



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual Machado

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE SERVIÇO DE SAÚDE POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS

Rio de Janeiro

2014



UFRJ

Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual Machado

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE SERVIÇO DE SAÚDE POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof^a. D.Sc. Lídia Yokoyama

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE

Machado, Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual.

Tratamento de efluente de serviço de saúde por processos oxidativos avançados / Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual Machado. – 2014.

122 f. : il. Color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadora: Lídia Yokoyama

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Reagente de Fenton. 3. Efluente de Serviço de Saúde. I. Yokoyama, Lídia. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Tratamento de efluente de serviço de saúde por processos oxidativos avançados.

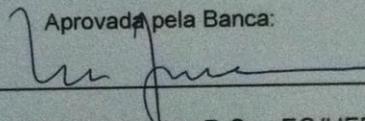
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE SERVIÇO DE SAÚDE POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS

Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual Machado

Orientador: Prof.^a D.Sc. Lídia Yokoyama

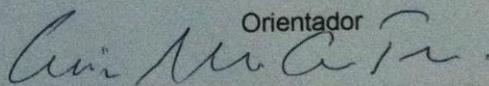
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

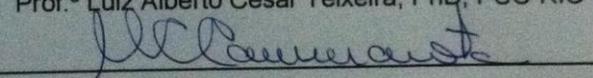


Prof.^a Lídia Yokoyama, D.Sc., EQ/UFRJ

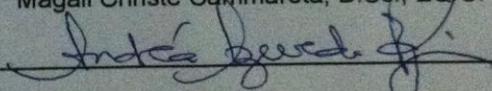
Orientador



Prof.º Luiz Alberto Cesar Teixeira, PhD, PUC-RIO



Prof.^a Magali Christe Cammarota, D.Sc., EQ/UFRJ



Andrea Azevedo Veiga, D.Sc., PETROBRAS

Rio de Janeiro

2014

Seja a mudança que deseja ver no mundo.

Mahatma Gandhi

DEDICATÓRIA

À minha mãe Beatriz, que sempre apoiou todas as minhas escolhas, meu pai Maurício, meus avós Nilza e Luiz Jader, meu tio Jader, tia Célia e Deth, por sempre me incentivarem a prosseguir. “*Dedico a vocês a conquista de mais esse sonho*”.

A Lídia Yokoyama por acreditar e apoiar minhas escolhas, a Layla Freire por me apoiar em cada passo dessa trajetória e ao Tatsuo Shubo, por sempre confiar no meu potencial e assim me possibilitar alcançar vôos maiores.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, professora Lídia Yokoyama, pelo estímulo, força, abertura, exemplo de ser, entusiasmo, entrega, liberdade e disponibilidade em todos os momentos.

Ao corpo docente da UFRJ, pelo compartilhamento de conhecimento, com carinho especial a Magali Cammarota, que sempre esteve presente, desde a graduação até este momento, com uma assertividade amorosa e um entusiasmo pelo que faz, que me motivam a dar o meu melhor.

Ao Laboratório de Diagnóstico, Ensino e Pesquisa (LADEP) da ENSP/FIOCRUZ e a Dayse Figueira por acreditar no projeto e apoiar o estudo desde o início de sua concepção.

Aos companheiros de estudo do PEA, em especial a Viviane Jensen, grande companheira para todas as horas e atividades, que me acompanhou em cada momento, cada passo, cada risada, cada celebração, cada questionamento, fossem eles pessoais ou profissionais.

Aos amigos do Labtare, em especial Layla Freire, por todo apoio e paciência em cada momento, Leandro Matosinhos e Mariana Lemos, pelas risadas e momentos descontraídos que fizeram dos momentos mais estressantes uma constante alegria, a Érica Barbosa, pela disponibilidade e pelo auxílio e ao André Rodrigues por animar o dia com seu humor peculiar.

A Caroline Borges e Pedro Campos, com seu apoio na reta final, que me deram exatamente a força necessária para finalizar a dissertação e materializar esse estudo.

Aos profissionais do Departamento de Meio Ambiente/DIRAC da FIOCRUZ, que estiveram ao meu lado, no crescimento contínuo e na troca de aprendizados, especialmente a equipe de coleta de resíduos químicos, Tatsuo Shubo, Flávia Guimarães e Renata Costa.

Aos meus amigos e familiares, os quais acreditam no meu potencial e me dão força quando mais preciso.

Aos que me incentivaram e me acompanharam no desenvolvimento deste trabalho em fins de semana, horas vagas e me deram forças para prosseguir nos momentos de dificuldade: Adriana Mangabeira, Anne Mello, Ana Salac, Felipe Magalhães e Felipe Mousovich.

À Deus, a Dimensão da Consciência Crística e à sincronicidade da vida, por todos os desafios e aprendizados fornecidos, os quais possibilitaram meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

MACHADO, Gustavo Carvalhaes Xavier Martins Pontual. Tratamento de efluente de serviço de saúde por processos oxidativos avançados. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Entre os geradores de resíduos químicos estão as universidades e as instituições de pesquisa. Juntas geram cerca de 1% dos resíduos perigosos no mundo. Dentre as unidades de pesquisa abordadas, muitas atuam na área de saúde. Para que estes resíduos químicos sejam tratados como efluente é necessária a adequação às legislações ambientais de disposição final de resíduos de Serviço de Saúde e lançamento de efluentes. O objetivo geral deste estudo é apresentar uma proposta de destinação final de efluente de laboratório de assistência à saúde, através de processos oxidativos avançados (POA). Utilizou-se para este estudo, efluente de equipamento de análise, Labmax 240 Premium, o qual realiza testes bioquímicos e imunoquímicos de sangue e soro humano, oriundo do Laboratório de Diagnóstico, Ensino e Pesquisa, do Centro de Saúde Escola Germano Sinval Faria, da Escola Nacional de Saúde Pública, da Fundação Oswaldo Cruz. Para tratamento deste efluente foram comparadas as seguintes alternativas de POA: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fotólise (UV), H_2O_2 /UV, reagente de Fenton, foto-Fenton. Dentre todos os POA estudados, o reagente de Fenton apresentou os melhores resultados para tratamento deste efluente: concentração molar de oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) e faixa de pH 2,0. Estas condições propiciaram eficiências de remoção de DQO de 73,4 %, de DBO de 46 %, de turbidez de 90,1 %, consumo total do oxidante (H_2O_2) e geração de 2.126 mg/L de lodo. Tomando como referência essas condições, o efluente final se adequa a legislação ambiental (CONAMA 430/11), por apresentar concentração final de DBO de 100 mg/L. Através de análise econômica verificou-se que a utilização do reagente de Fenton tem custo de R\$ 0,79 centavos para cada litro de efluente. A alteração da rota de tratamento de incineração para reagente de Fenton propicia uma economia de 71,8% no custo total, o que viabiliza economicamente essa substituição de rotas. É importante que o tratamento de efluentes de serviço de saúde seja difundido nos diversos geradores, de pequeno a grande porte, para que a partir de avaliação econômica e ambiental, seja possível uma otimização desses processos, obtendo-se menores impactos ambientais globais.

Palavras Chave: Processos Oxidativos Avançados, Reagente de Fenton, Efluente de Serviço de Saúde.

ABSTRACT

Among Chemical waste generators are universities and research institutions, with 1 % of the hazardous waste in the world. Many of the research units work in health area. The chemical waste generated in these units must attend environmental laws adequacy of waste disposal Health Service and effluent release. The aim of this study is to present a proposal to improve the disposal of effluent laboratory health care through advanced oxidation processes (AOP). It was used effluent analysis equipment , Labmax 240 Premium , which performs biochemical and immunochemical tests of blood and human serum, derived from the Laboratory Diagnosis , Education and Research , from the Center for Health Germano Sinval Faria , from the National School of Health public , from Oswaldo Cruz Foundation for this study . For treatment of this effluent were compared the following alternatives POA: hydrogen peroxide (H_2O_2), photolysis (UV), H_2O_2 /UV, Fenton's reagent, photo - Fenton. Among all the studied AOP, Fenton's reagent showed the optimal conditions for this effluent : molar concentration of oxidant 3:1 (H_2O_2 :COD) with unique addition; catalyst weight ratio of 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) and pH range 2,0. These conditions propitiated removal efficiency of 73.4% COD, BOD of 46%, 90.1% turbidity, total consumption of the oxidant (H_2O_2) and generated 2.126 mg/L sludge. Referring these conditions, the wastewater fits environmental legislation (CONAMA 430/11), by presenting a final concentration of BOD of 100 mg/L. Economic analysis showed that the use of the Fenton's reagent cost is R\$ 0.79 cents for every liter of effluent. Changing the route of treatment from incineration to Fenton reagent provides a savings of 71.8% in the total cost, which enables beyond the economic route. It is important that the wastewater treatment service health is widespread in many generators, from small to large, so that from an economic and environmental view, it is possible to optimize these processes, resulting in minor impacts environmental globally.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Fenton reagent, Effluent Health Service

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Classificação dos processos de oxidação ativada em função das faixas de comprimento de onda.....	14
Figura 02 – Reatores mais utilizados em POA.....	18
Figura 03 – Foto-reatores sem contato.....	18
Figura 04 – Esquema do reator para degradação fotoquímica.....	31
Figura 05 – Esquema da unidade de estação de tratamento por POA empregando reagente de Fenton.....	32
Figura 06 – Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial.....	34
Figura 07 – Equipamento Labmax 240 Premium – visão externa.....	39
Figura 08 – Equipamento Labmax 240 Premium – visão interna.....	40
Figura 09 – Foto-reator utilizado experimentalmente.....	43
Figura 10 – Jar-Test utilizado experimentalmente.....	49
Figura 11 – Amostra de Efluente antes do tratamento.....	55
Figura 12 – Experimento de Oxidação em Jar Test utilizando H_2O_2 . Foram realizados experimentos nas seguintes faixas de pH: 2, 4, 6, 8, 10, 12.....	56
Figura 13 – Oxidação em função do pH na molaridade 1:1 (H_2O_2 :DQO). Foram realizados experimentos nas seguintes faixas de pH: 2, 4, 6, 8, 10, 12.....	57
Figura 14 – Oxidação de H_2O_2 , na concentração 3:1(H_2O_2 :DQO). Foi realizado experimento com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.....	58
Figura 15 – Oxidação H_2O_2 /UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e faixas de pH: 3,0 e 4,0, com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.....	60
Figura 16 – Oxidação H_2O_2 /UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e pH 4,0. Comparação efluente real (esquerda), efluente tratado (direita).....	61
Figura 17 – Oxidação H_2O_2 /UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e faixas de pH: 6,0 e 7,0, com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.....	61

Figura 18 – Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e pH 7,0. Comparação efluente real (esquerda), efluente tratado (direita).....	62
Figura 19 – Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e faixas de pH: 8,0 10,0 e 12,0, com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.....	62
Figura 20 – Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e pH 8,0. Comparação efluente real (esquerda), efluente tratado (direita).....	63
Figura 21 – Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e pH 10,0. Comparação efluente real (esquerda), efluente tratado (direita).....	64
Figura 22 – Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e pH 10,0. Comparação efluente real (esquerda), efluente tratado (direita).....	64
Figura 23 – Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e faixas de pH: 4, 6, 7, 8, 10, 12.....	65
Figura 24 – Fotólise UV em função da remoção de DQO e turbidez.....	66
Figura 25 – Fotólise UV. Comparação efluente (esquerda), tratado (direita).....	66
Figura 26 – Fenton em função do pH, na molaridade 3:1 ($H_2O_2:DQO$) e catalisador na molaridade 5:1 ($H_2O_2:Fe^{2+}$). Foram realizados experimentos nas seguintes faixas de pH: 2, 3, 4.X.....	67
Figura 27 – Reagente de Fenton pH 3,0. Etapa de oxidação.....	69
Figura 28 – Reagente de Fenton pH 3,0. Etapa de coagulação (pH 8,0).....	69
Figura 29 – Reagente de Fenton pH 3,0. Etapa Final – efluente clarificado.....	70
Figura 30 – Reagente de Fenton. Etapa de oxidação. Comparação efluente real (esquerda), efluente na etapa de oxidação - pH 2,0 (meio), efluente na etapa de oxidação - pH 4,0 (direita).....	71
Figura 31 – Fenton em função do Fe^{2+} , nas concentrações de 1:3, 1:5, 1:10. Foram realizados experimentos nas seguintes faixas: 60 e 120 minutos.....	72
Figura 32 – Variação de Lodo Líquido em função do Fe^{2+} , nas concentrações 1:3, 1:5, 1:10.....	73
Figura 33 – Reagente de Fenton em função do Fe^{2+} , nas concentrações de 1:3 (a), 1:10 (b), 1:5 (c)	74

Figura 34 – Variação de molaridade em função do H ₂ O ₂ , na concentração 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Foram realizados experimentos nas seguintes faixas: 60 e 120 minutos.....	75
Figura 35 – Variação de Lodo Líquido em função do H ₂ O ₂ , nas concentrações 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 (H ₂ O ₂ :DQO).....	76
Figura 36 – Variação de Lodo Sólido em função do H ₂ O ₂ , nas concentrações 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 (H ₂ O ₂ :DQO).....	77
Figura 37 – Reagente de Fenton com adição fracionada do H ₂ O ₂ em 3 etapas: 1,5:1 (H ₂ O ₂ :DQO) no início, 0,75:1 (H ₂ O ₂ :DQO) em 30 minutos e 0,75:1 (H ₂ O ₂ :DQO) em 60 minutos.....	78
Figura 38 – Reagente de Fenton – Variação de Lodo líquido em função da adição fracionada e da adição direta de H ₂ O ₂	79
Figura 39 – Reagente de Fenton – Variação de Lodo sólido em função da adição fracionada e da adição direta de H ₂ O ₂	79
Figura 40 – Reagente de Fenton – Condição ótima – Determinação da Eficiência de Remoção de DBO.....	81
Figura 41 – Foto-Fenton – condições ótimas do reagente de Fenton. Foram realizados experimentos nas seguintes faixas: 60 e 120 minutos.....	82
Figura 42 – Foto-Fenton – Variação de Lodo (líquido e sólido).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela da DZ-215.R-4 a qual dispõe sobre a eficiência de remoção para dimensionamento da unidade de tratamento.....	08
Tabela 2 – Potencial de oxidação das substâncias moleculares mais comuns e das espécies radical.....	10
Tabela 3 – Classificação usual dos processos oxidativos avançados.....	11
Tabela 4 – Resultados dos estudos preliminares de tratamento para o processo UV/H ₂ O ₂ e sistema de adição contínua.....	36
Tabela 5 – Comparação dos processos oxidativos avançados no tratamento de chorume pré-tratado.....	37
Tabela 6 – Reagentes utilizados no trabalho experimental.....	41
Tabela 7 – Equipamentos utilizados no trabalho experimental.....	42
Tabela 8 – Equipamentos utilizados em reator batelada de radiação UV	43
Tabela 9 – Tabela descritiva dos experimentos realizados neste trabalho.....	48
Tabela 10 – Dados obtidos na caracterização do efluente.....	54
Tabela 11 – Dados para classificação da biodegradabilidade do efluente.....	55
Tabela 12 – Custo para tratamento em empresas licenciadas ambientalmente	84
Tabela 13 – Custo dos reagentes através de consulta.....	85
Tabela 14 – Cálculo do custo para tratamento de um litro de efluente.....	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

λ - Comprimento de onda da Radiação

E - Energia absorvida ou emitida

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

COT - Carbono Orgânico Total

•OH - Radicais Hidroxila

H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DZ - Diretriz

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz

ENSP - Escola Nacional de Saúde Pública

CSEGSF - Centro de Saúde Escola Germano Sinval Faria

LADEP - Laboratório de Diagnóstico, Ensino e Pesquisa

Grupo B - Resíduos químicos

INEA - Instituto Estadual do Ambiente

NBR - Norma Brasileira Regulamentadora

NT - Norma Técnica

POA - Processo de Oxidação Avançada

RDC - Resolução da Diretoria Colegiada

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
2	OBJETIVO	04
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1	Legislação Ambiental aplicada a resíduos de serviço de saúde (RSS)	05
3.2	Processo de oxidação avançada – POA	09
3.3	Peróxido de hidrogênio – propriedades e uso como oxidante	11
3.4	Fotólise (UV)	13
3.5	Fotólise de Peróxido de hidrogênio	15
3.6	Foto-reatores	17
3.7	Reagente de Fenton	19
3.8	Reações envolvidas no processo Fenton	21
3.9	Influência da Estequiometria e da Concentração do Poluente	22
3.10	Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio	23
3.11	Influência da Concentração de Ferro e Coagulação no Processo Fenton	24
3.12	Influência do pH	25
3.13	Foto-Fenton	26
3.14	Parâmetros que influenciam no processo foto-Fenton	27
3.15	Estudos Comparativos (Fenton e foto-Fenton)	29
4	METODOLOGIA	38
4.1	Efluente de estudo	38
4.2	Caracterização do efluente de estudo	40

4.3	Reagentes e equipamentos.....	41
4.4	Equipamento de radiação UV.....	42
4.5	Metodologias Analíticas.....	44
4.6	Procedimentos Experimentais.....	47
4.7	Oxidação com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	49
4.8	Oxidação com peróxido de hidrogênio + UV artificial.....	50
4.9	Fotólise UV.....	50
4.10	Reagente de Fenton.....	50
4.11	Foto-Fenton.....	51
4.12	Análise Econômica.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	Caracterização do efluente de estudo.....	54
5.2	Ensaio de oxidação usando Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	56
5.3	Ensaio de oxidação H ₂ O ₂ /UV.....	59
5.4	Ensaio de Fotólise (UV).....	65
5.5	Ensaio com reagente de Fenton.....	67
5.6	Ensaio de oxidação foto-Fenton.....	82
5.7	Análise econômica.....	84
6	CONCLUSÃO.....	87
7	RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
	ANEXOS.....	97
	ANEXO 1 - Dados coletados durante os experimentos (Tabela 11).....	97

1. INTRODUÇÃO

As atividades realizadas pelo homem geram diferentes tipos de resíduos, resultado do consumo de matérias-primas e de insumos necessários aos diversos processos produtivos. A disposição desses resíduos na natureza causa diversos impactos ao meio ambiente e, conseqüentemente, ao homem. A capacidade de diluição dos ecossistemas naturais é limitada, e atingiu um patamar tal que a grande quantidade e complexidade dos resíduos gerados não pode mais ser assimilada integralmente pelo ambiente, resultando em impactos significativos para a saúde do homem (BAIRD, 2002). Atualmente, é indispensável a implementação de sistemas de gestão dos resíduos gerados nas diversas linhas de atuação do homem visando à mitigação desses impactos.

As universidades e instituições de pesquisa juntas geram cerca de 1% dos resíduos perigosos no mundo, o que é pouco quando comparado com a geração de outras unidades, como indústrias. Por outro lado, o pequeno volume e a elevada diversidade dos resíduos gerados por instituições de ensino e pesquisa dificultam uma padronização nas formas de tratamento e disposição adequada. Além disso, a cada nova pesquisa desenvolvida, novos produtos são consumidos e, conseqüentemente, os mais diversos tipos de resíduos são produzidos (ALBERGUINI et al, 2005).

O gerenciamento de resíduos pelas unidades de ensino e pesquisa é assunto amplamente discutido e muitas instituições já implantaram procedimentos para sua correta destinação. No entanto, pela dificuldade na caracterização de uma diversidade de resíduos novos gerados a cada pesquisa e pela falta de avaliação das especificidades de cada resíduo, muitas vezes a destinação final escolhida não é a mais adequada, gerando um impacto ambiental considerado aceitável pela legislação, mas que deveria e poderia ser minimizado (MACHADO, 2010).

Vários métodos convencionais de tratamento de efluentes utilizados nas indústrias e em diversas atividades têm sido criticados por realizarem apenas separação de fases, causando impacto ambiental secundário (CAVALCANTE, 2005). Segundo Valle *et al* (2007), com base nos estudos de outras instituições, como exemplo, a experiência no Laboratório de Resíduos Químicos de São Carlos (ALBERGUINI et al., 2005), uma Unidade de Tratamento de Resíduos Químicos pode alcançar os níveis de redução apresentados a seguir : (i) 40%

através da reciclagem, de forma que esta quantidade possa retornar aos laboratórios como reagentes; (ii) 40% que podem ser tratados de maneira adequada, podendo ser descartados sem oferecer maiores riscos à saúde ambiental e humana; (iii) os 20% restantes seriam compostos por materiais que não oferecem condições de tratamento imediato e, portanto, seriam destinados em aterros específicos ou seriam incinerados por empresas qualificadas, possuidoras dos licenciamentos ambientais e autorizações específicas.

Dentre as unidades de pesquisa abordadas, muitas atuam na área de saúde. Os resíduos químicos são classificados como GRUPO B, segundo as regulamentações nacionais para Resíduos de Serviços de Saúde (RSS), preconizadas pela Resolução do Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA) 358/2005 e 430/2011 e a Resolução de Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (RDC ANVISA) 306/2004.

Este grupo de resíduos pode ser destinado para incineração quando líquido ou aterro industrial quando sólido, devido ao pequeno volume de geração e grande diversidade. A incineração é uma destinação adequada à legislação ambiental vigente, porém, muito onerosa, também podendo gerar impactos ao meio ambiente. De acordo com estudo elaborado por Machado (2010), concluiu-se que é possível minimizar custos econômicos e ambientais através do tratamento de parte dos resíduos químicos gerados como efluente nesse tipo de instituição.

Para nortear este estudo foi utilizado o trabalho “Gestão de resíduos perigosos na FIOCRUZ: diagnóstico e aperfeiçoamento” (MACHADO, 2010). O mesmo define metodologia de classificação dos resíduos químicos gerados nas atividades finalísticas da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) e propõe rotas alternativas de tratamento.

Tendo em vista a abrangência do tema, o presente estudo adotou uma das classes de resíduos químicos abordada no trabalho referenciado para aprofundamento prático através da aplicação de processos oxidativos avançados (POA) para tratamento como efluente. Para que seja realizada a alteração de rota e estes resíduos possam ser tratados como efluente é importante ressaltar a necessidade de adequação à legislação CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, as regulamentações nacionais e locais pertinentes a resíduos de serviço de saúde (RSS).

O efluente oriundo de equipamento automático de análise bioquímica de soro e sangue humano foi escolhido como o resíduo químico para comparação de diferentes tecnologias de POA. Esse tipo de equipamento é comumente utilizado em laboratórios de análise bioquímica para a realização de testes com diversos reagentes químicos em amostras biológicas e gerando um complexo efluente, composto por componentes químicos recalcitrantes e agentes biológicos patogênicos.

Foi utilizado resíduo químico/efluente oriundo do Laboratório de Diagnóstico, Ensino e Pesquisa (LADEP), do Centro de Saúde Escola Germano Sinval Faria, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca (ENSP/FIOCRUZ). Este laboratório utiliza o equipamento de análise Labmax 240 Premium o qual realiza testes bioquímicos e imunoquímicos de sangue e soro humano.

O intuito deste trabalho é realizar experimentos práticos e propor uma alternativa para aperfeiçoar a rota de destinação final para esta tipologia de resíduo, estabelecendo uma correlação de parâmetros de escala. Dessa forma, os resultados encontrados para tratamento desta corrente podem ser utilizados em diversas realidades, de acordo com a comparação da concentração de contaminantes contida em cada efluente.

Diante do exposto, o presente trabalho se justifica pelo seu potencial em avaliar e comparar diferentes tecnologias de POA para utilização no próprio local de geração do resíduo em substituição a incineração, rota utilizada na instituição estudada, a qual apresenta um custo elevado. Pretende-se, com os resultados obtidos, possibilitar a otimização e aperfeiçoamento dos processos de destinação final dos resíduos químicos gerados na instituição estudada e contribuir com um modelo de tratamento que possa ser utilizado por outros geradores de RSS.

Isso poderá trazer benefícios de natureza econômico-financeira e de eficiência de tratamento, contribuindo de forma eficaz para a criação de opções para o setor de pesquisa e assistência à saúde humana, para a redução dos custos e a competitividade do setor.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é apresentar uma proposta de aperfeiçoamento do sistema de tratamento e destinação final de efluente de laboratório de assistência à saúde através de POA com o intuito de minimizar custos e impactos ambientais como alternativa ao processo convencional de incineração. Os objetivos específicos são:

- Comparar, em escala de laboratório, as seguintes alternativas de processos oxidativos avançados, visando tratamento de efluente de serviço de saúde: peróxido de hidrogênio, fotólise (UV), peróxido de hidrogênio/UV, Reagente de Fenton, foto-Fenton;
- Analisar economicamente a rota de tratamento eficaz para este tipo de efluente e comparar com o processo convencional utilizado atualmente (incineração);
- Apresentar modelo de tratamento simplificado, eficiente e aplicável a outros geradores de RSS, oferecendo otimização dos processos de tratamento desta tipologia de resíduo químico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Legislação Ambiental aplicada a resíduos de serviço de saúde (RSS)

O gerenciamento de resíduos em Instituições de Serviço de Saúde é regulado pelas Resoluções: RDC ANVISA 306/2004 e a CONAMA 358/2005 e 430/2011, sendo os resíduos químicos classificados como GRUPO B. Segundo a RDC ANVISA 306/2004, o GRUPO B é classificado como “resíduos contendo substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade”. Dentre estes estão incluídos:

- Produtos hormonais e produtos antimicrobianos; citostáticos; antineoplásicos; imunossupressores; digitálicos; imunomoduladores; anti-retrovirais, quando descartados por serviços de saúde, farmácias, drogarias e distribuidores de medicamentos ou apreendidos e os resíduos e insumos farmacêuticos dos Medicamentos controlados pela Portaria MS 344/98 e suas atualizações;
- Resíduos de saneantes, desinfetantes, desinfestantes; resíduos contendo metais pesados; reagentes para laboratório, inclusive os recipientes contaminados por estes;
- Efluentes de processadores de imagem (reveladores e fixadores);
- Efluentes dos equipamentos automatizados utilizados em análises clínicas;
- Demais produtos considerados perigosos, conforme classificação da NBR 10.004 da ABNT (tóxicos, corrosivos, inflamáveis e reativos)” (ANVISA, 2004).

No caso específico dos resíduos classe B há uma contradição pois os mesmos podem ser tratados como resíduos se adequando as resoluções supracitadas ou como efluentes, necessitando se adequar a outras legislações federais e estaduais. Como o resíduo/efluente estudado é proveniente do Estado do Rio de Janeiro, foram pesquisadas as legislações federais e estaduais pertinentes ao mesmo, como disposto a seguir:

- Resolução RDC nº 306/2004 – Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde.
- Resolução CONAMA nº 358/2005 – Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências.
- Resolução CONAMA nº 430 – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357.
- NT-202.R-10 – Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos;
- DZ-205.R-6 - diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial
- DZ-209.R-2 – diretriz de controle de efluentes líquidos industriais;
- DZ-215.R-4 – diretriz de controle de carga orgânica biodegradável em efluentes líquidos de origem sanitária

De acordo com o artigo 11.2 da RDC 306/2004, os resíduos químicos que apresentam risco à saúde ou ao meio ambiente, quando não forem submetidos a processo de reutilização, recuperação ou reciclagem, devem ser encaminhados ao tratamento ou disposição final específicos. Ainda, de acordo com o tópico 11.2.2, os resíduos químicos líquidos devem ser tratados especificamente, sendo vedada sua disposição final em aterros.

A partir da Resolução CONAMA Nº. 430/2011 são dispostas as condições e padrões de lançamento federais para efluentes de serviço de saúde. No artigo 16, inciso § 3º, aponta-se que esse tipo de efluente está sujeito às exigências estabelecidas na Seção III da Resolução, podendo: ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários ligadas a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; ou ser lançados diretamente após tratamento especial. O tratamento especial não é definido.

