



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curso Bacharelado em Química
Departamento de Química – COQUI



DEBORAH MONIK FABRIS

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA
OFTÁLMICA UTILIZANDO PROCESSOS FENTON**

Pato Branco, 2014.

DEBORAH MONIK FABRIS

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA
OFTÁLMICA UTILIZANDO PROCESSOS FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Câmpus Pato Branco.

Professor Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Pato Branco, 2014

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Tratamento de Resíduos Gerados na Indústria Oftálmica Utilizando Processos Fenton** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 8.2.2014-B** de 2014.

Fizeram parte da banca os professores.

DR. MÁRCIO BARRETO RODRIGUES

DRA. MARISTELA FIORESE AMADORI

ROBERTA RONCATTI

RESUMO

FABRIS, Déborah M. Tratamento de resíduos gerados na indústria oftálmica utilizando-se de processos fenton e foto-fenton. 2014. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

Neste projeto foi realizado estudos para tratamento dos resíduos gerados na indústria oftálmica, com o intuito de minimizar os impactos ambientais gerados pela mesma. Neste tipo de indústria é comum a geração de águas residuárias contendo EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microrganismos dificultando os tratamentos convencionais, tipicamente biológicos. O tratamento do efluente através da coagulação tendo como pós-tratamento a separação por sedimentação ou flotação é comumente utilizado e eficaz na retirada de materiais particulados de vários efluentes. Porém no quesito coloração e compostos orgânicos é essencial que haja processos diferenciados de tratamento. O objetivo deste trabalho envolveu o estudo de um meio alternativo de tratamento do efluente bruto por meio dos processos fenton, seguido da caracterização do efluente bruto e tratado, avaliando-se parâmetros como DQO, DBO, fenóis, turbidez, sólidos totais, sólidos sedimentares e sólidos dissolvidos. Neste contexto, foi possível verificar que houve uma redução significativa nos valores dos parâmetros do efluente bruto comparado com o efluente tratado e apesar de ainda não estar totalmente de acordo com as legislações vigentes é válido a iniciativa de tratamento pelo processo fenton.

Palavras-chave: Tratamento. Efluente. Fenton.

ABSTRACT

FABRIS, Deborah M. Treatment of waste generated in the ophthalmic industry using the Fenton and Photo-Fenton processes. 2014. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

This project was carried out studies for the treatment of waste generated in the ophthalmic industry, in order to minimize the environmental impacts caused by the same. In this type of industry it is common to generate wastewater containing EDTA, surfactants, enzymes, dyes, metals and other organic compounds, which can affect the growth of microorganisms hindering conventional treatments, typically organic. The treatment of the effluent by coagulation with post-treatment such as separation by sedimentation or flotation is commonly used and effective in the removal of particulate materials of various effluents. But in the category coloring and organic compounds is essential that different treatment processes. This work involved the study of an alternative means of treatment of raw wastewater through Fenton processes, followed by the characterization of the raw and treated wastewater, evaluating parameters such as COD, BOD, phenols, turbidity, total solids, sediment solids and dissolved solids. In this context, we found that there was a significant reduction in the values of raw effluent parameters compared with the treated effluent and although not yet fully in accordance with the current legislation applies the initiative to treatment by Fenton process.

Keywords: Treatment. Effluent. Fenton.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos parâmetros do efluente bruto.	29
Tabela 2 - Dados obtidos após pré-tratamentos do efluente em estudo.	29
Tabela 3 - Resultados obtidos nos ensaios do tratamento do efluente sob valores diferenciados de FeSO_4 e de H_2O_2	30
Tabela 4 – Valores obtidos dos parâmetros para o efluente tratado e sua respectiva porcentagem de redução.	32
Tabela 5 - Comparativo dos valores dos parâmetros do efluente tratado com os valores tabelados pelo CONAMA e pelo CEMA.	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo.	15
Figura 2 - Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.	16
Figura 3 - Processo de redução do corante á cuba com ditionito de sódio.	16
Figura 4 - Reação de corantes contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto.	17
Figura 5 - Corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V - Corante Vermelho de Ionamina KA).	18
Figura 6 -Tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.	18
Figura 7 - Corante branqueador ((VIII) corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado como branqueador de algodão, poliamida, lã e papel.	19
Figura 8 - Estrutura química do corante azo Metanil amarelo.	19
Figura 9- Características de efluentes líquidos.	20
Figura 10- Esquema geral de um sistema de tratamento de efluentes líquidos.	21
Figura 11 – Fluxograma do processo do pré-tratamento 1.	27
Figura 12 - Fluxograma do processo de pré-tratamento 2.	28
Figura 13 - Efluente com valores diferenciados de FeSO ₄ e de H ₂ O ₂	30
Figura 14 - Filtração do Efluente tratado.	31
Figura 15 - Filtração do Efluente tratado.	31
Figura 16 - Efluente tratado com os valores do tratamento nº 4.	32

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Comparação de DBO e DQO do efluente bruto e tratado.	33
Gráfico 2 - Comparação de Fenóis do efluente bruto com o tratado.....	33
Gráfico 3 - Comparação de Sólidos Totais e Dissolvidos do efluente bruto com o tratado.	33
Gráfico 4 - Comparação de Turbidez do efluente bruto com o tratado.....	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 DELIMITAÇÃO DO PROJETO	11
3 HIPÓTESES	12
4 OBJETIVOS	13
4.1 OBJETIVO GERAL	13
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
5 REFERENCIAL TEÓRICO	14
5.1 CORANTES E PIGMENTOS.....	14
5.2 CLASSE DE CORANTES	15
5.2.1 Corantes Diretos	15
5.2.2 Corantes Ácidos	16
5.2.3 Corantes á Cuba	16
5.2.4 Corantes de Enxofre.....	16
5.2.5 Corantes Dispersivos	17
5.2.6 Corantes Pré-metalizados	18
5.2.7 Corantes Branqueadores	18
5.2.8 Corantes Azoicos	19
5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	20
5.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	21
5.3.2 Processo fenton	22
6 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	23
6.1.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	23
6.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	24
6.1.3. Fenóis - FOLIN CIOCALTEAU	24
6.1.4. Sólidos Sedimentáveis	24
6.1.5. Sólidos Totais.....	25
6.1.6. Sólidos Totais Dissolvidos	25
6.1.7. Turbidez	26
6.2 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE	26
6.2.1 Pré-tratamento 1	26
6.2.2 Pré-tratamento 2	27
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
7.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	29
7.2 TRATAMENTO.....	29
8 CONCLUSÃO.....	36
REFERÊNCIAS.....	37

1 INTRODUÇÃO

Tão natural quanto à tentativa de sobrevivência do ser humano é o esforço do mesmo para conhecer o universo em que vivemos. Pensando nisto, podemos observar que com a passagem dos anos, a humanidade vem se desenvolvendo no intuito de facilitar nossas atividades diárias. Porém, chegou a hora em que o desenvolvimento deve deixar de ser apenas consumista e se tornar sustentável, aumentando o período de vida dos recursos naturais antes que se tornem escassos. Assim, com o decorrer dos anos, houve um grande avanço em tecnologias voltadas para diminuir os impactos ambientais causados pelo homem.

