

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

EDUARDO COLTRI RAMOS

**ELETRODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES
EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA OFTÁLMICA**

Pato Branco, 2016

EDUARDO COLTRI RAMOS

**ELETRODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES
EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA OFTÁLMICA**

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

Professoras Orientadoras: Dra. Mariana de Souza Sikora e Dra. Rubiane Ganascim Marques.

Pato Branco, 2016

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Eletrodegradação de Compostos Fenólicos Presentes em Efluentes da Indústria Oftálmica** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 12.1.2016 - B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

Mariana de Souza Sikora

Andressa Pilonetto

Liliam C. Angelo

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Paulo e Márcia, a qual apoiaram incondicionalmente as escolhas que fiz em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus acima de tudo, pela minha existência e por sempre guiar meu caminho.

Aos meus pais, irmãos e familiares, pelo apoio e amor incondicional.

A minha namorada, a qual me apoiou e esteve sempre ao meu lado, principalmente nas horas difíceis.

A minha orientadora Mariana de Souza Sikora, por ter aceitado esse desafio e por ter me auxiliado durante essa jornada.

A minha co-orientadora Rubiane Ganascim Marques, pela disposição e conselhos sempre que possível, assim como aos professores da banca pela valiosa contribuição.

A Segment Soluções Ópticas, por fomentar parte deste trabalho, cedendo efluente, ideias e amizades.

Aos meus amigos, que me acolheram e me proporcionaram diversas lembranças alegres.

Aos meus colegas de graduação, e futuros companheiros de profissão, os quais colaboraram de uma forma ou outra para o meu projeto e/ou para meu crescimento profissional.

EPÍGRAFE

“Siga em frente quando acredita que já não pode mais, é o que te fará diferente dos demais.”- Rocky Balboa.

RESUMO

RAMOS, Eduardo C. Eletrodegradação de Compostos Fenólicos presentes em efluentes da indústria Oftálmica. 2016. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

No presente trabalho foi realizado um estudo para degradação de compostos fenólicos provenientes de efluente da indústria oftálmica, na tentativa de minimizar os impactos ambientais gerados.. Resíduos originados por esta indústria são compostos por metais complexados por ação de agentes quelantes, tensoativos, EDTA, compostos orgânicos e corantes. Eles podem atrapalhar o desenvolvimento de microrganismos utilizados em tratamentos convencionais, dificultando-os. A implantação de tratamentos oxidativos avançados, como a eletrodegradação, tem sido amplamente utilizados para a remoção da coloração de compostos orgânicos. Tais processos podem ser empregados como tratamento principal ou secundário, com aplicação em fase única ou em pré e/ou pós-tratamento. Objetivou-se neste trabalho o estudo de um meio alternativo de tratamento por meio de processo de eletrodegradação visando analisar a sua viabilidade através da comparação dos padrões exigidos pela legislação vigente, como DQO, DBO, compostos fenólicos, pH, e redução de cor, para lançamento de efluentes em corpo receptor. Assim, foi possível verificar que efluente foi degradado, porém não é possível afirmar que os teores não foram suficientemente adequados para ser descartado em corpo aquático de acordo com órgão controlador.

Palavras-chave: Tratamento. Efluente. Corante. Fenóis. Eletrodegradação.

ABSTRACT

RAMOS, Eduardo C. Eletrodegradation of phenolic compounds presente in Ophthalmic industry effluents, 2016. 53f. Final project, Federal technological University of Paraná. Pato Branco, 2016.

In the present work, we conducted a study to degradation of phenolic compounds from effluent of the ophthalmic industry looking to minimize the environmental impacts caused by the same. Waste originated this type of industry are composed of metals complexed by action of chelating agents, surface-active agents, EDTA, organic compounds and dyes, you can disrupt the development of microorganisms used in conventional treatments, making them. The deployment of advanced oxidative treatments such as eletrodegradation has been widely used for colour removal of organic compounds, where these processes can be employed as primary or secondary treatment with application to do single or in pre and/or post-treatment. The objective in this paper the study of an alternative means of treatment through eletrodegradação process in order to analyze the possible of treatment by comparing the requirements of the current legislation as COD, BOD, phenolic compounds, pH and color reduction in the visible region, for effluent release into the body. Thus, it was possible to verify that there has been degradation that was initially in the effluent, however it is not possible to say that the same has been degraded sufficiently to be thrown in water body according to controller body.

Keywords: treatment. Effluent. Dye. Phenols. Electrodegradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 DELIMITAÇÃO DO PROJETO	16
3 HIPÓTESES	16
4 OBJETIVOS	16
4.1 OBJETIVO GERAL	16
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
5 REFERENCIAL TEÓRICO	17
5.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE	17
5.1.1 CORANTES E PIGMENTOS	17
5.1.2.1 LIGAÇÕES IÔNICAS	18
5.1.2.2 LIGAÇÕES COVALENTES	18
5.1.2.3 LIGAÇÕES DE VAN DER WAALS	19
5.1.2.4 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO	19
5.1.3 CLASSE DE CORANTES	19
5.1.3.1 CORANTES DISPERSOS	20
5.1.3.2 CORANTES AZÓICOS	20
5.1.3.3 CORANTES ÁCIDOS	21
5.1.3.4 CORANTES DIRETOS	21
5.2 LEGISLAÇÃO E PADRÕES DE LANÇAMENTO EM CORPO RECEPTOR	22
5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES	23
5.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS	25
5.4.1 ELETRÓLISE	26
5.4.2 ELETRODEGRADAÇÃO	27
6 MATERIAIS E MÉTODOS	29
6.1 ENSAIOS DE ELETRODEGRADAÇÃO	29
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	30
6.2.1 pH	30
6.2.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (UV-VIS)	31
6.2.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	31
6.2.4 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO APÓS 5 DIAS (DBO 5)	32

