

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Juliana Fernandes Alves

**Degradação de Efluente Industrial com Reagente de Fenton e Ferro
Zero Valente**

São Paulo

2007

Juliana Fernandes Alves

**Degradação de Efluente Industrial com Reagente
de Fenton e Ferro Zero Valente**

Juliana Fernandes Alves

**Degradação de Efluente Industrial com Reagente de Fenton e Ferro
Zero Valente**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo - IPT, para obtenção do título de Mestre
em Tecnologia Ambiental.**

Área de concentração: Mitigação de Impactos Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Wolney Castilho Alves

São Paulo

Fev. / 2.007

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

A474d

Alves, Juliana Fernandes

Degradação de efluente industrial com reagente de Fenton e Ferro Zero Valente. /
Juliana Fernandes Alves. São Paulo, 2007.
46p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Mitigação de
Impactos Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Wolney Castilho Alves

1. Efluente industrial 2. Indústria de defensivo agrícola 3. Fenol 4. Reagente de
Fenton 5. Ferro zero valente 6. Peróxido de hidrogênio 7. Tese I. Instituto de
Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Ensino
Tecnológico II. Título

08-139

CDU 628.54(043)

Dedicatória

Ao meu companheiro de vida, grande amigo e marido Gustavo,
dedico este trabalho.
Por todo seu carinho, amor e compreensão.

Agradecimentos

- Aos meus pais Ari e Fátima, meus amigos, que me ensinaram a ser persistente, seguir em frente, com fé no coração e certeza de que nunca estarei só.
- A Deus, pela vida, pelas oportunidades e desafios.
- Ao Dr Wolney Castilho Alves, pela orientação e amizade.
- Ao mestre Luciano Zanella, pela co-orientação, todo auxílio e amizade.
- Ao Instituto de Química da Unicamp, especialmente o pesquisador Juliano A. Andrade, pelo precioso auxílio.
- Aos professores do mestrado do IPT, especialmente Prof Dr Márcio Nahuz, pelo carinho, amizade e incentivo.
- Aos amigos do mestrado do IPT, especialmente: Laura, Yuri e Marlene, pelos constantes incentivos e conversas.
- A todos os meus familiares queridos, especialmente meus queridos irmãos: Fernando e Eduardo, minha sogra Nilza e cunhados: Fernanda, Mariana, Alessandra e Glayton.
- A minha avó Nena, sempre presente e me desculpando pela ausência, me cobrindo de amor e carinho. Estarei sempre ao seu lado.
- Aos meus padrinhos Toninho e Léa, pela amizade e pelas palavras certas nos momentos certos.
- Aos meus amigos: Cristiane, Janaína, Jose Roberto Ulian e Márcio Carvalho pelo incentivo (inclusive espiritual) nos momentos mais difíceis.
- E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para meu crescimento profissional.

RESUMO

DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL COM REAGENTE DE FENTON E FERRO ZERO VALENTE

A degradação de efluente orgânico industrial, de indústria de defensivo agrícola, com elevada concentração de fenol, empregando o Processo Oxidativo Avançado: Reagente de Fenton e o Processo Redutivo: Ferro Zero Valente, é o objetivo principal deste trabalho.

As reações com Ferro Zero Valente foram realizadas em batelada, com adição de ferro no início da reação. A lâ de aço foi utilizada como fonte de ferro, neste caso.

Os ensaios com Reagente de Fenton foram realizados em batelada ou em batelada alimentada (“fed batch reaction”). No primeiro caso, a quantidade calculada de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi transferida no início da reação e no segundo caso, foi adicionado a cada 10 minutos, completando 3 horas de dosagem, deste reagente.

A fonte de ferro para o processo oxidativo foi o sulfato ferroso.

A eficiência das reações foi calculada com base na redução da concentração de carbono orgânico total (COT) presente na amostra, desde o início ao final do ensaio.

Foi observado aumento na taxa de degradação de COT, utilizando-se Reagente de Fenton em reações em batelada alimentada, com concentração de H_2O_2 de 60.000mg/L e de Fe de 1.500mg/L (relação de 1 parte de Fe para 40 partes de H_2O_2).

Palavras-chave: POA, Peróxido de hidrogênio, Reagente de Fenton, Ferro Zero Valente, Fenol, Fenton

ABSTRACT

Industrial Effluent degradation using Fenton Reactant and Zero-Valent Iron Metal

The main focus of this work is the degradation of organic compounds in Industrial Effluent, from pesticide industry, which has high concentrations of phenol, using Advanced Oxidative Process (AOP): Fenton Reactant and Reductive Process: Zero-Valent Iron Metal.

Zero-Valent Iron reduction was conducted as batch reaction, adding all iron quantity on the beginning of the reaction. Steel wool was used as iron source.

Fenton Reactant was conducted as batch and fed batch reaction. On the first one, the oxidant, hydrogen peroxide (H_2O_2), was added once on the reaction, in the beginning. And to fed batch type, the H_2O_2 was added every 10 minutes, during 3 hours of reaction.

Ferrous sulphate was used, in oxidative process, as ferrous ion source, which is reaction catalyst.

The efficiency of those reactions was calculated based on the reduction of Total Organic Carbon (TOC) concentration, in the samples.

It was observed an improvement in degradation of TOC using Fenton, on fed batch type reactions, using 60.000mg/L of hydrogen peroxide and 1.500mg/L of iron (relation between iron and hydrogen peroxide of 1 to 40).

Keywords: AOP, Hydrogen peroxide, Fenton Reactant, Zero Valent Iron, Phenol.

LISTA DE ABREVIATURAS

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

E₀ – potencial de oxidação – redução

g/L – unidade de concentração, gramas por litro

h – unidade de tempo, hora

HO₂• - radical hidroperoxila

HO• - radical peroxila

IC ou CI - Carbono Inorgânico

k – constante de velocidade

km³ – Unidade de volume, kilometro cúbico

L – unidade de volume, litro

m³ – unidade de volume, metro cúbico

mg/L – unidade de concentração, miligrama por litro

n° ou N° - número

pH – potencial hidrogeniônico

POA – Processos Oxidativos Avançados

TOC ou COT – Carbono Orgânico Total

TC ou CT – Carbono Total

UV – ultravioleta

V – unidade, Volts

°C – unidade de temperatura, graus Celsius

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo de legislação ambiental, aplicável a efluentes industriais, apresentando os VMP – Valores máximos permitidos	8
Tabela 2 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA)	14
Tabela 3 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA), entre heterogêneos e homogêneos	15
Tabela 4 - Poder oxidante de reagentes mais usuais	18
Tabela 5 - Constantes de velocidade (k em $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) do radical hidroxila e do ozônio para alguns compostos orgânicos.....	19
Tabela 6 - Parâmetros do efluente, objeto de estudo deste trabalho.....	31
Tabela 7 – Análise de DQO, DBO, concentração de fenol, pH e TOC.....	36
Tabela 8 – Dados e resultados dos ensaios com Ferro Zero Valente.....	37
Tabela 9 –Dados e resultados dos ensaios com Processo Oxidativo: Reagente de Fenton	41
Tabela 10 – Dados e resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação “ <i>fed batch</i> ” 1C:10H ₂ O ₂	43
Tabela 11 – Dados e resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação em batelada alimentada, com relação 1C:5H ₂ O ₂	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação de DQO e DBO, como proposição para análise de biodegradabilidade. Fonte: JARDIM & CANELA, 2004	12
Figura 2 – Rota de decomposição do fenol, com reagente de Fenton. Fonte: ZAZO et alii, 2005.	21
Figura 3 – Separação das fases formadas durante o ajuste de Ph	33
Figura 4 – Resultados dos ensaios com Processo Redutivo: Ferro Zero Valente	38
Figura 5 - Resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação “ <i>fed batch</i> ” 1C:10H ₂ O ₂	43
Figura 6 - Resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação em batelada alimentada 1C:5H ₂ O ₂	44
Figura 7 - Resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação “ <i>fed batch</i> ”, comparativo entre amostras M e P	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Poluição Ambiental: O problema da contaminação da água e a busca de soluções	5
3.2. A Legislação Ambiental Brasileira	6
3.3. Fenol	9
3.4. Tecnologias de Tratamento de Efluentes	9
3.4.1. Métodos envolvendo transferência de fase	9
3.4.2. Métodos oxidativos	10
3.4.2.1. Métodos Oxidativos Convencionais	10
3.4.2.1.1. Incineração	10
3.4.2.1.2. Processos Oxidativos Biológicos	11
3.4.2.2. Oxidação Química	12
3.4.2.2.1. Sistemas Homogêneos	15
3.4.2.2.2. Sistemas Heterogêneos	16
3.4.2.2.3. Radical Hidroxila	17
3.4.2.2.4. Reação de Fenton	20
3.4.2.2.4.1 Parâmetros importantes para Reação de Fenton	23
3.4.2.2.5. Aplicação do Reagente de Fenton	27
3.4.2.2.6. Vantagens da utilização do reagente de Fenton	29
3.4.3. Tratamento Redutivo Ferro Zero-Valente	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1 Reagentes	31
4.1.1. Efluente	31
4.1.2. Peróxido de Hidrogênio	31
4.1.3. Sulfato Ferroso	31
4.1.4. Ácido Sulfúrico	32

4.1.5. Lã de aço	32
4.2. Procedimentos de Análises	32
4.2.1. Amostragem.....	32
4.2.2. Pré-tratamento da amostra	33
4.2.3. Tratamento com Ferro Zero-Valente	33
4.2.4. Tratamento Oxidativo com reagente de Fenton.....	34
4.2.5. Carbono Orgânico Total.....	35
4.2.6. pH.....	35
4.2.7. Demanda Química e Biológica de Oxigênio	35
5. RESULTADOS	36
5.1. Relação DQO/DBO e biodegradabilidade	37
5.2. Resultados para Reação Ferro Zero Valente.....	37
5.2.1. Fonte de Ferro.....	38
5.2.2. Aplicação e resultados.....	39
5.3. Reagente de Fenton	39
5.3.1. Reação em Batelada.....	40
5.3.2. Reação em batelada alimentada (“fed batch reaction”).....	42
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	46
6.1. Ferro Zero Valente	46
6.2. Reação de Fenton.....	46
6.3. Viabilidade do tratamento com Reagente de Fenton	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes industriais contendo compostos tóxicos, misturas complexas ou soluções muito concentradas é um assunto de grande interesse para empresas e pesquisadores, pois o gerenciamento inadequado nestes casos pode causar impactos ambientais de elevada magnitude.

Há uma grande variedade de processos de tratamento conhecidos e disponíveis para os geradores de efluentes e resíduos industriais, cada qual com suas vantagens e desvantagens. E a seleção do processo de tratamento mais eficaz envolve alguns aspectos: eficiência, simplicidade, custos de construção e operação, área requerida para instalação do sistema de tratamento, segurança na operação, resíduos sólidos formados entre outros (SPERLING, 1996 apud TEIXEIRA, 2002).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado, nos últimos 20 anos, devido a comprovada eficiência no tratamento para alguns compostos orgânicos recalcitrantes ou tóxicos.

Para a degradação do efluente, objeto deste estudo, que apresenta elevada concentração inicial de fenol, foram testados o POA, Reagente de Fenton e Processo Redutivo, com Ferro Zero Valente. A eficiência dos ensaios foram analisadas com relação a taxa de degradação de Carbono Orgânico Total (COT).