Segundo Nogueira (2007), nas indústrias têxteis, por exemplo, é comum a presença de EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microrganismos e dificultar os tratamentos biológicos. A coagulação seguida de separação por flotação ou sedimentação são eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção da cor e dos compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares. É neste contexto que os processos Fenton e Foto Fenton surgem como uma alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes. Os processos Fenton e Foto Fenton podem ser utilizados sozinhos, como pré e pós-tratamento de efluentes. Neste cenário, são muito estudadas as combinações de processos Fenton/Foto-Fenton com processos físico-químicos, onde inicialmente o material particulado e metais são removidos do efluente e posteriormente são aplicados os processos Fenton/Foto-Fenton para a remoção de cor, carbono orgânico total (COT) e odor.

Os objetivos do presente estudo são avaliar um meio de tratamento do efluente bruto por meio do processo fenton, e caracterizar o efluente antes e após o tratamento, observando eventuais diferenças.

2 DELIMITAÇÃO DO PROJETO

Aplicação de técnicas de tratamento de resíduos de corantes recorrentes de indústrias oftálmicas utilizando processo Fenton. O projeto se limitará ao estudo do efeito de processos oxidativos avançados do tipo fenton para a degradação de corantes constituintes de efluente oftalmológico e em alguns parâmetros físico-químicos de relevância ambiental.

3 HIPÓTESES

Utilizando o tratamento dos resíduos por processo Fenton é esperado que o efluente tratado possa ser enquadrado dentro dos parâmetros e exigências da Norma Técnica NT 202 R-10/FEEMA e da Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os quais indicam que a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) deve estar próximo a 60%, que o Ferro Solúvel a 15,0 mg/L e que os índices de Fenóis a 0,2 mg/L, além de reduções significativa de cor.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de tratamento do efluente através de processos oxidativos avançados do tipo Fenton.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente o efluente bruto oriundo da indústria oftálmica Segment System – Soluções ópticas;
- Estudar a aplicação do processo de Fenton para o tratamento dos resíduos dos efluentes de indústrias oftálmicas.
- Caracterizar físico-quimicamente o efluente tratado com processo Fenton e comparar com a legislação vigente.

5 REFERENCIAL TEÓRICO

Segundo a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, art. 4º inciso V, efluente é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos (BRASIL, 2011).

Segundo Fonseca (2001) o efluente tem aspecto líquido o qual possui algumas propriedades peculiares que o diferem água tradicional. As principais propriedades que o diferenciam são a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), os metais pesados, os micro e macro nutrientes, os traços orgânicos e os patógenos.

Cada efluente é tratado de acordo com a sua característica principal podendo ser ela de caráter físico, químico e biológico. (KAMIDA e DURRANT, 2005)

5.1 CORANTES E PIGMENTOS

De acordo com Bastian et al. (2009), os corantes e pigmentos são materiais que tem propriedades de absorção e, no caso dos pigmentos, também de dispersão, em relação à luz. As propriedades de absorção da luz são decorrentes do comportamento de certos elétrons das moléculas dos compostos colorantes. Existem dois tipos de compostos colorantes:

- Pigmentos: Absorvem e dispersam parcialmente a energia visível;
- Corantes: Apenas absorvem a energia visível.

Quanto à diferenciação destes compostos ocorre um conflito, pois algumas substâncias podem ser utilizadas tanto como corantes como pigmentos. Corantes têm como característica a dissolução durante o processo de aplicação, embora sejam pouco solúveis em água, os mesmos são dissolvidos na água dos banhos de tingimento antecedendo a penetração no material onde também são dissolvidos. Por outro lado, pigmentos, são substâncias adsorventes que ficam dispersas no meio por serem finamente divididas, e são adicionadas a um

“veículo” com propriedades adesivas formando um filme translúcido com a secagem, portanto por terem apenas propriedades de absorção, os corantes são usados para colorir matérias transparentes como plásticos, películas e lentes, enquanto objetos opacos são normalmente coloridos por pigmentos, geralmente na forma de pintura (KUEHNI, 1997).

Segundo Kuehni (1997), os corantes seguem a Lei de Lambert-Beer, e suas absorbâncias são a princípio, aditivas. A absorbância de uma mistura de dois corantes, cada uma com uma concentração diferente, pode ser calculada pela soma dos valores da absorbância dos corantes individuais em suas respectivas concentrações, em cada comprimento de onda.

5.2 CLASSE DE CORANTES

Segundo Guaratini (1999) os corantes podem ser diferenciados por sua maneira de ser fixados no material (diretos, ácidos, básicos, azóicos etc.), ou por sua estrutura química.

5.2.1 Corantes Diretos

São corantes solúveis em água que através de interações de Van der Waals podem tingir fibras de celulose. Faz parte desta classe os corantes que contém mais de um grupo azo (Figura 1) ou que são pré-convertidos em complexos metálicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

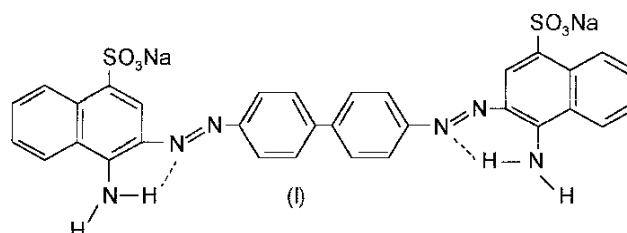


Figura 1 - Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo.

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

5.2.2 Corantes Ácidos

São corantes aniônicos que contêm de um a três grupos sulfônicos e que através desses grupos ionizáveis solubilizam-se em água, podendo serem aplicados na coloração de fibras proteicas e de fibras de poliamida sintética. Os corantes ácidos (Figura 2) têm como principal estrutura química os grupos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, os quais permitem um alto grau de coloração e fixação (VASQUES, 2008).

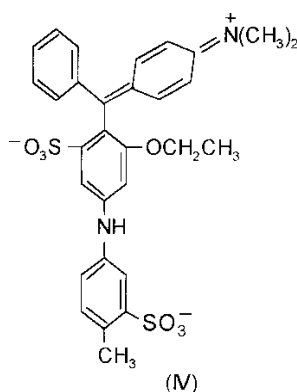


Figura 2 - Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

5.2.3 Corantes á Cuba

É uma classe baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides os quais são insolúveis em água. Entretanto, concomitantemente ao processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, resultando em uma substância solúvel, ou seja, em uma forma leuco (Figura 3). Em seguida com a oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., o corante se regenera a forma original sobre a fibra (WERKA, 2009).

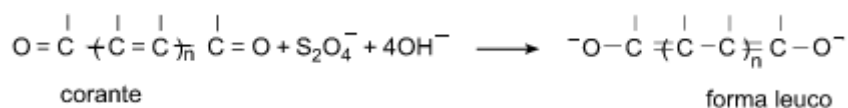


Figura 3 - Processo de redução do corante á cuba com ditionito de sódio.

Fonte: Werka, 2009.

5.2.4 Corantes de Enxofre

Esta classe se caracteriza por conter compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n^-$), os quais são altamente insolúveis em água. Estes corantes têm sido empregados, sobretudo na tintura de fibras celulósicas, atribuindo cores como: preto, verde oliva, azul marinho, marrom e proporcionando uma boa fixação. A sua aplicação se dá em seguida a pré-redução em banho de ditionito de sódio, resultando em um composto solúvel. Posteriormente são reoxidados sobre a fibra através do contato com ar. (GUARATINI, 1999). A figura 4 demonstra um exemplo de reação de corantes de Enxofre.

