi feita comparando-se os resultados da DQO do efluente tratado com Fenton aos resultados da DQO do efluente bruto e também do efluente após o tratamento físico químico convencional utilizado na empresa.

O efluente final tratado foi submetido também à análises para verificação de sua adequação aos demais parâmetros estabelecidos na norma técnica T 187.2 da COPASA.

Foram realizadas análises tanto em laboratório externo, SGS Geosol em Belo Horizonte, quanto no laboratório de análises da FL Brasil. Além do método 5220 B (normal), algumas análises da DQO foram também realizadas utilizando-se a enzima catalase com o objetivo de verificar a interferência de peróxido residual no resultado da DQO.

Por ser um agente oxidante mais fraco que o cromo hexavalente, o peróxido de hidrogênio atua como redutor na reação de oxi-redução do cromo (VI) para cromo (III), provocando uma

interferência positiva na determinação da DQO. O peróxido de hidrogênio e conseqüentemente a sua interferência, podem ser eliminados por meio do pré-tratamento das amostras com uma solução (460 mg/L) de enzima catalase em tampão de fosfato 0,04 mol/L (pH 7) (POOLE, 2004).

Para esta análise de DQO adicionou-se a solução desta enzima a uma taxa de 0,1 mL de solução para 1,9 mL de amostra e incubou-se durante 1h a temperatura ambiente. Foi feita uma análise de referência, denominada “branco” utilizando 0,1 mL de solução enzimática para cada 1,9 mL de água destilada e determinou-se a DQO desta solução juntamente com as amostras, deduzindo-se a DQO do “branco” do valor da DQO das amostras.

4.1.3 Análise para viabilização da rota proposta em escala industrial

4.1.3.1 Estimativa dos custos totais das melhores opções de tratamento

Foram estimados todos os custos envolvidos nas opções de tratamento escolhidas, bem como os custos do tratamento físico químico atual, e verificado também a viabilidade técnica, em termos de aplicação destas opções de tratamento em escala industrial.

4.1.3.2 Análise da melhor opção de tratamento do ponto de vista técnico e financeiro

Os dados levantados e os resultados obtidos foram avaliados buscando-se a melhor alternativa de tratamento para o efluente da empresa do ponto de vista técnico e financeiro, visando o atendimento a legislação aplicável, com a melhoria do desempenho da Estação de Tratamento de Efluente em termos de redução da DQO, e a comparação dos custos operacionais do tratamento físico-químico já utilizado, com os custos do tratamento proposto neste trabalho.

Nesta análise foi considerado também custo que a empresa terá em termos da taxa extra a ser paga, conforme fator K - Tabela 3.3, em caso de ser descartado futuramente um efluente com DQO > 450 mg/L.

4.2 Descrição dos Materiais e Equipamentos

4.2.1 Reagentes utilizados e Métodos de Análise

Na Tabela 4.2 listam-se os principais reagentes utilizados nos experimentos e nas análises de DQO, e suas respectivas marcas e/ou fornecedores.

Tabela 4.2 – Reagentes utilizados

| Reagentes | Marcas / Fornecedor |
|---|-----------------------------------|
| Tratamento conjugado Físico-Químico / Fenton | |
| Coagulante – Scherr 7900 I | Scherr Química Ltda |
| Floculante – Werdyal WD 41 P | Werdyal Tratamento Ambiental Ltda |
| Solução de Peróxido de Hidrogênio 30% pa | Vetec |
| Sulfato Ferroso Heptahidratado pa | Vetec |
| Ácido Sulfúrico Concentrado pa | Vetec |
| Solução de Hidróxido de Sódio 50% | Rosalvo Fonseca Ltda |
| Análise da DQO – Demanda Química de Oxigênio | |
| Solução Padrão de Dicromato de Potássio pa | Vetec |
| Solução Indicadora Ferroína pa | Vetec |
| Solução Padrão de Sulfato Ferroso Amoniacal pa | Vetec |
| Sulfato Mercúrico pa | Vetec |
| Sulfato de Prata pa | Vetec |
| Hidrogênio ftalato de Potássio pa | Vetec |
| Ácido Sulfúrico Concentrado pa | Vetec |
| Enzima Catalase Cat. Nº C9322 | Sigma |
| Solução padrão de fosfato 0,04 mol/L (pH 7,0) pa | Vetec |

As análises da DQO do efluente foram realizadas em sua maioria no laboratório externo (SGS Geosol Laboratórios Ltda), mas também foram realizadas algumas análises (contra prova), no laboratório da FL Brasil. As demais análises para verificação do enquadramento do efluente à norma Técnica da COPASA, foram realizadas somente no laboratório externo (SGS Geosol Laboratórios Ltda). Exceto para o teste de peróxido residual, as demais análises foram realizadas conforme Standard Methods for Examination of Water and Wastewater - 21ª edição - 2005, nos respectivos métodos de análises descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Métodos de Análise

| Testes | Método |
|--------------------------------|--|
| DQO | Método 5220 (B) – Refluxo Aberto |
| Óleos e Graxas | Método 5520(B) |
| Sólidos Suspensos Totais (SST) | Método 2540 (D) |
| Sólidos Sedimentáveis (SS) | Método 2540 (F) |
| Fenóis | Método 5530 (B,C,D) |
| Sulfetos | 4500 – S2 (F) |
| Ferro Solúvel | 3030, 3120 (B) |
| Teste de Peróxido | |
| Peróxido Residual | Teste Merckoquant – Ref: 1.10081-001 (0–1–3–10–30–100 mg/L). |

4.2.2 Equipamentos

Na Tabela 4.4 citam-se os principais equipamentos utilizados nos experimentos (tratamento conjugado Físico Químico – Fenton), e nas análises da DQO realizadas no Laboratório da FL Brasil, e suas respectivas marcas.

Tabela 4.4 – Lista de Equipamentos

| Equipamentos | Modelo / Marca |
|---|---------------------------------------|
| Tratamento conjugado Físico-Químico / Fenton | |
| Jarr Test Micro controlado | JT 203 - Milan |
| pHmetro UB 10 – Denver Instrument | Pró-Análise |
| Filtro 100% poliéster – 3 micras | FB 3P 25,5 x 84 AP - Technical Filter |
| Análise da DQO – Demanda Química de Oxigênio | |
| Balança Analítica | Mettler H 80 - Micronal |
| Chapa Térmica | Mod. 4 AL – 220V - Prodicil |
| Conjunto de condensadores com refluxo | Quimex |

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos com a realização deste trabalho.

5.1 Seleção do efluente a ser estudado

Seguindo a metodologia detalhada no capítulo anterior, identificou-se como principais pontos de geração de efluentes na empresa, os seguintes locais: o laboratório de controle da qualidade (realização de análises físico químicas); o setor de fabricação de graxas (resfriamento dos homogeneizadores de graxas); o setor de fabricação de óleos lubrificantes (limpeza de tanques de fabricação dos produtos e linhas de envase), entre eles os tanques de fabricação de óleos emulsionáveis; de limpeza do piso industrial e outros, como a manutenção, a oficina, etc. O resultado da caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes industriais gerados nestes setores é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Caracterização dos efluentes gerados na empresa

| Pontos de geração de efluentes | Volume médio (L/dia) | DQO média |
|---|---------------------------------|----------------------|
| Laboratório de análises físico químicas | 3.000 | > 5.000 |
| Homogeneizadores de graxas | 10.000 | < 500 |
| Limpeza tanques fabricação óleos emulsionáveis e solúveis | 5.000 | > 20.000 |
| Limpeza de outros tanques e linhas de envase | 3.000 | > 10.000 |
| Limpeza piso industrial | 2.000 | > 5.000 |
| Outros (manutenção, oficina) | 3.000 | ---- |

Com base nesses resultados e no critério definido, selecionou-se o efluente gerado na limpeza de tanques de óleos emulsionáveis para tratamento com Reagente de Fenton, por apresentar a maior carga orgânica (DQO > 20.000 mg/l) e um volume médio gerado capaz de atender aos testes requeridos (embora este volume não seja o maior dentre os gerados). Ressalte-se, ainda, que a empresa gera outros efluentes de elevada carga orgânica, como o de limpeza de tanques de fabricação de fluidos de radiadores, porém em menor volume e considerados muito específicos. Portanto, a escolha do efluente contaminado com óleo emulsionável atende também aos mais diversos processos e operações industriais atuais, tais como: operações de corte de metais, de usinagem, de rosqueamento, de fresamento e outras, conforme mostrado na Figura 4.1. Estes processos e/ou operações utilizam óleos emulsionáveis, gerando também efluentes líquidos contaminados com estes óleos.