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como principal objetivo verificar a eficiência da aplicação dos métodos de degradação: Processo Oxidativo Avançado (Reagente de Fenton) e Processo Redutivo (Ferro Zero Valente), em uma fase de efluente industrial.

A eficiência, dos processos de degradação aplicados, foi analisada com relação a redução da concentração de carbono orgânico total (COT) presente na amostra, durante as reações.

A fase do efluente industrial utilizada nas análises é proveniente de indústria de defensivos agrícolas e apresenta concentração de fenol para a qual não se recomenda processos biológicos de degradação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluição Ambiental: o problema da contaminação da água e a busca de soluções

A poluição ambiental é um dos grandes problemas enfrentados pelos países desenvolvidos e em desenvolvimento, decorrente de uma série de fatores, como: o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação, a falta de consciência ambiental, a falta de informações ou de conhecimentos sobre os malefícios do uso de certas substâncias e o uso de procedimentos incorretos, ou impróprios, para destinação e descarte de resíduos, que acabam agravando o problema.

O crescente interesse pela não contaminação das águas tem impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes, mais eficientes, com menor custo e implantação de processos de tratamento de resíduos ambientalmente corretos. Além disso, “novos” conceitos ambientais, como o conceito de “desenvolvimento sustentável”, os fóruns mundiais sobre o assunto, legislações com medidas mais restritivas e o início da conscientização ambiental através da propagação de informações e programas educativos têm contribuído para a melhoria do cenário mundial (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O tratamento de efluentes e resíduos é um assunto de extremo interesse aos seus geradores, aos órgãos ambientais e a população como um todo, pois o gerenciamento inadequado destes resíduos pode causar impactos ambientais consideráveis.

Maior atenção tem sido conferida ao controle de “poluição das águas”, devido a sua importância para vida humana na Terra. Embora, o volume de água no Planeta Terra seja grande (1,41 bilhões de km³): 98% deste volume encontra-se como água salgada, nos oceanos e mares e 2% como água doce. Destes 2% de águas doces, 87% se encontram na forma de geleiras e o restante divide-se entre águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Como o processo de dessalinização possui custo elevado, o homem possui somente 2.000km³ de água doce (na forma de rios) para satisfazer suas necessidades (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

No Brasil algumas ações foram tomadas, visando melhorar o gerenciamento dos recursos hídricos. Em 1995 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. E em 1997 foi sancionada a Lei nº 9.433 que define a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de assegurar, à atual e às futuras gerações, a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos.

E para regulamentar o uso das águas dos rios e lagos e implementar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, garantindo o seu uso sustentável, foi criada em 2002 a Agência Nacional das Águas (ANA) (PEREIRA E FREIRE, 2005).

A Lei Nº. 9.433, de 8 de janeiro de 1997, reconhece os recursos hídricos como bem público, com valor econômico, cuja utilização deve ser controlada. Esta questão tem gerado muita polêmica e induzido a novas posturas nos ramos produtivos, principalmente no industrial.

A preocupação das empresas, em geral, com relação à minimização de impactos ambientais, buscando melhorar os tratamentos de seus resíduos tem, também, causas sócio/mercadoológicas, pois estas devem manter a imagem positiva juntamente a população e clientes, o que as torna mais competitivas em um mercado exigente, conscientizado e questionador (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Especial atenção deve ser atribuída a poluição causada por resíduos orgânicos tóxicos, pois os efeitos adversos destes compostos na saúde humana são causados através da contaminação de águas e de alimentos.

Diante da problemática ligada a geração de resíduos tóxicos e, principalmente, da dificuldade em se obter elevada eficiência no tratamento de determinados resíduos orgânicos, utilizando-se tecnologias convencionais, as tecnologias emergentes com os Processos Oxidativos Avançados (POA), tem se destacado como eficazes, atraentes e recomendadas para o tratamento de matrizes (solo/água) contaminadas por compostos tóxicos e recalcitrantes, dificilmente tratáveis pelos métodos convencionais.

3.2. A Legislação Ambiental Brasileira

A classificação dos corpos de água e a definição de diretrizes ambientais para seu enquadramento, além da definição de condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água são definidos pela Resolução CONAMA N°. 357, de 17 de março de 2005.

No Estado de São Paulo, o lançamento de qualquer fonte poluidora em sistema público de esgoto, provido de tratamento com capacidade e tipo adequado, deve obedecer a limites estabelecidos na Legislação Estadual, Lei N° 997 de 31/05/1976 regulamentada pelos Decretos N°. 8.468 de 08/09/1976 e N°. 15.425 de 23/07/1980. Este último dispositivo legal em seu artigo 19A, determina que deve haver ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral (inciso V) e ausência de qualquer substância em concentrações potencialmente tóxicas a processos biológicos de tratamento de esgoto (inciso VII), além de estabelecer que o gerador do lançamento é responsável por não lançar substâncias em concentrações que prejudiquem o bom funcionamento dos sistemas de tratamento de esgoto públicos.

Caso o lançamento ocorra em sistema público de esgotos, sem capacidade de tratamento e tipo adequado serão aplicáveis os padrões de emissão determinados na Lei N° 997/76, Decreto N°. 8.468 de 08/09/1976 artigo 18. Este artigo regulamenta os limites de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, direta ou indiretamente, em corpos d'água. Além disso, apresenta limites específicos para fenol ou outros solventes, menciona que para substâncias potencialmente prejudiciais, as concentrações máximas podem ser estabelecidas para cada caso, a critério da CETESB (inciso VIII).

Em razão da imensa diversidade atual de compostos orgânicos disponíveis e de outros que vão sendo sintetizados, é muito difícil que uma legislação englobe a totalidade destes compostos. Assim, vale salientar que a Resolução CONAMA N°. 357, de 17 de março de 2005, atribui responsabilidade ao gerador, do descarte de efluentes ou resíduos com substâncias em concentrações consideradas prejudiciais e que possam vir a causar problemas de impactos ambientais.

A Tabela 1, a seguir, apresenta um quadro comparativo de lei estadual citada (artigo 18) e resolução CONAMA N°. 357 com valores máximos permitidos para os parâmetros abrangidos por elas.

Tabela 1 - Comparativo de legislação ambiental aplicável a efluentes industriais, apresentando os VMP – Valores máximos permitidos

Parâmetro	Unidade	Decreto 8.468 de 08/09/1976, Artigo 18	Resolução CONAMA 357 de 17/03/2005, Artigo 34
Arsênio	mg.L ⁻¹ As	0,2	0,5
Bário	mg.L ⁻¹ Ba	5,0	5,0
Boro	mg.L ⁻¹ B	5,0	5,0
Cádmio	mg.L ⁻¹ Cd	0,2	0,2
Chumbo	mg.L ⁻¹ Pb	0,5	0,5
Cianeto	mg.L ⁻¹ CN ⁻¹	0,2	0,2
Clorofórmio	mg.L ⁻¹ CHCl ₃	*	1,0
Cobre	mg.L ⁻¹ Cu	1,0	1,0
Cromo Hexavalente	mg.L ⁻¹ Cr(VI)	0,1	*
Cromo Total	mg.L ⁻¹ Cr	5,0	0,5
DBO (5dias)	mg.L ⁻¹ O ₂	60 ou 80% de redução	*
Dicloroetano	mg.L ⁻¹	*	1,0
Estanho	mg.L ⁻¹ Sn	4,0	4,0
Fenóis totais ^C	mg.L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH	0,5	0,5
Ferro	mg.L ⁻¹ Fe ²⁺	15,0	15,0
Fluoreto	mg.L ⁻¹ F	10,0	10,0
Manganês	mg.L ⁻¹ Mn ²⁺	1,0	1,0
Material flutuante		*	ausente
Materiais sedimentáveis	ml/L	1,0 ^A	1,0 ^{A, B}
Mercurio	mg.L ⁻¹ Hg	0,01	0,01
Níquel	mg.L ⁻¹ Ni	2,0	2,0
Nitrogênio amoniacal total	mg.L ⁻¹ N	*	20,0
Óleos e graxas	mg.L ⁻¹	100,0	*
Óleos minerais	mg.L ⁻¹	*	20,0
Óleos vegetais	mg.L ⁻¹	*	50,0
pH	Unidades de pH	5 a 9	5 a 9
Prata	mg.L ⁻¹ Ag	0,02	0,1
Resíduo sedimentável	mg.L ⁻¹	1,0	1,0
Selênio	mg.L ⁻¹ Se	0,02	0,3
Sulfato	mg.L ⁻¹ SO ₄ ⁻	*	*
Sulfeto	mg.L ⁻¹ S ²⁻	*	1,0
Temperatura	°C	<40	<40
Tetracloroeto de carbono	mg.L ⁻¹ CCl ₄	*	1,0
Tricloroetano	mg.L ⁻¹	*	1,0
Zinco	mg.L ⁻¹ Zn	5,0	5,0

Legenda: ^A - em teste de uma hora em "cone imhoff".

^B - Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes.

^C - substâncias que reagem com 4-aminoantipirina.

3.3. Fenol

Os fenóis e seus derivados podem estar presentes nos efluentes de diversos processos industriais como, por exemplo: processamento da borracha, de colas e adesivos, de resinas impregnantes, de componentes elétricos (plásticos) e siderurgias.

Os efluentes contendo fenóis em concentração elevada são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais

No Estado de São Paulo, o lançamento de efluentes contendo fenol para rede de tratamento de efluentes, com tipo e capacidade de tratamento adequados é regulamentado pelo Artigo 19A, supra citado, com limite superior de 5,0 mg/L. E para lançamento diretamente ao corpo receptor o limite é de 0,5 mg/L, regulamentado pelo Artigo 18 da mesma legislação, Decreto n.º 8.468 de 08/09/1976.

MAIORANO *et alii* (2005), discutiram condições de tratamento de efluentes fenólicos com oxidação biológica em reator aeróbio, com concentração inicial de 500 mg/L. COSTA *et alii*, 2005, também analisaram condições de adaptação da biomassa com concentração inicial de fenol igual a 1.000mg/L. Ambos confirmaram o uso potencial de oxidação biológica, com culturas adaptadas para a biodegradação do fenol, nas concentrações analisadas.

3.4. Tecnologias de Tratamento de Efluentes

Com base na destruição de poluente, os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos basicamente em dois grupos: métodos envolvendo transferência de fase e processos oxidativos.

3.4.1. Métodos envolvendo transferência de fase

São métodos não destrutivos, pois os poluentes são transferidos de uma fase para outra fase, diminuindo significativamente seu volume no meio contaminado. Após o tratamento são obtidas duas fases: a fase com a água ou efluente residual e a fase concentrada de contaminante, usualmente denominada fase orgânica.

São classificados como métodos de transferência de fase: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração convencional, filtração em membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, absorção, "air-stripping", centrifugação, osmose reversa, extração, destilação, evaporação e etc.

3.4.2. Métodos oxidativos

Do ponto de vista basicamente químico, uma reação de oxidação/redução é aquela que envolve transferência de elétrons entre os reagentes, um dos compostos perde elétrons (se oxida), enquanto o outro ganha elétrons (se reduz). A oxidação química pode ser uma forma de transformar compostos tóxicos em outros menos tóxicos, que podem ser melhor assimilados nos ciclos da natureza.

A oxidação pode ser total ou parcial. Os produtos finais da oxidação total de um composto orgânico (também denominada mineralização) são dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). No entanto, na oxidação parcial, deve-se dar especial atenção aos compostos formados, pois estes podem ser mais tóxicos que os compostos originais. (JARDIM & CANELA, 2004).