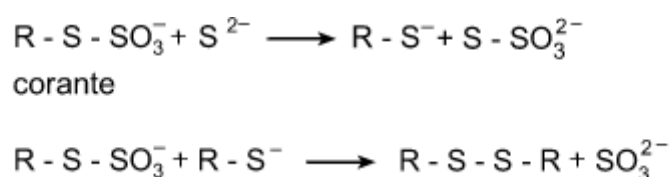
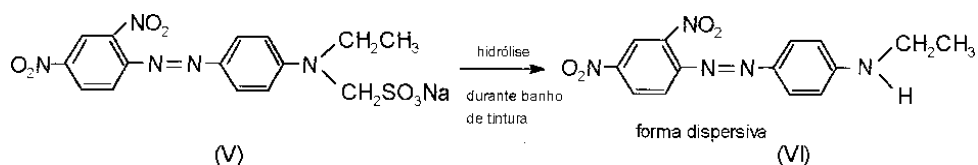


Figura 4 - Reação de corantes contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto.

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

5.2.5 Corantes Dispersivos

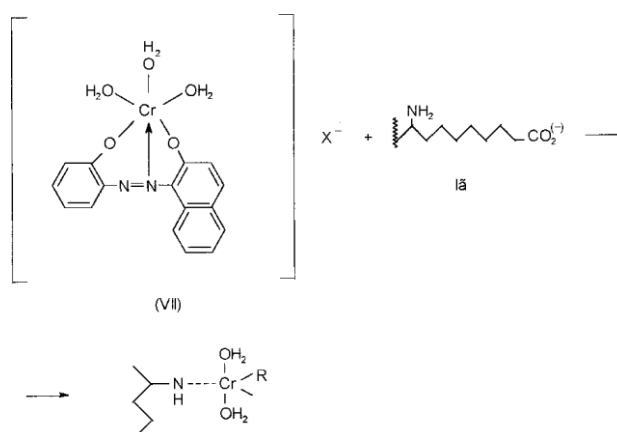
Constituem uma classe de corantes insolúveis em água os quais tem aplicação nas fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). No processo de tintura, o corante sofre hidrólise (Figura 5) e sua insolubilidade precipita-se lentamente na forma dispersa sobre o acetato de celulose. O nível de solubilidade influencia inteiramente o processo e a qualidade da tintura, portanto deve ser do pequeno, porém definido. Sua empregabilidade se dá especialmente em tinturas de fibras sintéticas, bem como: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila (GUARATINI e ZANONI, 2000).



**Figura 5 - Corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise (V - Corante Vermelho de Ionamina KA).
Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.**

5.2.6 Corantes Pré-metalizados

São empregados especialmente em tintura de fibras protéicas e poliamida. Esses corantes são definidos pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, o qual confere a formação de complexos com íons metálicos. Os compostos mais comuns são os complexos estáveis de cromo:corante 1:1 (Figura 6) ou 1:2 (GUARATINI, 1999).



**Figura 6 -Tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.
Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.**

5.2.7 Corantes Branqueadores

Neste grupo as fibras têxteis em seu estado bruto apresentam inicialmente um aspecto amarelado, pois absorvem luz na faixa de baixo comprimento de onda. Os branqueadores fluorescentes (Figura 7) ou ópticos estão sendo utilizados em indústrias para diminuir essa tonalidade amarelada através da oxidação da fibra. Os grupos presentes nesta classe de corante são os carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos os quais

resultam em uma reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta (GUARATINI e ZANONI, 2000).

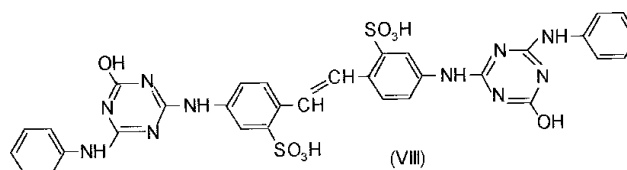


Figura 7 - Corante branqueador ((VIII) corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado como branqueador de algodão, poliamida, lã e papel.
Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

5.2.8 Corantes Azoicos

A principal característica desse grupo é a presença de uma ou mais ligações do tipo azo (-N=N-). Na figura 8 é possível observar a estrutura química de um corante azo (AMORIM, 2009).

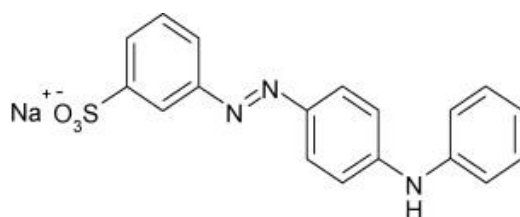


Figura 8 - Estrutura química do corante azo Metanil amarelo.
Fonte: Sleiman, 2007

A fibra durante o método de tingimento é saturada com um composto solúvel em água e com a adição de um sal de diazônio (RN_2^+) reage com o composto saturante produzindo um corante insolúvel em água. Esse processo permite um alto padrão de fixação e de resistência contra luz e umidade (GUARATINI, 1999)

Nos dias de hoje, os azocorantes constituem uma família de compostos que tem como principal propriedade a coloração intensa. Com essa característica, estes corantes têm grande importância industrial, chegando a ser por volta de 70% dos corantes comercializados mundialmente desta família. Porém, foram descobertos os efeitos maléficos a organismos vivos, onde tal toxicidade está relacionada à liberação de compostos tóxicos devido à hidrólise biológica da ligação azo, principalmente aminas aromáticas, que têm suspeitas de serem cancerígenas (UMBUZEIRO, 2005).

Com isto, o descarte desses compostos em corpos aquáticos deixa em risco a saúde humana, onde ocorre a degradação dos compostos por microrganismos, salientando o tratamento dos mesmos (DA ROSA, 2003).

5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Apesar de existirem inúmeras formas de tratamento de resíduos líquidos, todas estas estão classificadas em três grupos distintos: físico, biológico e químico diferenciando-os por seus processos. A Figura 9 relaciona as características dos efluentes líquidos.