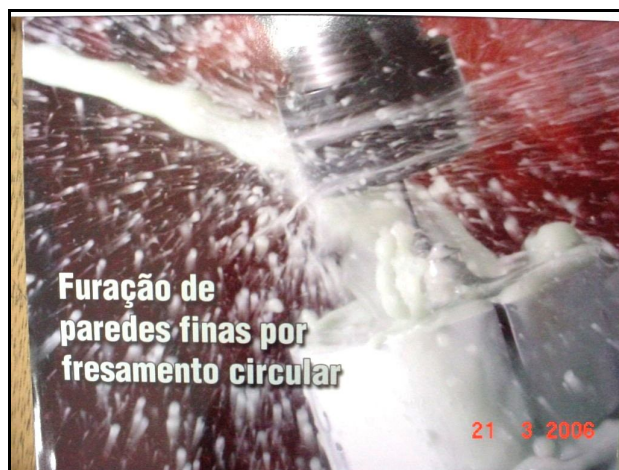


Figura 4.1 – Operação de fresamento circular com óleo emulsionável

Como a empresa fabrica diversos tipos de óleos emulsionáveis com diferentes formulações, é essencial o controle e a uniformidade do efluente contaminado com o óleo emulsionável, não só para alcançar os objetivos com maior clareza e segurança, mas principalmente para garantir a confiabilidade dos resultados.

Formulou-se, portanto, um óleo padronizado que tem a composição usual dos óleos emulsionáveis em um percentual entre 90 a 95 %, sendo que os 5 a 10 % restantes da sua composição são outros aditivos específicos e de acordo com a indicação de seu uso.

A formulação básica desse óleo emulsionável padrão pode então ser definida como:

Coray 22 - 80,5 %

AGT - Ácido Graxo de Talloil – 4,2 %

TEA - Trietanolamina – 2,3 %

Nonil Fenol etoxilado 4EO – 4,2 %

Sulfonato de Sódio – 8,3 %

Triacid – 0,5%

Ressalte-se que **Coray 22** é o óleo mineral lubrificante básico, que confere lubricidade ao produto final. O Coray 22 é um tipo de óleo básico classificado como naftênico, que diferentemente do óleo básico parafínico, apresenta cadeia carbônica com algumas estruturas cíclicas, sendo portanto mais reativo que os parafínicos, característica esta, muito importante para uma formulação de óleos emulsionáveis.

AGT - Ácido Graxo de Tall Oil - é um ácido graxo de origem vegetal, que em sua composição contem uma mistura de ácidos como esteárico, palmítico, oléico e linoléico. Na

formulação do óleo emulsionável o AGT reage com a TEA formando uma amida de *tall oil*, que além de melhorar a emulsão, funciona também com inibidor de corrosão.

Sulfonato de Sódio é um alquil aril sulfonato de sódio em solução aquosa, e é utilizado como um emulgador primário.

Nonilfenol Etoxilado 4 EO é um produto resultante da reação do nonilfenol com 4 moles de óxido de eteno, é um tensoativo não iônico, e tem função de ajudar na formação da emulsão.

TEA - Trietanolamina - é uma amina formada a partir da reação da dietanolamina com óxido de eteno, reage com o AGT formando uma amida de *tall oil*.

Triacid é um bactericida da família da triazina, utilizado para evitar proliferação de bactérias e fungos na emulsão.

Vemos portanto que o efluente gerado na limpeza de tanques de fabricação destes óleos apresenta uma complexa mistura de produtos químicos, e que deve ser tratado devidamente de maneira a se enquadrar nas legislações pertinentes.

Portanto, padronizou-se a formulação do óleo emulsionável contaminante, e utilizou-se, no presente trabalho, um efluente de bancada, constituído de 1 % deste óleo emulsionável em água, cujo aspecto é mostrado na Figura 5.1. É importante ressaltar que esta concentração de 1 % baseia-se nas médias obtidas pelas análises de concentrações de óleo presente no efluente gerado na limpeza dos tanques de fabricação destes produtos. Conseqüentemente, este efluente de bancada simula o efluente industrial desse setor da empresa, e apresenta DQO entre 20.000 – 25.000 mg/L e pH entre 8,0 – 8,5.



Figura 5.1– Aspecto do efluente de bancada testado

5.2 Rota processual para o tratamento com o Reagente de Fenton

5.2.1 Definição da etapa de pré-tratamento do efluente

Devido à grande variedade de compostos orgânicos presentes no efluente em estudo, optou-se por iniciar os testes com uma concentração maior dos reagentes. A faixa inicial escolhida para a concentração de H_2O_2 foi 5.000 mg/L (nível mais alto) e 2.500 mg/L (nível mais baixo) e para a concentração de Fe^{+2} foi 200 mg/L (nível mais alto) e 100 mg/L (nível mais baixo). A relação entre $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+2}$ variou, então, entre 50:1; 25:1 e 12,5:1 .

Os resultados dos testes preliminares para definir a rota processual do tratamento do efluente com o Reagente de Fenton, demonstraram a necessidade de uma etapa de pré-tratamento do efluente, devido a incompatibilidade de se aplicar o tratamento direto com o reagente de Fenton neste efluente. Tais testes realizados, utilizando as combinações de concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} de 5.000 mg/L e 200 mg/L e 2.500mg/L e 100mg/L, respectivamente, demonstram que, independente do tempo de reação, não há quebra da emulsão, apenas uma mudança em sua coloração, de branco leitoso para amarronzada, devido à presença do ferro como visto na Figura 5.2. Nestes testes, não se fez necessário retirar amostras para a análise de DQO, devido ao não rompimento da emulsão.

Com base nesse primeiro resultado, constatou-se a real necessidade de se abaixar o pH do efluente para 3,0 (BIDGA, 1995).



Figura 5.2– Aspecto do efluente após aplicação direta do reagente de Fenton

No entanto, para abaixar o pH desse efluente que é de 8,0–8,5 para aproximadamente 3,0, a quantidade necessária de ácido sulfúrico 50 % foi muito elevada (cerca de 45 mL), sendo cerca de sete vezes maior que a quantidade do coagulante (rompedor de emulsão) utilizado no

tratamento na ETE, o qual, em proporção empregada, abaixa o pH do efluente para 3,5 – 4,0. Por este motivo, incluiu-se, na rota processual de tratamento do efluente com Fenton, o tratamento físico-químico já empregado na empresa (quebra de emulsão/floculação).

Na realidade, o tratamento então proposto neste trabalho, descrito no item seguinte é um tratamento conjugado Físico Químico – Fenton, por incluir o tratamento com Fenton como uma etapa intermediária entre a etapa de rompimento da emulsão e a etapa de floculação.

Foram então, conduzidos primeiramente, testes objetivando verificar a eficiência na redução da DQO do efluente em estudo, com a simples aplicação do tratamento físico químico utilizado na ETE da empresa. Ressalta-se que este tratamento físico-químico não é, por si só, eficaz para reduzir a carga orgânica deste efluente aos valores estabelecidos pela norma técnica da COPASA-MG (DQO < 450 mg/L). Ao se aplicar a este efluente apenas o tratamento físico químico, a DQO resultante fica entre 600 a 650 mg/L.

5.2.2 Definição da faixa operacional das variáveis

Foi preparada uma emulsão com 1% do óleo emulsionável descrito no item 5.1, e cada experimento utilizou 2 litros desta emulsão. O tratamento conjugado Físico Químico / Fenton foi realizado em *jarr test* microcontrolado, mostrado na Figura 5.3, compreendeu basicamente as seguintes etapas:

- 1º) Adição de um coagulante a base de policloreto de alumínio (rompedor de emulsão), a uma taxa de tratamento de 0,4%. A simples adição deste reagente já abaixa o pH do efluente que originalmente é de 8,0 - 8,5 para cerca de 3,5 – 4,0.
- 2º) Acerto do pH para 2,5 a 3,0 com adição de ácido sulfúrico a 50% (0,3 a 0,4 mL)
- 3º) Adição do sulfato ferroso heptahidratado, e a seguir da solução de peróxido de hidrogênio a 30%, nas concentrações definidas.
- 4º) Sistema em agitação a 120 rpm (controlado no *jarr test*), pelo tempo definido.
- 5º) Redução da agitação para 60 rpm e adição de um floculante a base de poliacrilamida de alto peso molecular, a uma taxa de tratamento de 0,5%.
- 6º) Acerto do pH para 7,0 – 8,0 com adição de soda cáustica a 50% (2,0 a 2,5 mL)
- 7º) Sistema sem agitação para decantação do lodo por cerca de 20 a 30 minutos.
- 8º) Filtração do efluente em filtro de poliéster de 3 micras (utilizado na ETE)

9º) Amostragem para análise de DQO

Como analisado e discutido a seguir, fizeram-se necessários cinco séries de testes para determinar a faixa mais adequada de operação das variáveis estudadas, i.e. das concentrações de H_2O_2 e de Fe^{+2} e do tempo de reação.