3.4.2.1. Métodos Oxidativos Convencionais

Os métodos oxidativos convencionais têm como vantagem a oxidação ou degradação do poluente e não simplesmente, sua transferência para outra fase. Como exemplo de processos oxidativos convencionais pode-se citar a incineração e os processos biológicos.

3.4.2.1.1. Incineração

Na incineração os compostos orgânicos são submetidos à temperaturas superiores a 850°C, o que provocam a mineralização destes compostos.

Há certa polêmica sobre os impactos ambientais causados por este processo de tratamento. Alguns trabalhos recomendam a utilização da incineração, controlando-se suas emissões, como único meio na destruição de resíduos sólidos e outros trabalhos afirmam que este processo é fonte de contaminante ao meio ambiente, pois muitos produtos lançados são bioacumulativos e persistentes (JARDIM & CANELA, 2004).

3.4.2.1.2. Processos Oxidativos Biológicos

Neste tipo de tratamento, microorganismos (bactérias, fungos, protozoários e outros) promovem a decomposição da matéria orgânica. A decomposição biológica pode ser aeróbia, com bactérias e fungos, consumindo oxigênio, gerando CO₂ e H₂O, ou anaeróbia, com bactérias que na ausência de oxigênio molecular, geram CO₂ e metano (CH₄).

A eficiência destes processos de tratamento está relacionada à biodegradabilidade do efluente, que também define o grau de eliminação dos contaminantes. O emprego de tratamentos biológicos requer a realização prévia de ensaios de tratabilidade, para determinação da biodegradabilidade dos contaminantes presentes. Efetuar uma proposição teórica acerca do grau de eliminação de contaminantes em um sistema biológico é extremamente vago. Os dados em literatura e a experiência técnica podem fornecer indicativos para dimensionamento do tratamento (SAWYER *et alii*, 1994).

Há duas variáveis importantes para análise da tratabilidade de um efluente: a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. No caso da DBO_{5,20}, analisa-se a quantidade de oxigênio consumido durante 5 dias, numa temperatura de incubação de 20 °C (CETESB, 2006).

E a outra variável importante é a Demanda Química de Oxigênio (DQO), que é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de efluentes sanitários e de efluentes industriais. É muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos (CETESB, 2006).

Para um dado efluente, a relação DQO/DBO pode fornecer indícios sobre o tipo de oxidação que será efetivo na destruição da carga orgânica presente. Segundo Jardim & Canela (2004) se a relação DQO/DBO é menor que 2,5 o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação DQO/DBO encontra-se entre 2,5 e 5,0, este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se atinja nível de remoção de carga orgânica desejável, e se a relação DQO/DBO for maior que 5,0, então o processo biológico tem pouca chance de sucesso, e a oxidação química aparece como um processo alternativo, conforme representado na Figura 1 (JARDIM & CANELA, 2004).

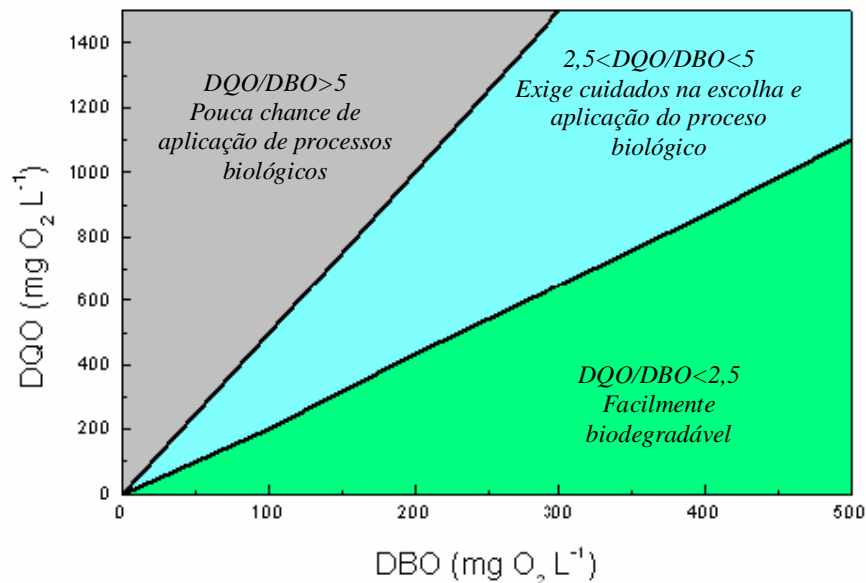


Figura 1 – Relação de DQO e DBO, como proposição para análise de biodegradabilidade. Fonte: JARDIM & CANELA, 2004

Segundo a CETESB (2006), é comum aplicar-se tratamentos biológicos para efluentes com relações DQO/DBO_{5,20} de 3/1, mas valores muito elevados desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso no tratamento biológico, uma vez que a fração biodegradável, medida pela DBO, torna-se pequena. E ainda deve-se considerar o efeito tóxico de algumas substâncias sobre os microrganismos, exercido pela fração não biodegradável do efluente, no tratamento biológico.

A presença de poluentes organoclorados tóxicos no esgoto pode provocar a inibição da atividade bacteriana em tratamentos do tipo biológico, pois são processos sensíveis às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (RIZZO, 2005).

3.4.2.2. Oxidação Química

A utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é uma prática antiga, há trabalhos de 1886 relatando a utilização de ozônio como desinfetante. A terminologia “Tecnologia de Oxidação Avançada” foi empregada inicialmente em 1973, durante o Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Alguns trabalhos foram precursores no desenvolvimento de tecnologias de oxidação avançada, como trabalho de Fujishima e Honda (1972 apud JARDIM & CANELA, 2004) que descreve a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio (TiO_2) gerando hidrogênio e oxigênio. Provavelmente, os primeiros trabalhos foram pontos de partida para que as tecnologias de oxidação avançadas fossem conhecidas e difundidas, pois a partir destes, o desenvolvimento dessas tecnologias ocorreu em 4 etapas (GALVEZ et alli, 2001 apud TEIXEIRA & JARDIM, 2004):

- A primeira etapa, entre 1976 e 1985, em que são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê aplicação concreta destes processos para tratamento de efluentes e água.
- A segunda etapa, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se a preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e grande número de estudiosos vêem estes processos como método universal para degradação de poluentes orgânicos.
- A terceira etapa, entre início e final da década de 90, na qual ocorre a disseminação de resultados contraditórios sobre estes processos, gerando debates sobre suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes.
- A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades de aplicação destes processos, resultando em aplicação viável e competitiva.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) caracterizam-se por transformar grande parte dos poluentes orgânicos em CO_2 , água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação, que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem elevado potencial de oxidação.

Os POA são considerados processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. Além disso, podem ser utilizados na mineralização de compostos orgânicos em fase aquosa, fase gasosa e adsorvidos em matriz sólida.

Diversos sistemas podem ser classificados como POA e a maioria utiliza uma combinação de oxidantes fortes, como O_3 e H_2O_2 , com catalisadores, como íons metálicos ou fotocatalisadores e com o emprego ou não de irradiação (como ultravioleta (UV), ultra-som ou feixe de elétrons).

Os POA podem ser subdivididos inicialmente, entre processos fotoquímicos e não-fotoquímicos, conforme alguns exemplos citados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA)

Processos Oxidativos Avançados	
Não Fotoquímicos	Fotoquímicos

- Ozonização em meio alcalino (O_3/OH^-)	- UV/ peróxido de hidrogênio
- Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2)	- UV/ O_3
- Processos Fenton ($Fe^{2+}/H^+/H_2O_2$) e correlatos	- Foto-Fenton e correlatos
- Oxidação eletroquímica	

Fonte: Modificado de DOMÈNECH *et alii*, 2001

Os POA são especialmente úteis para as etapas de pré-tratamento em processo de tratamento biológico ou em processo de pós-tratamento, com objetivo de facilitar o tratamento biológico, no primeiro caso, ou permitir lançamento em corpo receptor, no segundo caso.

A aplicação de pré-tratamento oxidativo empregando geradores de radical hidroxila permite a destruição de compostos inibidores que poderiam limitar o tratamento biológico. Mesmo quando não ocorre a mineralização completa dos compostos, se os compostos intermediários forem mais facilmente tratáveis biologicamente, o POA já pode ser considerado eficaz e útil (SCOTT & OLLIS, 1995).

Esses processos também podem ser subdivididos em processos heterogêneos (que empregam catalisadores sólidos) e homogêneos. A Tabela 3, a seguir, apresenta a classificação de alguns processos oxidativos, conforme mencionado.

Tabela 3 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA), entre heterogêneos e homogêneos.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Com irradiação
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	Sem irradiação
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
	H_2O_2/Fe^{2+}
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	Com irradiação
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/H_2O_2/UV$

Fonte: Modificado de DOMÈNECH *et alii*, 2001

3.4.2.2.1. Sistemas Homogêneos

Nos sistemas homogêneos, não são utilizados catalisadores na forma sólida, o mecanismo de degradação do poluente pode ser de duas formas distintas:

- Fotólise direta com ultravioleta UV – Nesse processo a luz é responsável pela destruição do poluente. A fotólise direta, normalmente, tem eficiência menor que os processos que empregam radical hidroxila. Portanto, a maior parte dos estudos busca benefícios do uso da radiação juntamente com um outro oxidante, como: O_3/UV , H_2O_2/UV e $O_3/H_2O_2/UV$ (TEXEIRA & JARDIM, 2004).
- Geração de radical hidroxila – A geração do radical hidroxila ocorre a partir da reação de oxidantes fortes, como H_2O_2 e o O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, radical hidroxila também pode ser gerado por outros métodos, como pela oxidação eletroquímica (TEXEIRA & JARDIM, 2004).

3.4.2.2.2. Sistemas Heterogêneos

Estes sistemas utilizam catalisadores sólidos, que aceleram a velocidade de reação.

Há diversos catalisadores mencionados em literatura, como: TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , ZnS , CdS e V_2O_5 . A escolha do catalisador depende de testes químicos e da análise de vantagens e desvantagens no emprego de cada um deles (TEXEIRA & JARDIM, 2004).

Com relação aos métodos convencionais de oxidação química, pode-se destacar algumas vantagens dos POA (DOMÈNECH *et alii*, 2001):

- Não são tecnologias de transferência de fase, já que reagem provocando oxidação dos poluentes.
- Geralmente se obtém a mineralização completa (destruição) do contaminante, o que difere das tecnologias convencionais que não empregam espécies fortemente oxidantes e conseqüentemente não atingem a completa oxidação da matéria orgânica.
- Geralmente não geram lodos os quais requerem um processo adicional de tratamento e/ou disposição com conseqüente elevação de custos.
- Permitem transformar contaminantes refratários (MANAHAN, 2000), em produtos facilmente tratáveis através de métodos mais econômicos como tratamento biológico.
- Podem ser utilizados no tratamento de contaminantes com concentrações muito baixas, até ao nível de ppb.
- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos como, por exemplo, a incineração.
- Eliminam efeitos sobre a saúde provenientes de desinfetantes e oxidantes residuais como o cloro.

E para que a oxidação química seja a mais econômica possível, os critérios listados a seguir devem ser observados (DOMÈNECH *et alii*, 2001):

- Deve-se certificar que o tratamento biológico é inviável.
- Deve-se verificar viabilidade técnica e econômica de realizar a mineralização dos compostos utilizando POA, considerando o custo da mineralização (principal custo - quantidade de reagente a ser consumida) e o custo de realizar um pré-tratamento utilizando POA (principal custo - quantidade de reagente a ser consumida + custo do pós-tratamento para mineralização).
- Deve-se verificar se a oxidação parcial geraria produtos tóxicos.
- Não utilizar doses em excesso de oxidante no processo de tratamento, gerando concentrações residuais significantes de oxidante, que significam desperdício de reagente.