De acordo com a seção III, os seguintes parâmetros devem ser atendidos para descarte de efluentes de serviço de saúde:

- a) pH entre 5 e 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor

não deverá ultrapassar 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes; até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff.

d) Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO 5 dias, 20°C: máximo de 120 mg/L, sendo que este limite somente poderá ser excedido no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO, ou mediante estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

e) substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) até 100 mg/L; e

f) ausência de materiais flutuantes.

De acordo com as condições apontadas acima, o efluente de serviço de saúde deve apresentar DBO máxima de 120 mg/L ou remoção mínima de 60%, após tratamento especial.

Como apontado na Resolução CONAMA Nº. 430/2011 e no tópico 3.3 da NT-202.R-10, não é permitida diluição de efluentes industriais para atendimento aos padrões constantes. Ainda, na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou lançamentos individualizados, as concentrações máximas vigentes serão aplicadas a cada um deles ou ao conjunto, após a mistura, a critério do órgão ambiental. Dessa forma, o efluente tratado deve atender aos padrões federais e estaduais para lançamento.

Efluentes de serviço de saúde são abrangidos como de ordem sanitária na legislação estadual assim como na federal. Na DZ-215.R-4, estabelecimentos de serviços de saúde são caracterizados como atividades não industriais. Na tabela 4 da referida Diretriz são apresentados os níveis de remoção de acordo com a carga orgânica bruta.

Tabela 1: Tabela da DZ-215.R-4 que dispõe sobre a eficiência de remoção para dimensionamento da unidade de tratamento

CARGA ORGÂNICA BRUTA (C) (kg DBO/dia) ⁽¹⁾	EFICIÊNCIA REMOÇÃO de DBO (%) ⁽²⁾	MÍNIMA DE
$C \leq 5$	30 ⁽³⁾	
$5 < C \leq 25$	65	
$25 < C \leq 80$	80	
$C > 80$	85	

Notas:

1 - Carga orgânica produzida por dia.

2 - Eficiências mínimas do sistema projetado, em termos de remoção de DBO e RNFT (ou SST).

3 - Condição válida supondo a possibilidade de infiltração adequada do efluente da fossa séptica no solo ou a existência de rede coletora; caso contrário, deverá ser implantado tratamento complementar através de filtro anaeróbio, ou similar de eficiência equivalente.

No levantamento das legislações para tratamento e disposição final de efluentes de serviço de saúde, verifica-se ainda ausência no estabelecimento de limites claros para os poluentes envolvidos especificamente. Como verificado, os efluentes oriundos de estabelecimentos de serviço de saúde são agrupados em efluentes sanitários, trazendo apenas algumas especificidades. Fica claro a importância de uma maior regulamentação desta tipologia de efluente, inclusive tomando como referência os patogênicos envolvidos, já que atualmente o maior padrão utilizado como parâmetro é a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Levando em consideração a legislação vigente, como o propósito do presente estudo é propor um processo de tratamento do efluente gerado em pequenos laboratórios, a carga orgânica pode e deve ser considerada abaixo de 5 kg DBO/dia. De acordo com a legislação estadual (DZ-215.R-4), a eficiência de remoção de DBO pode ser da ordem de 30%. Todavia a legislação federal (CONAMA Nº. 430/2011) aponta limite máximo de DBO de 120 mg/L ou tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO.

3.2 Processos de oxidação avançada – POA

Existem muitos compostos em determinadas concentrações que são tóxicos ou que não são biodegradáveis, os quais são classificados como recalcitrantes. Os Processos Oxidativos avançados (POA) se apresentam como alternativa para tratamento deste tipo de efluente. Os POA têm objetivo de mineralizar ou diminuir a recalcitrância dos compostos orgânicos mais complexos, de modo a convertê-los em substâncias biodegradáveis ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, diferentemente dos métodos que envolvem somente transferência de fase (MARMITT *et al.*, 2010).

Os POA são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo devido ao seu alto potencial de oxidação (2,8 V), o qual é capaz de desencadear uma série de reações que têm a capacidade de destruir completamente muitos poluentes orgânicos. Quando a mineralização dos compostos orgânicos não é completa, o POA pode transformar compostos altamente complexos em substâncias que mais facilmente degradadas por processos biológicos (FREIRE, 2012).

Esta tecnologia tem sido amplamente estudada devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento. Sua utilização abrange diversas áreas como a descoloração de corantes, a degradação de compostos orgânicos, medicamentos e o tratamento de águas residuárias (MARMITT *et al.*, 2010).

Acredita-se que uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes do setor de saúde inclua a utilização dos POA (KIST *et al.*, 2006). Dentre os efluentes e resíduos oriundos de serviços de saúde, cabe uma reflexão quanto aos pequenos geradores como laboratórios e clínicas e o estudo de uma alternativa simples para estes geradores.

Podem ser utilizados como agentes oxidantes: oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), isoladamente ou combinados, em associação com catalisadores. Em todos os casos, esses agentes oxidantes apresentam em comum a capacidade de gerar radicais hidroxila de elevada reatividade que exibem, entretanto, uma baixa seletividade (MACHADO, 2010). Na

Tabela 2 verifica-se que o radical hidroxila, quando comparado a outros oxidantes, possui um potencial de oxidação bastante elevado, sendo inferior somente ao do flúor.

Tabela 2: Potencial de oxidação das substâncias moleculares mais comuns e das espécies radicais, em estado padrão. Fonte: Eckenfelder, 1992

SUBSTÂNCIAS/ ESPÉCIES	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (HO●)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Superóxido (HO ₂ ●)	1,70
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36

As recentes investigações científicas têm buscado o desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta atividade na oxidação de contaminantes e elevada seletividade na geração de dióxido de carbono e água como produtos finais, tornando o processo reacional limpo. As mais importantes são relacionadas a baixas temperaturas e pressões, sendo realizadas próximo das condições ambientais normais (MACHADO, 2010).

Com relação à utilização de catalisadores, os POA podem ser agrupados em duas classes: processos heterogêneos (uso de catalisadores sólidos) e processos homogêneos, ambos podendo utilizar radiação ultravioleta (UV) (HUANG *et al.*, 1993). A Tabela 3 apresenta os principais POA encontrados na literatura.

Tabela 3: Classificação usual dos processos oxidativos avançados. Fonte: Huang *et al.* (1993)

PROCESSO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
HETEROGÊNEO	Eletro-Fenton	TiO ₂ /O ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
HOMOGENEO	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	H ₂ O ₂ /UV
	O ₃ / H ₂ O ₂	Feixe de Elétrons
	O ₃ / HO•	Ultra-Som (US)
		H ₂ O ₂ /US
		UV/US
		O ₃ / UV
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / UV

A vantagem dessas tecnologias é a possibilidade da ausência de subprodutos, ou seja, por se tratarem de processos destrutivos.

3.3 Peróxido de hidrogênio – propriedades e uso como oxidante

A comercialização do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi iniciada em 1800 e sua produção mundial tem aumentado a cada ano, sendo atualmente utilizado, na forma isolada ou combinada (principalmente) em diversas aplicações. No entanto, a sua utilização deve ser conduzida com responsabilidade e segurança, para se evitar riscos de explosões e incêndios. O uso do peróxido de hidrogênio em tratamento de águas, esgotos, efluentes indústrias é uma prática comum há pelo menos 20 anos em países desenvolvidos (MATTOS et al, 2003).

O H₂O₂ é um dos oxidantes mais versáteis que existem. Além disso, através de catálise pode ser convertido em radicais hidroxila com poder oxidante inferior apenas ao flúor. Até então, é considerado um oxidante limpo (não gera subprodutos tóxicos como o cloro), possui um

custo baixo quando comparado ao ozônio (não precisa ser produzido no local) e facilidade de operação (MACHADO, 2010).

Como abordado por Mattos *et al.* (2003), além de agente oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 1,77 V), o peróxido de hidrogênio também pode ser utilizado como agente redutor ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, -0,15 V).

O conhecimento das propriedades do H_2O_2 é de grande importância para a manipulação segura deste reagente. Este reagente é transparente, possui aparência da água e tem odor característico, não sendo inflamável, é miscível com água em todas as proporções e usualmente vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Sob temperatura ambiente, o peróxido de hidrogênio é estável, se devidamente armazenado e não é considerado um explosivo, contudo, apresenta características extremamente reativas quando misturado com substâncias orgânicas sob determinadas concentrações, resultando em explosões ou incêndios. Deste modo é necessário conhecer as propriedades da concentração de H_2O_2 a ser utilizada (MATTOS *et al.*, 2003).

As soluções com concentração entre 27,5 e 52% (m/v) são consideradas de classe 2, isto é, quando expostas por pequeno intervalo de tempo podem causar sérios danos residuais ou temporários, causando queimaduras na pele e tecido se colocadas em contato direto. São soluções que podem causar ignição espontânea quando em contato com outros combustíveis, outrossim, podem causar moderado incremento na taxa de queima dos combustíveis. Soluções com concentrações entre 35 e 52% (m/v) são normalmente estáveis, porém se tornam bastante instáveis com o aumento da temperatura (MATTOS *et al.*, 2003).

As principais vantagens no uso de peróxido de hidrogênio são:

- Disponibilidade comercial
- Estabilidade térmica
- Armazenagem local
- Solubilidade infinita em água
- Geração de 2 radicais hidroxila para cada molécula de H_2O_2

- Procedimento simples de operação.

Entretanto, segundo Neyens e Bayens (2003), a oxidação utilizando apenas H_2O_2 não é tão eficaz para altas concentrações de contaminantes refratários devido às baixas taxas de reação utilizando concentrações relativamente elevadas de H_2O_2 . Para aumentar a eficiência do processo são utilizados catalisadores para aumentar as taxas reacionais e formar radicais hidroxila, como: metais de transição, ozônio e luz ultravioleta (UV).

Segundo Shen & Wang (2002), os quais estudaram a degradação de corantes, a adição de peróxido de hidrogênio utilizada isoladamente se mostrou muito lenta com dosagem entre 50 e 200 mg/L (proporção molar corante/ H_2O_2 = 22-88). Nestas condições reacionais a decomposição do corante foi inferior a 1%. Durante os experimentos comprovou-se que a decomposição das moléculas dos corantes foi efetiva através da adição da fotólise UV para degradação do H_2O_2 .

Ainda, como explanado por Gogate e Pandit (2004), até nas reações de oxidação mais simples é necessária uma ativação como suporte ao H_2O_2 , para que se alcance índices de conversão satisfatórios, o que torna a sua utilização isolada desaconselhável.

3.4 Fotólise (UV)

O uso da radiação UV tem sido largamente estudado e empregado no tratamento de resíduos focado na desinfecção, e normalmente é usado no tratamento de compostos orgânicos voláteis. A fotólise direta engloba a interação de luz com as moléculas, tendo como consequência a sua dissociação em fragmentos (BRITTO & RANGEL, 2008).

Quando utilizada isoladamente decompõe as moléculas orgânicas pela clivagem das ligações e geração de radicais, mas geralmente isto ocorre a uma taxa muito baixa. Foi verificado em estudo que a deterioração dos poluentes através da exposição de efluentes sintéticos à radiação UV é muito lenta (GOI & TRAPIDO, 2002).

A radiação UV é dividida em três faixas de comprimento de onda: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (100-280 nm). Dentre essas faixas, UV-A e UV-C são normalmente utilizadas em aplicações ambientais. A radiação UV-A também é chamada de radiação de ondas longas, tendo lâmpadas com máxima de emissão entre 365 nm e 350 nm. A radiação UV-C, chamada de radiação de ondas curtas, é utilizada para desinfecção de água e efluentes. O espectro da radiação emitida por lâmpadas de mercúrio de baixa pressão tem máxima de emissão em torno de 254 nm, quando usadas para fins de desinfecção (CAVALCANTE, 2005).

Podem ser utilizados diferentes comprimentos de onda dependendo das espécies envolvidas no processo de oxidação. Como exemplo, o H_2O_2 , por ser incolor, não absorve a luz visível, tendo pequena absorção de radiação UV em comprimento acima de 280 nm. Para sua ativação somente pode ser utilizado comprimento de onda curta, da faixa UV-C. Já os processos Foto-fenton podem ser ativados por luz visível, sendo também possível a utilização de luz natural. A radiação UV-C é concebida artificialmente por meio de lâmpadas de vapor de mercúrio, sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão. Grande parte das lâmpadas utilizadas em tratamento de efluentes emite UV com 254 nm. A lâmpada é preenchida com vapor de mercúrio a diferentes pressões e a excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV (KAMMRADT, 2004). A Figura 1 apresenta uma classificação dos POA que utilizam a fotólise com as faixas de comprimento de onda ativas.

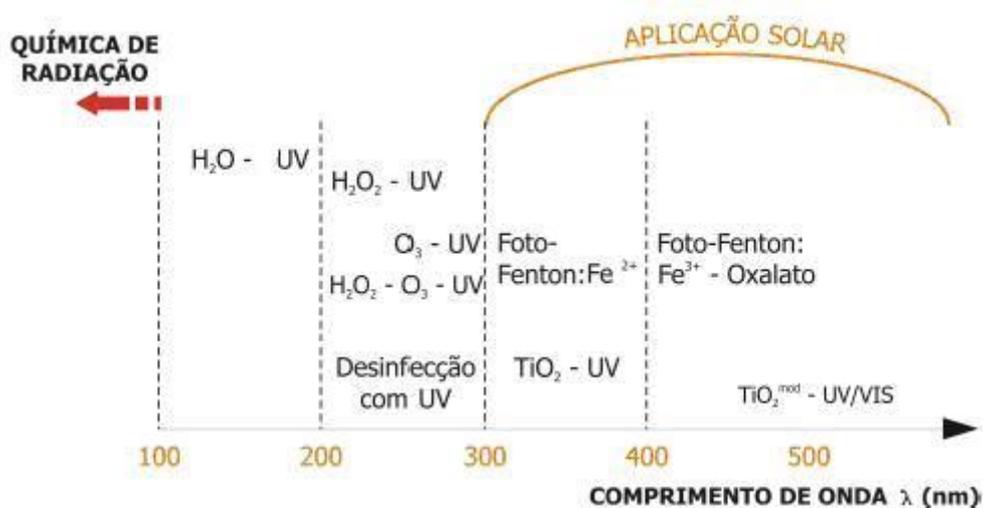
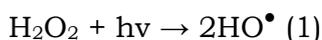


Figura 1 - Classificação dos processos de oxidação ativada em função das faixas de comprimento de onda. FONTE: OPPENLÄNDER, 2003.

3.5 Fotólise de Peróxido de hidrogênio

O processo combinado do peróxido de hidrogênio com a radiação UV é denominado de fotólise de peróxido de hidrogênio. Sob irradiação de raios UV ocorre o rompimento da molécula de H₂O₂, podendo gerar dois radicais hidroxila. A eficiência quântica para a produção de radicais hidroxila pela fotólise do peróxido de hidrogênio está em torno de 98% no comprimento de onda de 254 nm, segundo a reação 1 (JONES, 1999; LEITE 2003; BOLTON *et al.*, 1997, *apud* FREIRE, 2012).

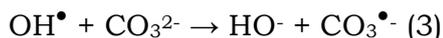
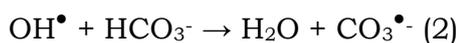


No processo UV/H₂O₂, inicialmente, o efluente a ser tratado é misturado com o oxidante para, em seguida, ser submetido à radiação UV em equipamento específico. Normalmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, as quais emitem a um comprimento de onda de 254 nm.

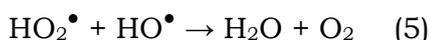
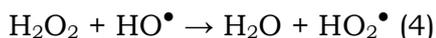
No entanto, o peróxido de hidrogênio tem uma absorvidade baixa nesta região do espectro ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), tornando necessária a adição de oxidante em altas concentrações para atingir resultados satisfatórios. Outra alternativa seria o uso de lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio, as quais lançam radiação na faixa entre 210 e 240 nm, o que aumenta os custos do processo (MELO *et al.*, 2009).

O espectro de absorção do peróxido de hidrogênio não se estende além de 300 nm, além de apresentar um baixo coeficiente de absorção molar para valores de comprimento de onda abaixo de 250 nm (JONES, 1999; LEITE 2003; BOLTON *et al.*, 1997, *apud* FREIRE, 2012).

O processo UV/H₂O₂ é dependente do pH, e em meio alcalino a dissociação do H₂O₂ é favorecida formando o íon HO₂⁻, que apresenta maior absorvidade molar. Todavia, ocorre o aumento excessivo do pH no processo, graças ao seqüestro de radicais hidroxila por íons carbonato e bicarbonato (reações 2 e 3). A ação competitiva desses íons constitui a principal interferência nos processos oxidativos baseados na produção de radicais HO[•] (MELO *et al.*, 2009).



Em elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio, podem ocorrer reações que absorvem radicais HO• (reações 4 e 6), afetando negativamente o processo de degradação (MELO *et al.*, 2009).



Vários parâmetros influenciam no processo UV/H₂O₂. Dessa forma, é importante otimizar as condições de operação do sistema UV/H₂O₂ envolvendo tais parâmetros, listados a seguir: o pH do meio, a intensidade da agitação para homogeneização, a composição do efluente em geral, a transparência óptica do efluente, a turbidez do meio, as propriedades e concentrações dos poluentes. Nesse sentido é importante realizar estudos preliminares, em escala de laboratório, para determinar a faixa de concentração ótima de oxidante a ser estudada, de acordo com cada efluente em questão. A literatura especializada apresenta diversos resultados indicando concentrações que vão de 0,01 a 0,1 M em geral, como apontado por Gogate e Pandit (2004).

Como apontado por Kammradt (2004), normalmente a ativação do oxidante por UV é favorecida em pH de 3 a 5. Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2003) analisaram a influência do pH e das dosagens de oxidantes sobre diversos POA, concluindo que valores de pH próximos de 3 podem favorecer a remoção de COT em processos UV/H₂O₂. Quando se trata de remoção de cor, entretanto, seus experimentos demonstraram que valores de pH próximos à neutralidade seriam mais indicados.

Pode ser efetiva sem a necessidade de utilização de altas concentrações do oxidante a aplicação da fotólise de H₂O₂ para degradação de fármacos encontrados em águas e efluentes de ETE. Os fármacos como carbamazepina, diclofenaco e paracetamol foram

analisados, com concentrações entre 1,51 a 296 mg/L, atingindo total degradação e remoção de carbono orgânico total (COT) da ordem de 40% entre 5 e 90 min (MELO *et al.*, 2009).

Na prática, este processo é simples em função da infraestrutura de tratamento. Para ativação e reação do oxidante apenas é necessário dosagem do H₂O₂, reator para ativação através de raios UV e equipamento/unidade de ajuste de pH para aumentar a eficiência do processo. As principais vantagens deste processo são a não geração de lodos e redução dos maus odores.

Ainda, podem ser consideradas outras fontes de radiação UV, pois o custo desta tecnologia, seja na implantação e na operação de uma planta, é elevado. Este fato tem gerado o estudo e uso de alternativas como a energia solar. Essa energia em um país tropical como o Brasil, é vantajosa, por ser natural e abundante, aumentando a eficiência do processo e reduzindo custos, de forma vantajosa para o meio ambiente.

3.6 Foto-reatores

Existem diversas tipologias de reatores para POA. Os sistemas de reatores mais utilizados no tratamento de efluentes estão apresentados na Figura 2. Quando é abordado o tratamento de pequenos volumes de efluentes, geralmente são utilizados reatores em batelada. No caso de efluentes com grande contaminação, utilizam-se reatores em batelada, com recirculação para propiciar maior contato e degradação dos poluentes (OPPENLÄNDER, 2003).

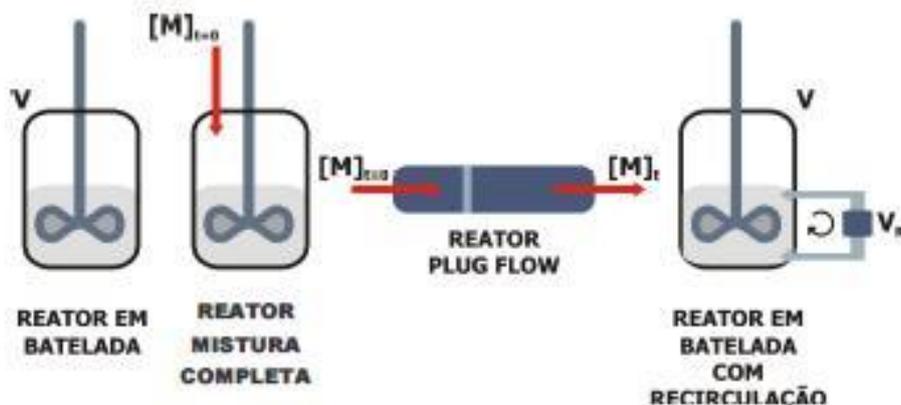


Figura 2 – Reatores mais utilizados em POA. Fonte: OPPENLÄNDER, 2003.

Já em relação a reatores específicos para fotólise, quando a fonte de radiação UV é artificial, existem diversas configurações. No entanto, existem dois arranjos de lâmpadas possíveis, os quais levam a dois grupos de foto-reatores: cilíndricos e sem contato. O primeiro grupo, reatores cilíndricos, normalmente é utilizado para efluentes com grande volume de geração, podendo ser subdividido de acordo com características específicas. No tratamento de efluentes com contato direto, as lâmpadas são imersas diretamente no fluxo, gerando uma interface na superfície do bulbo de quartzo, na qual pode ocorrer geração de filmes que absorvem radiação direta, diminuindo o desempenho do tratamento.

Os reatores sem contato direto apresentados na Figura 3, que inclui o reator de filme descendente vertical (Figura 3a) e o batelada (Figura. 3b). Nestes padrões não há contato lâmpada/efluente, evitando problemas relacionados ao acúmulo de filmes na interface.

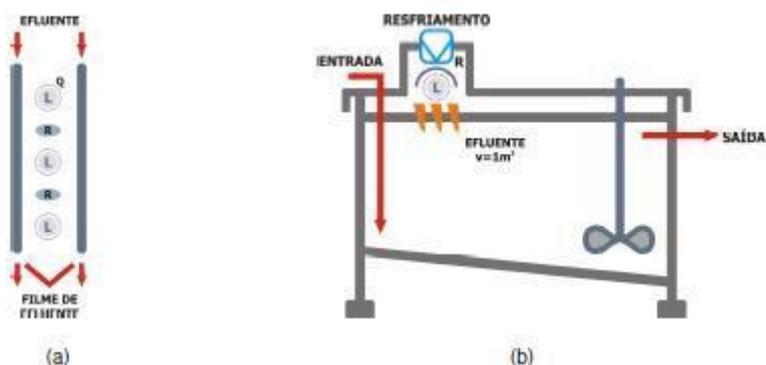


Figura 3 – Foto-reatores sem contato. Fonte: OPPENLÄNDER, 2003.

NOTA: L: lâmpada; Q: bulbo de quartzo; R: refletor

É difícil prever a eficiência de um processo sem testes experimentais com as características de cada efluente e a diversidade de POA. Devido a este fato, faz-se necessário desenvolver testes em bancada e, posteriormente em escala piloto, para verificar a eficiência dos processos. Ainda, em relação à fotólise, devem ser realizados testes em escala piloto, pois o dimensionamento de escala altera o contato de interface radiação/líquido, o que interfere na absorção de radiação pelo efluente.

3.7 Reagente de Fenton

O reagente de Fenton é uma combinação de peróxido de hidrogênio e sal de ferro. A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, pelo ferro constitui um processo de grande potencialidade para tratamento de efluentes. O processo foi descoberto por H.J.H. Fenton em 1894, no entanto, seu uso para oxidar matéria orgânica recalcitrante começou apenas nos anos 60 (HUANG *et al.*, 1993).

Estudos prévios mostram que efluentes farmacêuticos e de cuidado pessoal não são tratados adequadamente pelos processos de tratamento convencionais. Já os POA degradam eficientemente este tipo específico de efluente. Dentre todos os POA, a oxidação por reação de Fenton é atrativa devido ao seu baixo custo, reagentes não tóxicos e tecnologia relativamente simples (LI *et al.*, 2012). No tratamento de efluentes de baixa biodegradabilidade essa tecnologia oferece diversas vantagens apresentadas a seguir:

- O processo é aceito por sua alta eficiência no tratamento de grande variedade de substâncias (NEYENS e BAEYENS, 2003);
- O ferro é um metal abundante, de baixo custo e é uma espécie de baixa toxicidade. A decomposição catalítica, com uso de sulfato ferroso, apresenta uma solução de baixo custo, já que este é resíduo de indústria de produção de aço (MACHADO, 2010);
- Em pequenas concentrações o H_2O_2 é seguro para o meio ambiente, pois se decompõe espontaneamente em água e oxigênio;

- A oxidação parcial gerando substâncias secundárias pode aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes em solução caso o processo não proporcionar a oxidação total do poluente. (LIANG *et al.*; BURBANO *et al.*, *apud* CAVALCANTE, 2005). No entanto, também podem ser gerados subprodutos tóxicos;
- O reator a ser utilizado não é pressurizado e a reação ocorre a temperaturas baixas, próximas à ambiente. Grande parte das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20°C – 40°C (MACHADO, 2010).
- A simplicidade do aparato torna esta tecnologia possível de ser transposta diretamente da escala laboratorial para a industrial, pois não há necessidade de dispositivos complexos para controle e otimização do processo (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

Por meio do processo Fenton, a formação de radicais hidroxila é favorável em meio ácido. Este pH também favorece a oxidação de íons ferrosos a íons férricos ocasionando pouca precipitação de hidróxido férrico. Ao final da reação, é necessário aumentar o pH para a faixa neutra para a precipitação do hidróxido férrico. Geralmente, o processo de oxidação empregando o reagente de Fenton é composto por quatro estágios (ARAUJO, 2008):

1º- ajuste do pH entre 3 e 4.

2º- reação de oxidação em um reator não pressurizado, sob agitação.

3º- neutralização e coagulação por meio do ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar o hidróxido de ferro.

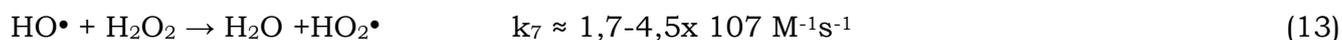
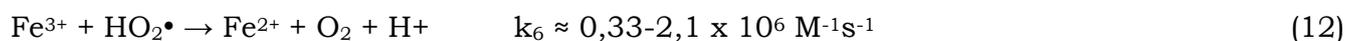
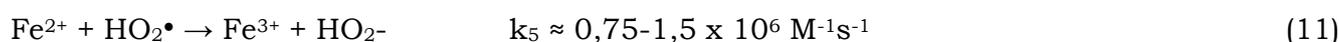
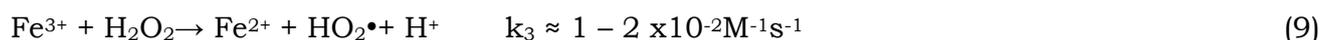
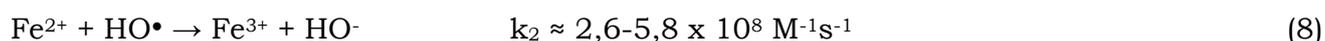
4º- precipitação e separação do lodo (precipitado/clarificado).

Dependendo da concentração de ferro e do volume de efluente final, pode ser gerada uma quantidade de lodo relativamente elevada, necessitando-se de uma etapa de separação de sólidos ao final do tratamento, uma das principais desvantagens deste processo (CAVALCANTE, 2005). Normalmente, o lodo é separado e enviado para leito de secagem ou

filtro prensa e o clarificado é encaminhado para descarte, tratamento posterior ou reuso. Esse processo tem sido usado para tratar efluentes líquidos recalcitrantes com o intuito de reduzir a toxicidade do sistema.