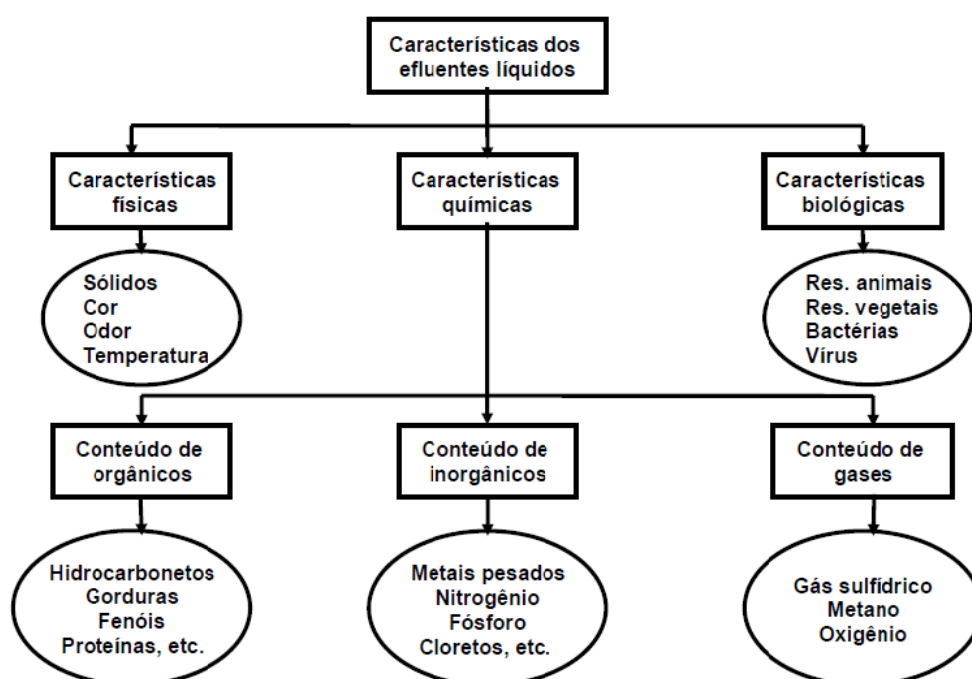


Figura 9- Características de efluentes líquidos.
Fonte: Lora, (2002).

Segundo Santos (2007), o tratamento de efluentes industriais envolvem processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Os métodos de tratamento estão diretamente relacionados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da atividade industrial e das características da água utilizada. A Figura 10 apresenta um esquema geral de tratamentos de efluentes.

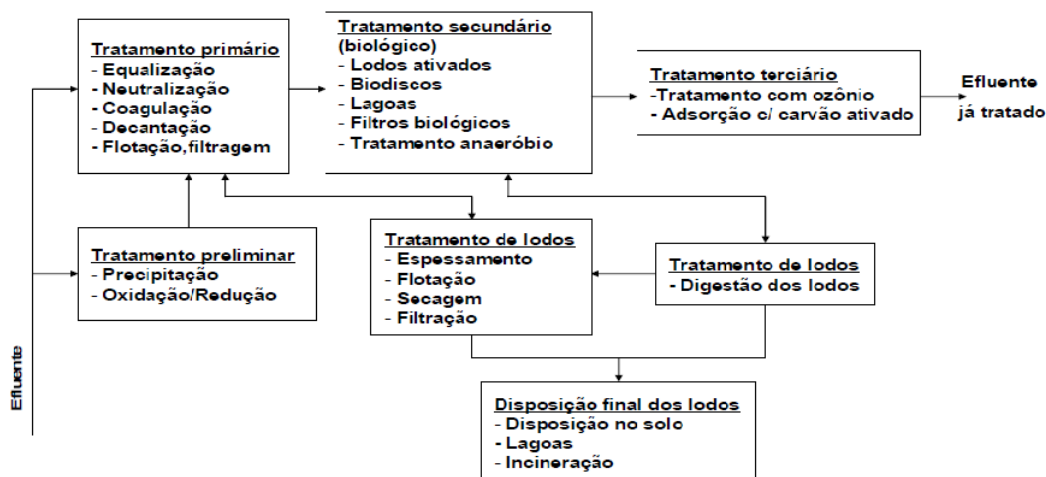


Figura 10- Esquema geral de um sistema de tratamento de efluentes líquidos.
Fonte: Lora (2002)

Conforme Braga et al. (2005); Santos (2007) e Dezotti et al. (2008) o tratamento físico tem como característica remover os resíduos por métodos de filtração ou adsorção do efluente. O tratamento biológico reduz o resíduo através de bactérias aeróbias e anaeróbias e o processo químico baseia-se na reação do resíduo com uma substância, convertendo-o em uma substância menos nociva ao meio ambiente.

5.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos tem como princípio básico a destruição dos poluentes orgânicos, sendo que os processos oxidativos avançados transformam a maior parte dos contaminantes orgânicos em água, ânions inorgânicos e dióxido de carbono, por meio de reações de degradação que abrangem classes transitórias oxidantes, especialmente os radicais hidroxila. Esses processos são limpos e não seletivos, podendo degradar os compostos orgânicos nas fases sólida, líquida e gasosa. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

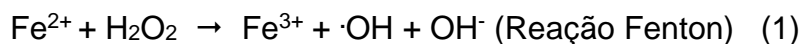
Segundo Stasinakis (2008) alguns dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) são:

- Peróxido de Hidrogênio/ Luz UV;
- Peróxido de Hidrogênio/ Ozônio;
- Ozônio/ Luz UV;
- Ozônio/ Peróxido de Hidrogênio/ Luz UV;

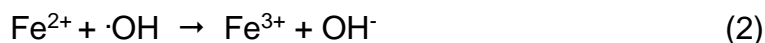
- Ozônio/ Dióxido de Titânio/ Peróxido de Hidrogênio;
- Ozônio/ Dióxido de Titânio;
- Oxidação Catalítica;
- Oxidação de Água Supercrítica;
- Foto-Fenton;
- Fenton.

5.3.2 Processo fenton

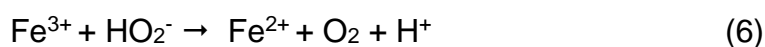
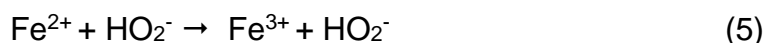
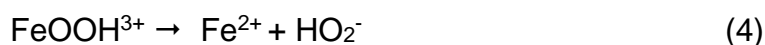
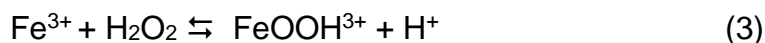
Segundo Nogueira (2007), a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por H.J Fenton em 1894. Na reação de Fenton (reação 1) foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro.



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe(II), representado na reação 2:



As espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos, porém para a simplificação do texto foram omitidas as águas de hidratação nas reações representadas. Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 cujos passos são dependentes do pH, formando também íons ferrosos e radicais, conforme as reações 3, 4, 5, 6 e 7:



6 MATERIAIS E MÉTODOS

A empresa que fomentou a pesquisa foi a Segment System – Soluções Ópticas, sendo que a mesma doou os efluentes residuais. Os reagentes utilizados, Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), o Sulfato de Ferro ($FeSO_4$), Sulfato de Alumínio (Al_2SO_4) e os demais insumos necessários, assim como o aparato fotoquímico (lâmpada UV, agitador magnético, reator, etc.) foram fornecidos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Realizou-se a caracterização do efluente através dos seguintes parâmetros: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fenóis, Sólidos Totais, Sólidos Sedimentáveis, Sólidos Dissolvidos e Turbidez, de acordo com a metodologia do APHA 2005.

6.1.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Foi determinado pelo método iodométrico de Winkler modificado pela Azida (titulométrico), onde é calculada a diferença de Oxigênio Dissolvido (OD) no dia e após 5 dias de incubação da amostra a 20°C (equação 1).