3.4.2.2.3. Radical Hidroxila

O radical hidroxila pode ser gerado através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como: dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLAC *et alii*, 1997 apud DOMÈNECH, *et alii*, 2001).

Devido a sua alta reatividade ($E_0 = 2,06V$), menor apenas que o elemento flúor (Ver Tabela 4), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classe de compostos, promovendo a sua total mineralização, gerando compostos inócuos como oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos orgânicos (LEGRINI *et alii*, apud ANDRADE, 2005).

Tabela 4 - Poder oxidante de reagentes mais usuais

Oxidantes	Potencial oxidantes (eV)
Flúor	2,23
Radical Hidroxila	2,06
Oxigênio Atômico (singlete)	1,78
Peróxido de Hidrogênio	1,31

Radical Hidroperoxila	1,25
Permanganato	1,24
Ácido Hipobromoso	1,17
Dióxido de Cloro	1,15
Ácido Hipocloroso	1,10
Ácido Hipiodoso	1,07
Cloro	1,00
Bromo	0,80
Iodo	0,54

Fonte: BIGDA, 1995 apud ANDRADE, 2005.

Segundo Spinks & Woods (1990 apud RIZZO, 2005), em condições ácidas o radical hidroxila terá um maior potencial de oxidação, pois em solução alcalina (com valor de pH igual a 11), o radical hidroxila e o H₂O₂ reagem para formar um óxido e um íon peróxido.

A reação do radical hidroxila, •OH, com compostos orgânicos pode ser classificada em quatro mecanismos: adição de radical hidroxila, abstração de hidrogênio, transferência de elétron e interação de radicais (US Peroxide, 2005).

A adição de radical hidroxila usualmente ocorre na presença de compostos orgânicos contendo sistemas aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono, conforme representado na equação (3.1), a seguir.



Na abstração do hidrogênio, os produtos são água e um radical orgânico livre, conforme representado na equação (3.2), a seguir.



A transferência de elétrons é geralmente encontrada em reações entre o radical hidroxila e íons inorgânicos, conforme representado na equação (3.3), a seguir.



A interação entre radicais ocorre quando um radical reage com outro ou com estrutura semelhante, se combinando para formar um produto estável, conforme representado na equação (3.4), a seguir. Esta é uma reação indesejada nos Processos Oxidativos Avançados.



Na aplicação do reagente de Fenton, para efluentes industriais, as condições reacionais são escolhidas e ajustadas para favorecer os mecanismos adição de radical hidroxila e de abstração de hidrogênio, representados nas equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

A Tabela 5, a seguir, apresenta algumas constantes de velocidade de reação do radical hidroxila, as quais podem ser comparadas com as constantes obtidas para o ozônio.

Tabela 5 - Constantes de velocidade (k em L.mol⁻¹.s⁻¹) do radical hidroxila e do ozônio para alguns compostos orgânicos

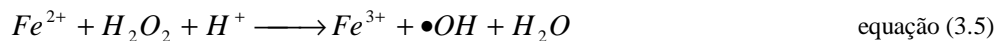
Composto	•OH	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ⁻¹ - 10 ³
Fenóis	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Álcoois	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

Fonte: The AOT Handbook, 1996 apud RIZZO, 2005.

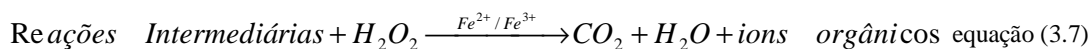
3.4.2.2.4. Reação de Fenton

A reação entre o íon Fe(II) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é conhecida como reação de Fenton. Inicialmente descrita em 1894, esta reação é utilizada para produção de radical hidroxila para oxidação.

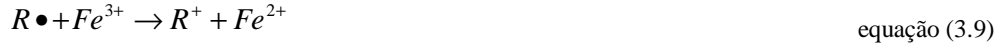
Consiste na combinação de íon ferroso com peróxido de hidrogênio em condições ácidas, conforme representado na equação 3.5, a seguir (ANDRADE, 2005)



Como o número de reações envolvidas, no processo com Reagente de Fenton, é grande, apresenta-se uma forma simplificada da reação com seus reagentes e produtos, nas equações 3.6 e 3.7, a seguir (ZAZO *et alii*, 2005).



Dantas (2005) propõe as reações representadas nas equações (3.8) e (3.9), como as reações de oxidação de um composto oxidável genérico.



O processo de oxidação com Reagente de Fenton é muito utilizado no pré-tratamento de efluentes, para reduzir a toxicidade do efluente, até que esse possa ser tratado em tratamentos convencionais, devido a elevada quantidade de peróxido de hidrogênio que seria necessária para atingir a oxidação total dos compostos utilizando-se este método (ZAZO *et alii*, 2005).

No caso da oxidação do fenol, as etapas intermediárias são importantes, pois podem formar compostos mais tóxicos que o próprio composto original, como a hidroquinona e o p-benzoquinona (ZAZO *et alii*, 2005).

Zazo *et alii*, 2005, apresenta uma rota proposta para a oxidação do fenol com Reagente de Fenton, conforme representado na Figura 2, a seguir.

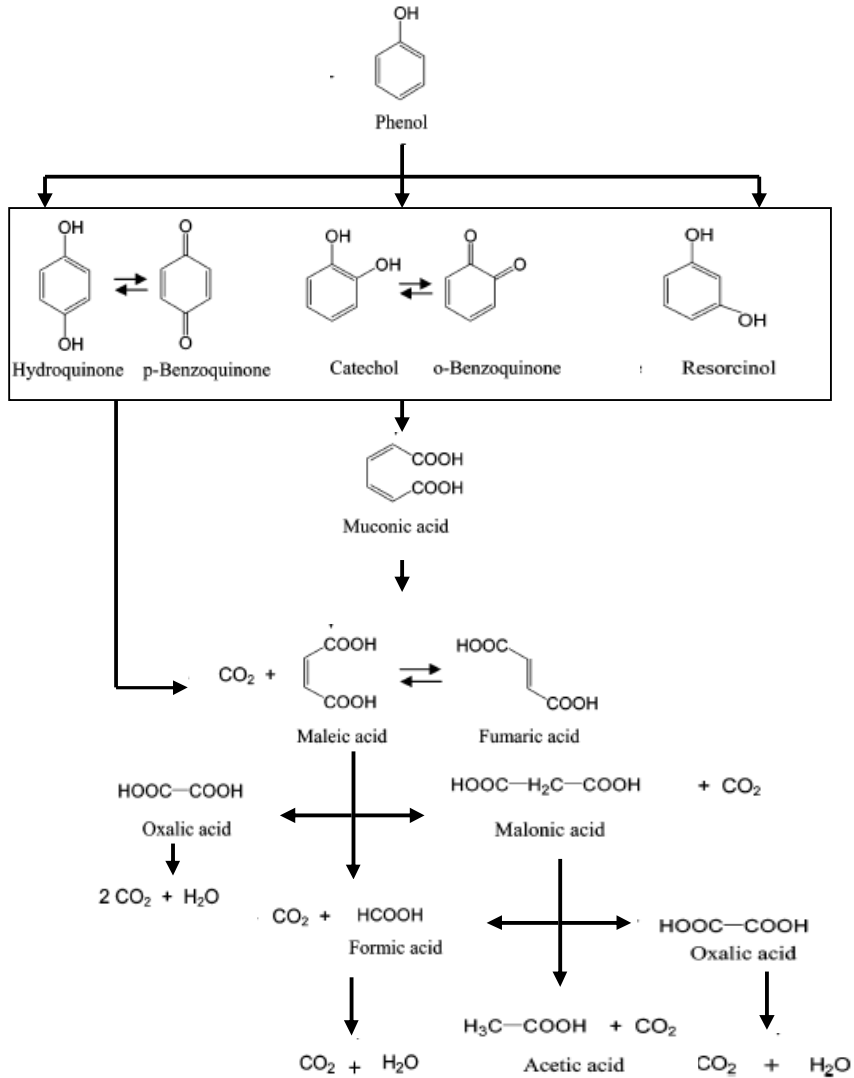


Figura 2 – Rota de decomposição do fenol, com reagente de Fenton. Fonte: ZAZO *et alii*, 2005.

Durante o processo de oxidação com Reagente de Fenton, ocorrem algumas reações paralelas ou secundárias, consideradas indesejadas, pois diminuem a eficiência do processo:

➤ Formação do radical hidroperoxila $HO_2\bullet$, menos reativo que o radical hidroxila:

A formação do radical hidroperoxila $HO_2\bullet$, diminui a eficiência do processo oxidativo, pois este radical é um oxidante menos forte que o radical hidroxila $\bullet OH$. A formação deste radical pode ocorrer de diversas maneiras, uma delas é através da reação entre os íons férricos, formados, e peróxido de hidrogênio, representada na equação 3.10 (MORTAVAZI et alii,2005).



Mortavazi *et alii* (2005), também apresenta a reação representada na equação 3.11, que contribui na “regeneração” do íon ferroso, Fe(II). Essas duas reações 3.10 e 3.11 são denominadas reações semelhantes às reações de Fenton ou “Fenton-like reactions”.



Os radicais hidroperoxila também podem reagir com os íons ferrosos, Fe(II), e íons férricos, Fe(III), conforme representado nas equações 3.12 e 3.13, a seguir (DANTAS, 2005).



O radical hidroperoxila, $HO_2\bullet$, além de menos reativo, pode recombinar com um radical hidroxila $OH\bullet$ para gerar água e oxigênio molecular, prejudicando também a eficiência do processo, conforme representado na equação 3.14 (LU *et alii*, 1994).



➤ Consumo de peróxido de hidrogênio por outras reações:

O consumo de peróxido de hidrogênio em reações que não seja a reação de formação do radical hidroxila, também são prejudiciais ao processo oxidativo, já que diminuem sua eficiência.

O peróxido de hidrogênio pode ser consumido, reagindo com o radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, conforme representado na equação 3.15, a seguir (DANTAS, 2005).



Pode ocorrer também, a decomposição do peróxido de hidrogênio, conforme representado na equação 3.16:



Jones (1999 apud LEITE, 2003) alertou ainda, para o fato desta reação de decomposição liberar calor, ou seja, é exotérmica e libera O_2 (equação 3.16). A velocidade da reação, de decomposição é fortemente influenciada pela temperatura do meio. Em geral espera-se uma aceleração das reações com o aumento da temperatura. A degradação do peróxido de hidrogenio é indesejada, pois pode afetar adversamente a degradação do composto alvo, uma vez que diminui a concentração H_2O_2 disponível para a geração do radical hidroxila.

3.4.2.2.4.1 Parâmetros importantes para Reação de Fenton

Alguns parâmetros são importantes para o processo, com relação a sua eficiência, como pH, concentração de íon ferroso, Fe^{2+} , concentração de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , temperatura de reação, presença de inibidores. A seguir encontram-se recomendações encontradas em literatura para parâmetros como pH, concentração de íons ferrosos, concentração de peróxido de hidrogênio e outros.

➤ **pH:**

Para diversos compostos a faixa de pH, ideal para aplicação do Reagente de Fenton, é entre 3 e 4. O potencial de oxidação do radical hidroxila decresce com o aumento do pH (GOGATE & PANDIT, 2004).