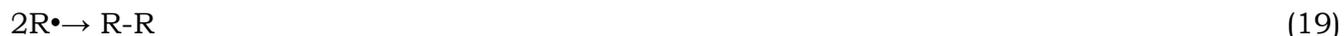
3.8 Reações envolvidas no processo Fenton

O mecanismo envolvido no processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que empregam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores da decomposição do H_2O_2 , gerando radicais hidroxila. Tais reações (reações de 7 a 14) são detalhadas a seguir, como proposto por Neyens e Bayens (2003):



As principais reações correspondem ao consumo e regeneração do íon ferroso como apresentado na sequência de reações de 7 a 12. A decomposição do H_2O_2 e formação de radicais livres ($R\cdot$) a partir dos compostos orgânicos presentes são apresentadas nas reações 13 e 14 (FREIRE, 2012). Esses radicais provocam uma série de reações, conforme apresentadas abaixo, capazes de decompor a matéria orgânica do efluente (NEYENS e BAYENS, 2003):





Com base nestas reações químicas, vários parâmetros influenciam a cinética destas reações. Deste modo, a eficácia do processo depende de variáveis como dosagem das substâncias reagentes, concentração do contaminante e pH do meio, os quais interferem diretamente, de acordo com as particularidades de cada efluente. O término da oxidação depende da relação entre o H_2O_2 e o substrato, enquanto que a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro.

É fundamental definir através de testes experimentais, a dosagem ótima dos reagentes no meio reacional, já que tanto o excesso como a escassez dos reagentes interfere na eficiência do processo.

Em relação às reações envolvidas no processo Fenton, diversos autores (CHU *et al.*, 2004) relataram a existência de duas fases. A fase inicial (F1) é altamente ativa e curta, onde a maior parte do poluente é oxidada e seus intermediários são gerados. A fase subsequente (F2) é caracterizada por uma brusca queda na taxa de degradação e, como resultado, contribui muito pouco para a degradação total.

A fase inicial (F1) é diretamente atribuída à reação de Fenton (reação 1) e nela, quase todo radical hidroxila é gerado, e uma grande fração do H_2O_2 e dos íons ferrosos são consumidos (BURBANO *et al.*, *apud* CAVALCANTE, 2005). Assim, através do tempo reacional e da variação da eficiência, pode-se verificar também quando a reação já está na segunda fase, identificada pela baixa eficiência.

3.9 Influência da Estequiometria e da Concentração do Contaminante

A reação de Fenton depende principalmente de três fatores: pH, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} . A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. Além disso é importante cogitar outras características da reação, tais como,

concentração e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos no efluente. Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a eficiência do processo em si (ARAÚJO, 2008).

Em relação à concentração e os constituintes do contaminante, quanto maior as quantidades de DQO, turbidez, cor e menor a biodegradabilidade do efluente (DBO/DQO), mais complexo é o tratamento e as concentrações de reagentes devem acompanhar a elevação da concentração de poluente proporcionalmente, mantendo o equilíbrio estequiométrico.

Assim, é importante estabelecer a dosagem ótima de reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) no meio reacional, já que o excesso de qualquer um dos dois pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, já que ambos apresentam efeito de captura dos radicais hidroxila (TANG e TASSOS, 1997).

3.10 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

O prolongamento da oxidação é determinado pela quantidade de H_2O_2 presente no sistema. Muitos autores verificaram que a porcentagem de degradação do contaminante cresce com o aumento da dosagem do reagente. Entretanto, quando em grande quantidade, o reagente funciona como sequestrador do radical hidroxila, como mostrado na reação 7 (CHAMARRO *et al.*, 2001). Assim, para cada tipo de efluente é necessário testar experimentalmente a concentração adequada de H_2O_2 .

Cavalcante (2005) relata que a lenta adição do reagente ao sistema, com excesso de ferro, fornece condições que minimizam a captura do radical hidroxila, além da possibilidade de obter aumento da taxa de mineralização (em torno de 12 vezes) quando o H_2O_2 não é totalmente adicionado no início da reação.

3.11 Influência da Concentração de Ferro e Coagulação no Processo Fenton

A coagulação é empregada para a remoção de materiais em suspensão ou partículas coloidais que sedimentam muito lentamente. O processo de coagulação, geralmente realizado com sais de ferro e alumínio, resulta de dois fenômenos: o primeiro, fundamentalmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva; o segundo, essencialmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja ligação com as impurezas da água (ECKENFELDER, 1989).

No processo Fenton, os íons férricos podem atuar tanto nas reações subsequentes do processo Fenton como coagulantes. Segundo Neyens e Bayens (2003), geralmente quando a concentração de Fe^{2+} presente no meio reacional excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar efeito de coagulação química. Já quando o inverso ocorre, o tratamento ocorre preferencialmente por oxidação química.

Diferentes métodos têm sido usados para quantificar a remoção por coagulação e por oxidação no processo Fenton. KANG *et al.* (2002) submeteram efluente têxtil sintético ao processo Fenton e, paralelamente, realizaram tratamento por coagulação tendo o cloreto férrico como reagente e polímero aniônico como iniciador do processo de coagulação/floculação. Assim, a remoção de DQO obtida na coagulação férrica foi considerada igual à remoção por coagulação no processo Fenton.

A etapa de coagulação química é recomendada após a etapa de oxidação com o objetivo de diminuir a concentração de ferro dissolvido no efluente clarificado abaixo dos limites exigidos pela legislação para descarte.

Usualmente, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o Fenton é de 10 a 40 (TANG e HUANG, 1997; RUPPERT *et al.*, 1993; *apud* ARAUJO, 2008). Lange *et al.* (2006) relatam que a faixa típica da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ varia de 5:1 a 25:1 em massa; todavia, essa faixa de dosagem varia de acordo com o tipo de efluente.

Além disso, a reação de Fenton é dependente da forma química do ferro presente no meio e neste caso, o controle do pH do meio reacional passa a ser importante devido a relação das espécies de ferro com o pH (MALATO *et al.*, 2009).

3.12 Influência do pH

O pH da solução é um critério importante em POA no tratamento de efluentes, principalmente pelo processo Fenton. O meio ácido é fundamental para essa reação, pois a presença de íons H^+ favorece a decomposição do H_2O_2 pelo Fe^{2+} catalisador e desloca o equilíbrio da reação para a geração de HO^- e de radical hidroxila (HO^\bullet) (NEYENS & BAEYENS, 2003).

O estágio de acidificação é importante pela estabilidade dos radicais hidroxila concebidos e por influenciar nas espécies de ferro presentes em solução. Em valores de pH acima de 4, a OH^- funciona como sequestrante de radicais hidroxila ou favorece a desativação do catalisador pela formação de seus hidróxidos, desfavorecendo a continuidade da reação de Fenton. Apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos com Fenton, o pH considerado ótimo encontra-se na faixa entre 2 e 4 (LANGE *et al.*, 2006).

Em pH acima de 5, além de aumentar a desestabilização do H_2O_2 , ocorre também a desativação do catalisador ferroso através da formação de complexos de hidróxido férrico (KANG & HWANG, 2000).

Em valores de pH maiores que 6 ocorre precipitação de hidróxido de ferro, removendo o catalisador da solução. Dessa forma, a remoção ocorre escassamente e, por isso, muitos pesquisadores elevam o pH do meio reacional a fim de cessar instantaneamente a reação de Fenton (CAVALCANTE, 2005; KAVITHA & PALANIVELU, 2004).

3.13 Foto-Fenton

Um meio de melhorar a eficiência do Fenton é associar a adição de raios UV, para regeneração dos íons ferrosos. Este processo é denominado foto-Fenton. A fotólise de Fe^{3+} , através dos raios UV, contribui para a formação de Fe^{2+} . Assim, a radiação solar ou artificial atua como regeneradora do catalisador Fe^{2+} para que o mesmo possa atuar novamente na reação de Fenton, favorecendo a produção de radicais hidroxila. Esse recurso pode ser verificado nas reações a seguir (FREIRE, 2012):



A incidência da radiação UV sobre os complexos férricos produz a regeneração de íons ferrosos e a geração de mais radical hidroxila, conforme observado nas reações 22 a 24. Na reação 23, tem-se a formação de complexo entre os íons férricos e substratos ou intermediários orgânicos da reação. Estes complexos são ativados fotoquimicamente gerando íons ferrosos e mineralizando os componentes orgânicos. Este fato resulta em uma eficiência de degradação de poluentes orgânicos (JONES, 1999; LEITE 2003; BOLTON *et al.*, 1997, *apud* FREIRE, 2012).

Além de funcionar no ciclo catalítico do ferro, a radiação UV participa da fotólise do H_2O_2 gerando dois radicais hidroxila (reação 24). A eficiência quântica para a produção de radicais hidroxila pela fotólise do H_2O_2 está em torno de 98% no comprimento de onda de 254 nm (JONES, 1999; LEITE 2003; BOLTON *et al.*, 1997, *apud* FREIRE, 2012).

Outro ponto importante é que o reagente de Fenton, sem adição de radiação, pode não mineralizar os poluentes orgânicos completamente. O poluente inicial é parcialmente

oxidado em produto intermediário que pode ser resistente a oxidações posteriores. A extensão da mineralização pode ser otimizada se o sistema for irradiado

(KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

A vantagem deste processo é que devido à regeneração do Fe^{2+} durante a reação, o custo e tempo da reação são reduzidos e a eficiência aumenta. Tem-se um maior aproveitamento do reagente (H_2O_2) e do catalisador (Fe^{2+}), através da simples adição de radiação UV. A desvantagem é que o fornecimento de radiação UV em escala industrial encarece relevantemente o processo. No entanto, como o Brasil é um país tropical, a radiação UV pode ser natural, através da radiação solar. Muitos estudos têm sido conduzidos nesse sentido.

3.14 Parâmetros que influenciam no processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton depende principalmente de quatro fatores: pH, concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} , turbidez e intensidade da radiação. Neste processo, o H_2O_2 é consumido mais rapidamente em sistemas irradiados pela regeneração do catalisador (Fe^{2+}), gerando radicais hidroxila com maior eficiência. Um fato decorrente é o consumo relativamente elevado de peróxido de hidrogênio devido a sua rápida degradação no meio.

Uma vez que este parâmetro determina a espécie de ferro presente no meio reacional, muitos autores apontam a sensibilidade do processo foto-Fenton ao pH. Há uma faixa de pH ótima para a degradação de cada tipo de poluente e para isso é necessário realizar teste experimental. No entanto, McGinnis *et al.* (2000) citam a faixa de pH entre 2,8 e 3,0 como ótima para a produção de radicais hidroxila por meio deste processo.

Outra abordagem em relação ao pH é que o processo foto-Fenton pode ser efetivo em pH neutro, faixa na qual a oxidação por Fenton é normalmente limitada, por haver necessidade de pH ácido (BANDALA *et al.*, 2004; ROZAS *et al.*, 2010, *apud* LI, 2012). Caso o processo possa seja conduzido em pH neutro, não há necessidade de acidificar e posteriormente neutralizar o efluente, fator importante na redução de custos com reagente e processos.

A eficiência dos processos fotocatalíticos é prejudicada pela presença de quantidades significativas de sólidos suspensos, pois com a turbidez do efluente elevada, a absorção da irradiação é dificultada (CAVALCANTE, 2005). Sendo assim, é importante o conhecimento das características do efluente e minimização da quantidade de catalisador, o qual pode interferir na absorção da irradiação. Foi observado que elevadas concentrações de Fe^{2+} ocasionaram o aparecimento de turbidez, fator que limita a penetração da radiação UV (Ghaly *et al.*, 2001).

Adicionalmente, a regeneração do Fe^{2+} através da fotólise, otimiza a utilização do catalisador propiciando quantidades menores de sal ferroso, quando comparado ao Fenton. Dessa forma, as dosagens ótimas de ferro encontradas para sistemas irradiados são bem menores do que no processo Fenton com eficiência similar, fato que reflete em redução do volume de lodo gerado quando se trabalha com sistemas irradiados. Este fato minimiza o uso de um processo de separação do ferro após o tratamento do efluente, o que é importante para uso industrial (RUPPERT *et al.*, 1993).

De acordo com o espectro utilizado, o que afeta a eficiência do processo é a intensidade da luz incidente além de ser um fator que afeta a geração de radicais livres. Dependendo da fonte de radiação utilizada, artificial ou solar, eficiência e custo podem variar consideravelmente.

Como o comprimento de onda mínimo presente no espectro solar é de 300 nm, a utilização de apenas 5% da luz total é possível (CAVALCANTE, 2005). Devido a este fato, normalmente a radiação artificial tem maior eficiência do que a solar pela faixa de irradiância abrangida.

Kavitha e Palanivelu (2004) trataram fenol utilizando foto-Fenton artificial e solar e obtiveram respectivamente 96% de mineralização do fenol em 15 e 25 min. Embora o UV-Fenton ofereça uma eficácia levemente maior, o baixo custo integrado à fonte solar mostra que essa pode ser tão eficiente quanto a artificial e ainda mais sustentável por utilizar uma fonte inesgotável de radiação. Assim, é importante um estudo experimental de acordo com as propriedades do efluente para avaliar a viabilidade técnica e econômica de cada processo.

3.15 Estudos Comparativos (Fenton e foto-Fenton)

Kavitha *et al.* (2004) atestaram aumento da eficiência de degradação de fenol pela regeneração do Fe^{2+} através da radiação UV, o qual participa na reação de Fenton de forma cíclica, gerando mais radicais hidroxila, acelerando o processo de oxidação comparado ao processo Fenton. Neste estudo, os experimentos Fenton foram realizados em batelada com solução de fenol na concentração 200 mg/L, ajuste de pH em 3,0 e uma quantidade conhecida de FeSO_4 e H_2O_2 foram adicionados a 500 ml de solução, com agitação magnética foi ligado para assegurar mistura completa. Já os experimentos de Fenton-solar foram realizados no campus Anna University, em Chennai, TamilNadu . A radiação solar, de luminância e temperatura durante o tempo experimental estavam na faixa gama de 400-595 W/m^2 , 98-100 klx e 30-33 ° C, respectivamente. Os experimentos foram realizados em recipientes de borosilicato. Um foto-reator tipo imersão foi usado para experimentos UV-Fenton . O vidro pirex exterior foi de 20 cm de altura e diâmetro de 5,5 centímetros interno constituindo a primeira parte. Utilizou-se lâmpada de mercúrio de média pressão (150 W), localizada no centro do reator de uma forma vertical. A água foi circulada entre a lâmpada e o recipiente de vidro para reduzir o calor gerado durante a reação, com agitação magnética externa ao equipamento montado.

Os parâmetros envolvidos no reagente de Fenton, como o pH, a concentração de H_2O_2 e a concentração de íons ferrosos foram examinados na faixa de 2,0-8,0, 4-60 mM e 0,4-6 mM, respectivamente, para a degradação do fenol. O pH ótimo, concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} foram encontradas concentrações de $3,0 \pm 0,2$, 30 mM e 0,8 mM, respectivamente. Degradação máxima de 82% foi alcançada em H_2O_2 à relação de peso DQO de 2,2 e razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0,026.

Verificou-se que a reação de foto-Fenton aumenta a eficiência da degradação dos compostos de fenol, apresentando uma eficiência de degradação de 95–99%, contra 82% da reação de Fenton (KAVITHA *et al.*, 2004). Fica evidente a diferença no processo com a simples adição de raios UV, caso seja viável economicamente.

Ainda, a viabilidade do reagente de Fenton e solar-Fenton para o tratamento de efluente de fabricação de resina contendo 1,215 mg/L de fenol foi testada. As experiências foram

conduzidas em condições de ambiente de luz solar, e depois de se ajustar o pH do efluente até $3,0 \pm 0,2$ e a manutenção de uma relação de peso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ ótima de 2,2 e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ razão molar de 0,026 para Fenton e 0.013 para o processo Fenton solar. Em ambos os processos de oxidação, o fenol foi removido de forma eficaz dentro de 5 minutos de tempo de reação. No entanto, fica evidente que no processo de Fenton, a eficiência de degradação e mineralização foi de 82 % e 41 % respectivamente, enquanto que no solar-Fenton, a degradação quase completa e 97 % mineralização foram atingidas dentro de 120 minutos de reação. Os resultados sugerem que o solar-Fenton na concentração de ferro reduzida é uma tecnologia viável para a mineralização de fenóis e outros compostos orgânicos.

Da Silva e colaboradores (2008) analisaram a degradação de corantes usando POA. Nos ensaios foi utilizado efluente sintético, a partir dos corantes vermelho Bordeaux e azul brilhante, sem purificação prévia, em concentração de 100 mg/L, utilizando água deionizada.

O reator de fotodegradação foi construído como Da Silva, *et al.* (2008) citam em seu artigo e é formado por uma célula de acrílico e um tubo de quartzo (no interior do qual foi colocado o filamento de uma lâmpada) e uma bomba de recirculação submersa. Os ensaios foram realizados por meio de irradiação UV na solução contendo o corante por cinco horas. A irradiação foi feita com filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, cuja cobertura original foi previamente removida, conforme apresentado na figura 4.

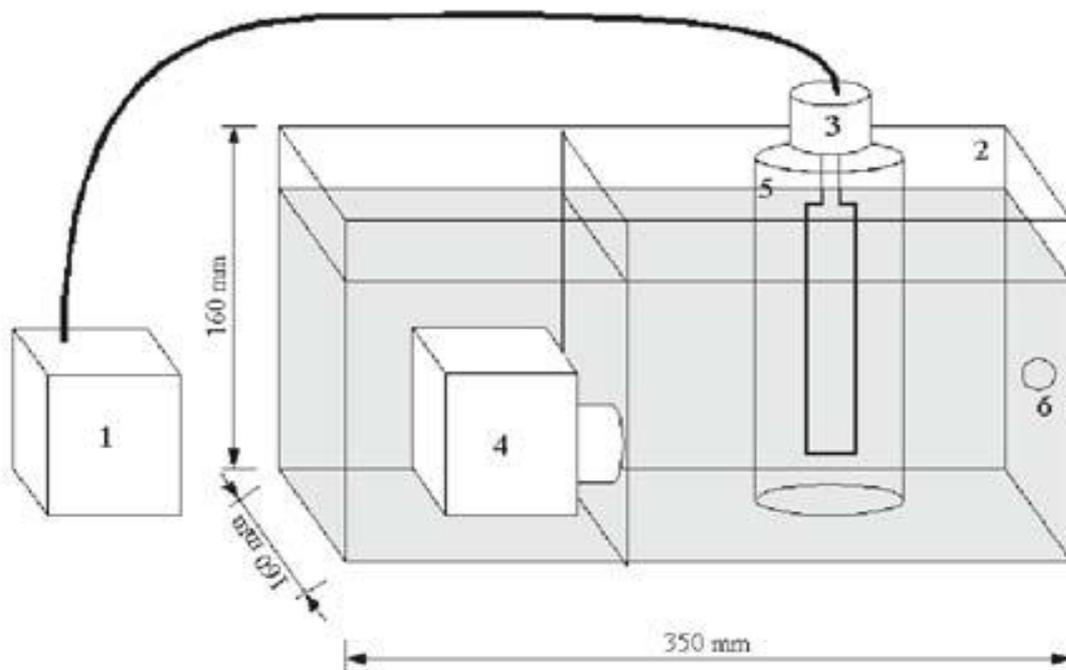


Figura 4: Reator para degradação fotoquímica (DA SILVA *et al.*, 2008)

Segundo a Figura 4, os componentes identificados são: (1) reator, (2) célula de acrílico, (3) lâmpada de vapor de mercúrio 250W, (4) bomba de recirculação (entrada da solução), (5) tubo de quartzo e (6) saída da solução.

A degradação fotoquímica foi acompanhada por espectrofotometria. A partir da análise da redução de absorvância durante o processo fotoquímico, verificou-se redução de 99% da coloração da solução contendo o corante vermelho bordeaux.

Lange *et al.* (2006) analisaram o tratamento de lixiviado de aterro empregando reagente de Fenton. As amostras de lixiviado utilizadas foram coletadas de aterro sanitário de Belo Horizonte localizado na BR-040. Os experimentos foram divididos em duas etapas: oxidação e neutralização/precipitação, como pode ser visualizado na Figura 5.

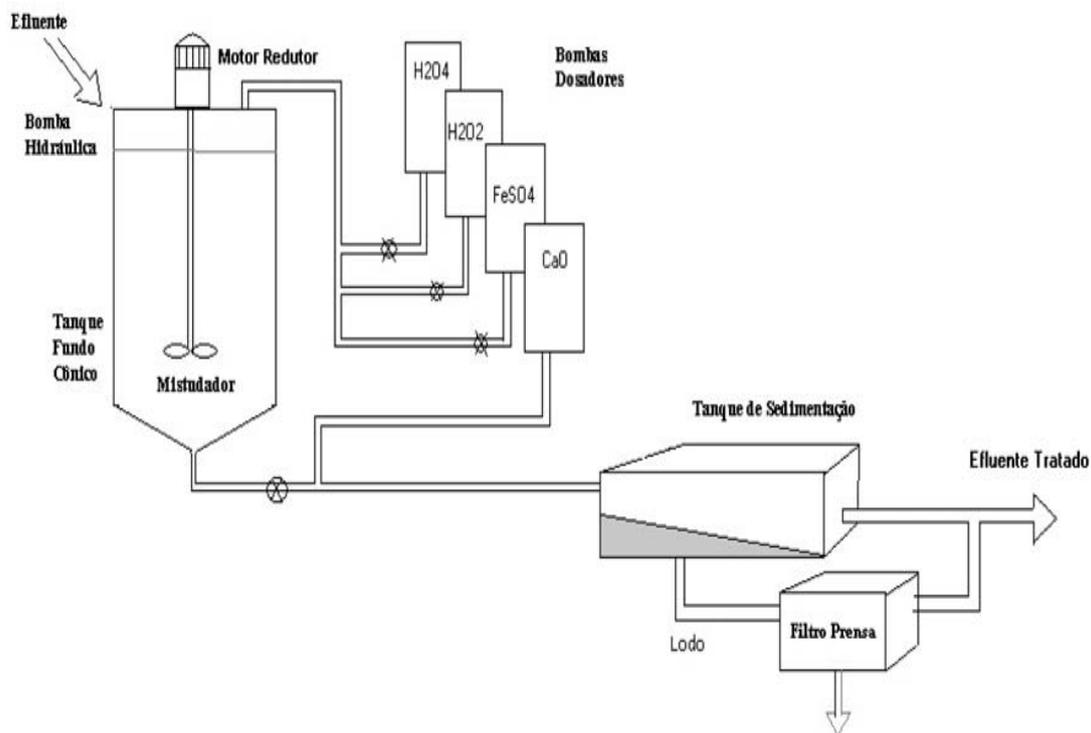


Figura 5: Esquema da unidade de estação de tratamento por POA empregando reagente de Fenton (LANGE *et al.*, 2006)

No início do experimento, o pH da amostra foi ajustado com ácido sulfúrico para adequação do pH e então foram adicionados sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio sob agitação. Após etapa de neutralização, o sistema ficou em inércia para que a sedimentação ocorresse e após sedimentação, desassociou-se o lodo. Foi visto que geralmente a remoção é maior após a neutralização, pois ocorre a insolubilização de compostos nitrogenados em pH elevado.

Os fatores selecionados para investigação dos processos oxidativos foram: dosagem de reagentes, tempo reacional e pH. As remoções de DQO foram superiores a 46%, com média em torno de 61% e o melhor resultado foi 75% de remoção, o qual demandou a menor quantidade de reagente, menor tempo de agitação e consequentemente menor custo operacional.

Verificou-se que a melhor relação H_2O_2/Fe^{2+} foi 10, que em pH 5,0 foram obtidos melhores resultados (valor mais próximo da neutralidade) e o tempo de 30 minutos apresentou melhor eficiência além de menor custo energético. A remoção de nitrogênio amoniacal é mais favorável em dosagens maiores de H_2O_2 e menores de Fe^{2+} , alcançando remoções de até

85% para as melhores condições e 10% para as piores. Foi observado também que geralmente a remoção é maior após a neutralização, provavelmente devido a insolubilização de compostos nitrogenados em pH elevado.

O tratamento foi conduzido baseado na engenharia econômica (depreciação, custos envolvidos, equipamentos, obras, consumo de energia, reagentes, mão de obra) e mostrou-se tecnicamente possível como tratamento preliminar, apresentando grande eficácia de remoção de carga orgânica e inorgânica, integrado a vantagens de facilidade operacional, com flexibilidade no controle de variáveis de processo, simplicidade de equipamento e facilidade na mudança de escala de produção.

Nogueira e Modé (2002) avaliaram a eficiência de fotodegradação de substratos por processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato como mediador e avaliaram a influência de parâmetros operacionais como agitação da solução durante a irradiação solar e vazão de alimentação de um fotoreator com irradiação artificial durante a fotodegradação de clorofenóis (CF).

Os experimentos com irradiação solar foram realizados em batelada expondo diretamente ao sol frasco aberto de vidro âmbar de 80 mm de profundidade (h) e 90 mm de diâmetro (d). O volume de solução irradiada foi de 500 mL. A intensidade luminosa solar ($I_{m\u00e9dia}$) foi medida durante os experimentos utilizando um radiômetro e a média foi calculada para cada experimento. Nos experimentos realizados sob irradiação solar, o tempo de irradiação corresponde ao tempo total de experimento, uma vez que todo o volume de amostra está sendo irradiado simultaneamente.

Nos experimentos utilizando fonte de irradiação artificial, foi utilizada uma lâmpada de luz negra, de 15 W de potência, 45 cm de comprimento e 23 mm de diâmetro externo. A intensidade luminosa da lâmpada foi medida com valor de 27 W/m². Esta medida foi feita posicionando-se o sensor diretamente sobre a lâmpada.

O esquema da Figura 6 mostra o sistema utilizado durante os experimentos com irradiação artificial, onde a lâmpada está inserida dentro do cilindro de vidro de 38 mm de diâmetro interno em posição vertical. O reator anular opera em fluxo ascendente, onde a solução é

bombeada por uma bomba peristáltica com entrada na base do reator e coleta de amostra no topo. Foram feitos experimentos com passagem única da solução (nos experimentos em que foi avaliada a influência da vazão) e com recirculação da solução pelo reator com amostragens no reservatório em tempos determinados. Os equipamentos são identificados a seguir: 1- sistema com passagem única; 2 - sistema com recirculação.

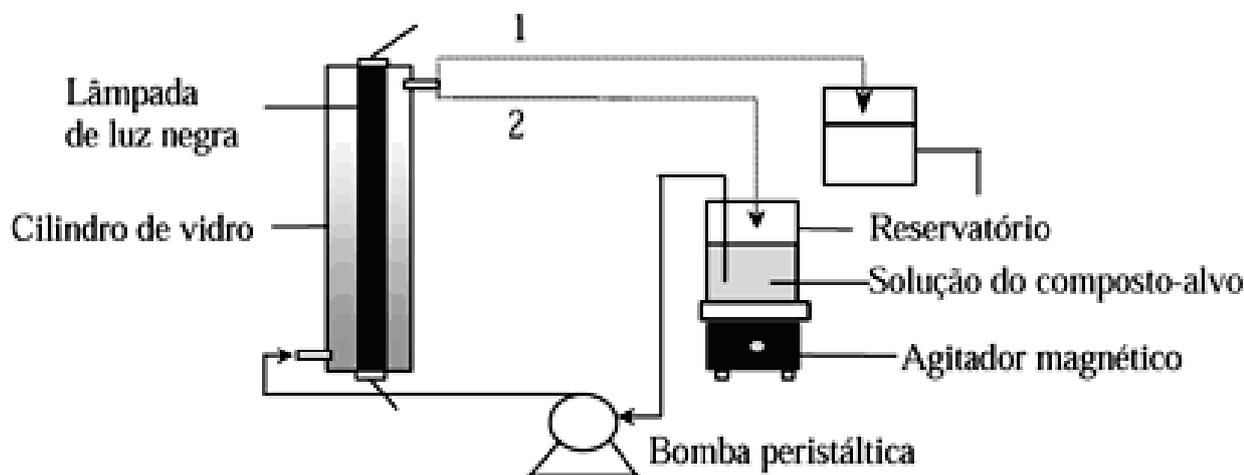


Figura 6: Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial (NOGUEIRA & MODÉ, 2002).