Em todos os testes mantiveram-se constantes as quantidades os demais reagentes, excetuando-se as variáveis estudadas.



Figura 5.3– Equipamento Jarr Test utilizado

Série nº 01

Na Tabela 5.2, apresentam-se os níveis selecionados para as variáveis, a matriz dos testes na forma codificada e os valores obtidos para a variável resposta, i.e., a DQO do efluente tratado.

Tabela 5.2 – Resultados da série de testes nº 01.

| Variáveis | Nível mais baixo (-1) | Nível mais alto (+1) |
|---|------------------------------|-----------------------------|
| [Fe ⁺²] (mg/L) | 100 | 200 |
| [H ₂ O ₂] (mg/L) | 2500 | 5000 |
| t = tempo de reação (min) | 60 | 90 |

| Testes | Matriz dos experimentos (variáveis codificadas) | | | Variável resposta |
|---------------|--|-------------------------------------|----------|--------------------------|
| Número | [Fe⁺²] | [H₂O₂] | t | DQO (mg/L) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 1220 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 1070 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 1680 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 1860 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 1250 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 794 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 1309 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 1071 |

Levando-se em consideração a DQO do efluente bruto (DQO > 20.000 mg/L), o resultado obtido nessa Tabela 5.2 para a DQO do efluente tratado pode parecer, a princípio, aceitável. Porém, considerando que o tratamento físico-químico (coagulação/floculação) utilizado reduz a DQO deste efluente para cerca de 600 – 650 mg/L e que os valores obtidos da concentração de peróxido de hidrogênio residual são de 100 mg/L ou mais, concluí-se que as concentrações de reagentes utilizadas são altas, podendo-se reduzir a faixa inicial considerada e, em paralelo, aumentar o tempo de reação.

Nesta fase exploratória, onde os resultados ainda não são os desejados, não era o objetivo calcular o efeito das variáveis estudadas no resultado do experimento, porém, mesmo com os testes realizados sem réplicas, como uma premissa para a confirmação do melhor caminho a ser seguido, foram calculados estes efeitos, utilizando-se um software estatístico específico.

Observa-se, utilizando o gráfico de Pareto do valor x ($x = \text{valor do efeito} / \text{erro padrão}$) obtido para essa série nº 01 e mostrado na Figura 5.4, que considerando-se o limite de significância ($p > 0,05$), apenas a variável $[\text{H}_2\text{O}_2]$ tem efeito significativo na variável resposta DQO. A concentração residual do peróxido de hidrogênio está interferindo no valor da DQO e provavelmente mascarando os efeitos das demais variáveis estudadas. Isto corrobora a conclusão apresentada no parágrafo anterior e reforça a necessidade de se reduzir os valores das concentrações dos reagentes.

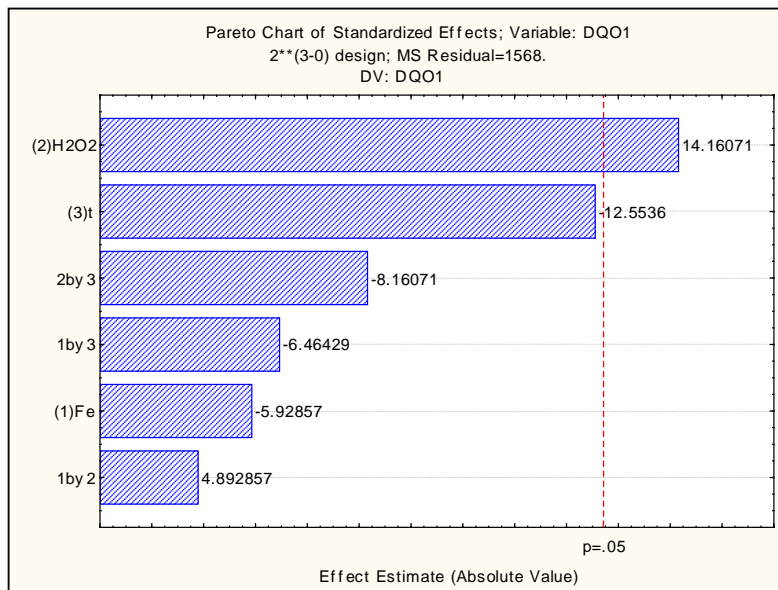


Figura 5.4 - Diagrama de Pareto para a série de testes nº 01.

Com base no exposto, na série de testes nº 02, utilizou-se, como níveis mais altos, os níveis mais baixos das concentrações de peróxido de hidrogênio e de Fe^{+2} da série nº 01 e aumentou-se para 120 min o nível mais alto do tempo de reação.

Série nº 02

Similarmente à Tabela 5.2, apresentam-se, na Tabela 5.3, os resultados dos testes da série nº 02.

Tabela 5.3 – Resultados dos testes da série nº 02

| Variáveis | Nível mais baixo (-1) | Nível mais alto (+1) |
|---|------------------------------|-----------------------------|
| [Fe ⁺²] (mg/L) | 50 | 100 |
| [H ₂ O ₂] (mg/L) | 1250 | 2500 |
| t = tempo de reação (min) | 60 | 120 |

| Testes | Matriz dos experimentos (variáveis codificadas) | | | Variável resposta |
|---------------|--|----------------------------------|----|--------------------------|
| Número | [Fe ⁺²] | [H ₂ O ₂] | t | DQO (mg/L) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 1120 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 960 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 1300 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 920 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 2920 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 860 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 1400 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 584 |

Tais resultados são ainda inaceitáveis, ressalte-se que os valores da DQO no efluente tratado devem ser inferiores aos do tratamento físico-químico convencional para este efluente, que é de DQO entre 600 a 650 mg/L. Além dos valores obtidos para a DQO nesta série de testes não se apresentarem uniformes, ainda se detectou uma concentração residual de peróxido de hidrogênio igual ou maior que 100mg/L no efluente tratado.

Desse resultado apresentado na Tabela 5.3, pode-se verificar que os maiores valores de DQO no efluente tratado são obtidos com o nível mais baixo da concentração de Fe⁺². Portanto, definiu-se realizar a próxima série de testes, reduzindo a faixa da concentração inicial de peróxido (tanto o nível superior quanto o inferior) e mantendo a mesma faixa para a concentração de ferro, para confirmar se a concentração de 50 mg/L é realmente baixa. Aumentou-se o nível mais alto do tempo de reação, utilizando, como nível mais baixo, o nível mais alto dessa série nº 02.

Série nº 03

Similarmente às Tabelas 5.2 e 5.3, apresentam-se, na Tabela 5.4, os resultados dos testes da série nº 03.

Tabela 5.4 – Resultados dos testes da série nº 03

| Variáveis | Nível mais baixo (-1) | Nível mais alto (+1) |
|---|------------------------------|-----------------------------|
| [Fe ⁺²] (mg/L) | 50 | 100 |
| [H ₂ O ₂] (mg/L) | 832 | 1664 |
| t = tempo de reação (min) | 120 | 180 |

| Testes | Matriz dos experimentos (variáveis codificadas) | | | Variável resposta |
|---------------|--|----------------------------------|----|--------------------------|
| Número | [Fe ⁺²] | [H ₂ O ₂] | t | DQO (mg/L) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 663 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 599 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 584 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 576 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 800 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 740 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 600 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 620 |

O resultado apresentado nessa série de experimentos, conforme visto na Tabela 5.4, é mais satisfatório que os dois outros anteriores. Os valores da DQO do efluente tratado apresentam-se mais uniformes. Embora estes resultados sejam os mais satisfatórios até então, esses valores ainda não alcançam a faixa de valores requerida pela Norma Técnica da COPASA T. 187.2, i.e. DQO < 450 mg/L.

Os valores residuais de peróxido de hidrogênio no efluente tratado foram ainda de 100 mg/L para o tempo de reação de 120 minutos, entretanto, para o nível mais elevado do tempo de reação (180 minutos) e o nível mais baixo da concentração de peróxido de hidrogênio (832 mg/L), estes valores residuais de peróxido de hidrogênio no efluente tratado reduziram para 30 mg/L. Seguindo esse raciocínio era esperado que os testes de nº 5 e 6 apresentassem um valor da DQO mais baixo do que o resultado obtido, atribui-se este resultado a algum erro na realização do teste de DQO ou a uma eventual contaminação na amostra do efluente.