Em algumas aplicações, adiciona-se ácido para baixar o pH do efluente e alterar o equilíbrio ácido carbônico-bicarbonato-carbonato, deslocando para a formação da forma mais ácida (H_2CO_3). Este equilíbrio é importante, pois íons de carbonato e bicarbonato são conhecidos seqüestradores de $\bullet\text{OH}$, provocando uma diminuição da eficiência do sistema (EPA, 1998).

Se o pH for muito elevado, ocorre a precipitação do hidróxido de ferro, que decompõe cataliticamente o H_2O_2 em oxigênio, uma reação indesejada (US Peroxide, 2005).

➤ **Concentração de Íon ferroso, Fe²⁺:**

Na ausência de ferro, não há evidências da formação de radical hidroxila quando o peróxido de hidrogênio é adicionado a efluentes fenólicos (US Peroxide, 2005).

Com maior concentração de ferro no sistema, aumenta-se a remoção de carga orgânica, até certo ponto. E a partir deste ponto dosagens adicionais de ferro são ineficientes. A determinação de dosagem ótima de ferro, para cada efluente, é uma característica do processo com Reagente de Fenton (US Peroxide, 2005).

Segundo, Domenech et alii (2001), concentrações muito elevadas de Fe²⁺, também são prejudiciais ao sistema, pois este pode reagir consumindo o radical hidroxila, conforme reação representada na equação 3.17, a seguir.



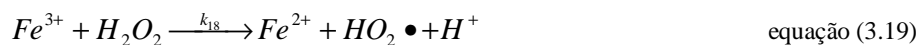
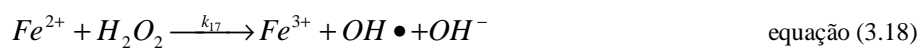
É necessário estudo em escala laboratorial, para determinação de concentração ideal de íon ferroso a ser adicionada nas reações de degradação de efluentes, devido à falta de similaridade entre os efluentes disponíveis em literatura (GOGATE & PANDIT, 2004).

Há algumas recomendações que podem ser utilizadas como indicativas para encontrar o ponto ótimo de dosagem de ferro no tratamento com Reagente de Fenton (US Peroxide, 2005):

- A concentração de Fe não deve ser inferior a 3-15mg/L;
- Relação mínima de Fe : Substrato recomendada é de 1 parte de Fe para 10-50 partes de substrato;
- Dosar quantidade adicional de Fe, durante o processo de oxidação;
- A dosagem de ferro pode ser expressa com relação a quantidade de peróxido de hidrogênio também, ranges típicos são de 1 parte de Fe para 5-25 partes de H₂O₂ (m/m).

➤ **Fonte de Ferro: Íon ferroso (Fe²⁺) versus Íon Férrico (Fe³⁺):**

Quando sais ferrosos são utilizados, o radical hidroxila é produzido imediatamente, pela rápida reação entre este íon e o peróxido de hidrogênio, conforme representado na equação 3.18 (k_{18} = constante de velocidade de 73mol⁻¹.L.s⁻¹). Com sais férricos, o radical hidroxila é produzido em duas etapas, através de uma reação lenta entre o íon férrico e o peróxido de hidrogênio (equação 3.19, k_{19} = constante de velocidade de 0,02mol⁻¹.L.s⁻¹), seguida da reação rápida do íon ferroso produzido e do peróxido residual (RAJA et alii, 2005 apud ANDRADE, 2005).



Devido principalmente as velocidades das reações de decomposição do H_2O_2 , catalisadas pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (equações 3.17 e 3.18), na maioria das reações oxidativas o íon Fe^{2+} é utilizado como catalisador.

Quanto ao sal a ser escolhido recomenda-se a utilização de sulfato ou cloreto (US Peroxide, 2005).

➤ **Concentração de Peróxido de Hidrogênio:**

A quantidade de H_2O_2 a ser dosada, ao processo, é um dos parâmetros mais importantes para reação. Usualmente, observa-se o aumento da taxa de degradação com o aumento da dosagem de peróxido, no entanto, esta não é uma regra. A quantidade de peróxido de hidrogênio a ser dosada ao processo, deve ser determinada em laboratório, em estudo do efluente a ser tratado (GOGATE & PANDIT, 2004).

O excesso de peróxido de hidrogênio no meio reacional pode favorecer a reação do H_2O_2 com radical $OH\bullet$, produzindo radical hidroperoxila ($HO_2\bullet$).

Há outro inconveniente do emprego do excesso de H_2O_2 na Reação de Fenton: Este excesso promove a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, conforme representado na equação (3.20) (GHISELLI, 2001).



➤ **Temperatura de reação:**

A velocidade de reação, com Reagente de Fenton, é favorecida com o aumento da temperatura, efeito mais pronunciado a temperatura inferior a $20^\circ C$. No entanto, temperaturas superiores a $40-50^\circ C$, favorecem a decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, diminuindo a velocidade de reação. A maior parte das aplicações comerciais desta reação ocorre entre $20-40^\circ C$ (US Peroxide, 2005).

O controle da temperatura de reação é importante para o processo por questões de segurança, para evitar decomposição do H_2O_2 (ver equação 3.16). Jones (1999 apud LEITE, 2003) cita que a velocidade da reação de degradação do peróxido de hidrogênio é diretamente proporcional à elevação de temperatura, aumentando cerca de 2,3 vezes para cada $10^\circ C$ de aumento na temperatura.

➤ **Relação reagentes recomendada:**

Teoricamente a relação estequiométrica molar de H_2O_2 : substrato deve oscilar entre 2 e 10, para reação de compostos solúveis. Na prática esta relação pode atingir o valor de 1.000, já que os efluentes podem vir acompanhados de compostos de difícil oxidação pelo radical hidroxila, além do contaminante alvo (DOMÈNECH *et alii*, 2001)

➤ **Inibidores do processo:**

O processo pode ser inibido por íons, fosfato, EDTA, formaldeído e ácidos cítricos ou oxálico (US Peroxide, 2005).

➤ **Tempo de reação:**

O tempo necessário para o processo com Reagente de Fenton é variável e depende também das variáveis discutidas anteriormente. Como referência, recomenda-se 30 a 60 minutos de tempo de reação, para concentrações de fenol inferiores a 250mg/L. Para efluentes mais complexos ou mais concentrados, a reação pode levar diversas horas, neste caso, recomenda-se que os reagentes sejam dosados em etapas ao invés de uma dosagem no início do processo (reação em batelada) (US Peroxide, 2005).

3.4.2.2.5. Aplicação do Reagente de Fenton

O Reagente de Fenton vem sendo utilizado na degradação de diferentes compostos orgânicos, como: compostos orgânicos aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, corantes azóicos, fenol, fenol clorados, em solução aquosa (CHAMARRO *et alii*, 2001).

Segundo DOMÈNECH *et alii* (2001), alguns compostos não são tratáveis através deste método de oxidação, entre eles, a acetona, o ácido acético, o ácido oxálico, as parafinas e alguns compostos organoclorados.

➤ **Tratamento de fenol com Reagente de Fenton:**

Will *et alii* (2004) apresentaram estudo sobre a oxidação do fenol com foto-Fenton: Fe^{2+} , H_2O_2 e UV-luz visível (luz solar). Os resultados indicaram que o processo é eficiente no tratamento de efluentes industriais contendo fenol. Em baixas concentrações de contaminantes ($COT_0 = 100$ ppm), mais de 90% do total de carbono orgânico contido inicialmente no efluente é convertido em carbono inorgânico em 3h de irradiação. Em moderadas ou altas concentrações de fenol ($COT_0 = 550$ ou 1.000 ppm), os resultados indicaram remoção de 45 a 55% de COT, a taxas razoáveis de reação.

Chamarro *et alii* (2001) definiram uma relação estequiométrica entre a quantidade molar do composto orgânico a ser tratado e o peróxido de hidrogênio, obtendo o índice de 0,5 (mol orgânico/mol de peróxido) para os compostos: fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol e nitrobenzeno, em solução aquosa. E a relação de 1,0 (mol orgânico/mol de peróxido) para a degradação do ácido fórmico.

Espuglas *et alii* (2002) apresentaram estudo comparativo da eficiência de processos de oxidação avançada na degradação do fenol. Comparando os processos: O_3 , O_3/H_2O_2 , UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$, Fe^{2+}/H_2O_2 e fotocatalise, com relação aos seguintes parâmetros: influência do pH, constantes cinéticas, coeficiente estequiométrico e relação ótima entre oxidante/polvente. Dos processos testados, o processo com Reagente de Fenton foi apontado como o processo mais rápido na degradação do fenol. No entanto, custos menores foram verificados no processo com uso de ozônio (O_3). Para os processos com uso de UV, o processo UV/ H_2O_2 apresentou maior taxa de degradação de fenol composto.

Kotsou *et alii* (2004) estudaram processos biológico e oxidativo avançado, combinados para tratamento de esgoto doméstico e industrial com elevada carga orgânica e contendo fenol com o objetivo de atingir DQO menor que 1.200ppm e DBO menor que 500ppm. O processo de tratamento biológico aplicado atingiu 70% de remoção em DQO, 41% de remoção em todos compostos fenólicos presentes e 85% em fenol, com tempo de retenção de 2 dias no tratamento biológico. Na etapa de oxidação química, com Reagente de Fenton, atingiu-se a remoção total dos compostos fenólicos.

3.4.2.2.6. Vantagens da utilização do reagente de Fenton

Dentre as vantagens do reagente de Fenton podemos destacar:

- Não é esperada a formação de compostos orgânicos clorados durante os processos de oxidação como na cloração;
- Os compostos de Ferro possuem custos comerciais razoáveis e baixa toxicidade;
- A reação não envolve luz como catalisador, de modo que o projeto do reator é muito mais simples do que aqueles que empregam sistemas de radiação UV.

3.4.3. Tratamento Redutivo Ferro Zero-Valente

Alguns compostos halogenados e/ou nitrogenados, reagem muito lentamente com radical hidroxila, $\bullet OH$, não sendo eficientemente degradados pelos POA. A reação de eliminação para essas espécies é muito mais rápida quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas, em vez de oxidativas. O ferro de valência zero pode ser uma ferramenta promissora para a remediação destas importantes classes de compostos poluentes (PEREIRA & FREIRE, 2005).

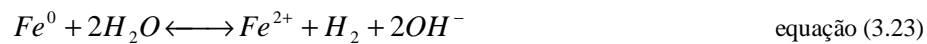
A primeira aplicação ambiental deste tipo de processo foi documentada, na forma de patente, em 1972. Contudo, o volume de trabalhos sobre a remediação de compostos poluentes, via degradação redutiva com metais elementares, só tornou-se expressivo na década de 90. Vários metais (tais como Zn, Sn, Pt, etc) podem ser utilizados neste tipo de degradação, mas o emprego de ferro tem merecido grande destaque. Recentemente, a gama de aplicações deste processo ampliou-se devido a sua eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, facilidade de obtenção e manuseio de ferro e seu baixo custo (PEREIRA & FREIRE, 2005).

O par redox formado pelo ferro metálico (estado de oxidação zero, Fe^0) e o íon ferroso (estado de oxidação +2, Fe^{2+}) possui um potencial padrão de redução igual a $-0,440$ V, conforme representado na equação 3.21 (SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005).