A concentração inicial de fenol e clorofenóis foi de $0,5 \times 10^{-3}$ mol/L e de ferrioxalato (FeOx) $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. O pH foi ajustado para o valor de 2,5 em todos os experimentos. As soluções de cada composto-alvo foram irradiadas independentemente. Aliquotas de 20,0 mL foram retiradas durante o experimento e subdivididas para as determinações de COT (5,0 mL), de composto-alvo (5,0 mL) e de cloreto (10,0 mL) no caso de clorofenóis, sendo que no caso de fenol, aliquotas de 10,0 mL foram retiradas e subdivididas para as determinações de COT (5,0 mL) e de composto-alvo (5,0 mL).

Foram constatadas algumas observações, os quais são apontados a seguir:

- Pequena variação nos percentuais de remoção de carbono orgânico total e de geração de íons cloreto nos experimentos de fotodegradação de CF sem agitação e com agitação, sob irradiação solar;
- A velocidade de degradação aumenta rapidamente com a elevação do número de átomos de cloro ligados ao anel aromático, tanto sob irradiação artificial como solar;

- Esta é fortemente aumentada quando utilizada em consonância com radiação UV. Policarboxilatos de ferro captam irradiação na região do UV-visível de 250 a 580 nm, gerando íons Fe²⁺, que na presença de peróxido de hidrogênio resulta na formação do reagente de Fenton. A radiação visível compreende a maior parte do espectro solar;
- A eficiência da reação é máxima em uma faixa ótima de pH entre 2,5 e 2,8;
- A ação da agitação com a profundidade do reator utilizado não apresentou resultados que justifiquem o uso da agitação;
- Os processos são comumente realizados em batelada;
- Para verificar o tempo de irradiação foi utilizada a seguinte equação:

$$t_{\text{irradiação}} = t_{\text{total}} \times V_{\text{reator}} / V_{\text{total}}$$

- Quando analisados os tempos de irradiação necessários para a remoção total de compostos alvo sob irradiação solar e artificial, nota-se que os tempos necessários são bem inferiores de uma para a outra. Este tempo corresponde à efetiva irradiação;
- Os tempos necessários para a remoção dos compostos alvo são menores aos necessários para remoção de COT. Essa diferença deve-se principalmente à formação de intermediários orgânicos durante a fotodegradação.

Pacheco *et al.* (2004) verificaram a integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). As metodologias tradicionais utilizadas no tratamento do lixiviado são baseadas em processos físico-químicos e biológicos. Estudou-se a aplicação de POA após processo físico-químico. A baixa eficácia dos processos Fenton, no modo fotoquimicamente assistido, provavelmente tem relação com a elevada acidez imposta pelo processo de precipitação preliminar, o qual mantém o pH em torno de 1.

Adição sequenciada de peróxido de hidrogênio

Villa *et al.* (2008) avaliaram fundamentos e aplicações ambientais nos processos de Fenton e foto-Fenton. A eficácia de degradação de classes diferentes de compostos orgânicos tóxicos tem tornado o processo foto-Fenton ativado por luz solar bastante atrativo. As análises vão desde a utilização de diferentes complexos de ferro, até a construção de reatores que

propiciam um melhor aproveitamento de irradiação solar incidente. O estudo comprovou que o uso de ferrioxalato como fonte de ferro em processo foto-Fenton tem se mostrado até 30 vezes mais eficiente.

Durante os estudos, foi verificado o consumo total do peróxido de hidrogênio em 60 minutos de tratamento. Como a ausência do reagente inviabiliza o tratamento, um estudo envolvendo adições sucessivas foi realizado. Foi verificado que a melhor maneira é inicialmente adicionar uma quantidade relevante de peróxido de hidrogênio, com sucessivas adições ao longo da reação, como pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados dos estudos preliminares de tratamento para o processo UV/H₂O₂ e sistema de adição contínua (VILLA *et al.*, 2008).

Processo	Redução DQO	Redução da Área espectral	H ₂ O ₂ residual
3 vezes de 500 mg L ⁻¹ (0, 40 e 80 min)	50%	95%	Ausente
5 vezes de 300 mg L ⁻¹ (0, 20, 40, 60 e 80 min)	63%	93%	Ausente
8 vezes de 200 mg L ⁻¹ (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 min)	67%	88%	Ausente
1000 mg L ⁻¹ iniciais + 2x300 mg L ⁻¹ (40 e 80 min)	71%	96%	Ausente
1000 mg L ⁻¹ iniciais + 3x200 mg L ⁻¹ (30, 60 e 90 min)	75%	97%	Ausente

Os resultados sugerem que a melhor estratégia está baseada em uma adição inicial de 1.000 mg/L, seguida de três adições sucessivas de menor concentração (200 mg/L). Considerando as características iniciais, estas condições levaram a reduções de DQO da ordem 75% para tempos de reação de 120 min, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5: Análise comparativa dos processos oxidativos avançados no tratamento de chorume pré-tratado (VILLA *et al.*, 2008)

Processo	Redução da Área	Redução da DQO	Peróxido Residual
UV/H ₂ O ₂ : pH = 1,0; [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹	70%	53%	Ausente
Fenton (escuro): pH = 1,0; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹	43%	35%	40%
Foto-Fenton (com Luz UV-Visível): pH = 1,0; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹	55%	35%	21%

Os POA ainda são métodos de extrema eficiência e capazes de mineralizar a maioria dos compostos tóxicos, mas sua aplicabilidade é limitada devido ao seu elevado custo quando a oxidação completa é proposta em escala industrial.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais, amostra de efluente, reagentes e equipamentos utilizados e metodologia das análises físico-químicas realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso dos Efluentes (LabTare) da Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.1 Efluente de estudo

A Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca (ENSP) atua na formação e na capacitação de recursos humanos para o SUS e para o sistema de ciência e tecnologia, na produção científica e tecnológica e na prestação de serviços de referência no campo da saúde pública (ENSP, 2012).

O Centro de Saúde Escola Germano Sinval Faria (CSEGSF), vinculado a (ENSP/Fiocruz), tem a finalidade de atender prioritariamente a população moradora no Complexo de Manguinhos, no município de Rio de Janeiro, onde está localizado, e ser campo de ensino e pesquisa para ENSP/Fiocruz. Anualmente, o Centro de Saúde realiza 64 mil exames laboratoriais, dentre outros serviços (ENSP, 2012).

O Laboratório de Diagnóstico, Ensino e Pesquisa (LADEP) oferece o apoio diagnóstico aos pacientes atendidos no CSEGSF e na Clínica da Família Victor Valla (CFVV), com demanda oriunda das atividades assistenciais da área de Manguinhos, através de análises laboratoriais.

Neste estudo utilizou-se efluente oriundo de equipamento do LADEP de análise bioquímica e imunoquímica de sangue e soro humano: Labmax 240 Premium. Este equipamento mensalmente realiza 3.500 análises em média, gerando volume médio de efluente de 200 litros mensais.

Esse efluente foi escolhido por ser gerado em análises largamente realizadas por vários laboratórios clínicos. Nestas análises a mistura de amostras biológicas com diversos reagentes químicos, de acordo com cada análise específica, gera um efluente complexo, composto por agentes biológicos patogênicos e componentes químicos recalcitrantes.

O Labmax 240 Premium é um equipamento compacto de alto desempenho, que realiza testes bioquímicos e imunoquímicos, tendo em sua programação diversas análises (95 testes), podendo realizar em média de 240 a 400 testes por hora. Os resíduos/efluentes são segregados em resíduos de reação (concentrado) e resíduos de lavagem das cubetas (diluído) (LABTEST, 2012). O efluente utilizado foi o de reação por ser mais concentrado. A seguir, podem ser visualizadas fotos demonstrativas do equipamento:



Figura 07: Equipamento Labmax 240 Premium – visão externa (LABTEST, 2012).

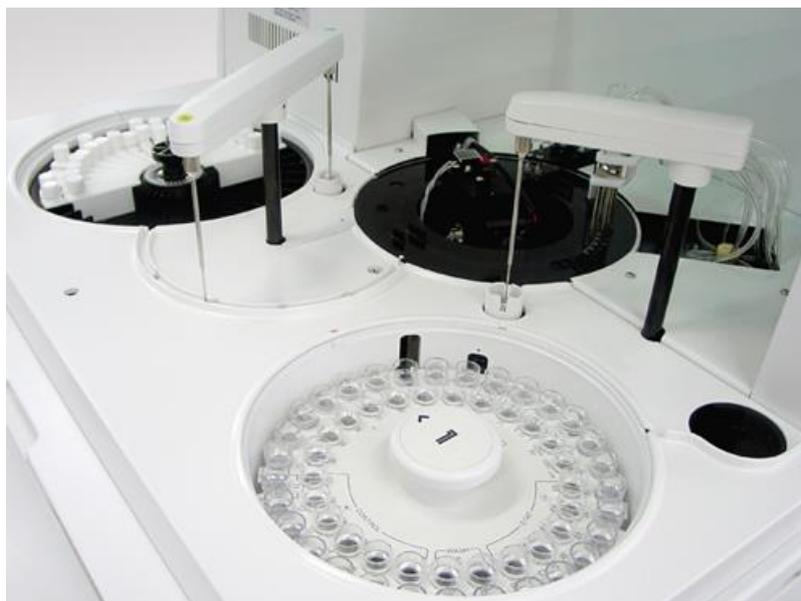


Figura08: Equipamento Labmax 240 Premium – visão interna (LABTEST, 2012).

As amostras foram coletadas e mantidas em temperatura ambiente, nas condições em que foram geradas, sendo acondicionadas até 10 dias para utilização nos experimentos.

4.2 Caracterização do efluente de estudo

Antes de iniciar os experimentos foram determinados os seguintes parâmetros de caracterização: pH a 25 °C, DQO, DBO, COT, cloreto, turbidez e peróxido de hidrogênio residual (após tratamento). Além desses, outros parâmetros podem ser determinados para comprovação de eficiência da melhor alternativa de tratamento encontrada. Todas as metodologias analíticas foram utilizadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Com a variação do efluente utilizado de acordo com as análises realizadas pelo equipamento, antes de cada experimento foi necessário caracterizar previamente o efluente com os seguintes parâmetros: DQO, pH e turbidez. Deve-se ressaltar que a quantidade de reagentes utilizada em cada experimento foi determinada a partir do número de mols (quantidade de matéria orgânica) de DQO inicial.

4.3 Reagentes e equipamentos

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados durante o trabalho experimental.

Tabela 6: Reagentes utilizados no trabalho experimental.

Reagente e materiais	Fórmula	Fabricante
Peróxido de Hidrogênio (50 %) PA	H ₂ O ₂	Peróxidos do Brasil
Ácido Sulfúrico PA	H ₂ SO ₄	Vetec
Hidróxido de sódio PA	NaOH	Vetec
Sulfato Ferroso PA	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Vetec
Metavanadato de amônio	NH ₄ VO ₃	Vetec
Filtro de Papel	-	J Prolab

Tabela 7: Equipamentos utilizados no trabalho experimental.

Equipamento	Fabricante	Modelo
Balança analítica	Gehaka	BG200
<i>Jar Test</i>	Nova Ética	218-6 LDB
<i>Equipamento de radiação UV</i>	Montado laboratório	Descrito abaixo
Digestor	Hach	DRB 200
Eletrodo de pH	Quimis	QA338-EPG
Espectrofotômetro	Hach	DR 2800
Estufa	Ética	4102ND
Mufla	QUIMIS	Q318M24
Medidor de pH	Bel engineering	W3B
Placa de agitação	Corning	PC-420
Turbidímetro	POLI CONTROL	AP 2000
Analizador de carbono total	THERMO	5310-C (TOC Analyser-Hipertoc 1000)
Oxímetro	YSI	5100

4.4 Equipamento de radiação UV

Como o efluente utilizado no estudo é oriundo de laboratório com baixa geração foi planejado experimentos para tratamento com reator em batelada. O reator de UV foi construído, de acordo com Bessa *et al.* (2001). O modelo construído para este fim consiste em um invólucro isolado luminosamente, evitando assim exposição dos operadores aos raios UV. Dentro do reator, a amostra é colocada em béquer de vidro de 600 ml e é irradiada por meio de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 250 W (PHILLIPS), com o bulbo do

vidro removido, a qual fica alocada no topo do reator. Essa lâmpada é alocada centralmente, a 13 cm de altura da superfície do reagente, apresentando irradiância de 247 W/m^2 ($\lambda > 254$). Ainda, a temperatura da amostra é mantida constante através de troca de calor externa, e durante o período de irradiação o efluente é agitado magneticamente. O reator utilizado é apresentado na Figura 9 e os equipamentos correspondentes na Tabela 8:

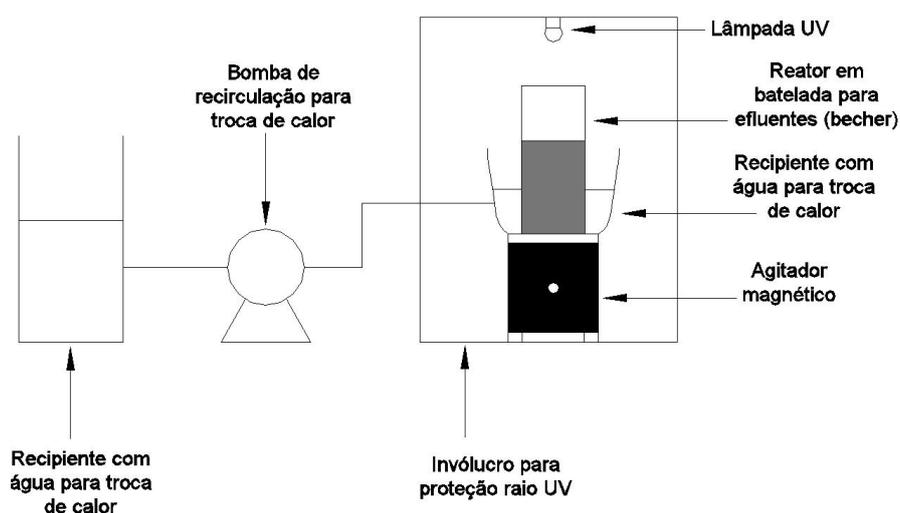


Figura 9: Esquema do foto-reator utilizado experimentalmente. FONTE: Gustavo Martins.

Tabela 8: Equipamentos utilizados em reator batelada de radiação UV

Equipamento	Fabricante	Modelo
<i>Equipamento de radiação UV</i>	Montado em laboratório	-
Placa de agitação	Corning	PC-420
Bomba para recirculação	Construída	-
Lâmpada de Mercúrio (250 W)	PHILLIPS	-
Radiômetro Solar	KIMO	SL 100

4.5 Metodologias Analíticas

Determinação de pH

Determinado pelo método potenciométrico, com ajuda de um medidor de pH (Quimis) previamente calibrado.

Turbidez

Determinada em um turbidímetro (AP 2000) e expressa em N.T.U. A turbidez é definida de forma a medir, indiretamente, a concentração de sólidos suspensos, fundamentada na comparação da intensidade da luz espalhada através da amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão de referência.

Cloreto

O teor de cloreto foi determinado por titulação pelo método de Mohr (APHA, 2005). Como o método é indicado para amostras contendo entre 0,15-10 mg.L⁻¹ de cloreto, foi necessário diluir as amostras de forma que a concentração de cloreto fosse ajustado para valores dentro deste limite.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada de acordo com o procedimento colorimétrico, conforme indicado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A digestão das amostras foi realizada em reator Hach e a leitura da absorvância da cor produzida foi efetuada em um espectrofotômetro Hach DR-2800.

É sabido que a concentração de peróxido de hidrogênio residual, assim como a concentração de cloreto, interferem na quantificação da DQO, em decorrência de reagirem com o dicromato de potássio em solução aquosa, aumentando o valor da demanda química de oxigênio. Deste modo, antes do início das análises de DQO, fez-se necessário a quantificação do H₂O₂ residual a fim de se obter a sua contribuição e subtraí-la da DQO total.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO foi determinada conforme indicado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A DBO é um dos métodos para a quantificação de matéria orgânica em águas e efluentes e refere-se à parcela passível de degradação biológica. Baseia-se na quantificação do consumo de oxigênio por uma cultura mista de microrganismos adaptados a uma temperatura de 20°C pelo período de 5 dias. Volumes de amostras com pH ajustado entre 6,8 e 7,2 foram inoculados e foi adicionada uma mistura nutriente. As amostras e o inóculo foram levados à incubação a 20°C por 5 dias. Antes e após este período, o oxigênio dissolvido de cada amostra é lido em equipamento específico para cálculo da DBO.

Oxigênio Dissolvido (OD)

O OD bem como a temperatura das amostras na análise de DBO foram medidos com o auxílio de um oxímetro da marca YSI, modelo 5100.

Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de COT foi medido através de um analisador de carbono total (CT), modelo 5310-C (TOC Analyser-Hipertoc 1000). O modelo para obtenção do CT é baseado na combustão catalítica a 680 °C seguida da quantificação do CO₂ formado por um detector de infravermelho e o carbono inorgânico (CI) é baseado na geração e detecção de CO₂ após reação com HCl. O COT é obtido através da diferença do CT com o CI.

Peróxido de Hidrogênio Residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi medida por colorimetria através da geração de peroxivanádio, formado pela reação do H₂O₂ com o metavanadato de amônio (OLIVEIRA *et al*, 2001 *apud* FREIRE, 2012), conforme a reação abaixo:



A leitura da amostra foi realizada no comprimento de onda de 446 nm em espectrofotômetro Hach modelo DR-2800.

Irradiância

A lâmpada de UV teve seu fluxo radiante determinado por um radiômetro Solar, modelo SL 100 e fabricante KIMO. A irradiância medida é o fluxo de energia recebida por unidade de área (W/m^2) e a energia acumulada é o produto da irradiação global pelo tempo de irradiação, expresso em Wh/m^2 . O radiômetro possui um sensor composto de uma célula de silício expandida e um filtro de correção pra a radiação difusa. Este sensor foi exposto a irradiância na mesma altura da superfície do efluente no reator. O equipamento fornece o valor da irradiância média e assim pode ser calculada a energia acumulada durante o período de reação.

Sólidos em Suspensão Totais (SST)

Os sólidos totais em suspensão (SST) são divididos em 2 categorias:

- sólidos em suspensão voláteis (SSV) – composto por material particulado orgânico, volátil à calcinação a $550\text{ }^{\circ}C$;
- sólidos em suspensão fixos (SSF) – composto por material particulado inorgânico, o qual é resíduo na calcinação a $550\text{ }^{\circ}C$.

As determinações de SST e SSV foram realizadas conforme metodologia descrita nas seções 2540D e 2540E do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Sólidos Sedimentáveis (SS)

O SS é definido como o volume em mililitros ocupados por 1g de uma suspensão de lodo após 30 min de decantação. Quanto menor for o IVL, melhor será a sedimentabilidade do lodo.

A determinação do SS das amostras testadas foi realizada usando-se o cone de Imhoff, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.6 Procedimentos Experimentais

Para o tratamento do efluente de serviço de saúde foram testados os seguintes processos oxidativos: oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxidação H_2O_2 /UV artificial, fotólise (UV), reagente de Fenton, coagulação (Fe^{2+}), foto-Fenton. O volume das amostras de estudo submetidas aos processos oxidativos foi de 400 mL. A determinação das dosagens de reagente foi realizada em aparelho de Jar-Test e quando da utilização de radiação (UV) foi utilizado equipamento específico para emissão de radiação UV no processo. Todos os experimentos foram monitorados para aferição dos dados obtidos, seguindo os procedimentos descritos neste capítulo. Os experimentos foram conduzidos segundo a tabela abaixo:

Tabela 9: Tabela descritiva dos experimentos realizados neste trabalho

Grupo de Experimentos 1	Oxidação com H ₂ O ₂ , em função do pH, na ausência de catalisador	Variação pH (2,4,6,8,10,12) Condições: razão molar (H ₂ O ₂ :DQO) = 1:1, em 60 minutos de reação.
Grupo de Experimentos 2	Oxidação H ₂ O ₂ /UV	Variação pH (3,4,6,7,8,10,12) Condições: razão molar (H ₂ O ₂ :DQO) = 1:1, UV= 247 W/m ² .
Experimento 3	Fotólise UV	Condições: pH 7,0 e UV= 247 W/m ² .
Grupo de Experimentos 4	Fenton	Variação pH (2,3,4) Condições: razão molar (H ₂ O ₂ :DQO)= 3:1 e catalisador na razão mássica (H ₂ O ₂ :Fe ²⁺)=5:1.
Grupo de Experimentos 5	Fenton	Variação H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ (3:1;5:1;10:1) Condições: razão molar (H ₂ O ₂ :DQO)= 3:1 e pH 2,0.
Grupo de Experimentos 6	Fenton	Variação Molaridade H ₂ O ₂ (1,2,3,4) Condições: catalisador na razão mássica (H ₂ O ₂ :Fe ²⁺)=5:1, pH=2,0.
Grupo de Experimentos 7	Oxidação H ₂ O ₂ (comparação Fenton)	Condições: razão molar 3:1(H ₂ O ₂ :DQO) e pH=2,0.
Experimento 8	Fenton Fracionado (Variação adição fracionada)	Adição Fracionada do H ₂ O ₂ em 3 etapas: 1,5:1 (H ₂ O ₂ :DQO) no início, 0,75:1 (H ₂ O ₂ :DQO) em 30 minutos e 0,75:1 (H ₂ O ₂ :DQO) em 60 minutos. Condições: razão mássica H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ de 5:1, em pH 2,0, com controle em 30, 60 e 120 minutos.
Experimento 9	Foto-Fenton (Melhor condição Fenton)	Condições: concentração de oxidante 3:1 (H ₂ O ₂ :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H ₂ O ₂ :Fe ²⁺), pH 2,0 e UV= 247 W/m ² .
Experimento 10	Fenton Condição ótima (DBO e COT)	Condições: concentração de oxidante 3:1 (H ₂ O ₂ :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H ₂ O ₂ :Fe ²⁺) e pH 2,0.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de 25°C, sob agitação por um período de tempo pré-estabelecido de 120 minutos. Foram retiradas alíquotas para análise do H₂O₂ residual, turbidez e DQO, em 60 e 120 minutos.

4.7 Oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Os experimentos de oxidação com H₂O₂ foram executados em Jar-Test (Figura 10). Amostras de 400 mL do efluente foram colocadas em bequer de 600 mL, após, simultaneamente foram regulados os valores de pH com solução de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio nas concentrações de 0,1 e 1M respectivamente. Para dar início à reação adicionou-se volume pré-estabelecido de peróxido de hidrogênio (50% m/m) na razão molar 1:1 (H₂O₂:DQO), para a obtenção da concentração de oxidante desejada.



Figura 10: Jar-Test utilizado experimentalmente. Fonte: Gustavo Martins, em 04/06/13.

Inicialmente foi definido o pH ótimo de oxidação, mantendo-se outras variáveis constantes. Posteriormente, foram avaliadas outras concentrações de oxidante mais elevadas. No entanto, observou-se uma concentração residual elevada, o que tornou desnecessária essa etapa.

A partir da determinação da melhor condição do ensaio usando o reagente de Fenton, realizou-se outro experimento com concentração do H₂O₂ maior para comparação, com adição de 3:1 (H₂O₂:DQO) apenas no início do experimento.

4.8 Oxidação com peróxido de hidrogênio + UV artificial

Os experimentos de oxidação com H_2O_2 /UV foram realizados em batelada em reator construído como supracitado (Figura 9). Amostras de 400 mL do efluente foram colocadas em bequer de 600 mL e em seguida o pH foi ajustado com solução de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio nas concentrações de 0,1 e 1M respectivamente nos valores pré-estabelecidos, de acordo com a tabela 9. Seguiu-se com a adição de H_2O_2 para obter uma concentração molar inicial de 1:1 (H_2O_2 :DQO). A reação tem início logo após o acionamento da lâmpada UV.

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de 25°C, sob agitação de 30 rpm e por um período de tempo pré-estabelecido de 120 minutos. Foram retiradas alíquotas para análise do H_2O_2 residual, turbidez e DQO, em 60 e 120 minutos.

Inicialmente foi definido o pH ótimo de oxidação, mantendo-se outras variáveis constantes. Posteriormente, foram avaliadas outras concentrações maiores de oxidante. No entanto, verificou-se um residual de peróxido de hidrogênio ainda bastante elevado, o que tornou desnecessária essa etapa.

4.9 Fotólise UV

O experimento de fotólise UV foi realizado em batelada no reator construído como supracitado (Figura 9) para conferência da eficiência de remoção de DQO apenas pela radiação UV. Colocou-se amostra de 400 mL do efluente em béquer de 600 mL. O teste foi realizado no pH natural do mesmo, próximo do neutro, e a reação teve início após acionamento da lâmpada UV.

4.10 Reagente de Fenton

Os experimentos com reagente de Fenton foram executados em Jar-Test (Figura 10). Amostras de 400 mL do efluente foram colocadas em béquer de 600 mL e, em seguida, o pH

foi ajustado para valores próximos de 2, 3 e 4. Em seguida, foi adicionado o catalisador sulfato ferroso (Fe^{2+}) na razão mássica 5:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) e o pH verificado novamente. Para dar início à reação, adicionou-se volume pré-estabelecido de peróxido de hidrogênio (50% m/m) na molaridade 3:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$).

As alíquotas retiradas para análise tiveram seu pH ajustado para $8,0 \pm 0,5$ com a adição de solução de NaOH (50%), interrompendo assim a reação de oxidação e precipitando o hidróxido de ferro. O material precipitado foi então filtrado em papel de filtro para separação das fases sólido/líquido e análise do clarificado em relação ao H_2O_2 residual, turbidez e DQO.

Para quantificação do lodo gerado no final de cada reação foi realizado o mesmo processo de elevação de pH para precipitação do hidróxido de ferro. A fase sólido/líquido foi misturada e colocada em cone Imhoff para determinação do SS por 60 minutos. Posteriormente a essa etapa, o efluente foi misturado novamente e filtrado para separação do sólido em papel de filtro. Também foram determinados o SST em estufa/mufla.

Inicialmente foi determinado o pH ótimo (2, 3 e 4), mantendo-se outras variáveis constantes. Posteriormente foram verificadas diferentes concentrações de catalisador (razão mássica - 3:1, 5:1, 10:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) e oxidante (razão molar - 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$).

A partir da determinação da melhor condição do reagente de Fenton, realizou-se o experimento com adição fracionada do H_2O_2 para comparação, com adição de 1,5:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$) no início, 0,75:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$) em 30 minutos e 0,75:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$) em 60 minutos.

Após verificação de diversas condições e fatores foi definida a melhor condição do reagente de Fenton em termos de eficiência e consumo de reagentes: pH ótimo 2,0; catalisador (5:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) e oxidante (3:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$). A condição foi repetida para determinação no final de outros parâmetros: DBO, COT e cloreto.