Adicionou-se no efluente bruto 1 mL de Azida e 1 mL de Sulfato Manganoso, após a decantação do precipitado acrescentou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e misturou-se bem por inversão, até a dissolução completa do precipitado. Transferiu-se imediatamente 200 mL da amostra para o frasco Erlenmeyer de 250 mL e titulou-se o iodo com a solução padronizada de tiosulfato de sódio até obter uma coloração amarelo-pálida. Acrescentar algumas gotas de solução de amido e continuar a titulação até o desaparecimento da coloração azul (MACÊDO, 2005).

$$DBO = \frac{OD \text{ dia} - OD \text{ 5 dias}}{p} \cdot \text{fator de diluição (se houver)} \quad (1)$$

D_1 = OD da amostra imediatamente após a preparação, mL

D_2 = OD da amostra 5 dias após a incubação a 20°C, mL

P = Fração centesimal volumétrica da amostra utilizada

6.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Foi determinado pelo método colorimétrico que se baseia na mudança de cor do Dicromato de Potássio em meio ácido, através da oxi-redução.

Lavou-se os tubos com H_2SO_4 20% para eliminar interferentes de amostras anteriores e fez-se uma prova em branco, adicionando água destilada no lugar da amostra e executou-se o mesmo procedimento descrito para a amostra. O branco foi utilizado para zerar o espectrofotômetro. Na capela adicionou-se nos tubos 3,0 mL da solução de digestão, 5,0 mL de amostra o efluente, 7,0 mL de reagente ácido sulfúrico e agitou-se várias vezes para a homogeneização. Colocou-se os tubos no bloco digestor e fez-se a digestão da amostra a 150°C por 2 horas. Retirou-se os tubos do bloco digestor, esperou-se esfriar, agitou-se e deixou-se sedimentar. Ligou-se o espectrofotômetro, ajustou-se o comprimento de onda para 600nm e “zerou-se” com a prova em branco. Fez a leitura da amostra (MACÊDO, 2005).

6.1.3. Fenóis - FOLIN CIOCALTEAU

Foi realizado através do reagente Folin-Ciocalteu, o qual consiste em uma mistura dos ácidos fosfomolibídico e fosfotungstíco. Onde pegou-se 0,5 mL da amostra e adicionou-se em ordem e agitando-se no Vortex: 2,5 mL de Folin Ciocalteu diluído, esperou-se de 3 a 8 minutos e adicionou-se 2,0 mL de carbonato de sódio 4%. Tampou-se e reservou-se o tubo por 02 horas fora da luz. Leu-se a 740 nm em uma célula de 1,0 cm (SOUSA, 2007).

6.1.4. Sólidos Sedimentáveis

O método se baseia na sedimentação dos resíduos em suspensão devido a influência da gravidade e o resultado é fornecido utilizando cone Imhoff onde foi adicionado um litro de amostra e após uma hora obtém-se o resultado em mL/L (MACÊDO, 2005).

6.1.5. Sólidos Totais

Sólidos totais são matérias suspensas ou dissolvidas presentes numa amostra de água. Esse termo é aplicado ao resíduo de material deixado no recipiente após a evaporação de uma amostra e sua subsequente secagem completa a uma temperatura definida (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

6.1.6. Sólidos Totais Dissolvidos

Foram determinados pelo método gravimétrico, onde foi verificado a diferença de peso do resíduo da evaporação após a filtração, conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz. Onde filtrou-se 100 mL da amostra em filtro de fibra de vidro a vácuo (funil de Buchner acoplado a bomba de vácuo) até que não passe mais água, transferiu-se quantitativamente para uma cápsula de vidro previamente tarada (P_1), na sequência evaporou-se em banho-maria e secou-se em estufa a temperatura de 105°C por 2 horas. Posteriormente retirou-se e deixou-se esfriar em dessecador e pesou-se (P_2). Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante ou peso mínimo. O aumento de peso em relação ao peso da cápsula vazia corresponde a sólidos dissolvidos totais, o qual está relacionada na equação 2 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

$$\text{Sólidos Dissolvidos Totais } \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 1.000.000}{V} \quad (2)$$

Onde:

P_1 = Peso (g) da cápsula sem resíduo

P_2 = Peso (g) da cápsula com resíduo

V = Volume da amostra

6.1.7. Turbidez

O método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade de luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. O turbidímetro é o aparelho utilizado para a leitura, este aparelho é constituído de um nefelômetro, sendo a turbidez expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT). (MACÊDO, 2005)

Foi realizado no Turbidímetro Quimis nº de série Março 2005 *031*, o qual está localizado no LAQUA.

6.2 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE

Foram realizados pré-tratamentos com o intuito de optar pelo melhor tratamento para este efluente.

6.2.1 Pré-tratamento 1

Este experimento foi realizado com base em dois valores para Sulfato Ferroso e para Peróxido de Hidrogênio, sendo o primeiro de 0,16g de FeSO_4 e 5 mL de H_2O_2 (Pré-tratamento 1A) e o segundo de 0,50g de FeSO_4 e 15 mL de H_2O_2 (Pré-tratamento 1B). O efluente foi tratado conforme o fluxograma representado na figura 11.

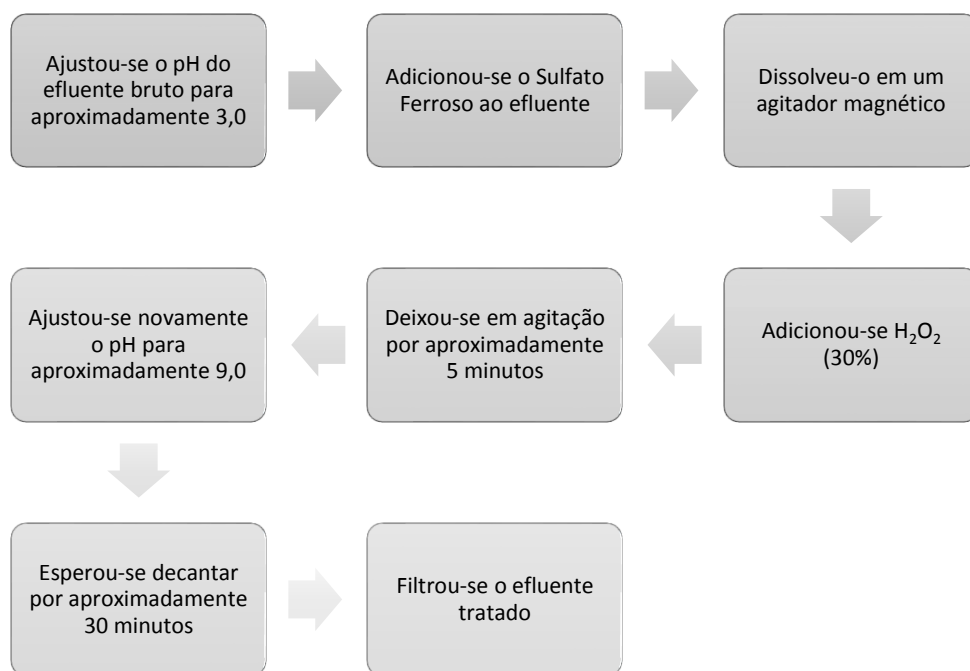


Figura 11 – Fluxograma do processo do pré-tratamento 1.
Fonte: própria.

Primeiramente ajustou-se o pH do efluente bruto para aproximadamente 3,0 e adicionou-se o Sulfato Ferroso ao efluente e dissolvendo-o em um agitador magnético. Na sequência, adicionou-se H₂O₂ (30%) e deixou-se em agitação por aproximadamente 5 minutos. Após esse tempo ajustou-se novamente o pH para aproximadamente 9,0 e esperou-se decantar por aproximadamente 30 minutos. Finalmente filtrou-se o efluente tratado.