6.2.5 COMPOSTOS FENÓLICOS	33
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
7.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	34
7.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO	34
7.2.1 ELETROXIDAÇÃO.....	34
7.2.2 ESPECTROFOTOMETRIA E DEGRADAÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL	36
7.2.3 ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEGRADAÇÃO.....	38
7.2.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	41
7.2.5 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)	43
7.2.6 COMPOSTOS FENÓLICOS	45
8 CONCLUSÃO	48
9 REFERÊNCIAS.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes líquidos (CONAMA, 2011).....	23
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos do efluente bruto.	34
Tabela 3 – Variação da biodegradabilidade do efluente tratado.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corante Vermelho de Ionamina KA solubilizado temporariamente por hidrólise (GUARATINI, 1999).	20
Figura 2 - Estrutura do corante Metanil Amarelo (SLEIMAN,2007).	21
Figura 3 - Estrutura do corante ácido Violeta (GUARATINI, 1999).	21
Figura 4 - Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo (GUARATINI, 1999).	22
Figura 5 - Características de efluentes líquidos (LORA, 2002 apud CERQUEIRA, 2006).	24
Figura 6 - Esquema geral de um sistema de tratamento de efluentes (LORA, 2002).	25
Figura 7 - Ilustração de aparato para processo de eletrólise (MUNDO EDUCACAO, 2016).	26
Figura 8 - Ilustração de célula eletrolítica utilizada no processo de eletrodegradação.	30
Figura 9 - Cronoamperograma referente à eletroxidação do efluente.	35
Figura 10 - Curva de eletroxidação em escala aproximada.	36
Figura 11 - Espectros referentes às alíquotas retiradas em diferentes tempos de eletrodegradação.	37
Figura 12 - Ampliação da região visível dos espectros apresentados na Figura 11..	38
Figura 13 - Curva de concentração versus o tempo que define a reação de degradação de ordem zero.	39
Figura 14 - Curva de concentração versus o tempo que define a reação de degradação de primeira ordem.	40
Figura 15 - Curvas de concentração versus o tempo que definem as reações de degradação de ordem zero e um nos em período de tratamento de 20 minutos.	41
Figura 16 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio referente às amostras A do processo.	42
Figura 17 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio referente às amostras B do processo.	42
Figura 18 - Resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio referente as amostras A do processo.	44

Figura 19 - Resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio referente as amostras B do processo.	44
Figura 20 - Resultados da degradação de Compostos Fenólicos referente as amostras A do processo.....	46
Figura 21 - Resultados da degradação de Compostos Fenólicos referente as amostras B do processo.....	47
Figura 22 - Linearização dos resultados obtidos nas análises de compostos fenólicos.....	48

1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas a sociedade vem se preocupando com a conservação do meio ambiente, preocupação esta que inicialmente era de uma pequena parcela da população mundial, que insistentemente relatava a necessidade de desenvolvimento de técnicas sustentáveis e principalmente a mudança de hábitos que até então eram voltados apenas para uma atividade consumista. Segundo o astrônomo Carl Sagan, se toda a história do universo passasse em um período de um ano, a humanidade entraria neste período somente nos seus últimos 7 minutos, que de uma maneira espantosa produziu tecnologia suficiente para facilitar nossas atividades diárias no âmbito social e científico. Porém esta evolução não levou em consideração a possibilidade dos recursos naturais serem finitos, tornando o consumo maior que a produção de bens naturais (FORNARI, 2007).

Compostos de alta massa molecular e elevada complexidade foram criados e empregados em inúmeras áreas como, medicamentos, alimentos, utensílios domésticos e industriais, tal como para na estética. Nestes podem ser adicionados uma variedade enorme de corantes, cuja finalidade de dar e/ou mudar a cor dos produtos. Portanto compostos como corantes, metais complexados por ação de agentes quelantes, enzimas e tensoativos que tentem a dificultar a proliferação de microrganismos utilizados em tratamentos biológicos, necessitam de processos de coagulação seguida de separação por flotação ou sedimentação. Estes são muito eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes (NOGUEIRA, 2007).

No intuito de remover a coloração de compostos orgânicos é necessária a implantação de tratamentos complementares como processos oxidativos avançados (POA), como por exemplo, Eletrodegradação, Eletrofloculação, processos Fenton, Foto Fenton entre outros, que surgem como uma alternativa ao tratamento de uma grande diversidade de efluentes. Estes processos podem ser empregados como tratamento principal ou secundário com aplicação de fase única ou de pré e/ou pós-tratamento (FABRIS, 2014).

Por se tratarem de processos com empregabilidade muito recente na degradação de efluentes industriais, é comum o uso desses processos combinados a processos físico-químicos como acontece nas indústrias têxteis. Nela, o material particulado é removido por filtração e métodos de floculação ou coagulação, que facilitam a retirada de metais do efluente. Somente após estas etapas são aplicados os processos oxidativos avançados para a remoção de cor, carbono orgânico total (COT) e odor (FABRIS, 2014).

A produção deste trabalho visa explorar o tratamento de efluentes provenientes da indústria oftálmica com a aplicação da técnica de eletrodegradação com eletrodos fixos de platina e analisar a viabilidade do processo através da comparação dos padrões exigidos pela legislação vigente para lançamento de efluentes em corpo receptor e os parâmetros encontrados experimentalmente.

2 DELIMITAÇÃO DO PROJETO

Aplicação de técnicas de tratamento de resíduos de corantes provenientes de indústrias oftálmicas, utilizando processos de Eletrodegradação.

3 HIPÓTESES

Utilizando o tratamento dos resíduos por meio da técnica de Eletrodegradação, espera-se que o efluente contenha teores dentro dos parâmetros e exigências da Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que indica que a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) deve ter redução mínima de 60% do efluente bruto e índices de Fenóis em $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2011).

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Tratar o efluente utilizando técnicas de Eletrodegradação.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar os processos de Eletrodegradação no tratamento dos resíduos de corantes de indústrias oftálmicas, sendo estes, corantes utilizados para tingimento de lentes planas.
- Estudar a cinética de degradação do efluente;
- Caracterizar o produto da eletroxidação por DQO, DBO e compostos fenólicos e comparar com os parâmetros da legislação vigente.

5 REFERENCIAL TEÓRICO

5.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE

5.1.1 CORANTES E PIGMENTOS

De acordo com KUEHNI (1997), “os corantes e pigmentos são materiais que tem propriedades de absorção e, no caso dos pigmentos, também de dispersão, em relação à luz. As propriedades de absorção da luz são decorrentes do comportamento de certos elétrons das moléculas dos compostos colorantes”.