4.11 Foto-Fenton

Os experimentos com foto-Fenton foram realizados em batelada em reator construído como supracitado (Figura 9). Amostras de 400 mL do efluente foram colocadas em béquer de 600 mL e em seguida o pH foi ajustado com soluço de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio nas concentra es de 0,1 e 1M respectivamente. Posteriormente, foi adicionado o catalisador sulfato ferroso (Fe^{2+}) na razão mássica 5:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$). Seguiu-se a adi o de volume pré-estabelecido de H_2O_2 (50% m/m) na razão molar 5:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$). A rea o teve início após colocar o béquer no reator e acionamento da lâmpada UV.

As alíquotas retiradas para avalia o tiveram seu pH ajustado para $8,0 \pm 0,5$ com a adi o de soluço de NaOH (50%), interrompendo assim a rea o de oxida o e precipitando o hidróxido de ferro. O material precipitado foi então filtrado em papel de filtro para separa o das fases sólido/líquido e análise do clarificado (H_2O_2 residual, turbidez e DQO).

Para quantifica o do lodo gerado no final de cada rea o foi realizado o mesmo processo de eleva o de pH para precipita o do hidróxido de ferro. A fase sólido/líquido foi misturada e colocada em cone Imhoff para determina o do SS por 60 minutos. Posteriormente a essa etapa, o efluente foi misturado novamente e filtrado para separa o do sólido em papel de filtro. Também foram determinados o SST em estufa/mufla.

Para estudo inicial foram utilizadas as condi es ótimas obtidas no reagente de Fenton: pH ótimo 2,0; catalisador (razão mássica = 5:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) e oxidante (razão molar = 3:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$).

4.12 Análise Econ mica

Finalizados todos os experimentos descritos foi estabelecida a melhor alternativa, em termos de eficiência e viabilidade técnica. Em seguida, para esta alternativa, realizou-se uma estimativa de custo de reagentes. A fase final se baseou em uma análise de viabilidade econômica combinada   viabilidade técnica para apontar a real possibilidade de

substituição da rota de tratamento utilizada atualmente (incineração) para o resíduo estudado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente de estudo

Foram coletadas a partir do dia 22/11/12, amostras de efluente do equipamento Labmax 240 Premium do LADEP para caracterização e posteriormente tratamento. Foram determinados os seguintes parâmetros iniciais para a sua caracterização: pH a 25 °C, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT), cloreto e turbidez.

O efluente a ser tratado apresenta alta variabilidade de substâncias pelo espectro de análises, assim, apresentando diferentes valores de DQO e DBO, de acordo com as análises realizadas no período. Para uma maior compreensão das faixas de carga orgânica desse efluente, foram realizadas caracterizações a cada amostra, assim, obtendo-se também um valor médio de carga orgânica de 700 mg/L de DQO. Na tabela abaixo, são apresentados valores de DQO e DBO, máximo e mínimo, encontrados durante os experimentos.

Tabela 10: Dados obtidos na caracterização do efluente

Parâmetro	Valores
DQO	Valores entre 786 e 551 mg/L
DBO	Valores entre 184 e 95 mg/L
Biodegradabilidade (DBO/DQO)	Relações entre 0,19 e 0,23
COT	148,45 mg/L
Cloreto	40,10 mg/L
Turbidez	16,3 NTU
pH	6,95

O efluente ainda apresenta uma cor amarelo-esverdeado constante em todas as amostras, como pode ser visualizado na Figura 11. Sendo assim, também é importante verificar a remoção da cor aparente a cada experimento, para verificar a eficiência do tratamento e sua viabilidade técnica.



Figura 11: Amostra de Efluente antes do tratamento.

Ainda, quanto à biodegradabilidade do efluente caracterizado o mesmo pode ser classificado segundo Eckenfelder (1999), apresentado na Tabela 11:

Tabela 11: Dados para classificação da biodegradabilidade do efluente. Fonte: Eckenfelder, 1999.

Valor DBO/DQO	Característica
>50%	Muito biodegradável
25-50%	Moderadamente biodegradável
10-25%	Refratário
<10%	Não Biodegradável

O efluente caracterizado pode ser considerado refratário devido às condições verificadas (DBO/DQO = 0,19). Por isso, o mesmo foi utilizado como amostra modelo para verificação e comparação dos tratamentos propostos para esta tipologia de efluente.

5.2 Ensaios de oxidação usando Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Efeito da variação do pH das amostras

Nos experimentos de avaliação do efeito do pH na ação oxidante do peróxido de hidrogênio, inicialmente foram testados os seguintes valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 (Grupo de Experimentos 1). O tempo de reação destes experimentos em particular, foi de 60 minutos. O pH da amostra foi ajustado e o início se deu no momento da adição de H₂O₂ (50% m/m), na razão molar de H₂O₂:DQO igual a 1:1. A Figura 11 mostra o equipamento de Jar test utilizado nos experimentos.



Figura 12: Experimento de oxidação em Jar Test utilizando H₂O₂. Experimentos realizados nos seguintes valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10, 12.

Foi observado que o oxidante (peróxido de hidrogênio) na ausência de catalisador para geração de radicais ·OH se degrada lentamente, como apontado por Neyens e Bayens (2003) e Shen e Wang (2002). Esses dados podem ser observados na Figura 13 pelo consumo de H₂O₂, que está relacionado a concentração residual no final do acompanhamento da reação de oxidação.

Segundo Neyens e Bayens a oxidação utilizando apenas H_2O_2 não é tão eficaz devido as baixas taxas de reação utilizando concentrações relativamente elevadas de H_2O_2 . De acordo com os autores acima, é necessária a utilização de catalisadores para aumentar as taxas reacionais e formar radicais hidroxila.

Como pode ser observado, os maiores consumos de oxidante foram em pH 4 (21,2%) e na faixa de 10 a 12 (16,5%). Ainda a maior remoção de turbidez (61,7%) e DQO (25,1%) foram obtidas em pH 12. Em referência a remoção de DQO, em pH 6 (23,3%) ficou muito próxima do valor obtido em pH 12 (25,1%). Em pH 6 apresenta a vantagem de não necessitar grande variação de pH, já que a amostra se encontra próximo deste valor (aproximadamente 7,0) e próximo do valor de pH neutro.

Este fato representa um diferencial, pois de acordo com Machado (2010), normalmente valores de pH na faixa alcalina não apresentam boas remoções de DQO, pois nesta faixa, o H_2O_2 tende a se decompor, como apontado por Machado, 2010. Talvez essa eficiência tenha sido maior, exatamente pela maior decomposição do H_2O_2 , que pode ter disponibilizado mais radicais hidroxila no meio. A figura 13 apresenta as oxidações de H_2O_2 com variação de pH.

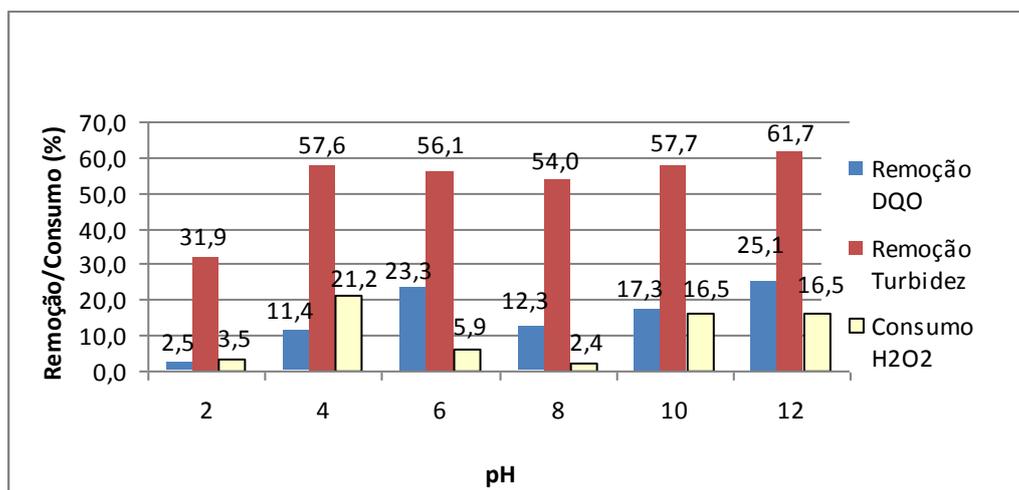


Figura 13: Oxidação com peróxido de hidrogênio, em função do pH, na ausência de catalisador. Condições: razão molar $[H_2O_2]:[DQO] = 1:1$; valores de pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12, em 60 minutos de reação.

Efeito da Relação Molar de H₂O₂:DQO (3:1) para comparação com o Processo Fenton

A partir da determinação da melhor condição dos experimentos com o reagente de Fenton, realizou-se outro experimento com concentração do H₂O₂ extrapolada para comparação, com adição da relação molar 3:1 (H₂O₂:DQO) apenas no início do processo visando avaliar o efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, sem a presença de íons ferrosos como catalisador. Neste experimento o pH do meio reacional foi mantido em 2,0 para análise com a melhor condição do reagente de Fenton. A Figura 14 apresenta os resultados (Experimento 7) com base na análise dos parâmetros remoção de DQO, remoção de turbidez e consumo de peróxido de hidrogênio, no tempo de 120 minutos.

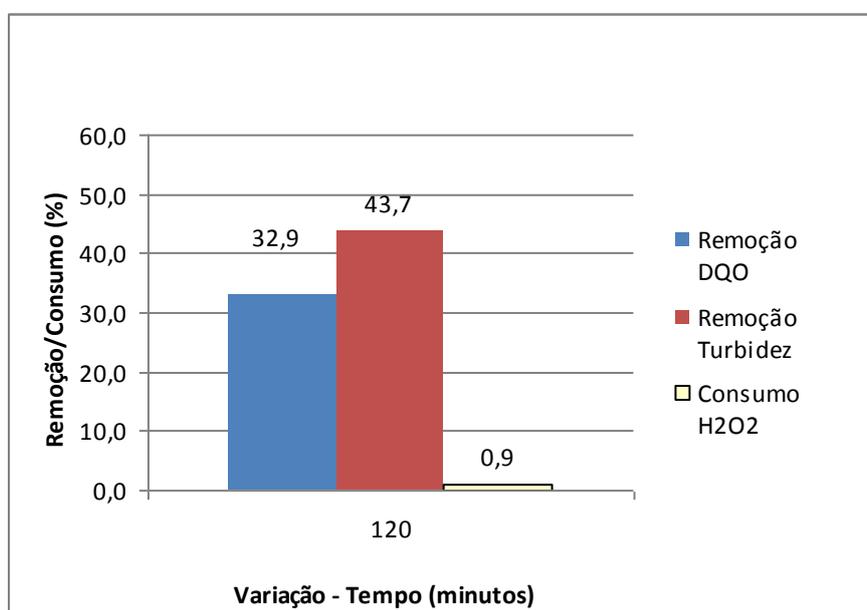


Figura 14: Oxidação de H₂O₂, relação molar 3:1(H₂O₂:DQO) e pH=2,0. Foi realizado experimento com controle dos parâmetros em 120 minutos.

Como pode ser observado, a ação do oxidante (peróxido de hidrogênio) sem a presença de catalisador para geração de radicais $\cdot\text{OH}$, é lenta. A quantidade de H₂O₂ residual no sistema ficou em torno da quantidade inicial colocada. A eficiência de remoção de DQO final foi pronunciada (32,9%), em média 8% a mais do que na molaridade 1:1 (H₂O₂:DQO), em comparação com a Figura 13, todavia foi utilizado o triplo de reagente (H₂O₂) e valores diferenciados de pH.

5.3 Ensaio de oxidação H₂O₂/UV

Efeito da variação do pH

Nos experimentos de otimização do pH, inicialmente foram testadas as seguintes faixas: 3, 4, 6, 7, 8, 10 e 12 (Grupo de Experimentos 2) e o tempo de oxidação definido para comparação do efeito do pH foi de 120 minutos, sendo que alíquotas foram coletadas em 60 e 120 minutos. Nos ensaios, adicionou-se volume pré-estabelecido de H₂O₂ (50% m/m) na relação molar 1:1 (H₂O₂:DQO). A reação foi iniciada no momento em que a lâmpada de UV foi ligada. Como pode ser observado, a reação do peróxido de hidrogênio na presença da radiação UV apresenta maior consumo de peróxido de hidrogênio e, possivelmente, maior geração de radicais $\cdot\text{OH}$. Cada faixa de pH apresentou condições diversas, em remoção de turbidez e DQO, e por isso as mesmas são discutidas separadamente abaixo.

A Figura 15 mostra os resultados obtidos para os valores de pH 3,0 e 4,0. Como pode ser observado, em pH 3,0 ocorreu maior consumo de H₂O₂ e resultados negativos na remoção de DQO. Como visualizado, para faixa de pH 4,0 obteve-se remoção de DQO considerável, em torno de 30%, no entanto a turbidez elevou consideravelmente, acima de 100 % do efluente real. A faixa ácida pode ter gerado substâncias coloidais, promovendo a precipitação e liberação das mesmas no meio, o que piorou as condições iniciais do efluente. Essa faixa de pH se apresentou como inapropriada para condução dos experimentos de oxidação H₂O₂/UV para este efluente específico.

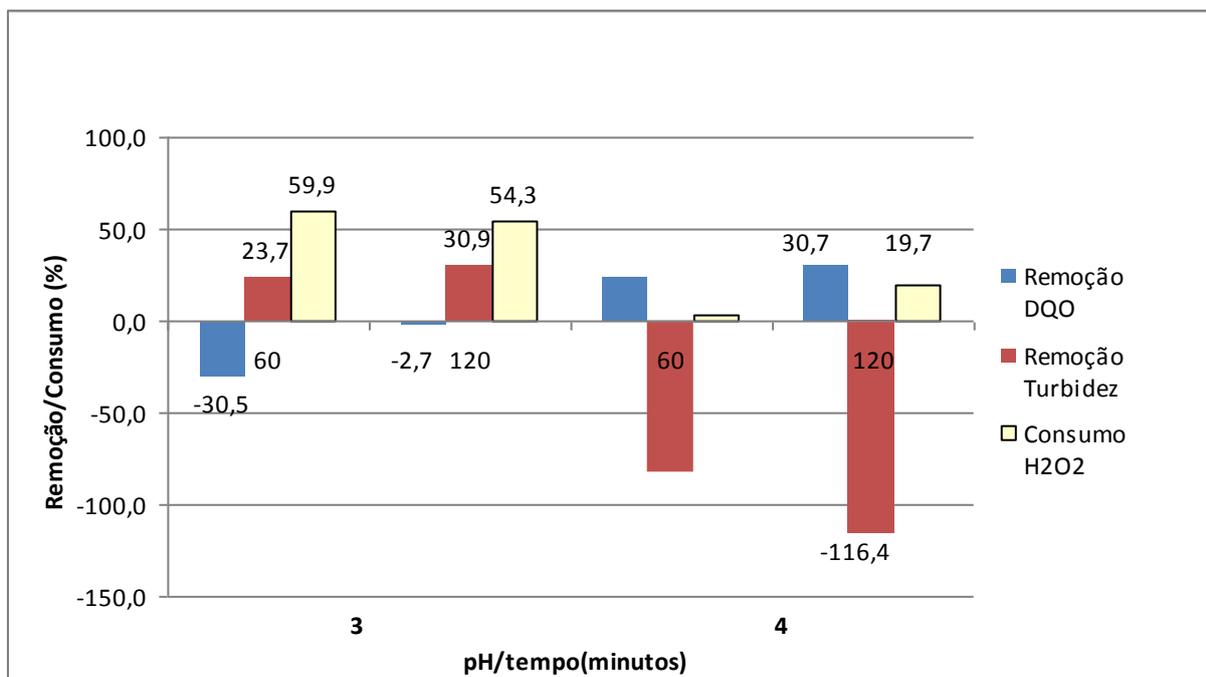


Figura 15: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e valores de pH: 3,0 e 4,0, $UV = 247 W/m^2$, com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.

Logo, para este efluente, a Oxidação H_2O_2/UV não é indicada na faixa ácida. Este fato corrobora com Melo et al. (2009), o qual relata que o processo UV/H_2O_2 em meio alcalino favorece a dissociação do H_2O_2 , formando o íon HO_2^- , que apresenta maior absorvidade molar. Todavia, Kammradt (2004) aponta o favorecimento da ativação do oxidante por UV em pH de 3 a 5. Ainda, Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002) concluíram que valores de pH próximos de 3 favorecem a remoção de COT em processos UV/H_2O_2 .

A Figura 16 mostra o aspecto visual de cor e turbidez em pH 4,0. Como pode ser verificado, a coloração esverdeada inicial do efluente, à esquerda, foi removida. No entanto, a turbidez final do efluente após o tratamento, à direita, aumentou nesse valor de pH.



Figura 16: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e pH 4,0, em 120 minutos e $UV= 247 W/m^2$. Comparação efluente inicial (esquerda) com o efluente tratado (direita).

Os resultados obtidos nos valores de pH 6,0 e 7,0 são apresentados na Figura 17. Nestes valores de pH foram obtidos melhores eficiências de remoção de DQO, sendo a remoção de DQO em pH 7,0 de 53,3%. A Figura 18 mostra o aspecto visual da cor e turbidez no ensaio conduzido em pH 7,0. A coloração do efluente foi removida e a turbidez teve eficiência final de remoção em 45%.

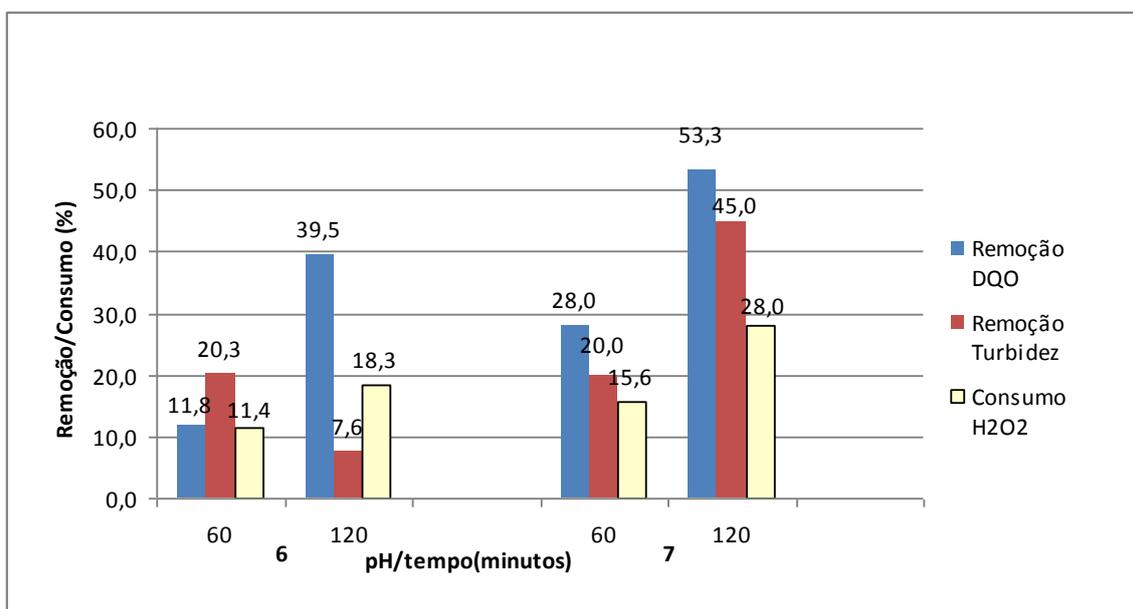


Figura 17: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e valores de pH: 6,0 e 7,0, $UV= 247 W/m^2$, com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.

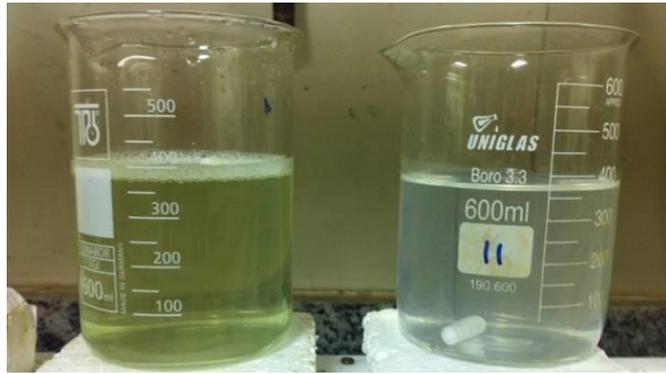


Figura 18: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e pH 7,0, em 120 minutos e $UV= 247 W/m^2$. Comparação efluente real (esquerda), efluente tratado (direita).

A Figura 19 mostra os resultados obtidos para os valores de pH 8,0, 10,0 e 12,0. Conforme o pH dos ensaios foi elevado, a remoção de turbidez teve maior eficiência, no entanto a eficiência de remoção de DQO aumentou de pH 8 para 10 e diminuiu levemente, do pH 10 para 12.

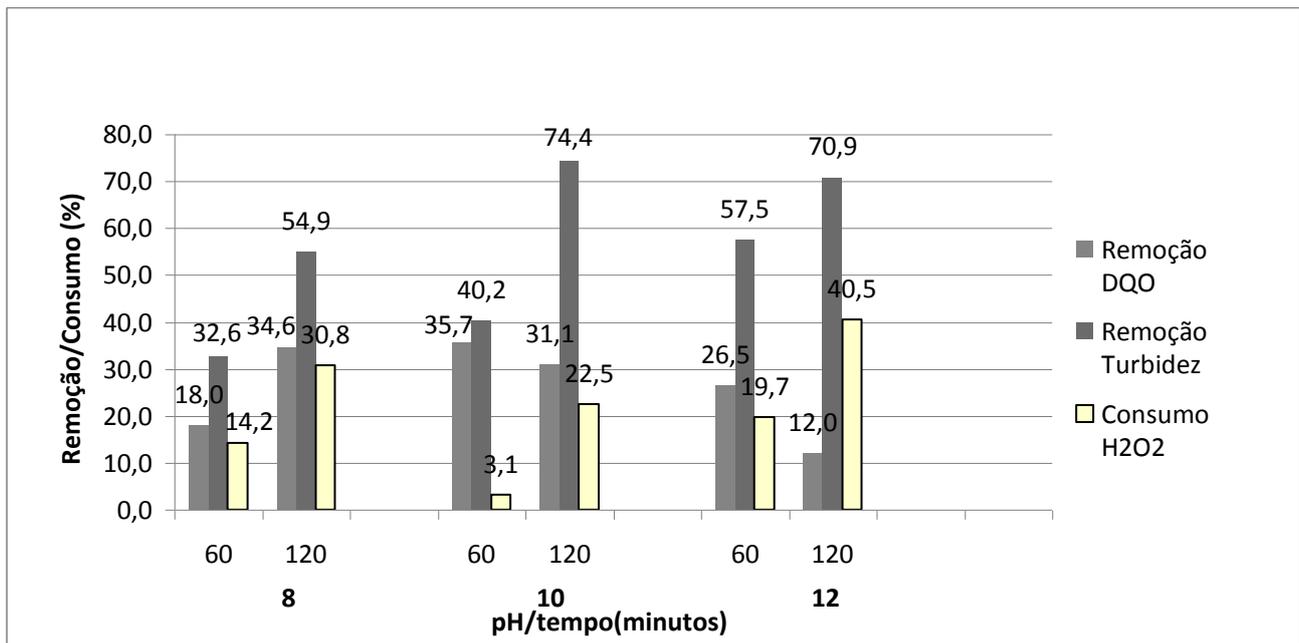


Figura 19: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e valores de pH: 8,0 10,0 e 12,0 e $UV= 247 W/m^2$, com controle dos parâmetros em 60 e 120 minutos.

A Figura 19 mostra o aspecto visual da variação de cor e turbidez no ensaio conduzido em pH 8,0. Durante esse ensaio, na primeira hora de reação o efluente permaneceu com a cor esverdeada. Apenas na segunda hora essa coloração foi removida. O resultado final pode ser visto na Figura 19, onde esse efluente teve menor turbidez com eficiência final de remoção em 54%.



Figura 20: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1($H_2O_2:DQO$) e pH 8,0, em 120 minutos e $UV= 247 W/m^2$. Comparação efluente inicial (esquerda) e efluente tratado (direita).

A Figura 20 mostra o aspecto visual da cor e turbidez no ensaio conduzido em pH 10,0. Também na primeira hora de reação desse ensaio, o efluente permaneceu com a cor esverdeada. Apenas na segunda hora a mesma foi removida e de todos os experimentos conduzidos com oxidação H_2O_2/UV , esse teve maior remoção de turbidez (74,4%).



Figura 21: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e pH 10,0, em 120 minutos e $UV= 247 W/m^2$. Comparação efluente inicial (esquerda) e efluente tratado (direita).

A Figura 22 mostra o aspecto visual de cor e turbidez no ensaio conduzido em pH 12,0. A cor esverdeada não foi removida durante o experimento. A remoção de turbidez foi grande, entretanto a eficiência de remoção de DQO reduziu drasticamente (12%).



Figura 22: Oxidação H_2O_2/UV na concentração 1:1(H_2O_2 :DQO) e pH 12,0, em 120 minutos e $UV= 247 W/m^2$. Comparação efluente inicial (esquerda) e efluente tratado (direita).

A Figura 23 apresenta a remoção de DQO e o consumo de oxidante nos valores de pH avaliados para os tempos de contato de 60 e 120 minutos.

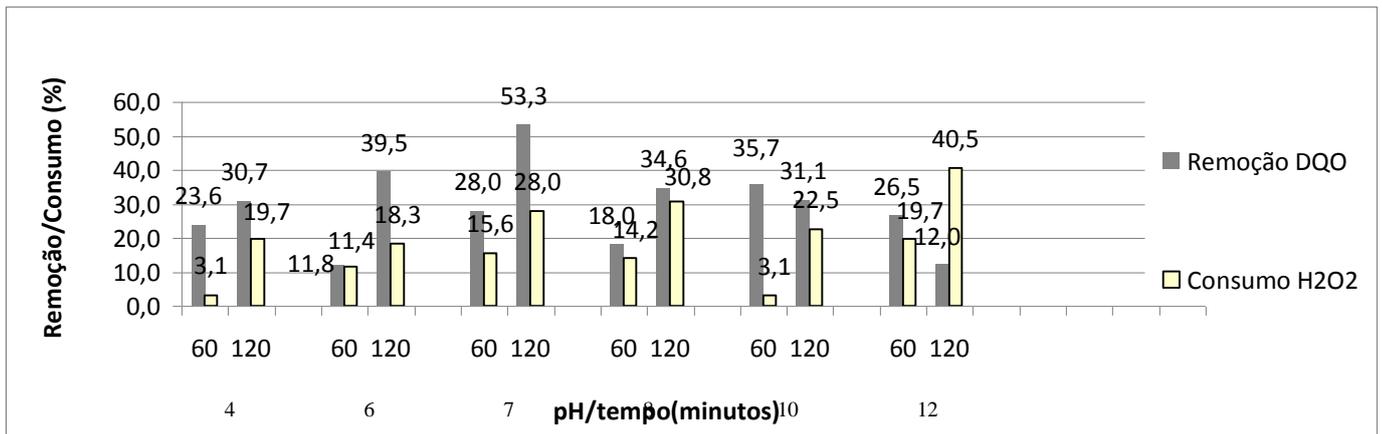


Figura 23: Oxidação H₂O₂/UV na concentração 1:1(H₂O₂:DQO), UV= 247 W/m², em 60 e 120 minutos, e valores de pH: 6, 7, 8, 10, 12.