6.2.2 Pré-tratamento 2

O pré-tratamento 2 seguiu de acordo com o fluxograma representado na figura 12.

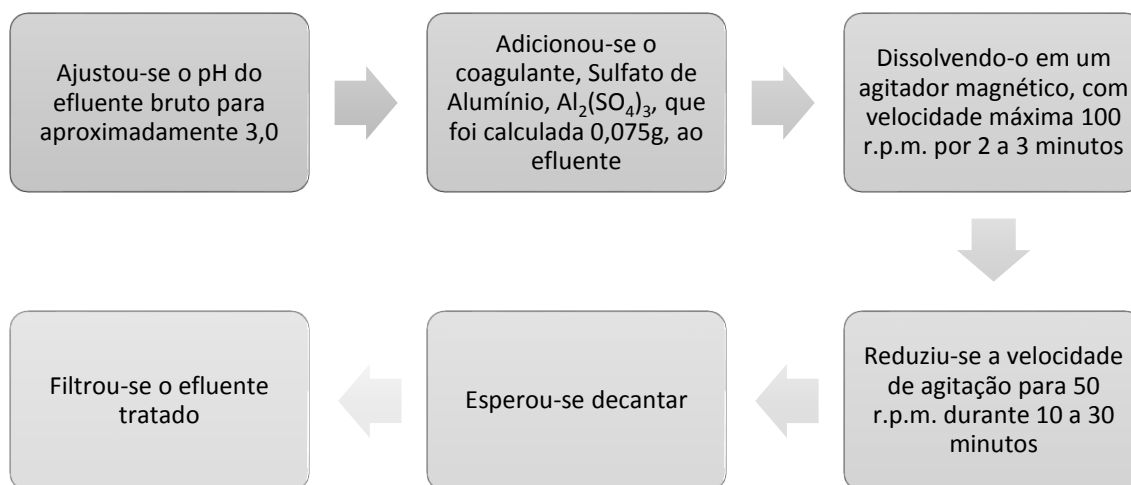


Figura 12 - Fluxograma do processo de pré-tratamento 2.
Fonte: própria.

Primeiramente ajustou-se o pH do efluente bruto para aproximadamente 3,0 e adicionou-se o coagulante, Sulfato de Alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, que foi calculada 0,075g, ao efluente, dissolvendo-o em um agitador magnético, com velocidade máxima 100 r.p.m. por 2 a 3 minutos. Na sequência, reduziu-se a velocidade de agitação para 50 r.p.m. durante 10 a 30 minutos e esperou-se decantar por algum tempo. Finalmente filtrou-se o efluente tratado.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

Foi realizada a caracterização do efluente bruto seguindo os parâmetros citados no item 6.1 do presente estudo, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros do efluente bruto.

Parâmetros	Valor obtido
DQO	16.852,89 (mg/L)
DBO	3905,00 (mg/L O ₂)
Fenóis	1553,87 (mg/L)
Sólidos Totais	11.625,00 (mg/L)
Sólidos Sedimentáveis	<0,5 (mL/L)
Sólidos Dissolvidos	10334,00 (mg/L)
Turbidez	483,0 UT

7.2 TRATAMENTO

Com base nos resultados das análises dos parâmetros obtidos nos pré-tratamentos 1 e 2, os quais estão demonstrados na tabela 2 foi optado pelo pré-tratamento 1, pois os parâmetros pré dispostos no presente trabalho são indicadores de poluentes, sendo então neste caso quanto menor o valor mais eficiente é o tratamento e os valores de todos os parâmetros analisados para o pré-tratamento 1 são menores do que o pré-tratamento 2, exceto em sólidos sedimentáveis que é igual.

Tabela 2 - Dados obtidos após pré-tratamentos do efluente em estudo.

Parâmetro	Pré-tratamento 1A.*	Pré-tratamento 1B**	Pré-tratamento 2***
DQO (mg/L)	12.289,00	11.916,00	13.312,00
DBO (mg/L O ₂)	3905,00	4201,00	4511,00
Fenóis (mg/L)	555,00	497,51	853,94
Sólidos Totais (mg/L)	14.938,00	15541,00	20.042,00
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	<0,5	<0,5	<0,5
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	12542,00	12568,00	18425,00
Turbidez (UT)	1665,00	788,00	1215,00

:

*Pré-tratamento 1A: 0,16 g de FeSO₄ e 5mL de H₂O₂;

**Pré-tratamento 1B: 0,5 de FeSO₄ e 15 mL de H₂O₂;

***Pré-tratamento 2: 0,075g de Al₂(SO₄)₃.

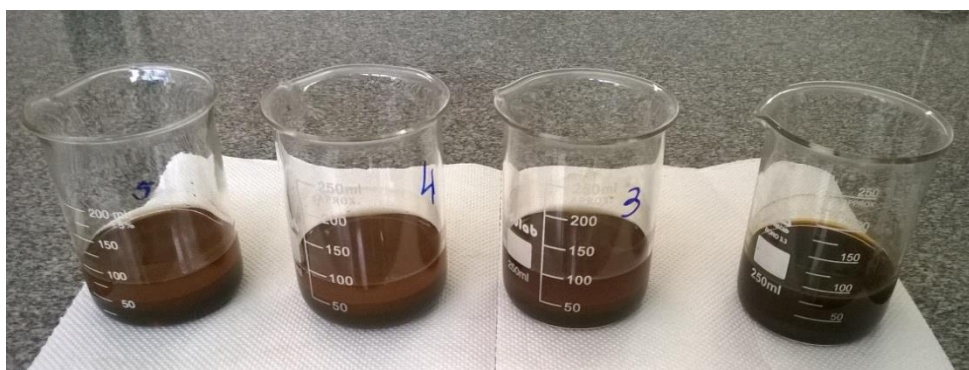
Para o tratamento final foi realizado testes com diferentes níveis de concentração de Sulfato Ferroso (FeSO_4) e de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) 30% a fim de obter a melhor condição de tratamento. Conforme descrito na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos nos ensaios do tratamento do efluente sob valores diferenciados de FeSO_4 e de H_2O_2 .

Teste	Condições do teste		Parâmetros analisados no efluente após o teste			
	FeSO_4 (g)	H_2O_2 (mL)	DQO	% de redução	Turbidez	% de redução
1	1	3	7331,01	56,50	315,00	34,78
2	2	6	5465,39	67,57	247,00	48,86
3	3	9	2964,40	82,41	120,00	75,16
4	4	3	1833,00	89,12	44,00	90,89
5	5	3	1781,94	89,42	43,00	91,10

Através da inspeção dos dados da tabela 3, considera-se a condição de pré-tratamento 4 como sendo a que resulta nos melhores índices de redução de DQO e turbidez com o menor consumo de insumos, no qual utilizou-se 4 g de Sulfato Ferroso e 3 mL de Peróxido de Hidrogênio.

Na figura 13 estão dispostos os efluentes tratados com os valores dos testes 2, 3, 4 e 5. Nas figuras 14 e 15 o momento da filtração dos efluentes e na figura 16 o efluente tratado com os valores do teste 4.