Para estes resultados da série nº 03, resultados estes mais próximos do resultado almejado, calculou-se também os efeitos das variáveis no resultado da DQO. Utilizando o gráfico de Pareto do valor x , apresentado na Figura 5.5, para essa série nº 03, observa-se que a variável $[H_2O_2]$ continua interferindo de forma significativa e aparece também uma interferência um pouco menos significativa do t (tempo de reação). Entretanto, a influência da variável $[Fe^{+2}]$ ainda é, estatisticamente, sem significância no intervalo de confiança de 95 %. Este resultado parece indicar que o peróxido de hidrogênio que continua existindo em excesso no meio reativo, pode estar interferindo no valor da DQO, dependendo do tempo de reação.

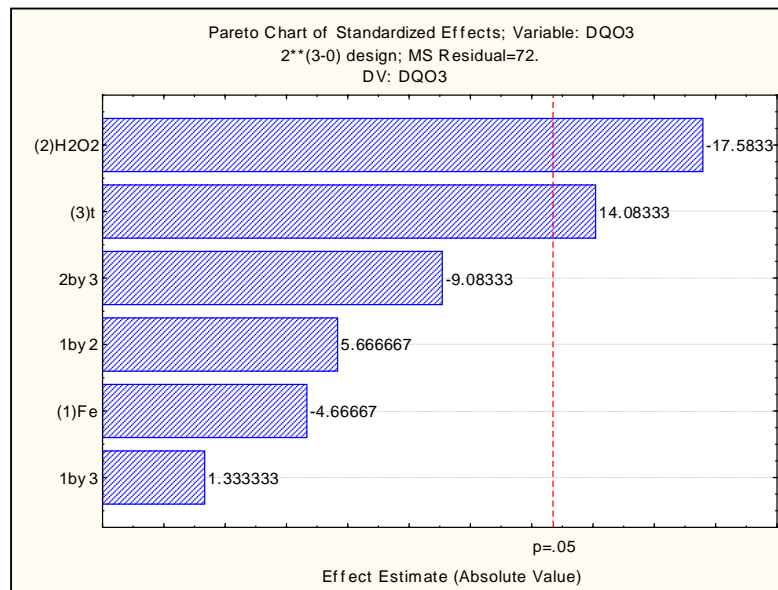


Figura 5.5 - Diagrama de Pareto para a série de testes nº 03.

No entanto, para se ter a certeza da interferência da concentração residual do peróxido de hidrogênio no resultado da DQO e, conseqüentemente, do excesso da concentração inicial de $[H_2O_2]$, fez-se necessário executar e comparar as análises de DQO normal com a DQO utilizando a enzima catalase. Estatisticamente, para se estabelecer a comparação entre os valores da DQO obtidos nestas duas análises, realizaram-se os testes em duplicata para determinar o erro experimental da variável resposta, i.e. da DQO..

Definiu-se então realizar a série nº 04, utilizando os mesmos valores das variáveis dessa série nº 03, porém com os experimentos realizados em duplicata. Foram também conduzidas as análises de DQO normal e DQO com a enzima catalase, para evidenciar se há excesso de peróxido de hidrogênio no efluente tratado, interferindo nos resultados da DQO.

Série nº 04

Similarmente às tabelas anteriores (Tabelas 5.2 a 5.4), apresentam-se, na Tabela 5.5, os resultados dos testes da série nº 04. Nesta tabela, os valores da DQO são médias concernentes aos obtidos na análise normal (sem enzima) dos testes em duplicata. Apresentam-se, na Tabela 5.6, os valores da DQO obtidos nos testes em duplicata, assim como, os obtidos na análise com a enzima. Ainda, nesta Tabela 5.6, são vistos os valores do desvio padrão e do erro experimental da DQO na análise normal, com base nestas réplicas.

Tabela 5.5 – Resultados dos testes da série nº 04.

| Variáveis | Nível mais baixo (-1) | | Nível mais alto (+1) | |
|---|------------------------------|--|-----------------------------|--|
| [Fe ⁺²] (mg/L) | 50 | | 100 | |
| [H ₂ O ₂] (mg/L) | 832 | | 1664 | |
| t = tempo de reação (min) | 120 | | 180 | |

| Testes | Matriz dos experimentos (variáveis codificadas) | | | Variável resposta (média) |
|---------------|--|----------------------------------|----|----------------------------------|
| Número | [Fe ⁺²] | [H ₂ O ₂] | t | DQO (mg/L) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 638 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 569 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 673 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 556 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 698 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 540 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 744 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 518 |

Tabela 5.6 – Resultados da DQO da série nº 04 (normal e com catalase)

| Série 4 | Valores Experimentais da DQO (mg/L) | | | | |
|----------------------------|-------------------------------------|--------|-------|---------------|---------------------|
| Número Teste | 1ª am. | 2ª am. | Média | Desvio padrão | Com Enzima Catalase |
| 1 | 656 | 620 | 638 | 25 | 572 |
| 2 | 592 | 546 | 569 | 33 | 500 |
| 3 | 692 | 654 | 673 | 27 | 600 |
| 4 | 562 | 550 | 556 | 8 | 495 |
| 5 | 710 | 686 | 698 | 17 | 630 |
| 6 | 560 | 520 | 540 | 28 | 468 |
| 7 | 737 | 751 | 744 | 10 | 680 |
| 8 | 528 | 508 | 518 | 14 | 454 |
| Desvio padrão médio | | | | 22 | |
| Erro experimental | | | | ± 18 | |

Note-se que já se exclui o valor do branco nos valores da DQO obtidos com a enzima catalase e apresentados na Tabela 5.6 (a DQO da catalase pura foi de 27 mg/L).

O erro experimental da DQO apresentado na Tabela 5.6 é determinado com base na distribuição de t-Student. Como pode ser constatado, com base neste erro, os valores da DQO obtidas pela análise normal são estatisticamente diferentes, maiores ainda que no limite, dos valores da DQO obtida utilizando a enzima catalase.

Portanto, com base nesse resultado, pode-se concluir que ainda existiam valores residuais de H_2O_2 nos efluentes tratados nessa série nº 4 de experimentos, e que estas quantidades residuais, além de interferirem nos resultados da DQO aumentando o seu valor, demonstram que há uma concentração inicial em excesso de peróxido de hidrogênio, comparada com a de Fe^{+2} .

Retornando à Tabela 5.5, observa-se que os quatro menores valores da DQO obtidos nessa série nº 04 são para as maiores concentrações de Fe^{+2} . Dentre estes quatro valores, os dois menores são obtidos para maiores concentrações de Fe^{+2} e os maiores tempos de reação. Diante destes resultados, optou-se por realizar a série de experimentos nº 05, na qual aumentou-se significativamente os dois níveis da concentração inicial de Fe^{+2} , reduzindo-se os dois níveis da concentração inicial de H_2O_2 . Aumenta-se para 4 horas o nível mais alto do tempo de reação.

Série nº 05

Similarmente às tabelas anteriores (Tabelas 5.2 a 5.5), apresentam-se, na Tabela 5.7, os resultados dos testes da série nº 05. Nesta tabela, os valores da DQO são médias concernentes aos obtidos na análise normal dos testes em duplicata. Pode-se, com base na replicação, calcular o desvio padrão para a variável resposta, DQO, assim como o erro experimental.

Tabela 5.7 – Resultados dos testes da série nº 05

| Variáveis | Nível mais baixo (-1) | | Nível mais alto (+1) | |
|---|------------------------------|--|-----------------------------|--|
| [Fe ⁺²] (mg/L) | 300 | | 500 | |
| [H ₂ O ₂] (mg/L) | 750 | | 1250 | |
| t = tempo de reação (min) | 120 | | 240 | |

| Testes | Matriz dos experimentos (variáveis codificadas) | | | Variável resposta (média) |
|---------------|--|-------------------------------------|----------|----------------------------------|
| Número | [Fe⁺²] | [H₂O₂] | t | DQO (mg/L) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 385 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 348 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 396 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 260 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 396 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 310 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 304 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 227 |

| | |
|--------------------------|-------------|
| Desvio padrão | 26 |
| Erro experimental | ± 22 |

Dentre as cinco séries de experimentos realizados, essa série nº 05 é a que apresentou os melhores resultados, ou seja, menores valores da DQO e todos inferiores ao valor estabelecido pela Norma Técnica da COPASA.

Para essa série de testes, conduz-se um estudo dos efeitos das três variáveis selecionadas e das suas interações na variável resposta, DQO, de acordo com a técnica de planejamento fatorial. Tal estudo é importante para nortear a continuação ou não dos testes em busca de uma faixa operacional ainda mais adequada dessas três variáveis selecionadas (concentração inicial de

H₂O₂, concentração inicial de Fe⁺² e tempo de reação), no tratamento deste efluente com o reagente de Fenton.