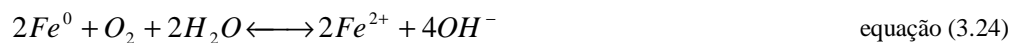


O valor do potencial padrão de redução do par redox Fe^0 e Fe^{2+} , mostra que o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte, frente a uma série de substâncias. Assim, neste processo eletroquímico, a oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} é a semi-reação anódica. Sendo que a semi-reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons presentes no meio (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Em meio aquoso puramente anóxico, sem presença de oxigênio, os aceptores são H^+ e H_2O , cujas reduções produzem OH^- e H_2 . O processo global de corrosão do Fe^0 em um sistema anaeróbio encontra-se representado nas equações 3.22 e 3.23, a seguir (PEREIRA & FREIRE, 2005).

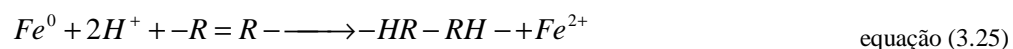


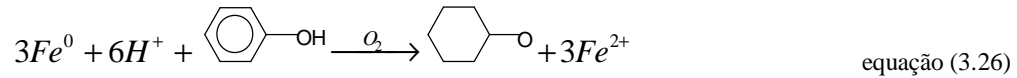
A semi-reação catódica sob condições aeróbias envolve o O_2 como acceptor de elétrons. Neste caso, a reação com ferro produzirá somente OH^- (e não H_2), conforme representado na equação 3.24, a seguir (PEREIRA & FREIRE, 2005).



Há diversos trabalhos focados na aplicação do processo redutivo com ferro Zero Valente para degradação de compostos halogenados, organoclorados, fenol e etc.

Rima et alii (2005) apresentaram trabalho relacionado a degradação de fenol através do processo redutivo, empregando-se Ferro Zero Valente, e processo oxidativo, empregando-se Reagente de Fenton. E eles sugerem a reação genérica representada na equação 3.25, para processo redutivo e a reação representada na equação 3.26, para redução do fenol.





Segundo Rima et alii (2005), foi possível aumentar a eficiência de degradação do fenol, na etapa redutiva deste processo, aumentando-se a quantidade de ferro dosado ao sistema ou diminuindo o pH do meio reacional.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os reagentes e o efluente, utilizados neste trabalho, encontram-se descritos nos tópicos a seguir.

4.1.1. Efluente

O efluente, objeto de estudo deste trabalho, possui coloração marrom escura e forte odor, com destaque para elevada concentração de Fenol, conforme resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros do efluente, objeto de estudo deste trabalho

Determinação	Unidade	Resultado
pH	-	10 – 12
Aspecto	-	Turvo marrom escuro
COT	mg C/L	19.000
Fenóis	mg/L	12.000

Fonte: Análises realizada no Lab. de Análises Químicas da Industria.

4.1.2. Peróxido de Hidrogênio

Foi utilizado H₂O₂ (50% m/m), fabricante Degussa.

4.1.3. Sulfato Ferroso

Foi utilizado sulfato ferroso em pó, Fe₂SO₄.7H₂O, fabricante Labsynth Produtos para Laboratórios, com mínimo de 99% de pureza.

4.1.4. Ácido Sulfúrico

Foi utilizado ácido sulfúrico concentrado (98%), fabricante Labsynth Produtos para Laboratórios.

4.1.5. Lã de aço

Foi utilizada lã de aço comercial, da marca Assolan.

4.2. Procedimentos de Análises

A seguir encontram-se descritos os procedimentos utilizados nos testes realizados neste trabalho.

Todos os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente sem aquecimento ou resfriamento ao meio reacional. A única fonte de calor foi a exotermia das reações no meio reacional, que em alguns casos, provocaram aumento significativo na temperatura. Não foi utilizado qualquer meio de resfriamento para manter a temperatura constante.

As reações foram realizadas em becker de vidro, com volume de 50mL, aberto para atmosfera e sem agitação.

4.2.1. Amostragem

Na indústria o efluente é usualmente, recolhido separadamente dos outros efluentes, em containers com 1 m³ de capacidade. Esses containers são armazenados, identificados e destinadas à incineração.

Para este trabalho, foram coletados 200 L de amostra, que foram armazenados em uma bombona plástica, sob temperatura ambiente. As amostras eram retiradas desta bombona, para aplicação, em laboratório, usando o Reagente de Fenton e Ferro Zero Valente.

4.2.2. Pré-tratamento da amostra

Inicialmente realizou-se o ajuste de pH da amostra para o valor de 3,0, utilizando-se ácido sulfúrico.

O ácido foi diluído em água e posteriormente dosado ao efluente. No acerto de pH ocorreu a separação da amostra em 2 fases: fase superior, fase aparentemente oleosa e a fase inferior, aparentemente aquosa, conforme representado na Figura 3, a seguir.



Figura 3 – Separação das fases formadas durante o ajuste de pH

A fase superior não foi considerada objeto de estudo desse trabalho, portanto, após o pré-tratamento das amostras, essa fase foi separada e encaminhada para incineração. Não foram realizadas análises de composição dessa fase.

A fase inferior, objeto de estudo deste trabalho, foi subdividida em volumes fixos de amostras para cada ensaio realizado.

4.2.3. Tratamento com Ferro Zero-Valente

Para as relações, entre Carbono e Ferro Zero, estabelecidas no trabalho, foram calculadas as concentrações de Ferro a serem dosadas as amostras em lâ de aço. As quantidades pré-determinadas de lâ de aço foram pesadas e adicionadas ao meio reacional.

A seleção das concentrações de ferro, a serem dosadas ao processo e analisadas, foi realizada de forma aleatória, utilizando-se as relações de Carbono:Ferro variando de 1 parte de COT para 0,1 parte de Fe até 10 partes de Fe.

A amostra de efluente empregada neste processo de tratamento é a mesma amostra utilizada para o Reagente de Fenton, fase aquosa (ou inferior no pré-tratamento) já acidificada com valor de pH igual a 3,0.

O tempo de reação utilizado foi de 1 hora.

4.2.4. Tratamento Oxidativo com reagente de Fenton

Para cada ensaio, as quantidades dosadas de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de H_2O_2 foram calculadas, conforme as relações mássicas a seguir:

- relação entre Carbono Orgânico e Peróxido (Relação C : H₂O₂) e
- relação entre Peróxido e Ferro (Relação H₂O₂ : Fe).

A seleção das concentrações, de H₂O₂ e Fe, utilizadas foi realizada após o acompanhamento comportamento de alguns ensaios, verificando descontrole de reação (em altas concentrações de H₂O₂) e baixas taxas de redução de COT (para baixas concentrações de H₂O₂).

Inicialmente o Fe₂SO₄.7H₂O foi pesado e adicionado ao efluente e posteriormente adicionou-se o volume pré-determinado de H₂O₂. Foram empregadas duas formas de adição de H₂O₂:

- o volume total de peróxido foi transferido ao meio reacional no início da reação (reação em batelada) ou;
- o volume foi subdividido em partes e transferido durante um tempo pré-determinado (reação em batelada alimentada = “fed batch reaction”).

O tempo de reação utilizado foi de 1 ou de 4 horas.

4.2.5. Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (COT ou TOC) foi determinado, utilizando-se um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-5000A, que opera pelo princípio de combustão catalítica. O equipamento possui um tubo de combustão catalítica, com catalisador de platina suportada em alumina, com aquecimento a 680°C e vazão de gás de arraste de 150mL/min (ar sintético a 99,995% de pureza).

Para medida de carbono total (CT ou TC), a amostra é injetada no tubo de combustão e os gases de combustão formados são arrastados até o desumidificador, que operando a 1-2°C garante que não há arraste de vapor de água, mas somente gases. Posteriormente os gases passam por um filtro para remoção de halogênios e por uma célula de medida de infravermelho não-dispersivo, onde o CO₂ é detectado (ANDRADE, 2005).

Para medida de carbono inorgânico (CI ou IC) a amostra é acidificada com H₃PO₄ 25% v/v e o carbono inorgânico presente na amostra é convertido a CO₂. Posteriormente a amostra segue para o desumidificador, filtro de halogênios e célula de medida de infravermelho (ANDRADE, 2005).

O equipamento relaciona a quantidade de CO₂ formado com a quantidade de carbono total e carbono inorgânico presente na amostra, baseado nas curvas analíticas feitas a partir de soluções padrão de biftalato de potássio (TC) e carbonato e bicarbonato de sódio (IC).

E o COT é obtido através da diferença entre as medidas de TC e IC, fornecidas pelo equipamento.

4.2.6. pH

As análises de pH foram feitas em pHmetro ATIOrion, modelo 370, utilizando-se eletrodo combinado preenchido com solução de cloreto de potássio (KCl) 3mol/L.

4.2.7. Demanda Química e Biológica de Oxigênio

Foram realizadas análises de DQO e DBO seguindo método AWWA-APHA-WPCI-*Standard Methods for the Examination of water and wastewater examination* - 20ª edição no Laboratório Cetal, em Mogi das Cruzes.

5. RESULTADOS

5.1. Resultados do pré-tratamento

Nesta fase de pré-tratamento, após o acerto de pH e a separação de fases, a amostra (fase inferior na separação de fases) foi analisada com relação a DQO, DBO, COT e concentração de fenol e os resultados encontram-se descritos na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Análise de DQO, DBO, concentração de fenol, pH e TOC.

Amostra após ajuste de pH	
Coloração	Marrom escuro
Odor	Forte, adocicado
DQO	11.000 mg/L
DBO	8.881 mg/L
COT (médio)	6.000 mg C/L
Concentração de Fenol	1.800mg/L
pH	3,00

Após o acerto de pH e separação de fases, a fase aquosa apresentou menor concentração de COT (~ 6.000 mgC/L), do que a concentração de COT na amostra inicial (19.000 mgC/L). Sugere-se duas justificativas para o menor valor de COT na fase aquosa:

- No ajuste de pH, grande parte da carga orgânica inicial presente na amostra, permaneceu na fase superior, no separador (pré-tratamento do efluente).
- Tanto no ajuste de pH, quanto na armazenagem e transporte da amostra há a perda de compostos orgânicos voláteis, o que contribui também na redução da carga orgânica.

É perceptível a diferença de odor entre as fases superior e inferior, na separação de fases. A fase superior apresenta odor mais forte e adocicado que a inferior.

A fase superior representava aproximadamente, 2% em volume da amostra total.

5.1. Relação DQO/DBO e biodegradabilidade

JARDIM & CANELA (2004) indicaram uma relação entre DQO/DBO e a biodegradabilidade de efluentes. Segundo os autores, para relações DQO/DBO inferiores que 2,5, o efluente é facilmente tratável biologicamente. Também indicam que em alguns casos, a cinética da oxidação biológica pode ser muito lenta, tornando a opção de oxidação química mais eficiente.

A relação DQO/DBO para amostra (fase inferior na separação de fases) é igual a 1,24.

Essa relação pode mostrar que há indicativos que a amostra é tratável biologicamente.

No entanto, seria necessário estudo mais aprofundado, neste aspecto, para afirmar se a amostra é tratável biologicamente ou não, realizando-se testes de biodegradabilidade e simulações de tratamento biológico com culturas de microorganismos adaptadas para fenol, que não fazem parte dos objetivos deste trabalho.

5.2. Resultados para Reação Ferro Zero Valente

Foram realizados ensaios para avaliação da redução de COT, após aplicação do processo redutivo com Ferro Zero Valente. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com valor de pH igual a 3,0 e o tempo de reação de 1 hora. Os resultados destes ensaios encontram-se representados na Tabela 8 e na Figura 4, a seguir.