Existem dois tipos de compostos colorantes:

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

Quanto à diferenciação destes compostos ocorre um conflito, uma vez que algumas substâncias podem ser utilizadas tanto como corantes como pigmentos. Corantes têm como característica a dissolução durante o processo de aplicação. Mesmo sendo pouco solúveis em água, eles são dissolvidos na água dos banhos de tingimento antecedendo a penetração no material, onde também são dissolvidos. Por outro lado, pigmentos, são substâncias adsorventes que ficam dispersas no meio por serem finamente divididas, e são adicionadas a um “veículo” com propriedades adesivas formando um filme translúcido com a secagem. Portanto, por terem apenas propriedades de absorção, os corantes são usados para colorir matérias transparentes como plásticos, películas e lentes, enquanto objetos opacos são normalmente coloridos por pigmentos, geralmente na forma de pintura (KUEHNI, 1997).

Segundo KUEHNI (1997):

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

5.1.2 APLICAÇÃO DOS CORANTES

Por serem empregados na indústria dissolvidos em meio aquoso com intuito de melhorar a sua distribuição e uniformidade no processo de tingimento, os corantes interagem basicamente por 4 tipos de interações, sendo elas ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e de Van der Waals (GUARATINI, 1999).

5.1.2.1 LIGAÇÕES IÔNICAS

Tipo de ligação que ocorre devido à atração por forças eletrostáticas entre íons de cargas opostas. A formação da ligação depende da energia de ionização de cada átomo, isto é, para uma ligação iônica ocorrer é necessário que entre dois átomos, um perca elétrons, formando um íon positivo denominado cátion e outro receba os elétrons, que recebe o nome de ânion, tornando assim a ligação uma questão de equilíbrio onde cargas opostas tendem a se atrair (RUSSEL, 1994).

5.1.2.2 LIGAÇÕES COVALENTES

Diferente das ligações iônicas, que dependem da afinidade eletrônica das espécies envolvidas para transferência total de elétrons nas respectivas camadas de valência, as ligações covalentes caracterizam-se por compartilhar elétrons entre os átomos envolvidos na ligação. Isso ocorre quando as espécies tem a mesma ou próxima tendência de liberar ou receber elétrons, formando uma nuvem eletrônica na região. Nesta, ocorre a ligação entre as espécies, que são atraídos pelos respectivos núcleos, balanceados pelas forças repulsivas e atrativas dos núcleos, conforme Figura 2 (RUSSEL, 1994).

5.1.2.3 LIGAÇÕES DE VAN DER WAALS

Leva o nome do físico que a descobriu. Sua ocorrência é possível devido à interação de dipolos induzidos e instantâneos entre moléculas apolares. É uma ligação intermolecular com menor energia de ligação, portanto denominada como mais fraca das quatro (ROZENBERG, 2002).

Este tipo de fenômeno ocorre em momentos não definidos, considerado como um instante qualquer, onde em uma região do orbital que rodeia o núcleo do átomo contém uma porção maior de elétrons do que do seu lado oposto (ROZENBERG, 2002).

5.1.2.4 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Este tipo de ligação ocorre em moléculas, cuja composição tem átomos de hidrogênio ligados a átomos de eletronegatividade elevada como oxigênio, flúor e nitrogênio. O dipolo produzido com átomos com eletronegatividade alta se torna permanente, forçando os elétrons que são compartilhados tenderem a se deslocar e permanecer a maior parte do tempo na nuvem eletrônica do elemento eletronegativo. Isso forma um polo negativo nesta região e um polo positivo na nuvem eletrônica do átomo de hidrogênio o que favorece uma nova ligação entre um polo negativo de outra molécula, seguindo as mesmas características citadas acima (ROZENBERG, 2002).

5.1.3 CLASSE DE CORANTES

Os corantes podem ser diferenciados por sua maneira de ser fixados no material (dispersos, ácidos, azóicos etc.), ou por sua estrutura química (GUARATINI, 1999).

5.1.3.1 CORANTES DISPERSOS

É uma classe de corantes insolúveis em água, que têm aplicação em fibras hidrofóbicas por meio de suspensão (partículas entre 1 a 4 μm). No processo de tintura, o corante sofre hidrólise, solubilizando o precipitado lentamente na forma dispersa, como mostra a Figura 5. O nível de solubilidade influencia inteiramente o processo e a qualidade da tintura. Sua empregabilidade se dá especialmente em tinturas de fibras sintéticas, bem como: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila (GUARATINI, 1999).

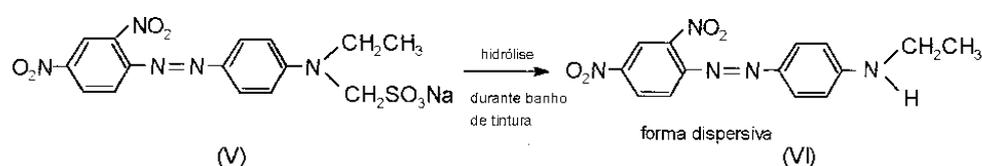


Figura 1 - Corante Vermelho de Ionamina KA solubilizado temporariamente por hidrólise (GUARATINI, 1999).

5.1.3.2 CORANTES AZÓICOS

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

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

O grupo caracteriza-se pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo, que consistem em duplas ligações entre nitrogênios. Para serem empregados no processo de tingimento, deve ocorrer a adição de um sal de diazônio (RN_2^+), transformando o composto solúvel em insolúvel em água. Na

Figura 2 é possível observar a estrutura química de um corante azo (AMORIM, 2009; GUARATINI, 1999).

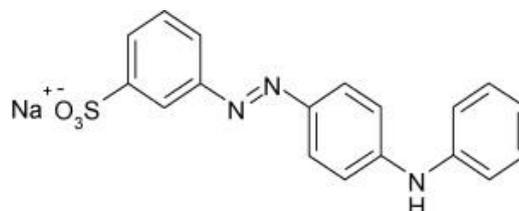


Figura 2 - Estrutura do corante Metanil Amarelo (SLEIMAN,2007).

5.1.3.3 CORANTES ÁCIDOS

Caracterizam-se por conter em sua estrutura um a três grupos sulfônicos. Tais grupos ionizáveis são responsáveis por solubilizarem em água, podendo assim, ser aplicados na coloração de fibras proteicas e fibras de poliamida sintética. Os corantes ácidos, cuja estrutura esta mostrado na Figura 3, têm como principal estrutura química os grupos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso. Esses permitem um alto grau de coloração e fixação (VASQUES, 2008).