Comparando toda a faixa de pH em relação à remoção de DQO, percebe-se que em valores de pH nos extremos ácido e alcalino, a eficiência do processo é menor. Em valores de pH ácido não se obteve bons resultados de oxidação. Sendo assim, quando o processo é conduzido próximo do pH neutro a eficiência é maior, o que é um fator positivo, pois não há necessidade de etapa prévia e posterior de alteração do pH. Os melhores resultados foram obtidos em 120 minutos e pH 7,0, com eficácia de remoção de DQO de 53,3% e de turbidez de 45% com consumo de 28,1% do oxidante. Esse resultado corrobora com Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002), os quais demonstraram que ao se tratar de remoção de cor, valores de pH próximos à neutralidade seriam mais indicados.

Ainda, Melo (2009) atingiu remoção de COT da ordem de 40%, através de fotólise de H₂O₂, na degradação de fármacos encontrados em águas e efluentes. O resultado obtido corrobora com este fato.

5.4 Ensaio de Fotólise (UV)

Os experimentos de fotólise UV (Experimento 3) foram realizados em batelada para comparação da eficiência de remoção de DQO apenas pela exposição do efluente à radiação UV, durante 120 minutos de exposição. Foi constatado através dos resultados obtidos que a radiação utilizada isoladamente, além de não ser efetiva, aumenta a turbidez do efluente, como pode ser visualizado nas Figuras 24 e 25:

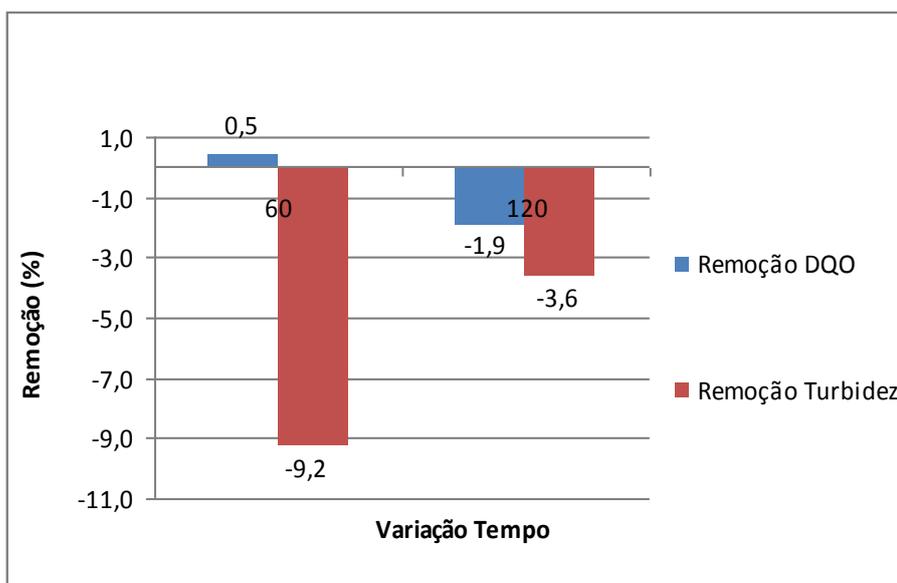


Figura 24: Fotólise UV em função da remoção de DQO e turbidez, pH 7,0 e UV= 247 W/m², em 60 e 120 minutos. (a) Efluente bruto; (b) Efluente tratado por fotólise em 120 min de exposição

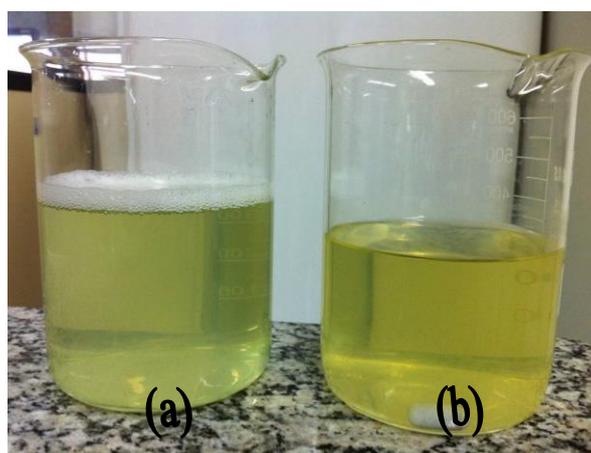


Figura 25: Fotólise UV em função da remoção de DQO e turbidez, pH 7,0 e UV= 247 W/m². Comparação (a) Efluente inicial; (b) Efluente tratado por fotólise em 120 min de exposição.

Na Figura 24, comparando-se os resultados obtidos, observa-se que a remoção de DQO foi praticamente nula, tendo-se DQO maior no final, muito próxima da inicial. Pela pequena diferença pode ser considerado que a DQO permaneceu a mesma. Além disso, a coloração esverdeada se manteve, assim como no efluente inicial, como pode ser visualizado na Figura 25.

Os resultados obtidos comprovam que a radiação UV utilizada isoladamente apresenta taxa muito baixa na decomposição de moléculas orgânicas pela clivagem das ligações e geração de radicais, como verificado em estudo por GOI & TRAPIDO (2002).

5.5 Ensaios com reagente de Fenton

Efeito da variação do pH

Na avaliação do efeito do pH nos ensaios com reagente de Fenton, inicialmente foram testados os seguintes valores de pH: 2, 3 e 4 (Grupo de Experimentos 4). Nestes, a reação de oxidação foi avaliada em 120 minutos. Nos ensaios adicionou-se volume pré-estabelecido de H_2O_2 (50% m/m) na concentração molar 3:1 (H_2O_2 :DQO) e o catalisador sulfato ferroso (Fe^{2+}) na razão mássica 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}). A Figura 26 retrata os resultados deste grupo de experimentos, com as eficiências de remoção em cada valor de pH.

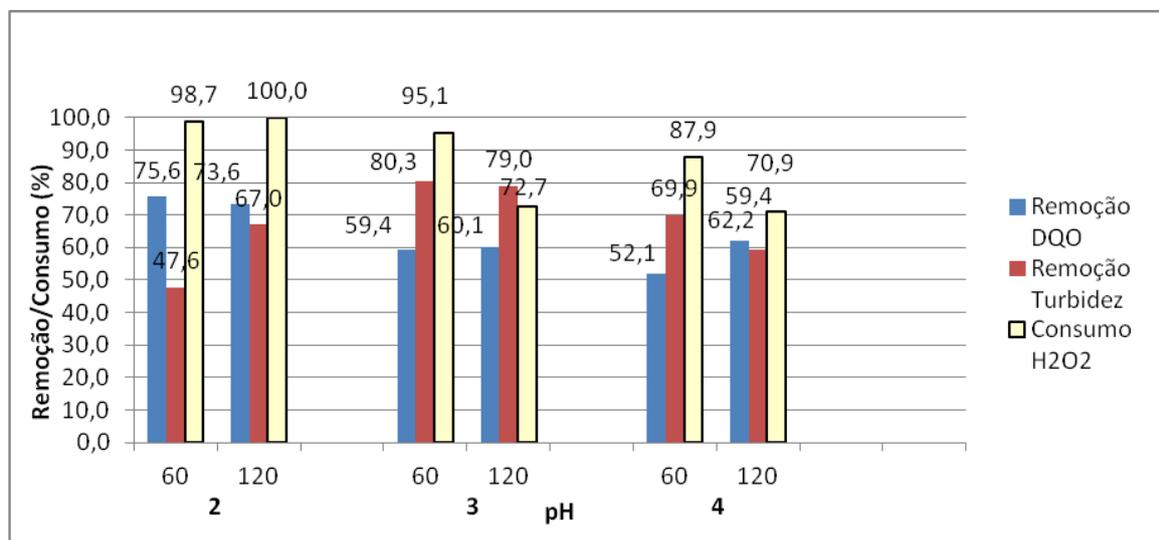


Figura 26: Avaliação do processo Fenton em função do pH, na razão molar 3:1 (H_2O_2 :DQO) e catalisador na razão mássica 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}). Foram realizados experimentos nos seguintes valores de pH: 2, 3, 4.

Como pode ser observado na Figura 26, em todos os valores de pH testados foram obtidos consumos de oxidante acima de 70% e remoções acima de 70% em 120 min de reação.. O valor de pH que apresentou melhor resultado para a remoção da DQO, em uma hora de reação, foi em pH 2 obtendo 73,6 de remoção. Neste instante, quase todo o peróxido de hidrogênio foi consumido. Nos outros valores de pH, 3 e 4, foi observado um consumo de peróxido de hidrogênio próximo de 70% (72,7% - pH 3,0 / 70,9% - pH 4,0). Em relação ao consumo de oxidante e geração de radicais $\cdot\text{OH}$ o experimento no valor de pH 2,0 se apresentou como valor ótimo.

Em relação à eficiência de remoção de matéria orgânica, no valor de pH 2,0 também obteve-se melhor desempenho após 120 min, apresentando remoção de DQO de 73,6%, mais elevado do que as outras faixas de pH (60,1% - pH 3,0 / 62,2% - pH 4,0). Lange e colaboradores (2006) obtiveram resultados similares no tratamento de lixiviado de aterro, efluente bem complexo, no qual foram obtidas remoções de DQO com média em torno de 61%, empregando reagente de Fenton, mesmo que com condições um pouco diferenciadas, aplicadas as particularidades do efluente tratado: lixiviado de aterro.

Em relação à remoção de turbidez, o melhor resultado foi obtido em pH 3,0, apresentando valor de remoção de 79,1%, mais alto do que nos outros valores de pH (67,0% - pH 2,0 / 59,4% - pH 4,0). As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 apresentam a aparência visual das etapas do ensaio de oxidação pelo processo reagente de Fenton: oxidação após adição do catalisador (27), coagulação no término da reação através da alcalinização do meio a pH 8,0 (28) e clarificado separado do lodo após 1 hora de sedimentação (29).



Figura 27: Reagente de Fenton, na razão molar 3:1 (H_2O_2 :DQO) e catalisador na razão mássica 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) no pH 3,0. Etapa de oxidação.



Figura 28: Reagente de Fenton, na razão molar 3:1 (H_2O_2 :DQO) e catalisador na razão mássica 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) no pH 3,0. Etapa de coagulação e separação do ferro após elevação do pH (pH 8,0)



Figura 29: Reagente de Fenton, na razão molar 3:1 (H_2O_2 :DQO) e catalisador na razão mássica 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) no pH 3,0. Etapa Final – efluente clarificado

Já em relação à turbidez do efluente, durante a etapa de oxidação, visualmente observa-se diferentes aspectos em relação ao pH, comparando-se as Figuras 27 (Etapa de oxidação em pH 3,0) e 28 (Etapas de oxidação em pH 2,0 e 4,0). Observa-se que em valores de pH 3,0 e 4,0 há coagulação de hidróxidos de ferro já na etapa inicial do processo de oxidação, o que mantém o efluente turvo durante todo o processo de oxidação. Por essas condições, nesses dois valores de pH (3,0 e 4,0), o peróxido de hidrogênio pode não ter sido consumido em sua totalidade (70% apenas). Nesses dois valores de pH (3 e 4), a condução de experimentos pelo processo com radiação UV (foto-Fenton) poderia apresentar menor eficiência pela menor absorção de radiação. Como apontado por Ghaly *et al.* (2001), observou-se que elevadas concentrações de Fe^{2+} ocasionam o aparecimento de turbidez marrom, fator que limita a penetração da radiação UV.

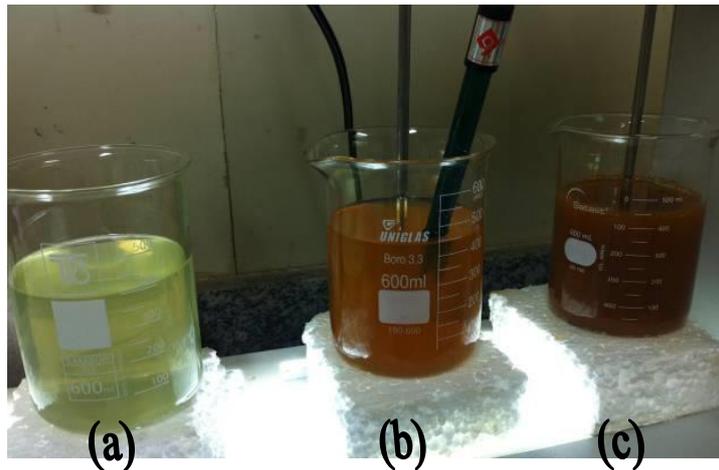


Figura 30: Apresentação visual dos ensaios com reagente de Fenton na razão molar 3:1 (H_2O_2 :DQO) e catalisador na razão mássica 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}). a) Efluente inicial; (b) efluente na etapa de oxidação em pH 2,0; (c) efluente na etapa de oxidação em pH 4,0.

Considerando todos os fatores analisados, comparando-se os valores de pH 2, 3 e 4, verificou-se que em pH 2,0 apresentou-se consumo praticamente total de peróxido de hidrogênio em apenas uma hora e uma eficiência de remoção de DQO 10% maior que os outros valores de pH testados.

Como apontado por Lange *et al.* (2006), apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos com Fenton, o pH considerado ótimo encontra-se na faixa entre 2 e 4. Sendo assim, definiu-se o pH 2,0 como o melhor valor de pH para tratamento deste efluente específico. A eficiência obtida neste experimento propiciou um vasto estudo com reagente de Fenton para verificar a possibilidade de otimização das condições, minimizando custos econômicos.

Efeito da variação do Fe^{2+}

Para avaliar o efeito do Fe^{2+} no processo Fenton foram testadas as seguintes razões mássicas: $[\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}] = 3:1, 5:1, 10:1$ - (Grupo de Experimentos 5) considerando tempos de oxidação de 60 e 120 minutos. Nestes ensaios adicionou-se um volume pré-estabelecido de H_2O_2 (50% m/m) considerando a relação molar $[\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}]$ igual a 3:1 em pH igual a 2,0. Na Figura 31 são apresentados os resultados das eficiências de remoção de DQO, turbidez e consumo de peróxido de hidrogênio, em relação à razão mássica $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$.

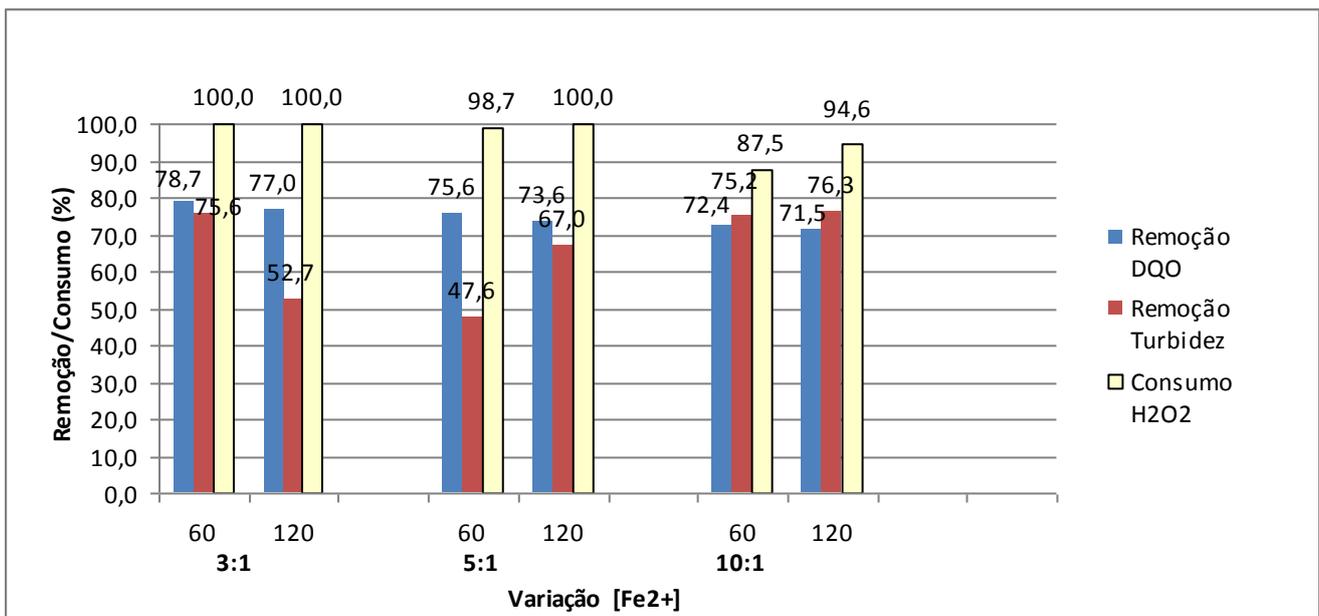


Figura 31: Efeito da variação do Fe²⁺ na reação de Fenton, nas razões mássicas H₂O₂:Fe²⁺ de 3:1, 5:1, 10:1, pH 2,0, em 60 e 120 min de reação.

Como pode ser observado na Figura 31, em relação ao consumo do oxidante, em todas as dosagens de catalisador este se aproxima do consumo total. No entanto, uma maior concentração de catalisador necessita de apenas uma hora para reação total, enquanto a com menor concentração H₂O₂:Fe²⁺ (3:1) necessita de duas horas reacionais.

As remoções de matéria orgânica obtidas em 120 minutos foram, respectivamente, 77,0% (3:1), 73,6 (5:1), 71,5 (10:1), donde pode-se concluir que a relação mássica H₂O₂:Fe²⁺ igual a 3:1 foi a que apresentou melhor resultado. No entanto, essa também foi a que apresentou maior volume de lodo gerado, como pode ser visto na Figura 32 onde são apresentados os volumes de lodo obtidos pelo método de Imhoff.

Observa-se na Figura 32 uma maior geração de lodo na razão mássica H₂O₂:Fe²⁺ de 3:1, sendo o triplo da quantidade gerada na razão 10:1 e 1,5 maior do que a quantidade gerada pela razão 5:1, conforme esperado, pois com maior concentração de ferro, há maior precipitação de hidróxido. Comparando-se as razões mássicas entre 5:1 e 10:1, a quantidade de lodo gerada é o dobro.

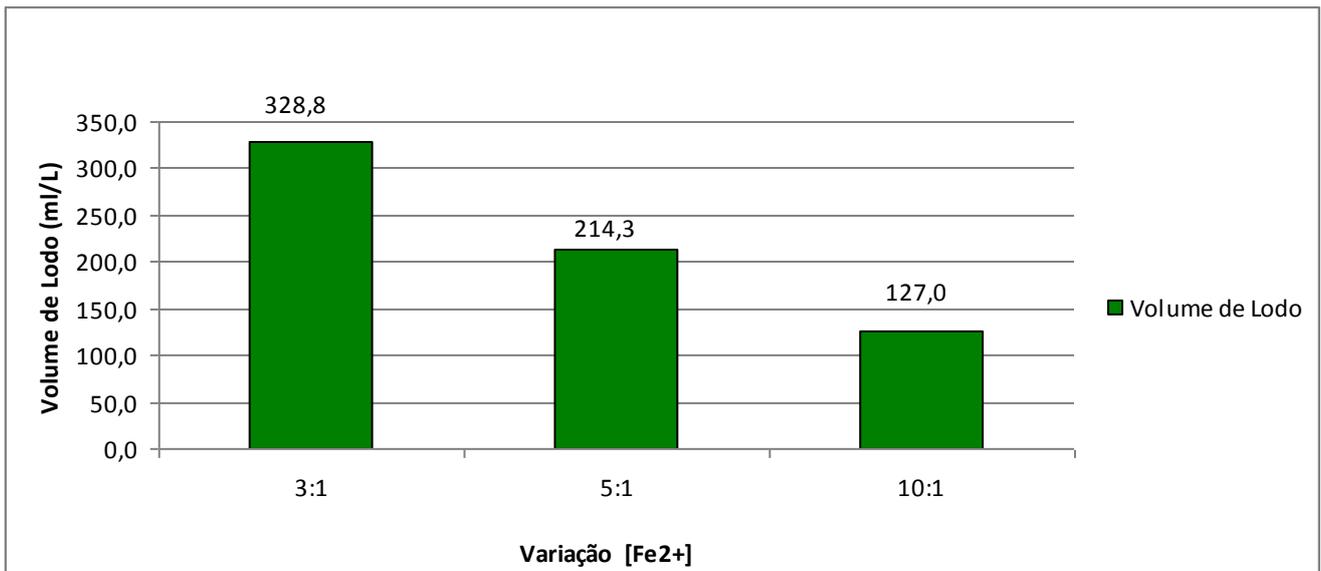


Figura 32: Quantidade de lodo gerado, medido pelo método de Imhoff, dos experimentos com reagente de Fenton, nas razões mássicas H₂O₂:Fe²⁺ de 3:1, 5:1, 10:1, com razão molar H₂O₂:DQO de 3:1, em pH 2,0, em 120 min de reação.

Em relação à remoção de turbidez, a melhor razão mássica entre o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos foi de 10:1(H₂O₂:Fe²⁺), apresentando remoção de 76,3% em 120 minutos, mais alta do que nos outros valores (57,0% - Fe²⁺ 5:1 / 52,7% - Fe²⁺ 3:1). A apresentação visual das soluções é apresentada na Figura 33.

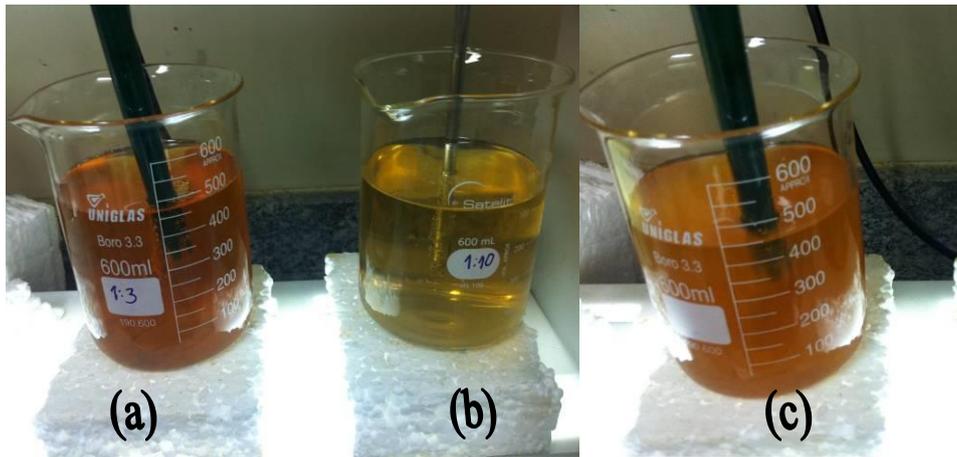


Figura 33: Aspecto visual do experimento com Reagente de Fenton em função do Fe^{2+} , com razão molar H_2O_2 :DQO de 3:1, em pH 2,0, nas relações mássicas de H_2O_2 : Fe^{2+} de 3:1 (a), 10:1 (b), 5:1 (c).

A Figura 33 apresenta as fases de oxidação pelo processo reagente de Fenton com todas as faixas de catalisador utilizadas, mostrando a diferença de turbidez durante a etapa de oxidação, de acordo com a concentração de Fe^{2+} no meio. Como pode ser verificado nas Figuras 30 e 31, a maior concentração de Fe^{2+} propicia consumo total do oxidante, aumentando a eficiência da remoção de DQO consideravelmente, diminuindo a remoção de turbidez e aumentando a geração de lodo em escala.

Cavalcante (2005) apresenta a relação entre a concentração de ferro utilizada e o volume de lodo gerado, demonstrando esse fator como uma das principais desvantagens deste processo. Considerando estes aspectos, a condição mais favorável é a razão mássica de H_2O_2 : Fe^{2+} de 5:1, por ter alta eficiência de remoção de DQO e geração de lodo mediana quando comparadas às outras faixas.

Efeito da variação da concentração do H_2O_2

Nos experimentos de otimização do oxidante (H_2O_2) foram testadas as seguintes faixas molares [H_2O_2 :DQO]: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, considerando o Oxigênio da Demanda Química de Oxigênio, da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) - H_2O_2 :DQO (Grupo de Experimentos 6). Em todos os ensaios adicionou-se um volume pré-estabelecido de catalisador na razão mássica H_2O_2 : Fe^{2+} de 5:1 e o pH estabelecido em 2,0.

Os resultados são apresentados na Figura 34 com as eficiências de remoção de acordo com as molaridades de oxidante dosadas. Os valores das remoções são consideradas para os tempos de 60 e 120 min de reação.

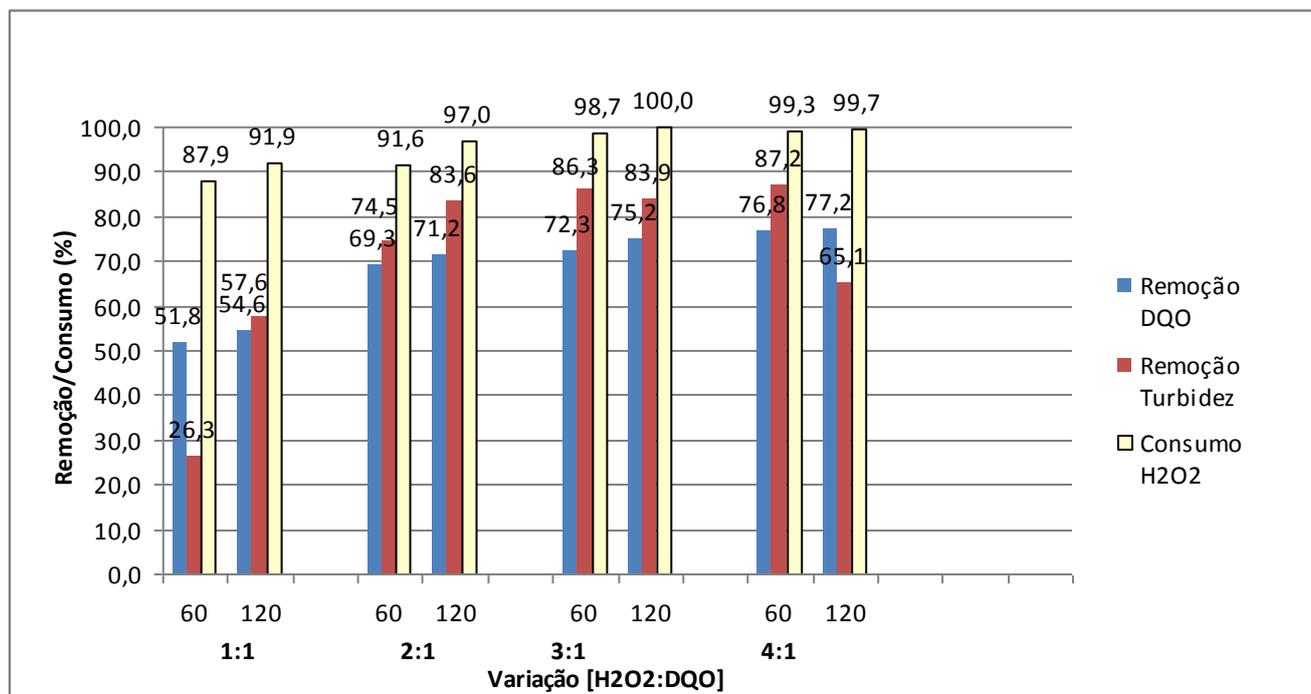


Figura 34: Efeito das dosagens molar de H_2O_2 , em 1:1, 2:1, 3:1, 4:1. Foram realizados experimentos com razão mássica $H_2O_2:Fe^{2+}$ de 5:1, em pH 2,0, nas seguintes faixas: 60 e 120 minutos.

Constatou-se na Figura 34, em todas as faixas de dosagem de peróxido de hidrogênio, consumos de oxidante próximos da totalidade já na primeira hora de reação. Como abordado por CHU *et al.* (2004), este resultado indica que a fase inicial (F1), a qual é altamente ativa e curta termina já na primeira hora. Nesta fase é onde a maior parte do poluente é oxidada e seus intermediários são gerados.