Para o cálculo dos efeitos das variáveis trabalha-se com a matriz com réplica, conforme visto na Tabela 5.8. Os valores da DQO são os experimentais obtidos.

Tabela 5.8 – Resultados da DQO da série nº 05 (com réplica)

| Variáveis | Nível mais baixo (-1) | | Nível mais alto (+1) | |
|---|------------------------------|--|-----------------------------|--|
| [Fe ⁺²] (mg/L) | 300 | | 500 | |
| [H ₂ O ₂] (mg/L) | 750 | | 1250 | |
| t = tempo de reação (min) | 120 | | 240 | |

| Testes | Matriz dos experimentos (variáveis codificadas) | | | Variável resposta |
|---------------|--|----------------------------------|----|--------------------------|
| Número | [Fe ⁺²] | [H ₂ O ₂] | t | DQO (mg/L) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 395 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 328 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 356 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 280 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 400 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 315 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 296 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 236 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 375 |
| 10 | +1 | -1 | -1 | 368 |
| 11 | -1 | +1 | -1 | 435 |
| 12 | +1 | +1 | -1 | 240 |
| 13 | -1 | -1 | +1 | 392 |
| 14 | +1 | -1 | +1 | 305 |
| 15 | -1 | +1 | +1 | 312 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | 217 |
| MÉDIA | | | | 328,12 |

Para esta matriz com réplica dos testes dessa série nº 05, obtém-se o gráfico de Pareto, apresentado na Figura 5.6.

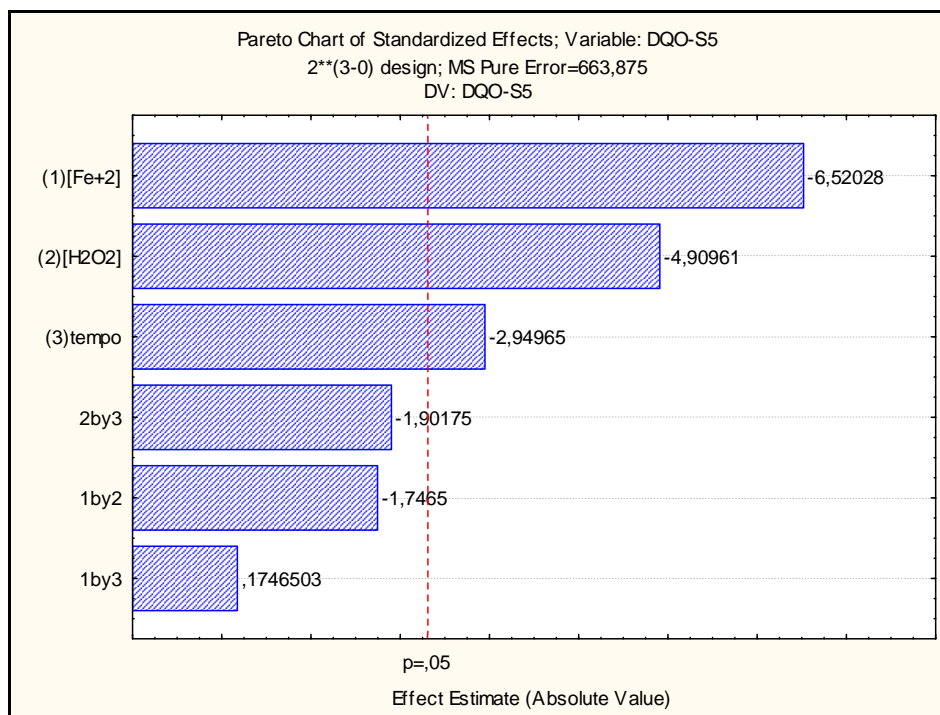


Figura 5.6 - Diagrama de Pareto para a série de testes nº 05 com réplica.

Uma análise do diagrama de Pareto, visto na Figura 5.6, permite afirmar que na faixa operacional identificada nessa série, as três variáveis independentes apresentam um efeito negativo sobre a DQO. Entretanto, apenas as concentrações de Fe^{+2} e de H_2O_2 são estatisticamente marcantes sobre a DQO, o que significa que os maiores valores escolhidos para estas variáveis resultam em um menor valor da DQO.

Como visto na Tabela 5.9, o p-valor para o efeito das variáveis $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{+2}]$ é menor que 0,01, e para a variável tempo é igual a 0,0184. A influência da variável t (tempo de reação) na DQO é significativa, mas em grau menor, sendo o seu p-valor menor que 0,05 mas maior que 0,01. A influência das interações dessas três variáveis é, estatisticamente, não significativa na determinação do valor da DQO (p-valor desses efeitos > 0,05), para a faixa operacional utilizada nessa série.

Tabela 5.9 – Parâmetros estatísticos dos efeitos da variáveis estudadas na DQO para os testes da série nº 05.

| Variáveis/ interações | Efeito | Erro padrão | Efeito/erro padrão | p-valor | Coefficiente |
|---|--------|----------------|-----------------------|---------|--------------|
| [Fe ⁺²] | -84 | 12,9 | -6,5 | 0,0002 | - 42,00 |
| [H ₂ O ₂] | -63 | 12,9 | -4,9 | 0,0012 | - 31,62 |
| tempo (t) | -38 | 12,9 | -2,9 | 0,0184 | -19,00 |
| [Fe ⁺²] \times [H ₂ O ₂] | -22,5 | 12,9 | -1,7 | 0,1189 | -11,20 |
| [Fe ⁺²] \times tempo | 2,25 | 12,9 | 0,2 | 0,8657 | 1,25 |
| [H ₂ O ₂] \times tempo | -24,5 | 12,9 | -1,9 | 0,0937 | - 12,25 |

Com base nos resultados obtidos e apresentados na Tabela 5.9, podem ser excluídos os termos referentes às interações entre as variáveis, e testado o modelo linear de predição da DQO. Os perfis dos valores preditos da DQO, segundo este modelo linear, em função dos níveis das variáveis independentes podem ser vistos na Figura 5.7, para a faixa de 95 % de confiança.

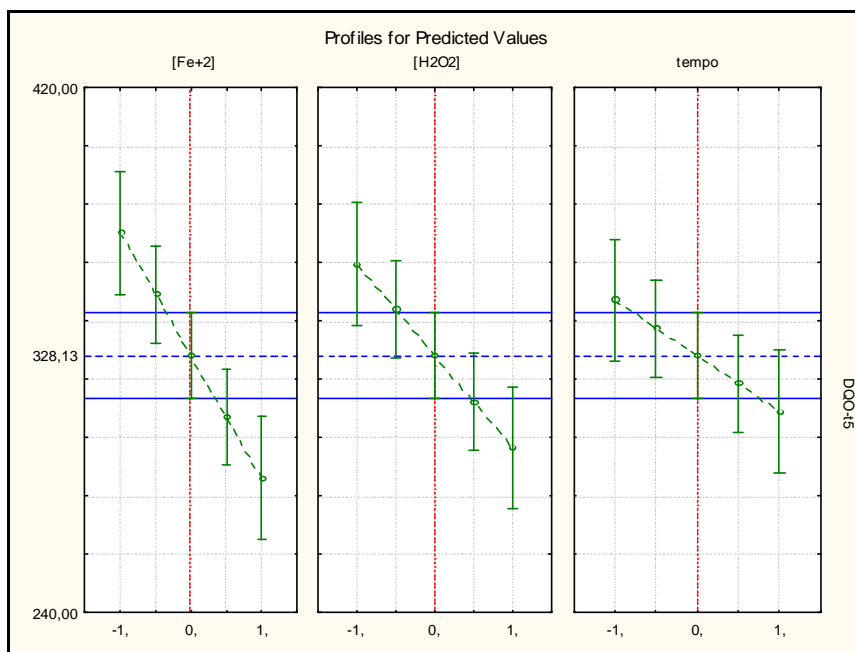


Figura 5.7 – Perfis dos valores preditos da DQO, segundo o modelo linear, em função dos níveis das três variáveis, para a série de testes nº 05 com réplica.

Confirma-se que a variável que apresenta um efeito mais marcante na DQO é a concentração de ferro seguido da concentração de peróxido. Assim, esta análise sugere que o melhor rendimento (menor valor da DQO) deve ser obtido com a maior concentração inicial de ferro e de peróxido de hidrogênio. O tempo de reação na faixa estudada, de 2 a 4 horas, afeta, de forma menos significativa, o valor da DQO, como pode ser comprovado na Figura 5.7. Observa-se que, apenas nos limites do tempo (-1 = 2 horas e +1 = 4 horas), os valores preditos da DQO situam-se fora do intervalo de confiança ($\pm 95\%$) da DQO média, já para a concentração de ferro os quatro valores preditos encontram-se fora do intervalo de confiança.