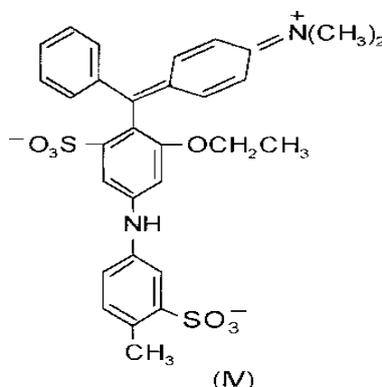


Figura 3 - Estrutura do corante ácido Violeta (GUARATINI, 1999).

5.1.3.4 CORANTES DIRETOS

São corantes predominantemente solúveis em água que através de interações de Van der Waals interagem com materiais orgânicos podendo tingir desde resinas a fibras. Em sua composição são encontrados mais de um

grupamento azo (Figura 4) ou são previamente convertidos em complexos metálicos, onde podem estabelecer a cor do mesmo (GUARATINI, 1999).

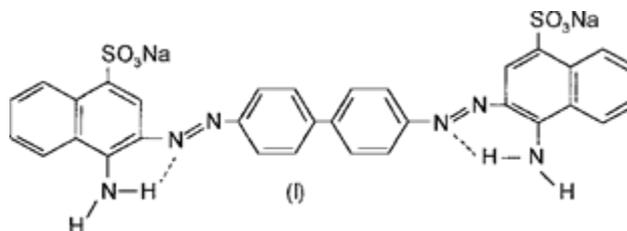


Figura 4 - Exemplo de corante direto (I - corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo (GUARATINI, 1999).

5.2 LEGISLAÇÃO E PADRÕES DE LANÇAMENTO EM CORPO RECEPTOR

As indústrias devem respeitar a resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões dos efluentes lançados no meio ambiente:

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução no 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA.

Parágrafo único. O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Art. 2º A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica:

I - Acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor (BRASIL, 2011).

A partir desta Resolução foi possível montar uma Tabela, que apresenta alguns valores padrão para o lançamento de efluentes líquidos.

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes líquidos (CONAMA, 2011).

Parâmetro	Valor máximo
DBO ⁵ dias	Remoção mínima de 60 %
DQO	180 mg L ⁻¹
Óleos e graxas	Minerais: 20 mg L ⁻¹
	Vegetais e animais: 50 mg L ⁻¹
Sólidos em suspensão	100 mg L ⁻¹
pH	Entre 5 e 9
Compostos Fenólicos	0,5 mg L ⁻¹

5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Segundo CERQUEIRA (2006), tratamento de efluentes industriais envolvem processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Portanto, os métodos de tratamento estão diretamente relacionados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da atividade industrial e das características da água utilizada, como mostra a Figura 5.

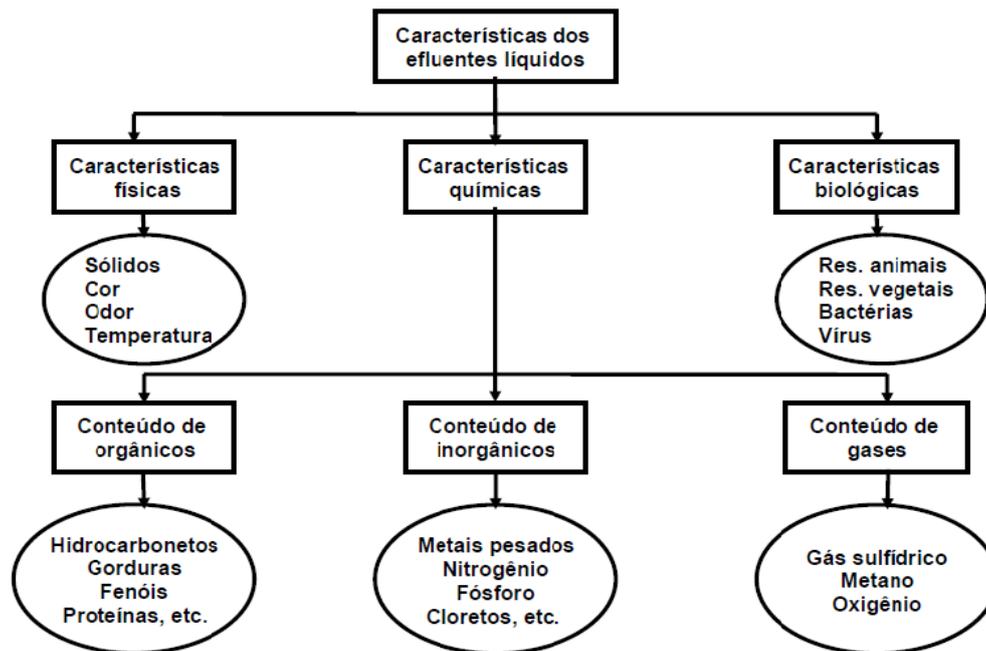


Figura 5 - Características de efluentes líquidos (LORA, 2002 apud CERQUEIRA, 2006).

A imagem da Figura 5 demonstra as características dos efluentes, facilitando a visualização e projeção do tipo de processo de tratamento.

Mesmo contendo inúmeras formas de tratamento de resíduos líquidos, todas estas estão classificadas em três grupos distintos: físico, biológico e químico diferenciando-os por seus processos.

O tratamento físico tem como característica a remoção de substâncias precipitadas no efluente, portanto são utilizados métodos convencionais de separação de fases nesta etapa do tratamento de resíduos líquidos industriais como decantação, sedimentação, filtração e adsorção (BORBA, 2010).

O processo químico consiste na reação do resíduo com uma substância, convertendo-o em uma substância menos nociva ao meio ambiente ou de mais fácil remoção para posterior descarte apropriado. Estas reações, muitas vezes, tem o propósito de formar substâncias precipitadas ou floculadas tornando o tratamento desta nova fase do efluente, novamente físico, denominando o mesmo de tratamento físico-químico (BORBA, 2010).

O tratamento biológico reduz as substâncias do efluente através da ação de bactérias aeróbias e anaeróbias, que são adicionadas ao resíduo utilizado como substrato para o crescimento microbiano (BORBA, 2010).