A fase subsequente (F2) é caracterizada por uma brusca queda na taxa de reação e contribui pouco para a degradação total. Assim, através do tempo reacional e da variação da eficiência, pode-se verificar que a reação já está na segunda fase, identificado pela eficiência baixa após a primeira hora de reação (BURBANO *et al.*, 2005, *apud* CAVALCANTE, 2005). Isso indica que não há necessidade de duas horas de reação.

Em relação à eficiência na remoção da DQO em 120 minutos, os resultados foram próximos: 71,2% (2:1), 75,2 (3:1), 77,2 (4:1), com exceção da relação 1:1 que apresentou uma remoção de DQO de 54,6%.

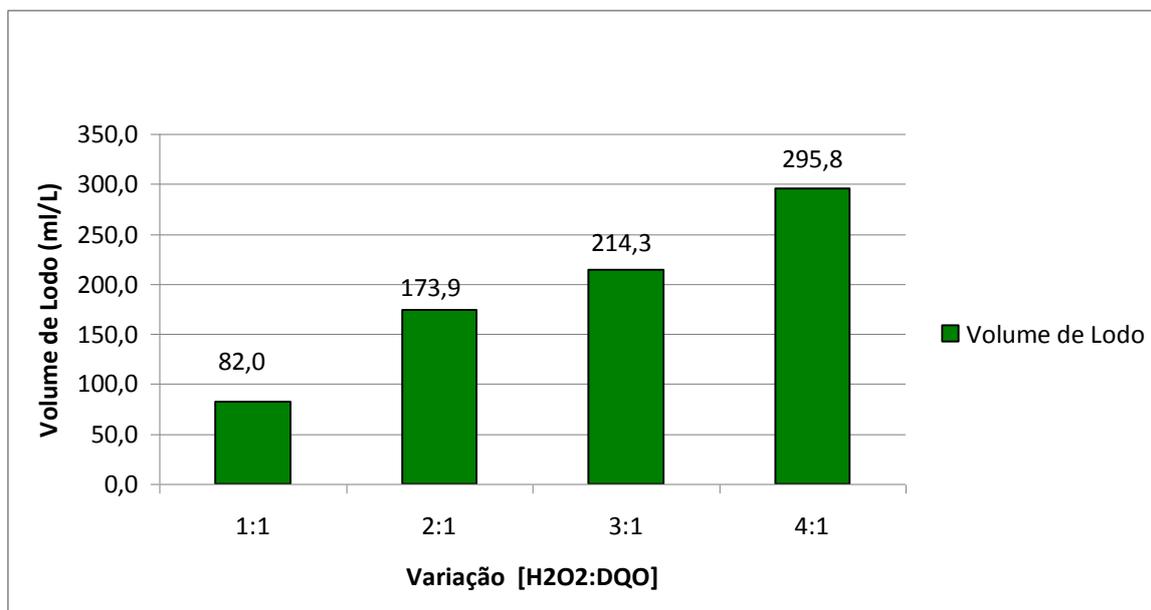


Figura 35: Variação de Lodo gerado em função do H_2O_2 , nas concentrações 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 (H_2O_2 :DQO), com razão mássica $H_2O_2:Fe^{2+}$ de 5:1, em pH 2,0, pelo cone Imhoff.

Em relação ao volume de lodo gerado, medido por meio do cone de Imhoff, observa-se na Figura 35 que na medida em que se aumenta a dosagem de peróxido de hidrogênio há um aumento progressivo na geração de lodo. Verifica-se que a geração de lodo na molaridade 3:1 é 30% menor do que na molaridade 4:1 e 20 % maior do que na molaridade 2:1. Essa concentração de oxidante se apresenta como mediana em relação ao volume de lodo gerado.

Na Figura 36 são apresentados os resultados de Sólidos Suspensos Totais (SST) em função da dosagem de peróxido de hidrogênio. Como pode ser verificado, é importante a análise por meio do SST gerado. A faixa 2:1 apresenta geração de lodo 39% menor do que a faixa 3:1 e 46% menor que a 4:1. Esses valores devem ser considerados, pois interferem no custo de reagentes e disposição final do lodo gerado.

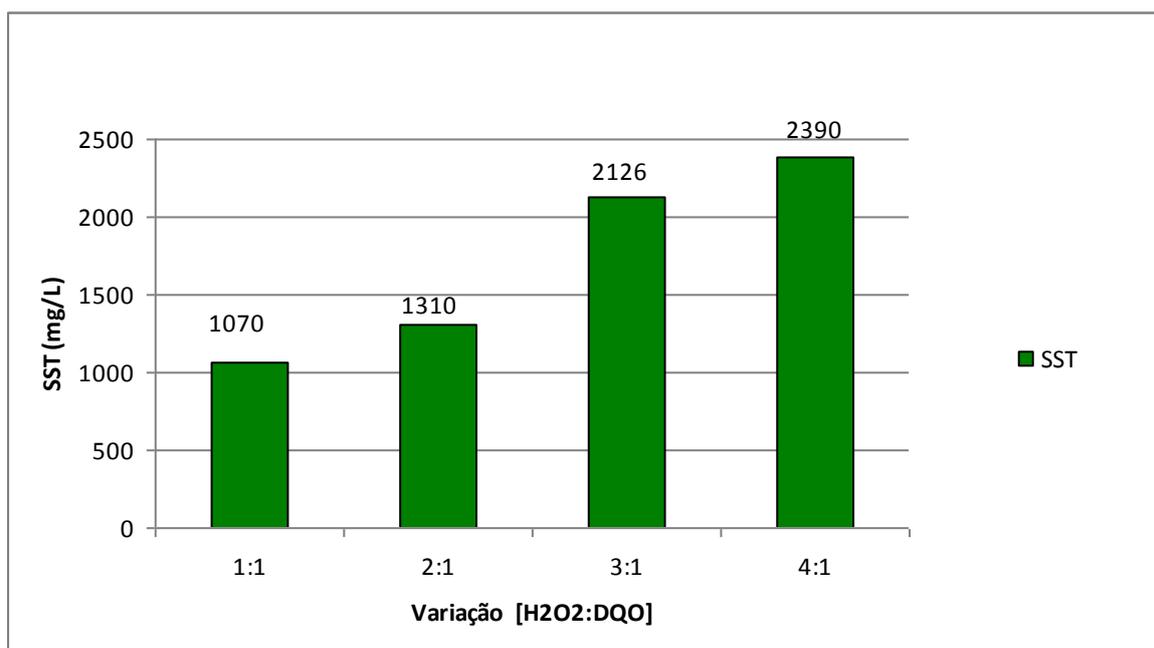


Figura 36: Variação de SST em função da dosagem de H_2O_2 , nas concentrações 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 (H_2O_2 :DQO), com razão mássica $H_2O_2:Fe^{2+}$ de 5:1, em pH 2,0.

Em relação à remoção de turbidez (Fig. 33) os melhores resultados foram obtidos respectivamente nas condições 2:1 (83,59%) e 3:1 (83,87%). Considerando todos os aspectos, as condições mais favoráveis são na molaridade 2:1 e 3:1, por terem eficiência de remoção de DQO e turbidez próximas. No entanto, a geração de lodo (SST), na molaridade 2:1 é bem menor. Para verificação da melhor condição, faz-se necessário estudo de viabilidade econômica.

Efeito da adição fracionada de H_2O_2

Visando avaliar se a adição fracionada das dosagens de peróxido de hidrogênio poderia melhorar a eficiência de remoção da DQO, experimentos foram realizados usando-se a relação molar [H_2O_2 :DQO] 3:1. Estes ensaios compõem o Grupo de experimentos 8. A dosagem utilizando a molaridade do oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO), foi dividida em três etapas, baseada na concentração inicial de DQO do efluente. A primeira etapa de adição ocorreu no início, de 1,5:1 (H_2O_2 :DQO), 0,75:1 (H_2O_2 :DQO) em 30 minutos e 0,75:1 (H_2O_2 :DQO) em 60 minutos, totalizando 3:1 (H_2O_2 :DQO). Em cada uma das etapas de adição de oxidante foram

analisados a DQO, turbidez e concentração residual de peróxido de hidrogênio, apenas para controle. A Figura 37 apresenta os resultados desse processo ao longo do tempo de reação.

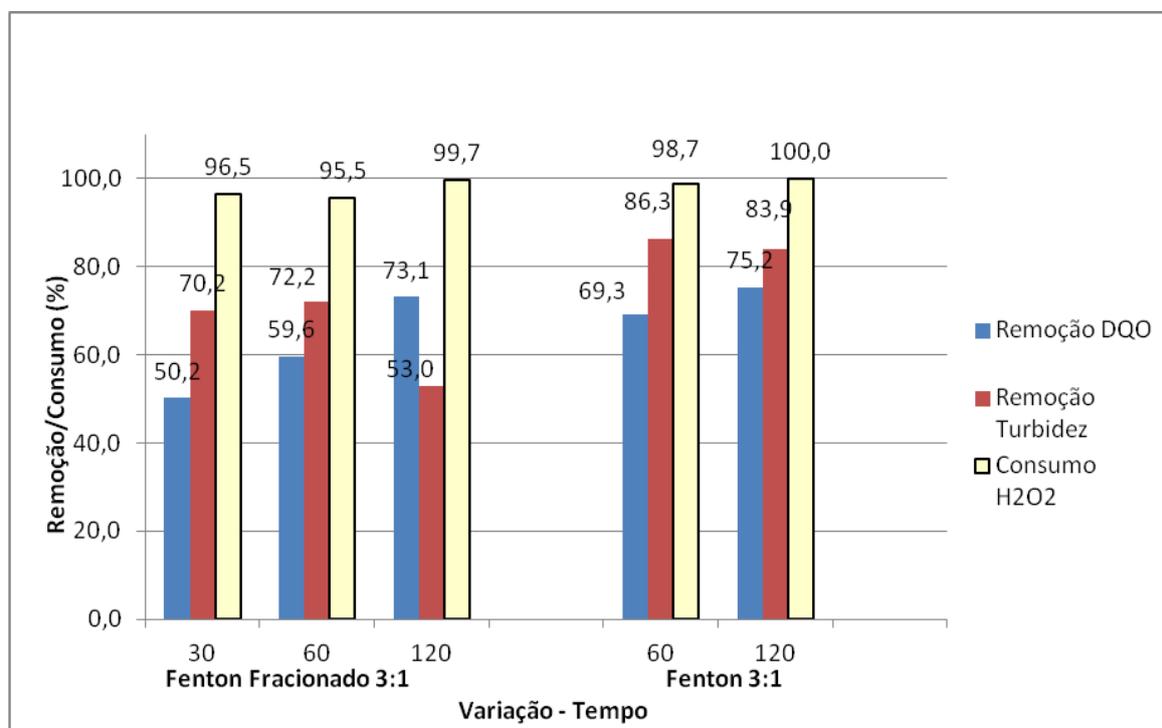


Figura 37: Reagente de Fenton com adição fracionada do H₂O₂ em 3 etapas: 1,5:1 (H₂O₂:DQO) no início, 0,75:1 (H₂O₂:DQO) em 30 minutos e 0,75:1 (H₂O₂:DQO) em 60 minutos, com razão mássica H₂O₂:Fe²⁺ de 5:1, em pH 2,0.

Como pode ser observado na Figura 37, em relação a eficiência na remoção de DQO e turbidez, a adição direta apresentou melhores resultados. Entretanto, Cavalcante (2005) relata que a lenta adição do reagente ao sistema, com excesso de ferro, fornece condições que minimizam a captura do radical hidroxila, além da possibilidade de aumento da taxa de mineralização quando o H₂O₂ não é totalmente adicionado no início da reação.

No entanto, os resultados obtidos indicam que a adição fracionada de peróxido de hidrogênio não ocasionou melhoria na eficiência de remoção da DQO e da turbidez. As determinações de lodo gerado através da análise pelo Cone de Imhoff e de SST são apresentadas nas Figuras 38 e 39.

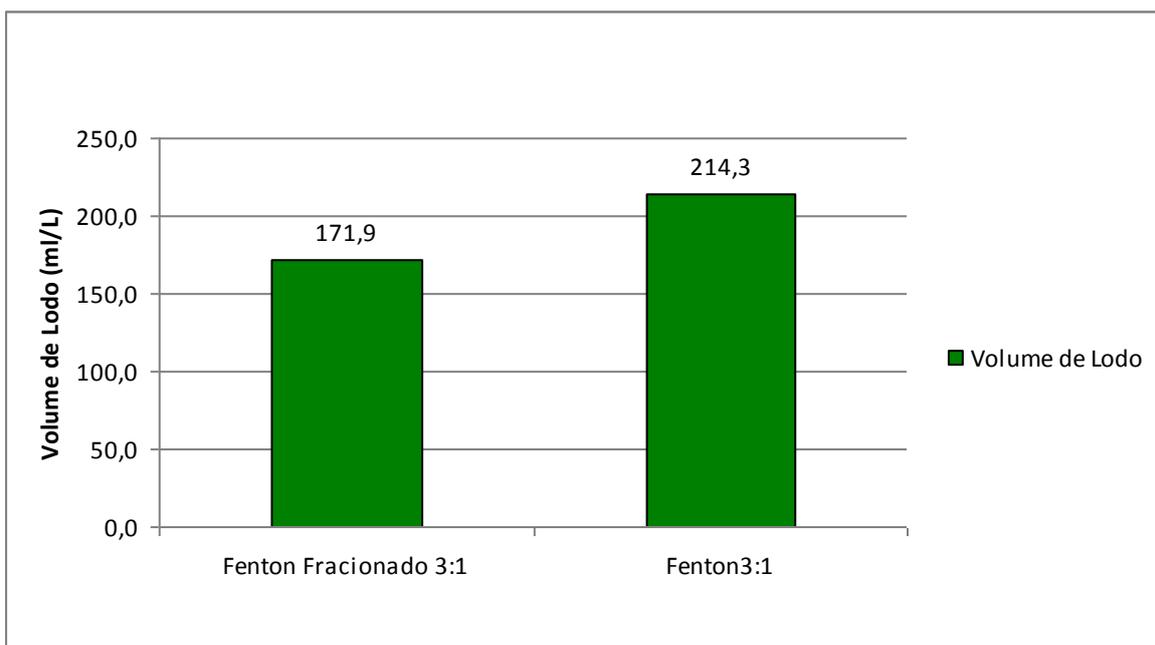


Figura 38: Reagente de Fenton – Variação de Volume de lodo em função da adição fracionada e da adição direta de H_2O_2 , pelo cone Imhoff.

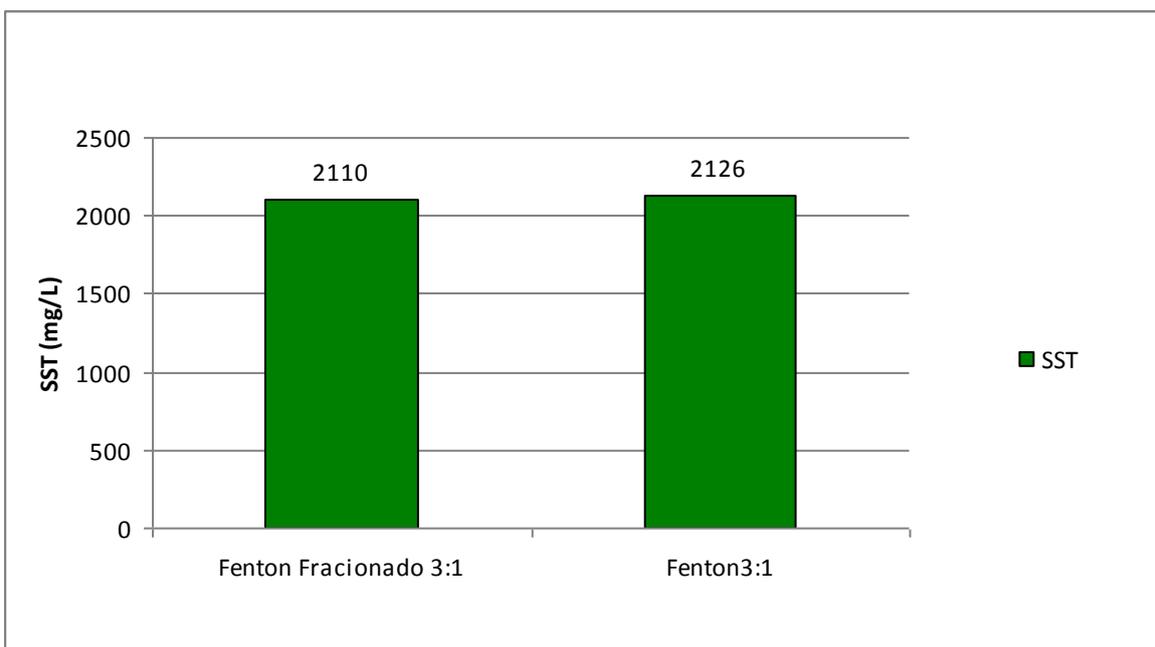


Figura 39: Reagente de Fenton – Variação de SST em função da adição fracionada e da adição direta de H_2O_2 .

O volume de lodo utilizando Cone Imhoff, por adição fracionada é 20% menor do que na adição única do oxidante. No entanto, ao comparar o SST, percebe-se a mesma massa gerada.

Reagente de Fenton – Melhor Condição (remoção de DBO)

Nas melhores condições do Reagente de Fenton, foi avaliada a remoção da DBO. Após variações das condições no reagente de Fenton foram definidos os parâmetros operacionais ótimos: concentração de oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) e pH 2,0. Para comprovação da eficiência do processo, realizou-se experimento nessas condições (Experimento 10) com a amostra de efluente mais concentrada após caracterização (DQO de 786 mg/L).

Foi utilizada amostra de efluente mais concentrada para certificar que mesmo nas flutuações de maior concentração de matéria orgânica, a disposição final do efluente tratado se adequará à legislação ambiental vigente. Para comprovação dessa eficiência foi também medido o parâmetro Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Como o intuito é certificar o resultado final, foram coletadas amostras para análise somente no final do ensaio, após 120 minutos de reação. A Figura 40 apresenta os dados obtidos.

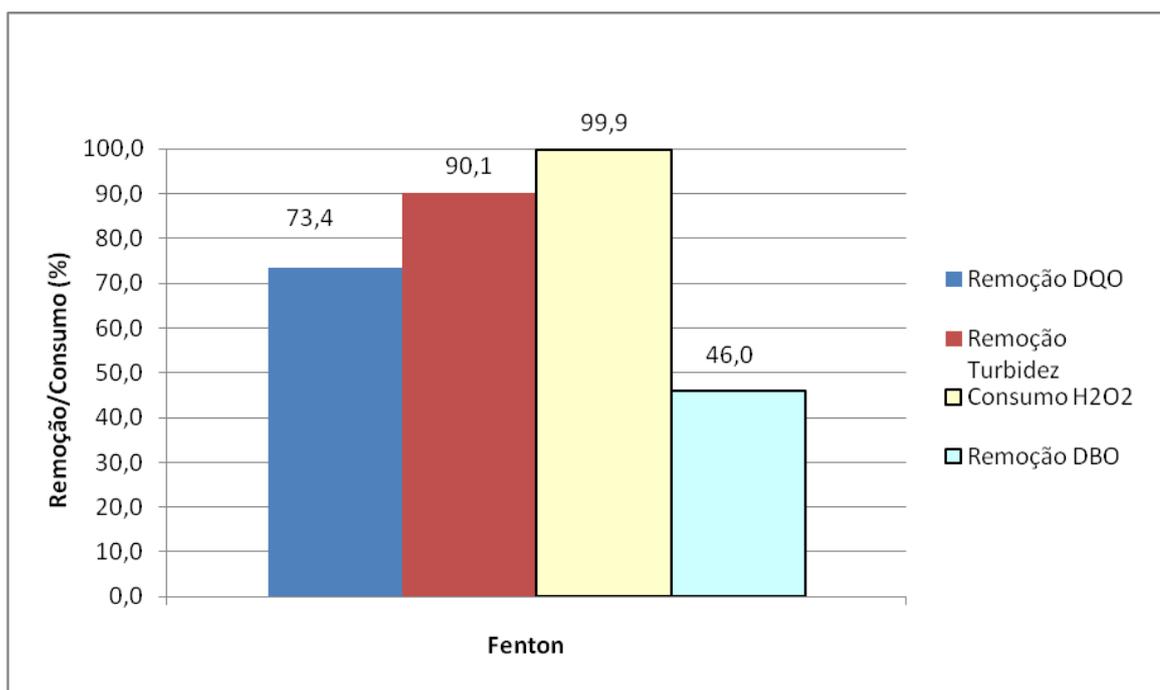


Figura 40: Reagente de Fenton – Melhor Condição – Determinação da Eficiência de Remoção de DBO, utilizando concentração de oxidante 3:1 (H₂O₂:DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H₂O₂:Fe²⁺) e pH 2,0 em 120 minutos.

Como supracitado na revisão bibliográfica, na legislação ambiental, para efluente de pequenos laboratórios geradores deste tipo de efluente, a carga orgânica pode ser considerada abaixo de 5 kg DBO/dia, assim a eficácia de remoção de DBO pode ser da ordem de 30% de acordo com a legislação estadual do Rio de Janeiro. No entanto, de acordo com a legislação federal (CONAMA 430/2011), a DBO deve ser no máximo de 120 mg/L, sendo que este limite somente pode ser ultrapassado no caso de efluente após tratamento com eficácia de remoção mínima de 60% de DBO.

A relação DBO/DQO apresentada no início foi de 0,23 e no final da reação foi de 0,47, indicando aumento da biodegradabilidade do efluente tratado.

De acordo com os dados obtidos na Figura 39 a remoção de DBO é de 46% atendendo a legislação do Rio de Janeiro. Além disso, a concentração final de DBO no efluente tratado é de 99,7 mg DBO/L (Anexo 1 – Experimento 10), valor que não ultrapassa o limite estabelecido pela legislação Federal (120 mg/L), atendendo tanto a legislação Estadual quanto a Federal.

5.6 Ensaio de oxidação foto-Fenton

Para estudo do foto-Fenton (Experimento 9) foram utilizadas as condições ótimas obtidas no reagente de Fenton: pH ótimo 2,0; catalisador (5:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) e oxidante (3:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$) com adição única no início, $\text{UV} = 247 \text{ W/m}^2$ e o tempo de oxidação definido foi de 120 minutos. Amostras foram coletadas em 60 e 120 minutos. A reação foi considerada iniciada após a introdução do béquer no sistema reator e acionamento da lâmpada UV. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 41.

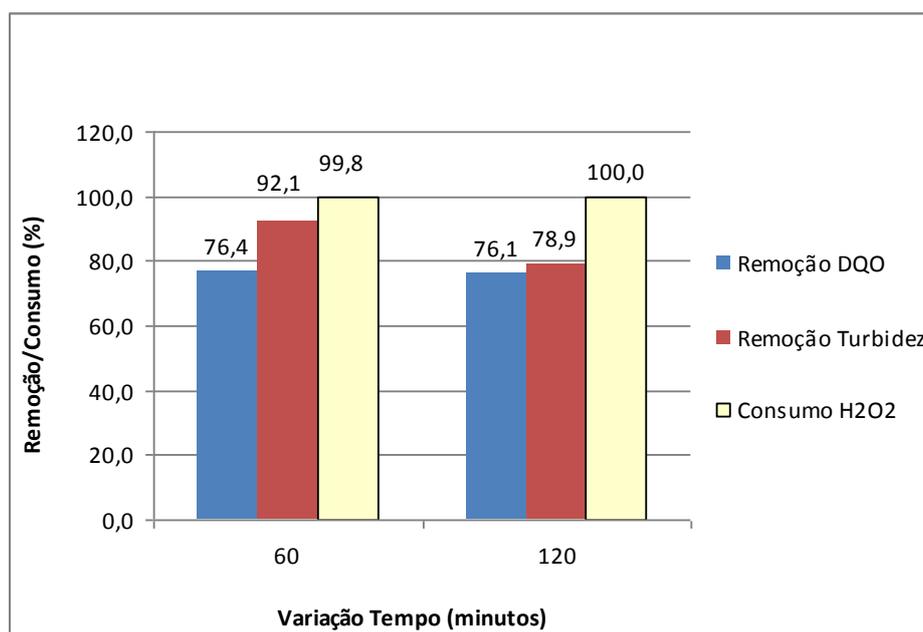


Figura 41: Foto-Fenton – condições ótimas do reagente de Fenton. Foram realizados experimentos na concentração de oxidante 3:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$), pH 2,0, $\text{UV} = 247 \text{ W/m}^2$, nas seguintes faixas: 60 e 120 minutos.

Comparando a Figura 41 (foto-Fenton) com a Figura 40 (Fenton – melhor condição) as eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO) foram praticamente iguais. Já em relação a remoção de turbidez, a eficiência do reagente de Fenton foi 11,21% maior que no processo foto-Fenton.

Os resultados obtidos são divergentes da literatura encontrada. Normalmente o processo foto-Fenton apresenta uma otimização do Fenton com elevação significativa da eficiência, como apontado por Kavitha (2004), no qual a eficiência do reagente de Fenton foi otimizada em 15% com a fotólise.

Esta limitação pode ter ocorrido por diversos fatores como: escassez de peróxido de hidrogênio, já que o oxidante foi consumido totalmente em 1 hora ou alta concentração de catalisador (Fe^{2+}). Este fato pode acontecer pois a turbidez durante o processo de oxidação é alta, como pode ser verificado na Figura 26 (exemplo da turbidez na etapa de oxidação). Segundo Cavalcante (2005), a eficiência dos processos fotocatalíticos é prejudicada pela presença de quantidades significativas de sólidos suspensos, pois com a turbidez elevada a absorção da irradiação é dificultada.

O volume e concentração de SST do lodo gerado nos processos reagente de Fenton e foto-Fenton pode ser visualizado nas Figuras 38, 39 e 42.

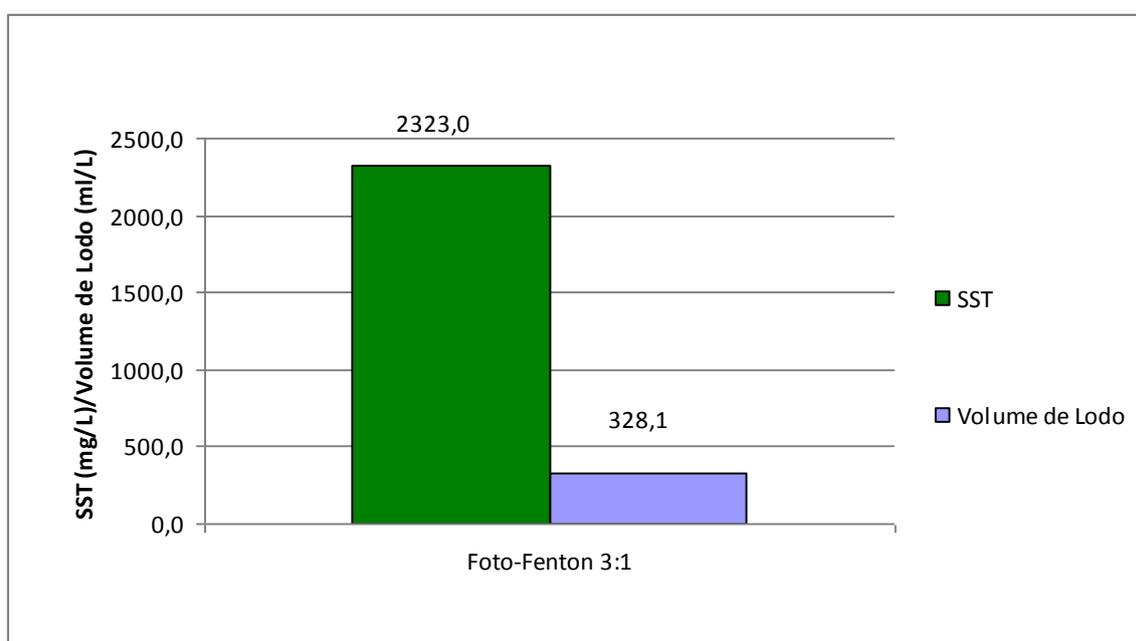


Figura 42: Foto-Fenton – Volume e SST de Lodo (por cone Imhoff e SST).