**Figura 13 - Efluente com valores diferenciados de FeSO_4 e de H_2O_2 .
Fonte: própria.**



Figura 14 - Filtração do Efluente tratado.
Fonte: própria.



Figura 15 - Filtração do Efluente tratado.
Fonte: própria.

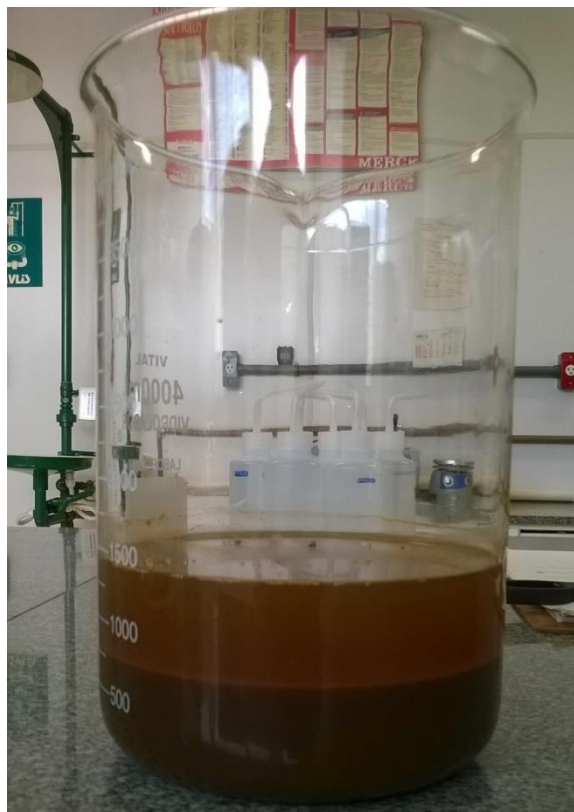


Figura 16 - Efluente tratado com os valores do tratamento nº 4.
Fonte: própria.

Sob esta condição considerada otimizada foi repetido o tratamento para geração de maiores volumes de amostra tratada para a posterior avaliação de outros parâmetros de relevância ambiental conforme descrito na tabela 4.

Tabela 4 – Valores obtidos dos parâmetros para o efluente tratado e sua respectiva porcentagem de redução.

Parâmetros	Valor obtido	% de redução
DQO	1833,00 (mg/L)	89,12
DBO	714,00 (mg/L O ₂)	81,72
Fenóis	35,53 (mg/L)	97,71
Sólidos Totais	26.470,00 (mg/L)	127,70
Sólidos Sedimentáveis	<0,5 (mL/L)	---
Sólidos Dissolvidos	25988,00 (mg/L)	151,48
Turbidez	44,00 UT	90,89

Na tabela 4 há também a comparação dos valores dos parâmetros do efluente bruto com o efluente tratado, notando que houve uma porcentagem de redução nos parâmetros de DBO, DQO, fenóis, turbidez e há uma porcentagem de aumento nos parâmetros de sólidos totais e sólidos dissolvidos. Sendo que para sólidos sedimentáveis manteve-se o mesmo valor.

A seguir estão dispostos gráficos demonstrando a redução e o aumento para cada parâmetro analisado. O gráfico 1 dispõe sobre essa diferença nos

parâmetros DBO e DQO, o gráfico 2 sobre fenóis, o gráfico 3 sobre sólidos totais e dissolvidos e o gráfico 4 sobre a turbidez.



Gráfico 1 - Comparação de DBO e DQO do efluente bruto e tratado.

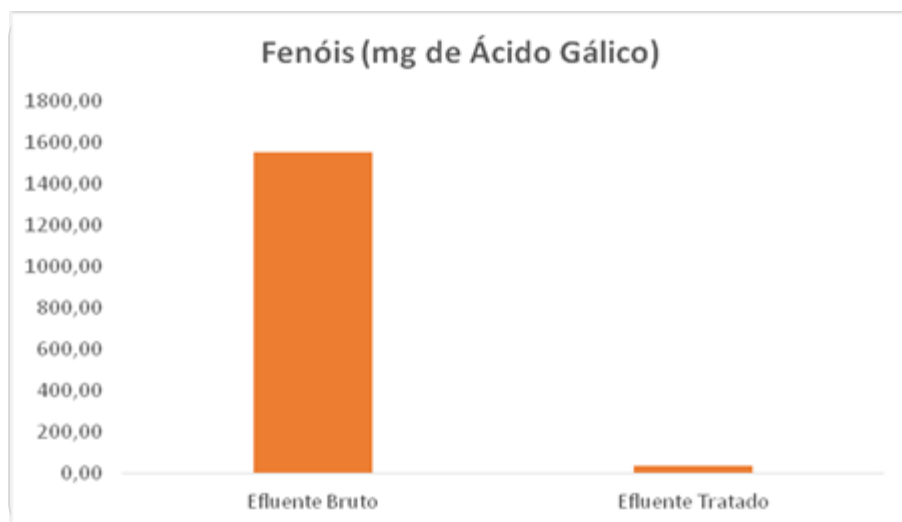


Gráfico 2 - Comparação de Fenóis do efluente bruto com o tratado.

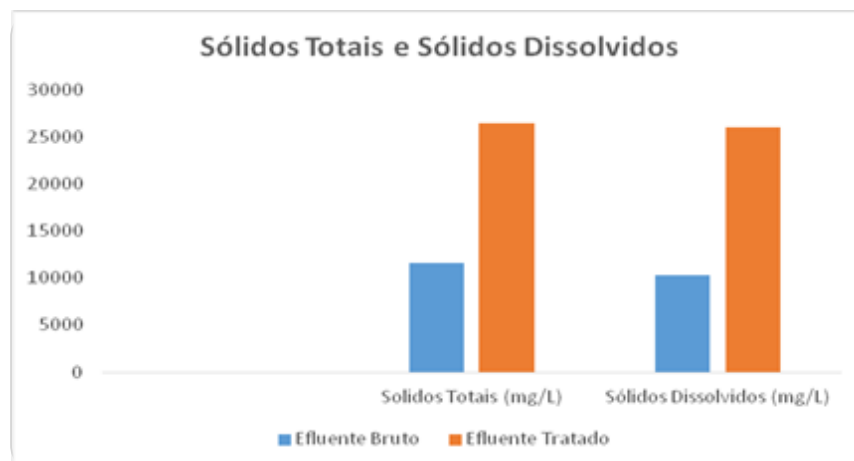


Gráfico 3 - Comparação de Sólidos Totais e Dissolvidos do efluente bruto com o tratado.

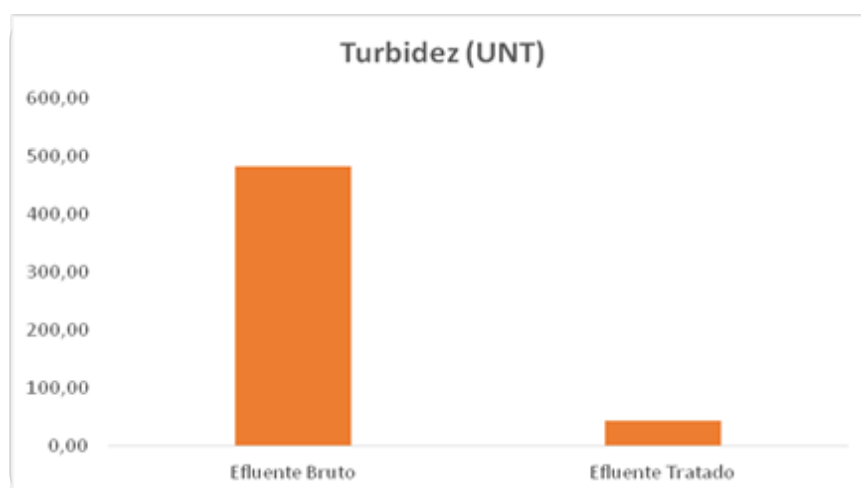


Gráfico 4 - Comparação de Turbidez do efluente bruto com o tratado.