A seguir são mostradas fotos das etapas do tratamento conjugado físico químico / Fenton (Figuras 5.8 a 5.12), realizado nos experimentos descritos anteriormente.



Figura 5.8– Início do Tratamento Conjugado F.Q / Fenton



Figura 5.9– Seqüência do Tratamento – Após quebra da emulsão e adição do Reagente de Fenton



Figura 5.10– Seqüência do Tratamento – Após decantação



Figura 5.11– Filtro com lodo após a filtragem do efluente



Figura 5.12– Efluente final tratado

5.3 Avaliação do efluente final tratado referente a sua adequação à norma técnica 187.2 da Copasa

Esta norma da COPASA prevê a limitação para vários parâmetros, porém baseado nas características do efluente líquido gerado no processo industrial da FL Brasil, a COPASA solicita como monitoramento do efluente final tratado, além da DQO, os seguintes parâmetros: pH, Temperatura, Óleos e Graxas, Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Sedimentáveis (SS), Fenóis, Cianetos, Sulfetos, Chumbo e Cádmio.

No teste nº 05 com qualquer combinação das variáveis, todos os resultados obtidos para a DQO se situaram abaixo do valor definido pela Norma Técnica da COPASA (DQO < 450 mg/L).

Para verificação do atendimento do efluente tratado conforme a série de testes nº 05 aos demais parâmetros solicitados no monitoramento, foram realizados testes para os experimentos de nº 04 e 08 para os parâmetros Óleos e Graxas, SST, SS, Fenóis e Sulfetos. Para os parâmetros Cianetos, Chumbo e Cádmio não foram realizados testes, devido ao efluente da empresa nunca ter apresentado nem traços dos mesmos, e ao tratamento com o Reagente de Fenton não utilizar nem gerar nenhum destes compostos.

Os resultados das análises dos experimentos de nº 04 e 08 para verificação do atendimento aos demais parâmetros exigidos pela norma Técnica da COPASA apresentaram-se todos dentro dos limites definidos, conforme mostrado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Resultados dos teste de adequação a norma COPASA

| Parâmetro | Método Análise (SMEWW) | Limite Legal (mg/L) | Valor Encontrado | |
|--------------------------|---------------------------|------------------------|------------------|---------------|
| | | | Exp. 04 | Exp. 08 |
| O&G | 5520 (B) | 150 | < 5,00 mg/L | < 5,00 mg/L |
| SST | 2540 (D) | < 300 | 10 mg/L | 17 mg/L |
| SS | 2540 (F) | 20 | < 0,3 mg/L | < 0,3 mg/L |
| Fenóis | 5530 (B,C, D) | 5,0 | 0,011 mg/L | < 0,01 mg/L |
| Sulfetos | 4500-S2 (F) | 1,0 | 0,005 mg/L | 0,002 mg/L |
| Ferro Solúvel | 3030, 3120 (B) | 15,0 | 0,58 mg/L | 3,28 mg/L |
| Peróxido Residual | Merckoquant * | ND | 30 a 100 mg/L | 30 a 100 mg/L |
| pH final | pHmetro ETE | 6,0 a 10,0 | 7,4 | 7,0 |

- Os teste de concentração de peróxido residual foram realizados utilizando o Teste Peróxido Merckoquant – Ref: 1.10081-001 (0 – 1 – 3 – 10 – 30 – 100 mg/L).

5.4 *Análise e comparação dos resultados obtidos com o tratamento Físico Químico puro e Físico Químico / Fenton*

Para verificação da viabilidade de aplicação do tratamento proposto em escala industrial é apresentado um estudo comparativo entre os 02 métodos de tratamento, físico químico normal realizado pela empresa e o tratamento conjugado físico químico / Fenton, levando-se em consideração os resultados obtidos, o atendimento a legislação, a viabilidade técnica de aplicação na empresa e os custos operacionais envolvidos.

As alternativas com tempo de reação de 04 horas, embora tenham apresentado os resultados mais baixos para a DQO, não serão considerados neste estudo comparativo pela dificuldade de aplicação em escala industrial no presente caso, pois, dependendo do volume de efluente gerado no dia, o turno de trabalho da ETE que é de 09 horas /dia, não seria suficiente para tratar o volume de efluente gerado.

Portanto, neste estudo comparativo serão considerados apenas a alternativas de tratamento físico químico normal e as alternativas de 01 a 04 do tratamento conjugado físico químico / Fenton, que passamos a chamar de tratamento conjugado 1 a 4 na Tabela 5.11.

Para efeito de comparação o valor da DQO final para o tratamento Físico Químico normal será considerado o valor médio de 650 mg/L, e para os demais o valor obtido no teste nº 05 (experimentos de 01 a 04).

Para o tempo de tratamento será considerado, o tempo normalmente gasto para o tratamento físico químico normal de uma batelada de 13.000 L que é de 2 horas e 30 minutos, acrescentando-se mais 1 hora para cada tratamento conjugado, pois no tratamento físico químico gasta-se em torno de 1 hora para reação após a adição do rompedor de emulsão, tempo este, que no caso do tratamento conjugado, foi transferido para após a adição do reagente de Fenton.

Para a capacidade de tratamento será considerado o volume útil do tanque de tratamento físico químico que é de 13.000 L, o turno de trabalho de 9 horas /dia e a duração de cada tratamento.

A quantidade de lodo gerada foi calculada em testes de bancada realizando-se um tratamento físico químico puro e os tratamento conjugados de 01 a 04 da série de testes nº 05. Após os

tratamentos os efluentes foram filtrados nos mesmos filtros utilizados na ETE, que foram colocados em estufa a 100° C por 5 horas, e pesados para verificação da quantidade de lodo seco gerado. Foi realizada a pesagem do filtro antes da filtragem e com o lodo após a secagem. Foi calculado que para cada batelada de 13.000 L de efluente tratado com o tratamento físico químico gera-se cerca de 120 Kg de lodo. Os tratamentos 1 e 3 geraram a mesma quantidade e os tratamentos 2 e 4 geraram cerca de 10% a mais, ou seja, 132 Kg de lodo, quantidade adicional (12 Kg) considerada pouco significativa.

O levantamento da quantidade de lodo gerado é um fator importante, pois todo o lodo gerado na ETE é enviado para co-processamento em fornos de cimento, o que gera custos adicionais.

O custo do tratamento foi calculado considerando-se apenas o custo dos reagentes utilizados, que é o fator diferencial entre os tratamentos, uma vez que em todos os tratamentos comparados utiliza-se os mesmos tipos de filtros e gera-se praticamente a mesma quantidade de lodo . A cotação dos preços dos reagentes foi referente ao mês de Agosto/2007.

A viabilidade técnica para os tratamentos conjugados foi definida considerando-se apenas viabilidade de incorporação das quantidades extras de reagentes (peróxido e ferro), à estrutura de tratamento existente, devido aos demais passos do tratamento serem iguais. Em função da quantidade máxima de sulfato ferroso a ser adicionada não ultrapassar 33 Kg, considerou-se que esta quantidade pode ser adicionada manualmente pela parte superior do tanque de tratamento. Já para a adição do peróxido, poderá ser utilizada a mesma bomba dosadora utilizada para a adição do floculante.

O pagamento da taxa extra foi calculado conforme Tabela 3.3 – Fator de Carga Poluidora “K”.

Vide na Tabela 5.11 os resultados comparativos entre os quatro tratamentos conjugados escolhidos e o tratamento físico químico convencional.

Tabela 5.11 – Resultados Comparativos entre os tratamentos

| | Físico Químico | Conjugado 1 | Conjugado 2 | Conjugado 3 | Conjugado 4 |
|--|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Atendimento a | NOK | OK | OK | OK | OK |
| Norma T.187.2 Tempo de tratamento | DOO= 650 2h e 30min | DOO= 385 3h e 30 min | DOO= 348 3h e 30 min | DOO= 396 3h e 30 min | DOO= 260 3h e 30 min |
| Capacidade tratamento (Litros / dia) | 46.800 L | 33.400 L | 33.400 L | 33.400 L | 33.400 L |
| Quant. lodo gerado (Kg/batelada 13.000 L) | 120 Kg | 120 Kg | 132 Kg | 121 Kg | 134 Kg |
| Custo do Tratamento (R\$/batelada 13.000 L) | R\$ 120,00 | R\$ 211,00 | R\$ 220,00 | R\$ 255,00 | R\$ 264,00 |
| Viabilidade Técnica | OK | OK | OK | OK | OK |
| Pagamento taxa extra | + 10% | Zero | Zero | Zero | Zero |

5.5 Proposição das melhores alternativas de tratamento

Tendo em vista os resultados das análises realizadas em 5.3 e 5.4, propõe-se como melhores alternativas de tratamento os tratamentos conjugados 1 ou 2, com o tempo de reação de 2 horas, e as seguintes concentrações de reagentes, que apresentaram praticamente o mesmo custo operacional.