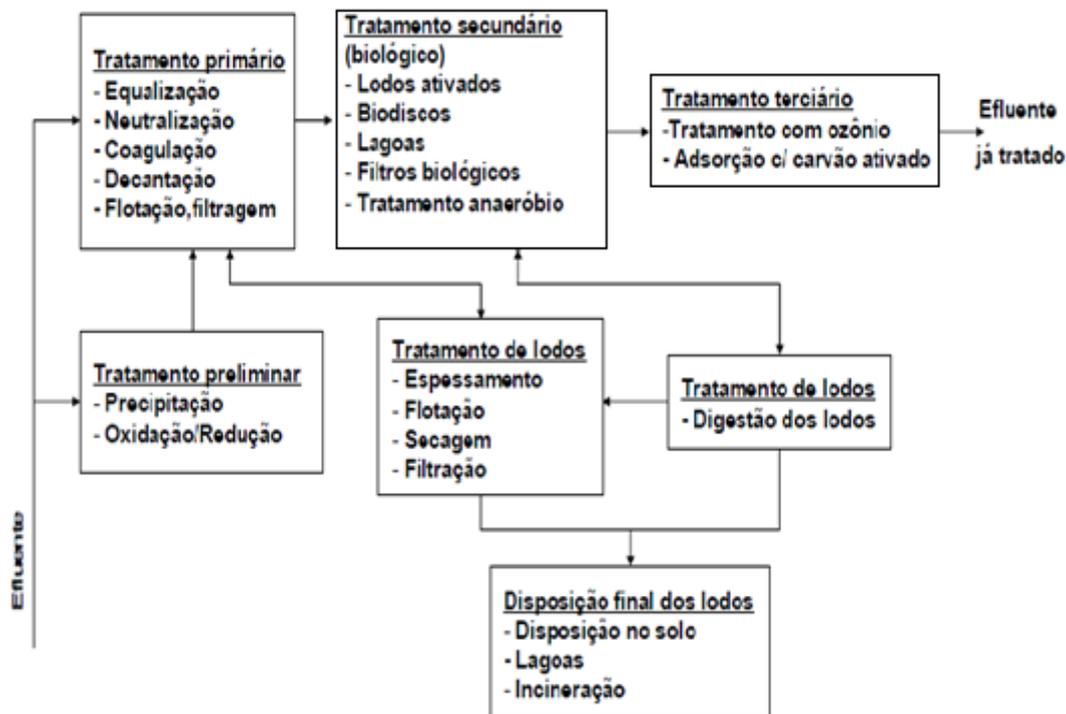


Figura 6 - Esquema geral de um sistema de tratamento de efluentes (LORA, 2002).

A imagem esquematiza, de um modo geral, meios de tratar efluentes líquidos provenientes de indústrias, mostrando os tratamentos físicos, químicos e biológicos citados acima.

5.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Processos eletroquímicos têm como característica a utilização de potencial elétrico, corrente aplicada e carga como principal constituinte da técnica. Ou seja, é considerado um processo que depende da aplicação de propriedades elétricas (PLAMBECK, 1982).

Dentre estes processos destaca-se a empregabilidade dos mesmos para a produção de compostos ou substâncias elementares, denominada de eletrólise. A oxidação de compostos poluentes com intuito de transformá-los em compostos atóxicos ou de menor toxicidade leva o nome de Eletrodegradação.

5.4.1 ELETRÓLISE

É um processo reacional de oxi-redução não espontâneo que tem finalidade de separar elementos químicos de seus respectivos compostos com aplicação de um potencial elétrico entre placas (eletrodos) dentro de uma cuba onde o composto a ser degradado fica entre as placas por meio aquoso ou liquefeito (ígneo), como ilustra a Figura 7 (PROENC, 2016).

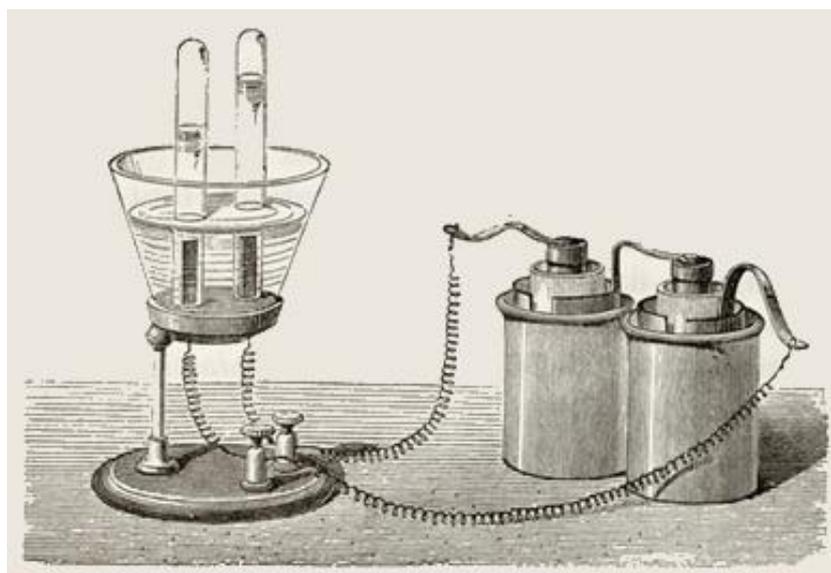
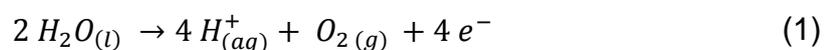


Figura 7 - Ilustração de aparato para processo de eletrólise (MUNDO EDUCACAO, 2016).

O processo em meio aquoso ocorre basicamente em duas etapas. A primeira delas, denominada decomposição, ocorre ao se misturar o composto, dissociando-o em forma de íons. Já a segunda etapa consiste na aplicação de um potencial na solução, que dá início ao transporte de elétrons que percorrem o menor caminho entre placas. Os elétrons que entram em contato com os íons provenientes da dissociação do composto formam compostos elementares, como equacionado nas reações subsequentes no ânodo e no cátodo:

No ânodo



No cátodo



É importante lembrar que neste exemplo não foi mostrado a importância da adição de um composto com maior capacidade de ionização que a água.