Foi realizado uma pesquisa sobre os valores permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) para os parâmetros estabelecidos no presente trabalho, os quais estão dispostos na tabela 5. (BRASIL, 2011; CEMA, 2009)

Tabela 5 - Comparativo dos valores dos parâmetros do efluente tratado com os valores tabelados pelo CONAMA e pelo CEMA.

Parâmetro	Efluente tratado	CONAMA	CEMA
DQO (mg/L)	1833,00	-----	200 mg/L
DBO (mg/L O ₂)	714,00)	Redução de 60%	50 mg/L O ₂
Fenóis (mg/L)	35,53	0,5 mg/L	0,5 mg/L
Sólidos Totais (mg/L)	26.470,00	-----	-----
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	<0,5	≤ 1 mL/L	≤ 1 mL/L
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	25988,00	-----	-----
Turbidez (UT)	44,00	-----	-----

Observando os valores da tabela 5 nota-se que no quesito DQO apesar de após o tratamento o valor estar acima do permitido pela Legislação Estadual houve uma redução de 89,12% do valor do efluente bruto e na DBO₅, pelo CEMA o valor está acima, porém pelo CONAMA a porcentagem de redução está aproximadamente 21% acima do tabelado, contudo nos fenóis tanto para o CEMA quanto para o CONAMA o valor é superior ao indicado porém houve uma redução de 97,71% após o tratamento. No parâmetro de sólidos sedimentáveis o valor obtido está de acordo com a legislação prevista. Sendo que nos outros quesitos não há especificações quanto aos valores limítrofes.

É sabido que é permitido pelas Legislações vigentes no máximo 15 mg/L de Ferro solúvel sendo necessária uma análise posterior para determinar o valor

final real presente no efluente tratado, já que foi utilizado 4 g de Sulfato Ferroso, podendo essa ser a causa do aumento no valor dos sólidos totais e dissolvidos.

Comparando-se o efluente bruto com o efluente já tratado verificou-se uma porcentagem de redução significativa de poluentes além de sua coloração ter passado de um azul escuro para amarelo claro.

Observando-se os resultados obtidos de DBO e de DQO, no presente trabalho, e comparando-os com ARAUJO (2002), que ao degradar o corante reativo 19 usando o processo foto-fenton (1 hora) obteve nos parâmetros DBO e DQO redução de 19,20% e 41,80%, respectivamente. Enquanto que ao tratar com lodo ativado durante 3 dias, ARAUJO (2002), obteve um percentual de redução de 91,70% na DBO e 70,70% na DQO. Sendo assim verificou-se que o processo fenton realizado neste estudo, no quesito porcentagem de redução para DBO, foi superior ao processo foto-fenton porém inferior ao processo de lodo ativado, enquanto que para a DQO foi superior aos dois outros processos de tratamento, indicando que o tratamento em estudo possui significativa eficiência.

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho pode-se estudar a aplicação do processo Fenton para tratar os resíduos dos efluentes de indústrias oftálmicas e também caracterizar físico-quimicamente o efluente bruto e o tratado, apresentando um comparativo positivo do tratamento estudado com relação a legislação vigente, tanto o CONAMA quanto ao CEMA.

E apesar de o tratamento mais utilizado hoje em dia ser com o coagulante Sulfato de Alumínio, comparando os resultados obtidos na tabela 2, podemos verificar que o tratamento utilizando o processo oxidativo avançado fenton demonstrou ser mais eficiente que o tratamento convencional.

De modo geral, o tratamento reduziu significativamente quatro dos sete parâmetros, aumentou dois dos sete e manteve um deles sem alterações. Recomenda-se fazer estudos mais aprofundados para tratar dos dois parâmetros em que houve o aumento. Porém este método de tratamento pode ser sugerido para tratar o efluente em questão.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, Camila C, et al. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para a degradação de corante azo**. Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 14, nº 4, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/esa/v14n4/14.pdf>, acesso em 13 nov. 14.
- APHA, 2005. **Standard Methods For The Examination Of Water & Wastewater**. American Public of Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 21ª ed. Washington.
- ARAUJO, Renata. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV;H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-fenton. Aplicação em efluentes têxteis**. Dissertação de mestrado. São Paulo. Universidade Estadual Campinas. 2002.
- BRASIL. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. **Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. 2011.
- BRASIL. Resolução Nº 72, de 22 de outubro de 2009. **Ministério do Meio Ambiente – Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA)**. 2009.
- CERQUEIRA, Alexandre A., **Aplicação de técnica de Eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro, 2006, p.37.
- DA ROSA, Mauricio. F., et al. Tratamento de resíduos químicos gerados em aulas experimentais do curso de química da Unioeste-Toledo: degradação de corantes azóicos utilizando radiação ultravioleta, **Revista Varia Scientia**, Toledo, Vol. 4, nº 8, 2003, p. 2-3.
- FONSECA, Adriel F. **Disponibilidade de nitrogênio, alterações nas características químicas do solo e do milho pela aplicação de efluente de esgoto tratado**. Dissertação de mestrado. São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba. 2001.
- FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. Dissertação de mestrado. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.
- GUARATINI Claudia C. I., ZANONI, Maria. V. B. **Corantes têxteis**. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP. Araraquara – SP. 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>>, acesso em 13 jul. 14.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª Ed. – 1ª Ed. Digital. São Paulo. 2008.
- KAMIDA, Hélio M.; DURRANT, Lucia Regina. **Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju***. Química Nova. Vol. 28. Nº 4. 629-632. 2005.

KUEHNI, Rolf. G. **Color- An Introduction to Practice and Principles**, 1ª ed., New York: John Wiley & Sons, 1997. p.18-20, 109-113.

LORA, Electo. Eduardo S., **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2ª Ed., 2002, 481p.

MACÊDO, Jorge Antônio B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. 3ª ed. Belo Horizonte – MG. 2005.

NOGUEIRA, Raquel. F. P., et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, vol.30, nº2, 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/29.pdf>, acesso em 13 dez. 13.

SLEIMAN, M. et al. **Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.

SOUSA, Cleyton Marcos M., et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, vol.30, nº2, 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/20.pdf>, acesso em 13 nov. 14.

STASINAKIS, A. S. **Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review**. *Global NEST Journal*, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

UMBUZEIRO, Gisela. A.; et al. **Chemosphere** (2005), 60(1), 55.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e aplicação de adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação de mestrado. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WERKA, Helio A. **Estudo da adsorção dos corantes azul ácido 80 e azul brilhante G sobre crisotila ativada**. Dissertação de mestrado. Santa Catarina. Universidade Regional de Blumenau, 2009.