Tratamento conjugado 1: $[\text{Fe}^{+2}] = 300 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg/L}$

Tratamento conjugado 2: $[\text{Fe}^{+2}] = 500 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg/L}$

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pelos resultados conseguidos no transcorrer deste trabalho podemos concluir que pelas características do efluente testado (emulsão oleosa com pH > 8,0), a aplicação direta do tratamento com o Reagente de Fenton não é recomendada, por não se conseguir tratar o efluente, independente das várias concentrações de reagentes testadas. BIDGA (1995) cita que o pH ideal para o tratamento com reagente de Fenton situa-se na faixa de 3 a 4..

Já com a utilização da técnica conjugada tratamento físico químico, resultando na quebra da emulsão, seguido pelo tratamento com o Reagente de Fenton, os resultados obtidos satisfizeram ao objetivo desta pesquisa, que era conseguir uma DQO do efluente tratado menor que 450 mg/L.

Estes resultados indicam que os valores definidos para as variáveis estudadas são adequados aos objetivos propostos, gerando valores de DQO no efluente tratado que atendem às normas especificadas pela COPASA. Os melhores resultados são obtidos com:

- concentração inicial de Fe^{+2} igual a 500 mg/L;
- concentração inicial de H_2O_2 igual a 1250 mg/L; e
- tempo de reação entre 120 e 240 minutos.

Pelos resultados mostrados na Tabela 5.11 vemos que a diferença de custo entre o tratamento físico químico puro e os tratamentos conjugados 1 e 2 é em torno de R\$100,00 por batelada.

Considerando apenas estas opções de tratamento (1 e 2), que apresentaram uma menor diferença no custo, podemos concluir que com a aplicação de um destes tratamentos a empresa teria um custo mensal extra de R\$ 5.000,00 com o tratamento de 2 bateladas/dia (26.000 L), e funcionando cerca de 25 dias úteis.

Considerando também o valor a ser pago pela empresa da taxa extra de tratamento de esgoto, pela utilização do tratamento físico químico simples, calcula-se um valor a mais de 10% do valor pago, o que daria um custo variando entre R\$ 600,00 a R\$ 800,00 / mês.

Nem a viabilidade técnica e nem a geração de lodo podem ser considerados fatores impeditivos, já que ambos não sofrem alterações significativas comparando-se o tratamento atual e os propostos.

O valor a ser pago a mais pela empresa devido a diferença nos custos do tratamento, que ficam em torno de R\$ 4.200,00 a R\$ 4.400,00 também não são valores significativos perante

a melhoria do desempenho ambiental conseguido (redução do DQO do efluente final), e atendimento integral a legislação em vigor, visto que a empresa possui um sistema de gestão ambiental e está sempre investindo na melhoria contínua do seu desempenho ambiental.

Um fator a ser considerado na implantação deste tratamento conjugado, seria a capacidade de tratamento da ETE, que neste caso, devido ao aumento do tempo de tratamento em torno de 1 hora, estaria perdendo cerca de 30% de sua capacidade de tratamento.

Diante das considerações acima descritas, pode-se propor a extensão do turno de trabalho da ETE, que hoje é de um turno de 9 horas/dia, para 2 turnos de 8 horas/dia, como já é o caso dos turnos da produção. Com isto, aumenta-se a capacidade de tratamento da ETE, eliminando-se este fator impeditivo.

Os resultados deste trabalho em sua íntegra serão apresentados a diretoria da empresa, para as decisões sobre a implantação desta nova modalidade de tratamento de efluentes. Como a empresa vem buscando ao longo destes 06 anos de certificação ambiental melhorar sempre seu desempenho, existe uma grande probabilidade de se ter um parecer favorável a esta mudança.

Não foi sequer cogitada a aplicação da técnica de tratamento por foto Fenton devido a sua inviabilidade de aplicação na prática neste caso específico, não somente pelo seu custo, mas também pela infra-estrutura da ETE da empresa.

Objetivando auxiliar na análise dos resultados e nas considerações finais sobre o tratamento proposto, foram realizados testes qualitativos de cromatografia líquida do efluente bruto (óleo emulsionável a 1% em água), do efluente após o tratamento conjugado físico químico / Fenton (tratamento conjugado 4), bem como das matérias primas utilizadas na composição do óleo emulsionável. Estes testes de cromatografia foram realizados em outubro de 2007 no Laboratório de Análises Instrumentais do DESA, utilizando o equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou HPLC, Series 200 UV/VIS Detector, Perkin Elmer.

Para a realização dos testes todas as amostras foram diluídas em acetato de etila na proporção de 1:99 (v/v). Os testes de cromatografia foram realizados utilizando a Coluna Ace 5 C18 Silica Type (octodecyl silane chemically bonded to porous sílica), em eluição da fase móvel no regime isocrático com metanol/água (80:20), detecção por UV-Visível no comprimento de onda de 250 nm, e fluxo de 0,7 mL/min, com a coluna na temperatura $T = 35^{\circ}\text{C}$.

Todos os testes realizados foram apenas qualitativos visando verificar e comparar a eventual presença dos picos característicos dos compostos individuais do óleo no efluente bruto, mas, principalmente no efluente após o tratamento.

Como pode ser visto nos cromatogramas apresentados no **Anexo 1**, comparando-se apenas os cromatogramas do efluente bruto e do efluente após o tratamento, verificamos que no cromatograma do efluente após o tratamento apresenta-se apenas o pico característico do eluente utilizado, o acetato de etila concentrado (em 3,46 min), não tendo sido registrados os picos dos compostos presentes na amostra do efluente antes do tratamento. Isso demonstra que houve uma redução significativa na carga de compostos presentes na amostra inicial, porém, não podemos considerar que todos os compostos existentes no efluente inicial foram oxidados pelo tratamento com Fenton, pois existe a DQO residual (260 mg/L), que é indicativa da presença de compostos remanescentes no efluente. Estes compostos podem não ter sido detectados pela coluna utilizada (Ace C18), ou também pode ser um composto novo, resultante do tratamento com Fenton. A literatura cita que o tratamento com Fenton pode não oxidar totalmente os compostos orgânicos presentes na amostra, mas transformá-los em compostos menos tóxicos.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomendamos a continuação desta pesquisa buscando verificar a possibilidade de uma relação mais eficiente entre as concentrações de peróxido, de ferro, e o tempo de reação, com base na análise dos efeitos destas variáveis (planejamento fatorial), objetivando melhores desempenho do tratamento proposto, ou seja, resultados da DQO ainda menores do que os conseguidos, para extensão da aplicação desta técnica em outras empresas cujo limite legal da DQO para lançamento de efluentes seja menor que o estabelecido pela norma da COPASA, como o caso dos limites impostos pelo COPAM e pelo CONAMA

Objetivando também uma melhoria nos resultados obtidos, buscando não somente uma maior redução da DQO, como também a redução do tempo de reação e/ou das concentrações dos reagentes utilizadas, recomenda-se a aplicação de tratamento pelo processo foto Fenton.

Como na metodologia empregada nos testes de cromatografia líquida não foi possível detectar qual o(s) composto(s) haviam no efluente após o tratamento, recomenda-se a utilização de técnicas de cromatografia gasosa, com detecção por espectrometria de massa, que poderá identificar os compostos remanescentes por sua massa molecular.

Outra recomendação é de se determinar o teor de TOC (Carbono Orgânico Total), nas amostras do efluente bruto e tratado, para caracterizar e quantificar a transformação química em carbono mineral (CO_2), dos compostos orgânicos presentes na amostra após o tratamento testado.