Como proposto por Arrhenius, eletrólitos são substâncias em solução aquosa se dissociam espontaneamente em partículas eletronicamente carregadas (íons) de forma que produzam cargas negativas (ânions) e positivas (cátions) em mesma quantidade, facilitando o transporte de elétrons na solução. O mesmo é necessário para que a eletrólise ocorra, pois seu papel é dar condutibilidade a solução transportando elétrons liberados no ânodo para o cátodo (LAVORENTI, 2002).

5.4.2 ELETRODEGRADAÇÃO

Segundo MOTHEO (2000) apud SANTOS (2010):

A Eletrodegradação consiste na oxidação eletroquímica ou eletrólise de soluções contendo poluentes orgânicos, sendo que a oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer por meio de vários mecanismos diferentes que devem necessariamente formar produtos menos tóxicos à saúde e menos agressivos ao meio ambiente, ou pelo menos com maior grau de biodegradabilidade.

Na ocorrência do processo, a amostra pode ser oxidada diretamente na superfície do eletrodo, onde a transferência de elétrons atua diretamente na reação, denominando esse processo de eletrodegradação por via direta (SIMOND 1997, apud SANTOS 2010).

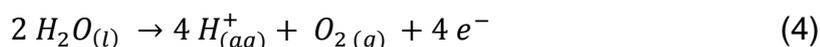
A eletrodegradação por via indireta ocorre quando a oxidação do efluente é realizada por espécies altamente reativas, como o radical hidroxila

(•OH), formado através da decomposição da água no contra-eletrodo. Esta capacidade de oxidar compostos orgânicos transformando-os em dióxidos de carbono, água e ácidos inorgânicos. Óxidos, dióxidos e superóxidos e demais substâncias, que tem como característica oxidante, podem ser gerados propositalmente tanto na superfície do eletrodo de trabalho, quanto no contra-eletrodo (FÓTI 1997, apud SANTOS 2010).

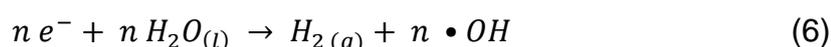
Segundo a literatura, a empregabilidade de sais que contem cloro em sua composição deve ser estudada, pois com a degradação do efluente é possível à formação de compostos organoclorados, que por sua vez, se forem produzidos, tornam o tratamento inválido (Silva, 2012).

As equações abaixo ilustram um exemplo de compostos que são formados no processo de eletrodegradação, entre eles, os processos de via direta e indireta:

Ânodo:

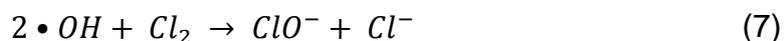


Cátodo:



Com a formação de cloro no eletrodo de trabalho e o radical hidroxila no contra-eletrodo, existe a possibilidade da produção do íon hipoclorito (ClO^{-}),

substância altamente corrosiva e oxidante, com eficiência branqueadora e bactericida, como ilustra a equação:



6 MATERIAIS E MÉTODOS

O tratamento foi empregado com o processo de eletrodegradação em resíduos derivados do processo de coloração de lentes planas da empresa Segment Soluções Ópticas. Para os ensaios de degradação utilizou-se uma célula eletrolítica padrão de dois eletrodos. Durante o ensaio foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de eletrodegradação. As alíquotas foram submetidas à diferentes análises que serão descritas nas seções seguintes.

6.1 ENSAIOS DE ELETRODEGRADAÇÃO

Para realização dos experimentos utilizou-se um reator em batelada em forma de cilindro contendo altura de 6,02 cm e 4,94 cm de diâmetro e volume de aproximadamente 100 mililitros, confeccionado com vidro e tampa de vinil. Na tampa, foram confeccionados orifícios para posicionar os eletrodos a distâncias fixas de 2,6 cm entre eles. O recipiente do reator foi fixado sob um agitador magnético. Utilizou-se uma fonte de alimentação de potencial elétrico constante, com a qual aplicou-se uma diferença de potencial de 4 V entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Ambos os eletrodos constituem-se de placas de platina com dimensões de 1 cm de altura e largura de 1 cm, apresentando uma área superficial de 1 cm². Adicionou-se ao meio 0,3 g de KCl com intuito de diminuir a resistividade e aumentar a força iônica do meio em que ocorreria a degradação, como ilustra a Figura 8.

Foram retiradas alíquotas em diferentes tempos da reação de eletroxidação a fim de se investigar a cinética de degradação do efluente. A cinética de degradação foi estudada através da análise das alíquotas por espectrofotometria na região do UV-VIS.