A geração de lodo no processo foto-Fenton é 35% maior do que no processo sem radiação UV (328,1 e 214,3 ml/L). Ainda, ao comparar os SST gerados com radiação UV, percebe-se

que a quantidade gerada é 9% acima do obtido com reagente de Fenton (2.323 e 2.126 mg/L).

Comparando as técnicas em relação a todos os parâmetros avaliados, além de aumentar os custos de instalação e de operação pela necessidade de radiação UV, o processo foto-Fenton não melhorou de forma significativa a eficiência da remoção de DQO, o que não justifica os custos envolvidos. A diferença é que através do foto-Fenton esses resultados são obtidos já na primeira hora de reação, reduzindo o tempo reacional pela metade.

5.7 Análise econômica

Após finalização dos experimentos foi definida a melhor alternativa, em termos de eficiência e viabilidade técnica (reagente de Fenton na concentração de oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) e faixa de pH 2,0. Realizou-se cotação e estimativa de custo para determinar os custos operacionais deste processo e verificar a possibilidade de alterar efetivamente a rota de tratamento utilizada atualmente (incineração). As Tabelas 12 e 13 apresentam os preços dos sistemas de disposição final e dos reagentes a serem utilizados no reagente de Fenton.

Tabela 12: Custo para tratamento em empresas licenciadas ambientalmente. Fonte: (MACHADO, 2010).

Tratamentos Externos	Custo
Incineração	R\$2,80/kg
Aterro Industrial Classe I	R\$0,55/kg

Tabela 13: Custo de reagentes para laboratório. Fonte: (Sigma-Aldrich, 2013).

Descrição do Produto	Embalagem	Fabricante	Custo
Peróxido de hidrogênio – 30%	1 L	Vetec	R\$21,00/L
Sulfato Ferroso P.A	1 kg	Vetec	R\$25,00/kg
Ácido sulfúrico 0,1N P.A	1 L	Vetec	R\$44,00/L
Hidróxido de sódio 0,1N P.A	1 kg	Vetec	R\$38,00/kg

Os custos associados ao tratamento de um litro do efluente estudado por reagente de Fenton estão apresentados na Tabela 14:

Tabela 14: Cálculo do custo para tratamento de um litro de efluente

Insumo	Quantidade/litro efluente tratado	Custo (R\$)
H ₂ O ₂	11,5 mL	0,2415
H ₂ SO ₄	5 mL	0,22
Na(OH)	5 mg	0,19
FeSO ₄ ·7H ₂ O	4,5 g	0,1125
Lodo Gerado	42,52 g/L	0,0233
Total	-	0,787386 = 0,79

O cálculo do lodo a ser destinado considera que o precipitado gerado durante o processo de oxidação com reagente de Fenton será filtrado e armazenado para disposição final. Logo, não foi utilizado o volume de lodo gerado mas o SST. A partir dos dados de SST (2.126 mg/L (Figura 5.26)), foram realizados novos cálculos considerando que o lodo após filtração ainda retêm 95% de umidade. Logo o valor obtido no SST representa apenas 5% do lodo gerado. A partir de cálculos foi obtido o valor de 42,52g/L, já sendo considerada a umidade presente. Em relação ao custo dos demais reagentes, o cálculo foi realizado de acordo com dados práticos e quantidades utilizadas no experimento final.

O custo para incineração de 1 kg de resíduo químico é R\$ 2,80 como pode ser verificado na Tabela 12. Já o custo operacional primário para o reagente de Fenton é de R\$ 0,79 centavos por litro (Tabela 14), contabilizando a disposição final do lodo gerado. Dessa forma, alterando a forma de destinação, para cada litro de efluente tratado, tem-se uma economia de 71,8%.

Deve ser levado em consideração que os reagentes cotados são de alta qualidade (Sigma-Aldrich), sendo adquiridos normalmente para análises laboratoriais. Para este tipo de uso, tratamento de efluente, não há necessidade dessa qualidade de reagente. Assim, os custos ainda podem ser bem reduzidos.

Outros custos não foram dimensionados, como eletricidade, recursos humanos e custo de transporte. Em relação ao custo de transporte, o lodo gerado também deve ser encaminhado para disposição final. Contudo, a quantidade de lodo gerada é bem menor, pois cada litro de efluente tratado gera 42,52 gramas de lodo. Sendo assim, o custo de transporte também será reduzido, influenciando na economia do processo.

Para verificar a economia real obtida com a substituição dessa rota de tratamento é necessário um estudo de viabilidade econômica aprofundado e testes em escala piloto.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os processos estudados, a oxidação com H_2O_2 isoladamente não é efetiva, propiciando eficiências baixas de remoção de matéria orgânica (DQO), na ordem de 20% para concentração de oxidante 1:1 (H_2O_2 :DQO) e de 32% para concentração de oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO). Sendo que grande parte do oxidante utilizado não foi consumido no processo, indicando reação lenta.

A fotólise com radiação UV também não foi efetiva, apenas aumentando a turbidez do efluente e mantendo a DQO estável. Já a oxidação H_2O_2 /UV aumentou a eficácia do processo. O melhor resultado foi em pH 7,0 (neutro), o que auxilia as condições de oxidação, por não necessitar de alteração da faixa de pH. As condições ótimas de oxidação H_2O_2 /UV apresentaram eficácia de remoção de DQO de 53% e de turbidez de 45%, com consumo de 28% do oxidante.

Dentre todos os POAs estudados, o reagente de Fenton apresentou os melhores resultados de remoção de DQO, turbidez e geração de lodo nas seguintes condições: concentração molar de oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) e faixa de pH 2,0, em torno de 120 minutos.

Estas mesmas condições foram testadas três vezes nos experimentos de: variação de pH (Figura 26), de variação da concentração de H_2O_2 (Figura 34) e no teste das condições ótimas para determinação da eficiência de remoção de DBO (Figura 40). Os resultados obtidos para remoção de DQO, turbidez e consumo de oxidante, foram muito próximos em todos os testes, garantindo a reprodutibilidade dos experimentos executados e resultados obtidos. Os mesmos comprovam a regularidade e eficiência dos dados obtidos no tratamento do efluente estudado.

Nestas condições ótimas propiciaram eficiências de remoção de DQO de 73,4 %, de DBO de 46 %, de turbidez de 90,1 %, com consumo total do oxidante (H_2O_2) e geração de 2.126 mg/L de SST referente ao lodo gerado.

O processo foto-Fenton apresentou melhor eficiência de remoção de DQO similar em relação ao reagente de Fenton. No entanto, comparando as técnicas quanto aos parâmetros avaliados, constata-se que o processo foto-Fenton apresenta maiores custos de instalação e de operação pela necessidade de radiação UV. Levando-se em consideração que este processo apresenta eficiência da remoção de DQO similar ao Fenton convencional, não se justifica os custos adicionais. A diferença é que através do foto-Fenton esses resultados são obtidos já na primeira hora reacional, reduzindo o tempo reacional pela metade.

Em relação ao custo/benefício do processo, o consumo praticamente dobrado de oxidante para elevar a eficiência de 5 à 7% não é necessário nesse caso específico, pois o efluente já está adequado para descarte nas condições encontradas ótimas com Fenton (3:1). Contudo, para outros efluentes de maior recalcitrância, essa condição pode ser utilizada.

Ainda, mais estudos em relação à viabilidade econômica de cada processo podem indicar exatamente qual a melhor rota de tratamento para outros tipos de efluente. Caso este processo seja conduzido industrialmente essas duas técnicas devem ser estudadas mais profundamente, levando em conta todos os parâmetros envolvidos como: gasto com energia elétrica, radiação UV, tempo reacional, disposição final do lodo gerado e consumo de oxidante.

7. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que os Processos Oxidativos Avançados (POA) são efetivos em termos de remoção de carga orgânica no tratamento do efluente de Serviço de Saúde, especificamente resíduo de análise bioquímica e imunológica de sangue e soro humano. Com isto, podem tecnicamente substituir a destinação final atualmente usada que é a incineração. Particularmente, os POA estudados foram oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxidação H_2O_2 /UV artificial, fotólise (UV), reagente de Fenton e foto-Fenton.

Dentre todos os POA estudados, o reagente de Fenton apresentou as maiores remoções de DQO e turbidez. As melhores condições de remoção foram: concentração molar de oxidante 3:1 (H_2O_2 :DQO) com adição única; razão mássica de catalisador 5:1 (H_2O_2 : Fe^{2+}) e faixa de pH 2,0. Estas condições ótimas propiciaram eficiências de remoção de DQO de 73,4 %, de DBO de 46 %, de turbidez de 90,1 %, com consumo total do oxidante (H_2O_2) e geração de 2.126 mg/L de SST referente ao lodo gerado.

Tomando como referência o reagente de Fenton, nas condições ótimas, a remoção de DBO obtida é de 46% e a concentração final de DBO no efluente tratado é de 99,7 mg/L. De acordo com a legislação ambiental (CONAMA 430/2011), para disposição final de efluente de serviço de saúde, a DBO máxima no efluente final deve ser de 120 mg/L ou a eficiência de remoção mínima de DBO deve ser de 60%. O valor obtido nos experimentos (99,7 mg/L) está dentro do limite estabelecido pela legislação Federal.

A legislação Estadual no Rio de Janeiro também estabelece remoção mínima de DBO em 30%, pelo efluente ser gerado em pequenos laboratórios e a carga orgânica ser considerada abaixo de 5 kg DBO/dia. O processo utilizado se adéqua tecnicamente a ambas as legislações, Federal e Estadual.

Verificou-se na análise econômica que com a utilização do reagente de Fenton, o custo de tratamento para cada litro de efluente é de R\$ 0,79. A alteração da rota de tratamento propicia uma economia de 71,8%. Essa economia pode ser otimizada, pois os reagentes

cotados possuem alta qualidade e preço elevado. Além disso, custos com transporte serão reduzidos, pois o tratamento é realizado *in loco*. Para implementação desse projeto, pode-se utilizar a renda obtida na substituição dos processos para pagar os investimentos iniciais e custos fixos, através de estudo considerando o tempo de retorno do investimento.

É importante que o tratamento de efluentes de serviço de saúde seja difundido nos diversos geradores, de pequeno a grande porte, para que a partir de avaliação econômica e ambiental e resolução simples e prática, seja possível uma otimização desses processos, obtendo-se menores impactos ambientais globalmente.

8. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

É importante frisar a necessidade de outras análises para garantir a eficiência de desinfecção de efluentes de serviço de saúde após tratamento definido. Como não há uma legislação específica nesse âmbito, não foram realizados testes finais em toxicidade e colimetria. No entanto, é relevante verificar o impacto do descarte de efluente, em relação a estes parâmetros em próximos estudos, especialmente em projeto piloto.

Esse estudo abre caminho para investigações mais profundas e específicas no que diz respeito ao tratamento de outras correntes de efluentes de serviço de saúde. Neste sentido, recomenda-se em trabalhos futuros a extensão da pesquisa prática a diversos tipos de efluente para validação e utilização do tratamento definido em outras escalas e realidades.

Ademais, futuramente, recomenda-se estudo para implantação de projeto piloto em pequena escala (batelada), de baixo custo, a ser implementado dentro de laboratório, como possibilidade de tratamento direto após geração. O mesmo pode ser utilizado para as diversas correntes, dessa forma, analisando a eficiência global.

É relevante realizar estudos de viabilidade econômica de cada rota de tratamento, avaliando todos os aspectos envolvidos em cada tratamento, custo de instalação e de operação, recursos humanos e materiais (reagentes, equipamentos, transporte, disposição final, dentre outros), pois assim pode-se ter maior embasamento na definição do tratamento a ser utilizado em cada caso.

Também é relevante abordar em trabalhos futuros o sistema foto-Fenton com fonte solar, para efluentes com maior concentração de carga orgânica recalcitrante (DQO), assim mantendo custo baixo e garantindo a eficiência necessária para disposição final adequada do efluente após tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. 2004. **Resolução RDC nº 306 – Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/Legis/index.htm>> Acesso em 15/12/2012.
- 2) ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. **Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes**. Water Research, v. 36, p. 1143-1154, 2003.
- 3) ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C.; REZENDE, M.O.O. **Tratamento de Resíduos Químicos: Guia Prático para a Solução dos Resíduos Químicos em instituições de Ensino Superior**. São Carlos: RiMa, 2005. 104p.
- 4) APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.
- 5) ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (FeO) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Escola de Química,, 183 p. Rio de Janeiro, 2008.
- 6) BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.
- 7) BESSA, E.; SANT'ANNA JR., G.L.; DEZOTTI, M. **Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil Field produced waters**. – Applied Catalysis B: Environmental, v. 29, p. 125-134, 2001.
- 8) BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais**. Publicado na web - Universidade Federal da Bahia - Instituto de Química, Salvador, 2008.
- 9) CAVALCANTE, A. M. **Técnicas Oxidativas para a Remoção do Teor de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo**. Dissertação Mestrado (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 127 p., 2005.

- 10) CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S.. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.** *Water Research*, v. 35, n. 4, 2001.
- 11) CHU, W., KWAN, C. Y., CHAN, K. H., CHONG, C.. **An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid,** *Chemosphere*, v. 57, pp. 1165-1171, 2004.
- 12) CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. **Resolução Conama nº 358 – Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>> Acesso em 15/12/2012.
- 13) CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2011. **Resolução Conama nº 430 – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm> > Acesso em 15/12/2012.
- 14) DA SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STULP, S. **Avaliação da degradação do corante vermelho BORDEAUX através de processo fotoquímico.** – Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, p. 73-77, 2008.
- 15) ECKENFELDER JR., W.W.. **Industrial Water Pollution Control**, McGraw- Hill , 2º edição, 1989.
- 16) ECKENFELDER, W.W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. **Chemical Oxidation: Technologies for the nineties.** Tecnology Publishing Company, Pensilvânia, U.S.A, 1992.
- 17) ECKENFELDER, W.W. **Industrial Water Pollution Control.** McGraw-Hill Science/Engineering/Math, New York, U.S.A, 1999.
- 18) ENSP. **Apresentação.** Disponível em: < <http://www.ensp.fiocruz.br>>. Acesso em: 2 de out. 2012.
- 19) FREIRE, L.F.A. **Estudo do sistema Fenton-Solar aplicado a remoção de fenol.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, Rio de Janeiro, 94 p., 2012.
- 20) FREIRE R.S.; PELEGRINI R.; KUBOTA T.L.; DURAN N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, v. 23, p. 504-511, 2000.

- 21) GHALY, M.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. **Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study.** Waste Management. v. 21.p. 41-47, 2001.
- 22) GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** Advances in Environmental Research, v. 8, p. 501-551, 2004.
- 23) GOI, M., TRAPIDO, M. **Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study.** Chemosphere. v. 46, p. 913-922, 2002.
- 24) HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment.** Waste Management, v. 13, p. 361, 1993.
- 25) KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** Dissertação Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná., UFPR, 92 p. Curitiba, 2004.
- 26) KANG, Y. W., HWANG K.Y.. **Effects of reaction conditions on the efficiency in the Fenton process.** *Water Research*, v. 34, n. 10, 2000.
- 27) KANG, S. F., LIAO, C. H., CHEN, M. C.. **Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process.** *Chemosphere*, v. 46, pp. 923-928, 2002.
- 28) KAVITHA, V., PALANIVELU, K., **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol,** *Chemosphere*, v. 55, pp. 1235-1243, 2004.
- 29) KIST, L.T.; MACHADO, E.L.; ALBRECHT, C.; WEIDE, M. **Gerenciamento e aplicação do método Fenton para tratamento de efluente de lavanderia hospitalar.** In: *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, v. 30, p. 1-7. AIDIS, 2006.
- 30) LABTEST. **Equipamentos - Labmax240premium.** Disponível em: <<http://www.labtest.com.br>>. Acesso em: 15 de out. 2012.
- 31) LANGE, L.; ALVES, J. F.; AMARAL, M.C.S. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton.** Eng. Sanit. Ambient., V.11, n.2 , 175-183, 2006.

- 32) LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G. V. **Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products.** Water Research - Elsevier Ltd., v. 46, p. 403-412, 2012.
- 33) MACHADO, G.C.X.M.P. **Gestão de resíduos perigosos na FIOCRUZ: diagnóstico e aperfeiçoamento.** 2010. 121p. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Rio de Janeiro, 2010.
- 34) MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. **Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview.** Appl. Catal. v. 37, 2002.
- 35) MALATO, S.; FERNÁNDEZ-ILBÁÑEZ, P.; MALDONATO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends.** Catalysis Today. p.1-59, 2009.
- 36) MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, v. 32, n°1, p. 188-197, 2009.
- 37) MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios.** *Química Nova*, v. 33, n°2, p. 384-388, 2010.
- 38) MATTOS, I.L; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: importância e determinação.** *Química Nova*, v. 26, n°3, p. 373-380, 2003.
- 39) MCGINNIS, B. D., ADAMS, V. D., MIDDLEBROOKS, E. J.. **Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems.** v. 34, n. 8, 2000.
- 40) NEYENS, E.; BAYENS, J. **A Review of Classic Fenton's Peroxidation and Advanced Oxidation Technique.** Journal of Hazardous Materials, B98, p. 33-50, 2003.
- 41) NOGUEIRA, R. F. P.; MODE, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. *Eclet. Quím.*, São Paulo, v. 27, p. 169-185, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000200015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 17 de out. De 2012.
- 42) OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air.** Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003.

- 43)PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)**. *Engenhari Saniária Ambiental*, v. 9, p. 306-311, 2004.
- 44)RUPPERT, G., BAUER, R. **The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 73, pp. 75-78, 1993.
- 45)SANTOS, M.S.; VALLE, C.M. **Análise sistemática de reagentes e resíduos sem identificação dos laboratórios de química do CEFET-AM**. In: II CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2007, João Pessoa. *Anais..* João Pessoa, 2007.
- 46)SHEN, Y.; WANG, D. **Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process**. *Journal of Hazardous Materials*, B89, p. 267-277, 2002.
- 47)SIGMAALDRICH. **Produtos**. Disponível em: <
<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 2 de set. 2013.
- 48)TANG, W.; TASSOS, S. **Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent**. *Water Research*, v. 31, 1117-1125, 1997.
- 49)VILLA, R. D. *et al.* **Environmental implications of soil remediation using the Fenton process** – *Chemosphere*, v. 71, p. 43-50, 2008.

ANEXOS

Anexo 1: Dados coletados durante os experimentos (Tabela 11)

1 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 1

Experimento 1

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	6.9	6.9	1700,00	-	16,90	-	770,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,00	2,00	1640,00	3,53	11,51	31,89	634,06	2,45	-	-
Amostra 2	60	4,00	4,00	1340,00	21,18	7,16	57,63	575,78	11,42	-	-
Amostra 3	60	6,00	6,00	1600,00	5,88	7,42	56,09	498,66	23,28	-	-
Amostra 4	60	8,00	8,00	1660,00	2,35	7,77	54,02	570,02	12,31	-	-
Amostra 5	60	10,00	10,00	1420,00	16,47	7,15	57,69	537,59	17,29	-	-
Amostra 6	60	12,00	12,00	1420,00	16,47	6,48	61,66	487,09	25,06	-	-

2 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 2

Experimento 2

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	3,00	3,00	-	-	-	-	23,60	-	701,60	-	-	-
Amostra 1	60	3,00	3,00	1445,00	580	59,86	-	18	23,73	915,608	-30,50	-	-
Amostra 2	120	3,00	3,00	1445,00	660	54,33	-	16,3	30,93	720,616	-2,71	-	-
Bruto	0	4,00	4,00	-	-	-	-	17,1	-	692,00	-	-	-
Amostra 1	60	4,00	4,00	1445,00	1400	3,11	-	31,2	-82,46	528,64	23,61	-	-
Amostra 2	120	4,00	4,00	1445,00	1160	19,72	-	37	-116,37	479,216	30,75	-	-
Bruto	0	6,00	6,00	-	-	-	-	23,6	-	701,60	-	-	-
Amostra 1	60	6,00	6,00	1445,00	1280	11,42	-	18,8	20,34	618,928	11,78	-	-
Amostra 2	120	6,00	6,00	1445,00	1180	18,34	-	21,8	7,63	424,168	39,54	-	-
Bruto	0	7,00	7,00	-	-	-	-	34	-	586,00	-	-	-
Amostra 1	60	7,00	7,00	1445,00	1220	15,57	-	27,2	20,00	422,072	27,97	-	-
Amostra 2	120	7,00	7,00	1445,00	1040	28,03	-	18,7	45,00	273,504	53,33	-	-
Bruto	0	8,00	8,00	-	-	-	-	18,1	-	626,00	-	-	-

Amostra 1	60	8,00	8,00	1445,00	1240	14,19	-	12,2	32,60	513,024	18,05	-	-
Amostra 2	120	8,00	8,00	1445,00	1000	30,80	-	8,17	54,86	409,6	34,57	-	-
Bruto	0	10,00	10,00	-	-	-	-	17,4	-	701,00	-	-	-
Amostra 1	60	10,00	10,00	1445,00	1400	3,11	-	10,4	40,23	450,64	35,71	-	-
Amostra 2	120	10,00	10,00	1445,00	1120	22,49	-	4,45	74,43	483,312	31,05	-	-
Bruto	0	12,00	12,00	-	-	-	-	18	-	701,00	-	-	-
Amostra 1	60	12,00	12,00	1445,00	1160	19,72	-	7,65	57,50	515,216	26,50	-	-
Amostra 2	120	12,00	12,00	1445,00	860	40,48	-	5,23	70,94	616,936	11,99	-	-

3 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 3

Experimento 3

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	7,00	7,00	-	-	-	-	19,5	-	633,00	-	-	-
Amostra 1	60	7,00	7,00	-	-	-	-	21,3	-9,23	630	0,47	-	-
Amostra 2	120	7,00	7,00	-	-	-	-	20,2	-3,59	645	-1,90	-	-

4 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 4

Experimento 4

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	2,00	2,00	-	-	-	-	8,4	-	651,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,00	2,00	4462,50	60	98,66	892,50	4,4	47,62	158,856	75,60	-	-
Amostra 2	120	2,00	2,00	4462,50	0	100,00	892,50	2,77	67,02	172	73,58	-	-
Bruto	0	3,00	3,00	-	-	-	-	22,10	-	607,00	-	-	-
Amostra 1	60	3,00	3,00	4462,50	220	95,07	892,50	4,35	80,32	246,472	59,40	-	-
Amostra 2	120	3,00	3,00	4462,50	1220	72,66	892,50	4,63	79,05	242,072	60,12	-	-
Bruto	0	4,00	4,00	-	-	-	-	8,4	-	651,00	-	-	-
Amostra 1	60	4,00	4,00	4462,50	540	87,90	892,50	2,53	69,88	311,704	52,12	-	-
Amostra 2	120	4,00	4,00	4462,50	1300	70,87	892,50	3,41	59,40	245,88	62,23	-	-

5 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 5

Experimento 5

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	2,01	7,00	-	-	-	-	7,35	-	665,00	-	-	-
Amostra 1	60	1,98	8,02	4462,50	0	100,00	1487,50	1,79	75,65	141,6	78,71	-	-
Amostra 2	120	1,99	8,10	4462,50	0	100,00	1487,50	3,48	52,65	153	76,99	-	328,76
Bruto	0	2,03	7,14	-	-	-	-	8,4	-	651,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,01	7,90	4462,50	60	98,66	892,50	4,4	47,62	158,856	75,60	-	-
Amostra 2	120	2,07	8,11	4462,50	0	100,00	892,50	2,77	67,02	172	73,58	-	214,28
Bruto	0	2,02	7,00	-	-	-	-	7,35	-	651,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,01	8,12	4462,50	560	87,45	446,25	1,82	75,24	179,66	72,40	-	-
Amostra 2	120	1,91	8,15	4462,50	240	94,62	446,25	1,74	76,33	185,42	71,52	-	126,98

6 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 6

Experimento 6

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	2,04	6,81	-	-	-	-	15,6	-	599,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,02	8,15	1487,50	180	87,90	297,50	11,5	26,28	288,568	51,83	-	-
Amostra 2	120	2,01	8,02	1487,50	120	91,93	297,50	6,62	57,56	271,712	54,64	1070,00	81,96
Bruto	0	2,01	6,81	-	-	-	-	15,6	-	599,00	-	-	-
Amostra 1	60	1,99	8,23	2975,00	250	91,60	595,00	3,98	74,49	183,9	69,30	-	-
Amostra 2	120	1,98	8,09	2975,00	90	96,97	595,00	2,56	83,59	172,284	71,24	1310,00	173,91
Bruto	0	1,99	6,95	-	-	-	-	9,36	-	641,00	-	-	-
Amostra 1	60	1,96	8,50	4462,50	60	98,66	892,50	1,28	86,32	177,856	72,25	-	-
Amostra 2	120	1,99	9,35	4462,50	0	100,00	892,50	1,51	83,87	159	75,20	2126,00	214,28
Bruto	0	2,01	6,95	-	-	-	-	9,36	-	641,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,00	8,03	5950,00	40	99,33	1190,00	1,2	87,18	148,90	76,77	-	-
Amostra 2	120	1,99	9,22	5950,00	20	99,66	1190,00	3,27	65,06	145,95	77,23	2390,00	295,77

7 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 7

Experimento 7

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	2,08	6,91	-	-	-	-	17,6	-	576,00	-	-	-
Amostra 1	120	2,09	7,98	4462,50	4422	0,91	-	9,91	43,69	386,58	32,89	-	-

8 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 8

Experimento 8

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	2,01	7,34	-	-	-	-	7,51	-	654,00	-	-	-
Amostra 1	30	1,96	8,09	2.226,25	77	96,54	892,5	2,24	70,17	326	50,15	-	-
Amostra 2	60	1,95	8,03	3339	150	95,51	892,5	2,09	72,17	264	59,63	-	-
Amostra 3	120	1,96	8,49	4462,5	14	99,69	892,5	3,53	53,00	176	73,09	2110,00	171,88
Bruto	0	1,99	6,95	-	-	-	-	9,36	-	641,00	-	-	-
Amostra 1	60	1,96	8,5	4462,5	60	98,66	892,5	1,28	86,32	197	69,27	-	-
Amostra 2	120	1,99	9,35	4462,5	0	100,00	892,5	1,51	83,87	159	75,20	2126,00	214,28

9 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 9

Experimento 9

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	Precipitado Sólido (mg/L)	Precipitado Líquido (ml/L)
Bruto	0	2,03	6,84	-	-	-	-	11,7	-	641,00	-	-	-
Amostra 1	60	2,08	8,18	4462,50	10	99,78	892,50	0,93	92,05	150,98	76,45	-	-
Amostra 2	120	2,04	8,08	4462,50	0	100,00	892,50	2,47	78,89	153,30	76,08	2323,00	328,13

10 – Resumo dos dados coletados durante o Experimento 10

Experimento 10

Amostra	Tempo (min)	pH	pH final	H2O2 inicial (mg/L)	H2O2 residual (mg/L)	Consumo H2O2 (%)	Fe inicial (mg/L)	Turbidez (NTU)	Remoção Turbidez (%)	DQO (mg/L)	Remoção DQO (%)	DBO (mg/L)	Remoção DBO (%)
Bruto	0	7,11	7,11	-	-	-	-	10,3	-	786,00	-	184,70	-
Amostra 2	120	1,95	8,35	4462,50	4	99,91	892,50	1,02	90,10	209	73,41	99,7	46,02