Tabela 8 – Dados e resultados dos ensaios com Ferro Zero Valente

Amostras	Rel. C : Fe			Redução COT	Concentração Fe (mg/L)
A	1C:	0,1	Fe	13,8 %	600
B	1C:	0,5	Fe	18,5 %	3.000
C	1C:	1,0	Fe	18,2 %	6.000
D	1C:	5,0	Fe	18,0 %	30.000
E	1C:	10,0	Fe	10,6 %	60.000

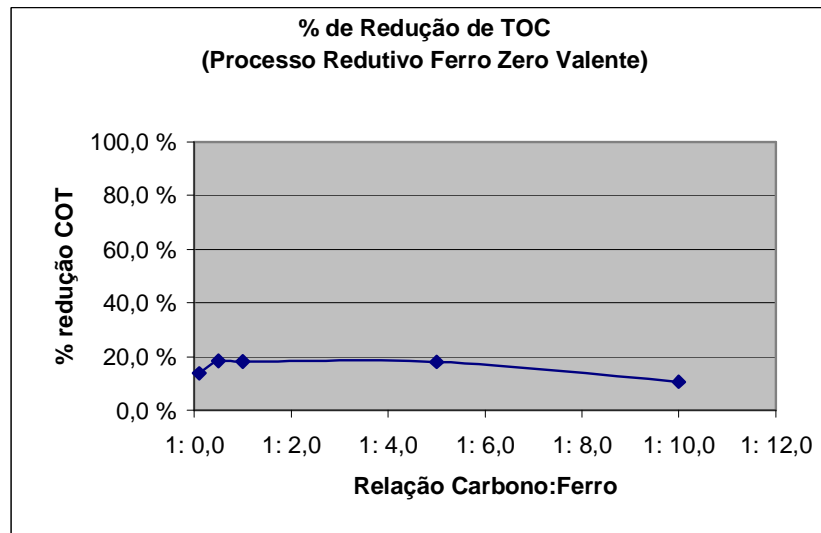


Figura 4 – Resultados dos ensaios com Processo Redutivo: Ferro Zero Valente

Aumentando-se a concentração de Ferro, entre as amostras A (600mg/L de Fe) e B (3.000mg/L de Fe), a taxa de redução de COT apresentou aumento de 34%. Comparando-se as taxas de redução de COT, para amostras B (3.000mg/L de Fe), C (6.000mg/L de Fe) e D (30.000mg/L de Fe), pode-se observar pequena variação, no máximo de 1,5%.

No entanto, na amostra E (60.000mg/L de Fe) pode-se observar redução de 41% na taxa de redução de COT, com relação as amostras B (3.000mg/L de Fe), C (6.000mg/L de Fe) e D (30.000mg/L de Fe)

Em todos os casos, a taxa de redução de COT não foi superior a 20%, independentemente da concentração de Ferro empregada.

Como as taxas de redução de COT encontradas, no processo redutivo com Ferro Zero Valente, são menores que as taxas encontradas no processo oxidativo com Reagente de Fenton, para o efluente em questão, somente os ensaios apresentados na Tabela 8 foram realizados e única variável analisada foi a concentração de Ferro, os outros parâmetros da reação (temperatura, pH, tempo de reação) foram mantidos constante.

5.2.1. Fonte de Ferro

A lâ de aço comercial escolhida como fonte de ferro neste trabalho, é apresentada por alguns autores como uma fonte de baixo custo e aplicável em diversos processos de tratamento, como por exemplo, para tratamento de corantes reativos pelo processo combinado Ferro Zero Valente / Peróxido de Hidrogênio (SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005).

O emprego da lâ de aço comercial, em processos de tratamentos de efluentes, pode ser vantajoso com relação ao custo de matéria-prima, mas sua eficiência deve ser analisada cuidadosamente, pois a lâ de aço possui elevado teor de impurezas, que pode ser prejudicial ao processo de tratamento, se comparado com outras fontes de ferro.

Grande parte dos trabalhos, citados em literatura, utiliza reagentes de grau analítico para processos de tratamento de efluentes, principalmente pela sua pureza (SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005).

5.2.2. Aplicação e resultados

O processo redutivo com Ferro Zero Valente, nas condições experimentais em que foi empregado e para o efluente em questão, apresentou máxima eficiência de redução de COT de 18,5%, para a amostra B (3.000mg/L de Fe).

5.3. Reagente de Fenton

Para os ensaios com Reagente de Fenton foram escolhidas duas variáveis, cujo efeito na eficiência de reação foi observado:

- Concentração de H_2O_2 (variando-se a relação entre COT e a concentração de H_2O_2) e
- Concentração de Fe (variando-se a relação entre ferro e H_2O_2).

Inicialmente foram realizados alguns ensaios (não reportados) para determinação das concentrações de H_2O_2 e Fe que seriam utilizadas no trabalho. O fator determinante na escolha dessas concentrações foi o comportamento da amostra durante todo ensaio, com relação a variação de temperatura e formação de espuma.

Foram escolhidas concentrações de H_2O_2 e Fe, cujos ensaios indicaram que:

- Havia possibilidade da reação ocorrer sem descontrole e elevação brusca da temperatura e
- Havia controlada formação de espuma, sem perda de produto no volume reacional (becker).

As concentrações de H_2O_2 e Fe empregadas foram calculadas com base nas relações de concentração apresentadas a seguir:

- Relação TOC : concentração de H_2O_2 :
1C:6 H_2O_2 / 1C:10 H_2O_2 / 1C:12,5 H_2O_2 = reações em batelada
1C:5 H_2O_2 / 1C:10 H_2O_2 = reações em batelada alimentada (“fed batch reaction”, com alimentação de H_2O_2)
- Relação Fe: H_2O_2 = variando de 1Fe:10 H_2O_2 a 1Fe:100 H_2O_2

5.3.1. Reação em Batelada

No processo em batelada, o volume calculado de H_2O_2 é transferido ao meio reacional no início da reação.

O tempo de reação empregado foi de 1 hora, pois alguns ensaios foram acompanhados por tempo maior que 1 hora, sem apresentar alteração significativa na taxa de redução de COT.

O tempo de dosagem do volume total de H_2O_2 em cada ensaio foi ajustado para aproximadamente 5 minutos.

Os resultados foram medidos conforme a concentração de carbono orgânico total (COT) e encontram-se apresentados, na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9 –Dados e resultados dos ensaios com Processo Oxidativo: Reagente de Fenton

Amostras	Rel. C : H_2O_2	Rel. Fe: H_2O_2	Redução COT	Concentração H_2O_2 (mg/L)	Concentração Fe (mg/L)
F	1C: 6,0 H_2O_2	1: 20	12,7 %	36.000	1.800
G	1C: 6,0 H_2O_2	1: 100	0,7 %	36.000	360
H	1C: 10,0 H_2O_2	1: 40	28,0 %	60.000	1.500
I	1C: 12,5 H_2O_2	1: 40	46,1 %	75.000	1.875
J	1C: 12,5 H_2O_2	1: 100	37,4 %	75.000	750

Nos testes descritos na Tabela 9, foi possível observar:

➤ A máxima concentração de H_2O_2 possível de ser dosada de uma só vez a este efluente, com pequena e controlada elevação de temperatura e formação de espuma, no volume reacional é 60.000mg/L (relação 1C: 10 H_2O_2), com concentração de ferro de 1,500mg/L (relação 1Fe: 40 H_2O_2). Ensaios com concentrações superiores a 60.000mg/L H_2O_2 foram realizados (amostras I e J e outros resultados não reportados) e foi possível verificar rápido aumento de temperatura e elevada formação de espuma, com descontrole da reação.

Há recomendações em literatura para aplicação de peróxido de hidrogênio em bateladas para atingir máxima concentração de 10.000 a 20.000 mg/L, pois garantem a

possibilidade de controlar a temperatura e formação de espuma no meio reacional (US Peroxide, 2005).

➤ Pode-se observar um favorecimento na eficiência da reação, com o aumento da concentração de H_2O_2 , da amostra G (36.000 mg/L H_2O_2 - 1C:6 H_2O_2) para amostra J (75.000 mg/L H_2O_2 - 1C:12,5 H_2O_2), quando empregada mesma relação “Fe: H_2O_2 ” (1Fe:100 H_2O_2). Condição também verificada nas amostras H (60.000mg/L H_2O_2 - 1C:10 H_2O_2) e I (75.000mg/L H_2O_2 - 1C:12,5 H_2O_2), para relação “Fe: H_2O_2 ” (1Fe:40 H_2O_2).

➤ Mantendo-se a concentração de H_2O_2 em 36.000mg/L (relação 1C: 6,0 H_2O_2) e variando-se a relação de “Fe: H_2O_2 ”, nas amostras F (1.800mg/L de Fe - 1Fe:20 H_2O_2) e G (360mg/L de Fe - 1Fe:100 H_2O_2), foi possível observar a diminuição da eficiência de reação quando diminui-se a dosagem de ferro. Mesmo fato observado entre as amostras, com 75.000mg/L de H_2O_2 (relação 1C: 12,5 H_2O_2), nas amostras I (1.875mg/L de Fe - 1Fe:40 H_2O_2) e J (750mg/L de Fe - 1Fe:100 H_2O_2).

No entanto, não é possível afirmar que há uma tendência relacionada a eficiência da reação com Reagente de Fenton, que define que aumentando-se a concentração de H_2O_2 , consequentemente a eficiência da reação é maior também, fora dos ranges analisados.

A análise com amostra I (1C:12,5 H_2O_2 e 1 H_2O_2 :40Fe), com dosagem de 75.000mg/L de H_2O_2 e 1.875mg/L de Fe, apresentou melhor resultado dentre as análises realizadas, com relação a taxa de remoção de COT: 46%. No entanto, houve muita dificuldade para transferir o volume total de H_2O_2 durante o ensaio para esta amostra, devido a elevação de temperatura e formação de espuma.

A análise com amostra H (1C:10,0 H_2O_2 e 1 H_2O_2 :40Fe), com dosagem de 60.000mg/L de H_2O_2 e 1.500mg/L de Fe, apresentou resultado razoável nas taxas de redução de COT e bom comportamento da reação, com relação a variação de temperatura e formação de espuma.

5.3.2. Reação em batelada alimentada (“fed batch reaction”)

No processo em batelada alimentada, o volume calculado de H_2O_2 foi subdividido em porção iguais, que foram dosadas ao meio reacional a cada 10 minutos, durante as 3 horas de reação. A reação foi acompanhada por 4 horas (3 horas para dosagem de H_2O_2 e mais 1 hora de acompanhamento final).

O tempo de reação foi limitado a 4 horas, pois alguns ensaios foram acompanhados por tempo maior que 4 horas, sem apresentar alteração significativa na taxa de redução de COT.

Os resultados foram medidos conforme a concentração de carbono orgânico total (COT) e encontram-se apresentados, na Tabela 10 e 11 e Figuras 5 e 6, a seguir.