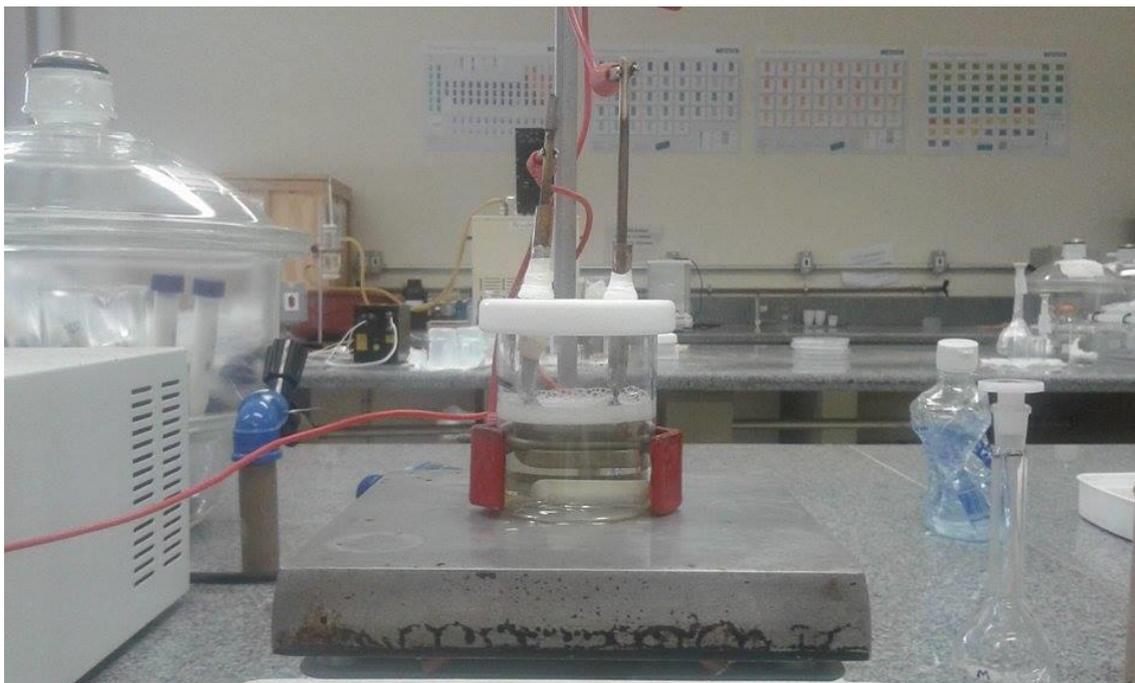


Figura 8 - Ilustração de célula eletrolítica utilizada no processo de eletrodegradação.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para as determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos como pH, cor, DQO, DBO, DBO 5 e fenóis foram realizadas em duplicata e utilizados os valores médios destas medidas. Todas as metodologias utilizadas para realização das análises para os parâmetros físicos e químicos foram baseadas nos procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005).

6.2.1 pH

As medidas de pH foram realizadas pelo método eletrométrico. Para calibração do aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizados padrões de 4 e 7 unidades de pH, dependendo da faixa de leitura requerida pelas amostras.

6.2.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (UV-VIS)

As medidas de absorbância foram realizadas pelo método espectrofotométrico. Para calibração do aparelho foi realizado a leitura de uma prova branca, o que dá referência espectral ao aparelho antecedendo a leitura das amostras.

Princípio do método: Um feixe de luz polarizado passa pela amostra através de uma fenda, que ao entrar em contato com a amostra é absorvida em comprimentos de onda específicos e em quantidades diferentes, devido à característica das substâncias contidas no substrato analisado serem consideradas suas identidades, onde o espectro gerado pela amostra indica qualitativamente a presença das mesmas (PITANGA, 2009).

Por meio da Equação de Lambert-Beer é possível correlacionar a absorção com a concentração do corante:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (8)$$

Onde:

A = Absorbância.

ε = Constante de proporcionalidade ou absorvidade molar.

C = Concentração molar.

6.2.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Para análise da Demanda Química de Oxigênio utilizou-se o método de refluxo aberto e titulometria. Paralelamente às amostras, foram analisadas amostras padrões de biftalato de potássio, equivalentes a concentrações de 1000, 5000 e 10000 mg O₂ L⁻¹, respectivamente.

Princípio do método: As matérias orgânicas e inorgânicas são oxidadas por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte (dicromato de potássio) em meio de ácido sulfúrico a quente (150°C), em refluxo por duas

horas, na presença de um catalisador de sulfato de prata e de sulfato de mercúrio, para eliminação de interferentes de cloretos. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal, usando como indicador o ferroin. A quantidade de matéria oxidável é expressa como equivalente em oxigênio, proporcional a quantidade de dicromato consumido, expresso em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (APHA, 2005).

Em paralelo é realizada uma prova em branco contendo água destilada e deionizada e submetida às mesmas condições das amostras.

Equação para cálculo da Demanda Química de Oxigênio:

$$DQO (\text{MgO}_2 \text{ L}^{-1}) = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 8000}{\text{volume da amostra (mL)}} \quad (9)$$

Onde:

A = Volume em ml de sulfato ferroso amoniacal utilizado para titulação do branco.

B = Volume em ml de sulfato ferroso amoniacal utilizado para titulação da amostra.

M = Molaridade do sulfato ferroso amoniacal.

8000 = peso equivalente do oxigênio multiplicado por 1000 mL L^{-1} .

6.2.4 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO APÓS 5 DIAS (DBO 5)

Para obtenção de valores referentes à Demanda Bioquímica de Oxigênio, usou-se o método iodométrico de Winkler modificado pela Azida (titulometria). Ele permite calcular a diferença de Oxigênio Dissolvido (OD) no dia e após 5 dias de incubação da amostra a 20°C.

Adicionou-se no efluente bruto 1 mL de Azida e 1 mL de Sulfato Manganoso, após a decantação do precipitado acrescentou-se 1 mL de ácido

sulfúrico concentrado e misturou-se bem por inversão, até a dissolução completa do precipitado. Transferiu-se imediatamente 200 mL da amostra para o frasco Erlenmeyer de 250 mL e titulou-se o iodo com a solução padronizada de tiosulfato de sódio até obter uma coloração amarelo-pálida. Acrescentar algumas gotas de solução de amido e continuar a titulação até o desaparecimento da coloração azul (MACÊDO, 2005).

Equação para cálculo de Demanda Bioquímica de Oxigênio:

$$DBO (mg O_2 L^{-1}) = \frac{(D_1 - D_2)}{P} \cdot f \quad (10)$$

Onde:

D_1 = OD da amostra imediatamente após a preparação em mL.

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

P = Fração centesimal volumétrica da amostra utilizada.

f = Fator de diluição (se houver).

6.2.5 COMPOSTOS FENÓLICOS

Para a determinação de compostos fenólicos foi utilizado o método colorimétrico através do reagente Folin-Ciocalteu, o qual consiste em uma mistura dos ácidos fosfomolibídico e fosfotunguístico. Para isso, pipetou-se-se 0,5 mL da amostra e adicionou-se com agitação em Vortex: 2,5 mL de Folin Ciocalteu diluído, esperou-se de 3 a 8 minutos e adicionou-se 2,0 mL de carbonato de sódio 4%. Tampou-se e reservou-se o tubo por 2 horas ao abrigo de luz. Leu-se a 740 nm em uma cubeta de 1,0 cm (SOUSA, 2007).

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Visando observar a variação dos parâmetros físico-químicos citados no item 6.2 deste texto. Foram realizados testes para a caracterização do efluente bruto. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos do efluente bruto.

Parâmetros	Valor obtido
DQO	549,77 (mg O ₂ / L)
DBO	447,04 (mg O ₂ / L)
Fenóis	13,16 (mg / L)
pH	7,98
Absorbância*	0,316

*Absorbância máxima na região do visível em $\lambda = 564$ nm.