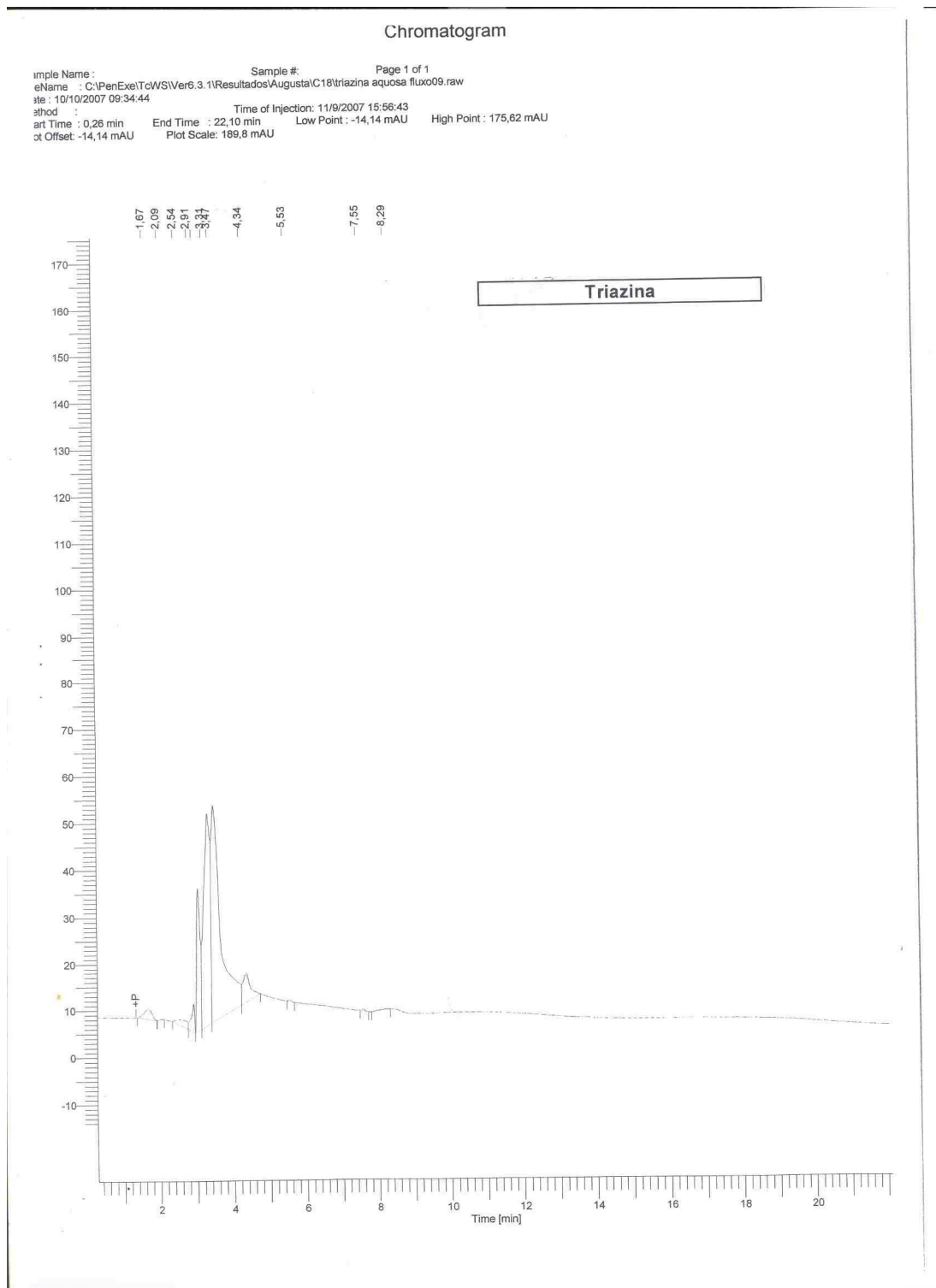
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.*, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005
- ASTM D 445 - Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, 1997
- ASTM D 5293 – Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils using Cold Cranking Simulator, between – 5 a –30 °C.
- BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.
- BIDOIA, E. D., DOMINGUES, R. F. Estudo da biodegradação do efluente oleoso automotivo (resumo expandido). Universidade Estadual Paulista – Arquivo do Instituto de Biologia, v. 71 (supl.), p. 1-74 , 2004.
- BISHOP, D.F. et. al. Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Wastewaters. *Ind. Eng. Chemical, Process Design & Development*, v. 7, p. 1110 –1117, 1968.
- CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of Ozone and Associated Oxidation Process en Drinking Water Treatment. *Water Research*, v. 32, n 11, p. 3208-3222. 1998.
- CARRETEIRO, R.P.; BELMIRO, P.N.; Lubrificantes e Lubrificação Industrial – Editora Interciência – IBP, 2006.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Conama). Resolução Conama n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem com estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes.
- CONSELHO DE POLÍTICA AMBIENTAL (Copam). Deliberação Normativa Copam n. 10, de 16 de dezembro de 1986. Estabelece conceitos, classificação normas e padrões de qualidade das águas e lançamento de efluentes nos corpos d'água.
- COPASA. Companhia de Saneamento de Minas Gerais. Norma Técnica T- 187/2, de 5 nov. 2002: Dispõe sobre o lançamento de efluentes líquidos não domésticos na rede pública coletora de esgotos.
- DEZOTTI, M.; REYES, R.; MANSILLA, H.; VILLASENOR, J.; ESPOSITO, E.; DURAN, N. Combined Photochemical and Biological Process for Treatment of Kraft Effluent. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 15, p. 211-219, 1998.
- ELAINE, R. L. T.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B* 126, p. 86-90, 2005.
- FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature (London)* 238, 37-38, 1972.
- GÁLVES, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogênea: estado del arte. *In CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea*, 2001.

- GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, v. 46, n.6, p 913-922, 2002.
- GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H_2O_2/Fe^{+2} ratio in Fenton's Treatment of a Carpet Dyeing Wastewater. *Journal of Hazardous Material*, 136 (3), p.763-769, 2006.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, C. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v. 13, p. 361- 377, 1993.
- KANG, S. F.; LIAO, C.H. et al. Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process. *Chemosphere* 46 (6): p. 923-928, 2002.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, v. 34, n.10, p. 2786-2790, 2000.
- LEE, C.; YOON, J. Temperature Dependence of Hydroxyl Radical Formation in the $hv/Fe^{+3}/H_2O_2$ e Fe^{+3}/H_2O_2 Systems. *Chemosphere*, v. 56, p. 923-934, 2004.
- KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Non-ionic Surfactantes. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2561 – 1568, 1999.
- LIN, S. H.; LO, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), p. 2050-2056, 1997.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3): 33-50, 2003.
- BARROS, N. N.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos – Como Fazer Experimentos – Editora UNICAMP, 2003.
- OLIVEIRA, N. P. T. Estudo da Tratabilidade de Efluentes Líquidos da indústria têxtil, através do sistema combinado lodo ativado por batelada, seguido de oxidação química. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. 2000. 161 p.
- OLIVEIRA, D. M. Utilização do Reagente de Fenton no pré tratamento de efluentes têxteis com vistas à melhoria na sua biodegradabilidade – Estudo de Caso. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. 2005. 75 p.
- PEREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, v. 36, p. 2.703 - 2.710, 2002.
- POOLE, A. J.; Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Water Research*, 38, p. 3458 – 3464, 2004
- QUÍMICA DE COLOIDES, TENSOATIVOS, SUPERFÍCIES E FLOTAÇÃO – disponível em <http://www.iq.unesp.br/flotação/modulo1.htm> - Acesso em 08/05/2006.
- RELATÓRIO “O ESTADO REAL DAS ÁGUAS”, lançado pela Defensoria das Águas em Brasília – 2004. Disponível em <http://www.defensoriadaagua.org.br>. Acesso em 08/11/2005
- RELATÓRIO “PREVISÃO AMBIENTAL GLOBAL 3” - Elaborado pelo PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente – 2002.

- RODRIGUES, A.N.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L. Utilização de Processos Combinados para Tratamento de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose – Trabalho publicado no Congresso Ibero-americano de Investigación em Celulosa y Papel, 2000.
- SINDICATO NACIONAL DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES (Sindicom). Home page Sindicom. Disponível em: <http://www.sindicom.com.br> (Estatísticas. Área de acesso restrito às associadas). Acesso em 06/02/2007
- STUART, M. P.; TAI, T. W.; JOHN, G. A. A Laboratory Study on the Degradation of Gasoline Contamination using Fenton's Reagent – Proceedings *54th Canadian Geotechnical Conference*, Calgary , p 1170 – 1177. 2001.
- SYNDER, C.H. *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, 2nd edition, New York, 1995.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 83 p, 2004.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- *Handbook of Advanced Oxidation Process*, 1998.
- WALLING, Cheves. Fenton's reagent Revisited. *Accts of Chemical Research*, v. 8, p. 125-131, 1975.

Cromatograma da triazina



Cromatograma do Acetato de etila