Tabela 10 – Dados e resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação “fed batch” 1C:10H₂O₂

Amostra	Rel. C : H ₂ O ₂			Rel. Fe:H ₂ O ₂		Concentração H ₂ O ₂ (mg/L)	Concentração Fe (mg/L)
	1C:	10,0	H ₂ O ₂	1:			
K	1C:	10,0	H ₂ O ₂	1:	10	60.000	6.000
L	1C:	10,0	H ₂ O ₂	1:	20	60.000	3.000
M	1C:	10,0	H ₂ O ₂	1:	40	60.000	1.500
N	1C:	10,0	H ₂ O ₂	1:	80	60.000	750
O	1C:	10,0	H ₂ O ₂	1:	100	60.000	600

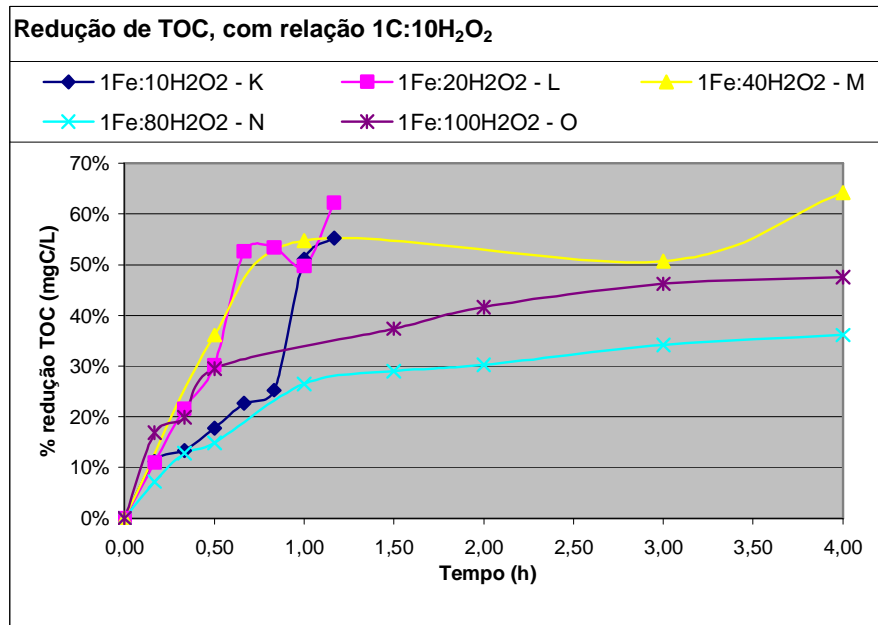


Figura 5 - Resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação “fed batch” 1C:10H₂O₂

Tabela 11 – Dados e resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação em batelada alimentada, com relação 1C:5H₂O₂

Amostra	Rel. C : H ₂ O ₂			Relação Fe:H ₂ O ₂		Concentração H ₂ O ₂ (mg/L)	Concentração Fe (mg/L)
	1C:	5,0	H ₂ O ₂	1:			
P	1C:	5,0	H ₂ O ₂	1:	40	30.000	750
Q	1C:	5,0	H ₂ O ₂	1:	80	30.000	375
R	1C:	5,0	H ₂ O ₂	1:	100	30.000	300

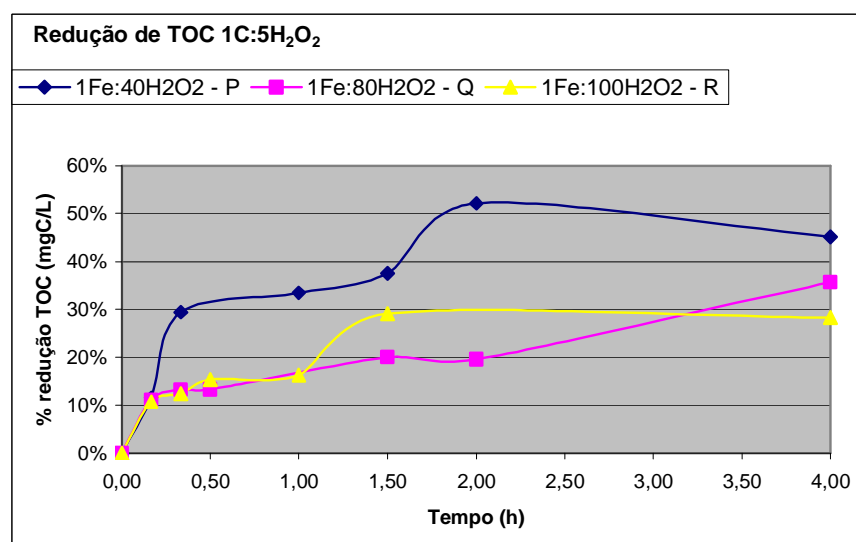


Figura 6 - Resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação em batelada alimentada 1C:5H₂O₂

Nas análises apresentadas na Figura 5 e 6, o volume total de H₂O₂ foi subdividido em 18 partes iguais que foram dosadas nas primeiras 3 horas de reação, a cada 10 minutos. E as amostras para análise de COT foram retiradas a cada 10 min na primeira hora e posteriormente, a cada 30 minutos ou 1 hora, até completar 4 h de reação.

Nos testes descritos nas Figuras 5 e 6, pode-se observar que:

➤ Não foi possível dosar todo o volume de H₂O₂ (total de 18 dosagens) nas amostras K (6.000mg/L de Fe – 1Fe:10H₂O₂) e L (3.000mg/L de Fe – 1Fe:20H₂O₂), com

concentração de H_2O_2 de 60.000 mg/L. Após a 12ª dosagem de H_2O_2 , com 1 hora de reação, houve elevado aumento de temperatura (superior e 60-80°C) e formação de espuma.

Nas amostras M (1.500mg/L de Fe – 1Fe:40 H_2O_2), N (750mg/L de Fe – 1Fe:80 H_2O_2) e O (600mg/L de Fe – 1Fe:100 H_2O_2), não foram observadas elevação de temperatura e formação de espuma. Portanto, para este efluente deve-se evitar concentrações elevadas de ferro, superiores a 1.500mg/L, quando empregada a concentração de H_2O_2 de 60.000 mg/L.

➤ Nas análises representadas na Figura 5, apresentou-se mais eficiente a amostra M (60.000mg/L de H_2O_2 - 1C:10 H_2O_2 e 1.500mg/L de Fe - 1Fe:40 H_2O_2). Já na Figura 6, apresentou-se mais eficiente a amostra P (30.000mg/L de H_2O_2 - 1C:5 H_2O_2 e 750mg/L de Fe - 1Fe:40 H_2O_2). Ambas encontram-se apresentadas na Figura 7, a seguir. As amostras M e P possuem mesma relação Fe: H_2O_2 , de 1 para 40 partes. E a eficiência da Reação de Fenton é muito semelhante para estas amostras, como pode ser observado na Figura 7, a seguir.

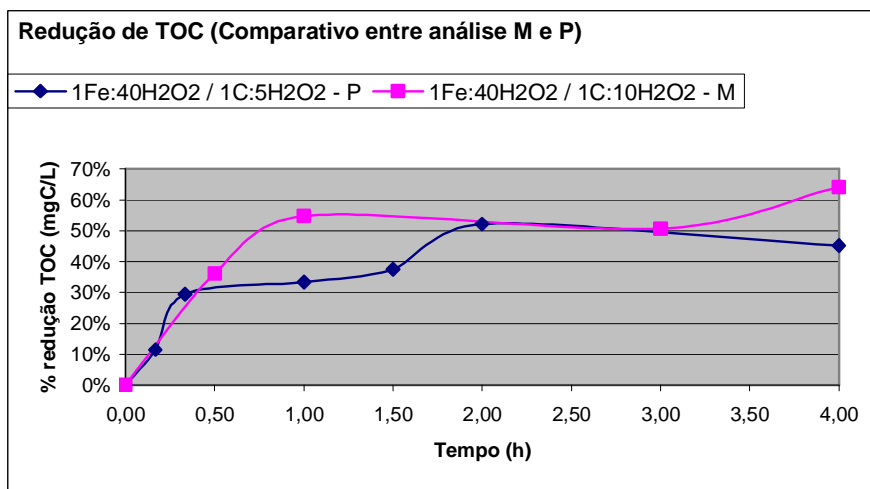


Figura 7 - Resultados dos ensaios com Reagente de Fenton, reação “fed batch”, comparativo entre amostras M e P

O ensaio P, apresenta resultados semelhantes ao ensaio M, e empregou metade da concentração de H_2O_2 . Apresentou elevação de temperatura muito pequena e formação amena de espuma.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. Ferro Zero Valente

Nas Reações com Ferro Zero Valente encontrou-se pequeno aumento da eficiência da reação, ou seja, aumento da redução de COT, aumentando-se a dosagem de ferro. Até a relação de C: Fe de 1 para 10 partes quando foi verificada ligeira redução da eficiência da reação.

A taxa de redução de COT nas Reações com Ferro Zero Valente, não foi superior a 20%, independentemente da relação Carbono : Ferro empregada.

As taxas de redução de COT encontradas, no processo redutivo com Ferro Zero Valente, são menores que as taxas encontradas no processo oxidativo com Reagente de Fenton, para o efluente em questão.

Somente a variável relação carbono – ferro foi analisada neste processo.

6.2. Reação de Fenton

Pode-se verificar que não há uma tendência com relação ao aumento de eficiência de reação e o aumento ou diminuição da dosagem de ferro ($\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$), para o efluente estudado. As análises realizadas foram úteis para se definir comportamento da reação nas concentrações de H_2O_2 e Fe empregadas.

O aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), quando aplicada mesma relação de Fe : H_2O_2 demonstrou aumento na eficiência da Reação de Fenton em batelada, ou seja, na redução de COT, nas concentrações de Fe e H_2O_2 empregadas.

Mantendo-se a relação de Fe : H_2O_2 e diminuindo-se a concentração de ferro, diminui-se a eficiência da reação, nas concentrações de Fe e H_2O_2 empregadas.

Encontrou-se dificuldades no controle da Reação de Fenton, conseqüentemente da temperatura do meio reacional, para elevadas dosagens de H_2O_2 , aproximadamente 60.000mg/L (relação 1C: 10 H_2O_2) com relação Fe – H_2O_2 de 1 para 40 partes.

Para Reação de Fenton, com dosificação de H_2O_2 , o melhor ponto de operação dentre os pontos analisados, com relação a eficiência de reação, foi na relação de C : H_2O_2 de 1 para 10 partes, quando a relação de Fe : H_2O_2 era de 1 para 40 partes, para ensaios em batelada alimentada.

6.3. Viabilidade do tratamento com Reagente de Fenton

Este trabalho teve como principal objetivo verificar a eficiência da aplicação dos métodos de degradação de efluentes: Processo Oxidativo Avançado (Reagente de Fenton) e Processo Redutivo (Ferro Zero Valente) em uma fase de um efluente industrial. A eficiência foi analisada com relação à redução da concentração de carbono orgânico total (COT) presente na amostra, durante as reações.

O Processo de Tratamento com Reagente de Fenton pode ser aplicado, na fase do efluente em estudo, em escala laboratorial, com os cuidados, com relação à dosagem dos reagentes e controle de reação, adotados

(descritos no item 4, Procedimento Experimental). Suas limitações referem-se exatamente ao controle de temperatura e da formação de espuma, durante as dosagens de peróxido de hidrogênio. Portanto, a escolha das concentrações de reagentes a serem empregadas deve considerar estes parâmetros também.

Seguem algumas oportunidades de continuidade dessa pesquisa para contribuir na definição de melhores aplicações de processos de tratamento, para a fase do efluente em estudo:

- O estudo da influência do pH, temperatura e tempo de reação (superiores a 4h) na eficiência de degradação de COT frente às reações com Reagente de Fenton e Ferro Zero Valente.
- Estudo em escala piloto da influência do aumento de escala;
- Avaliação da possibilidade de adaptação de cultura de microorganismos para o tratamento biológico da fase do efluente em estudo, com elevadas concentrações de fenol.
- Estudo do aumento da biodegradabilidade do efluente após processo de tratamento.