Estes valores serviram de base para análise comparativa com valores resultantes do tratamento empregado na amostra, cujo intuito do presente trabalho foi indicar a eficiência do tratamento.

7.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

7.2.1 ELETROXIDAÇÃO

A degradação do efluente foi realizada em uma célula eletrolítica padrão de dois eletrodos de platina, onde se aplicou um potencial elétrico previamente estabelecido por testes preliminares. Tais testes tinham o intuito de encontrar, em termos cinéticos, uma melhor correlação entre potencial aplicado e velocidade de reação.

O potencial estabelecido foi de 4 Volts, devido uma série de fatores. Inicialmente foi utilizado um potencial de 20 V, porém com este valor de

potencial a descoloração do corante era visualmente muito rápida e a corrente gerada era muito alta, o que poderia promover danos na fonte de tensão.

Ao aplicar um potencial elétrico visando à degradação da amostra, gerou-se uma corrente. A curva da corrente elétrica em função do tempo também é chamada de cronoamperograma e é demonstrada na Figura 9.

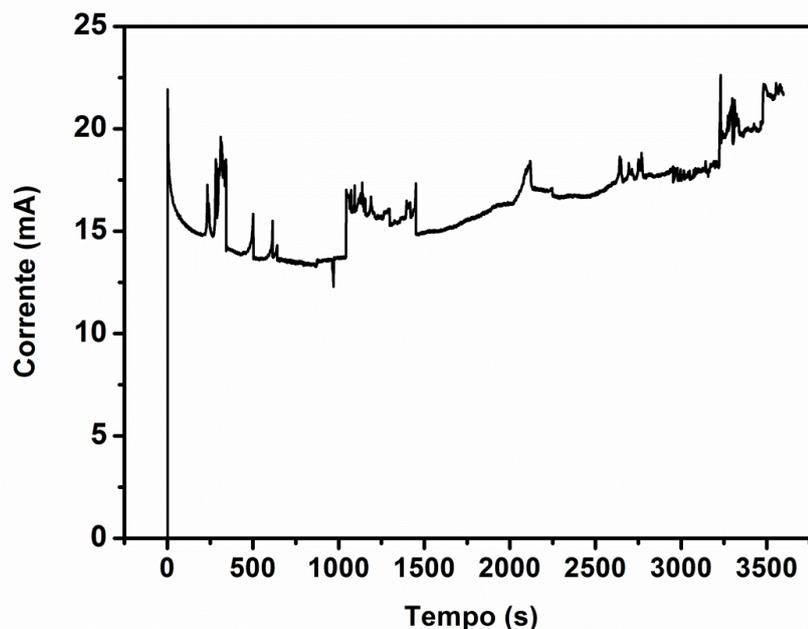


Figura 9 - Cronoamperograma referente à eletroxidação do efluente.

A Figura 9 demonstra a variação de corrente gerada no meio, numa faixa que abrange todo o período de tratamento. Ao observarmos o aumento de corrente com o decorrer do tempo. Podemos admitir houve uma diminuição da resistividade do meio, pois as mesmas são inversamente proporcionais seguindo a equação $R = \frac{V}{i}$, que rege a resistência dos condutores, partindo do princípio que o potencial elétrico empregado se manteve fixo durante todo o experimento (HALLIDAY, 2009).

Outra forma de analisarmos este aumento de corrente é devido à produção de íons livres na solução, que são resultado da quebra de ligações químicas provenientes do corante e outras substâncias que se encontram no efluente, mostrando que há uma degradação das substâncias adsorvidas no eletrodo. Esta conclusão pode ser embasada seguindo outra equação de

corrente elétrica que é definida por $i = \frac{dq}{dt}$, onde dq é a quantidade de carga que passa durante um intervalo de tempo dt (HALLIDAY, 2009).

Também é levada em consideração a dissociação do sal utilizado para a diminuição da resistividade do meio que formam íons de potássio e cloro, a degradação dos compostos orgânicos, e a quebra das ligações do meio aquoso que formam íons e radicais livres, que por sua vez podem se recombinar com os íons cloro formando hipoclorito.

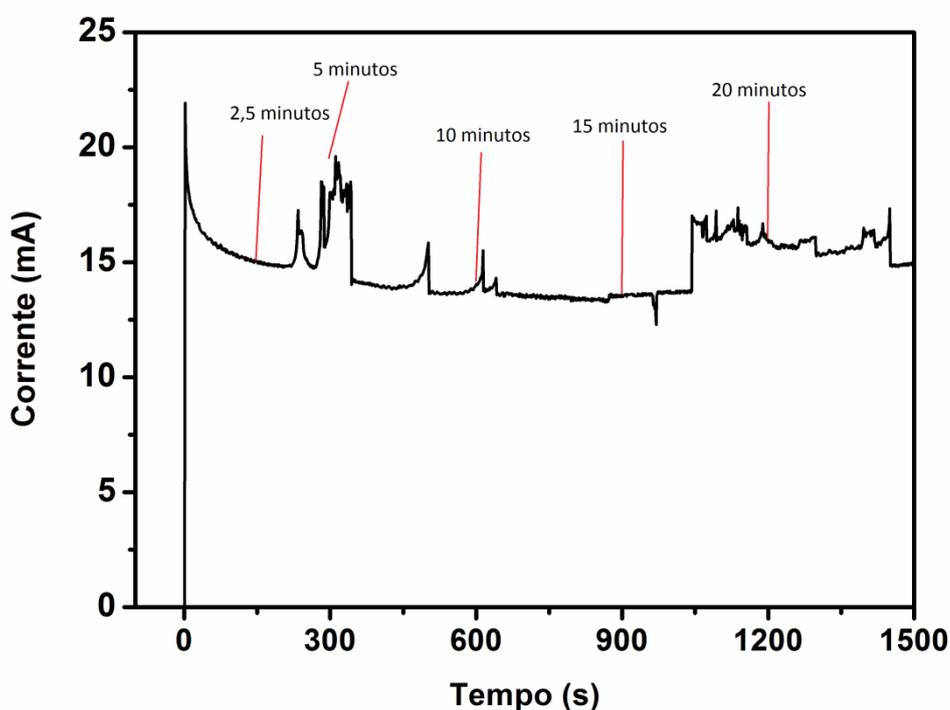


Figura 10 - Curva de eletroxidação em escala aproximada.

A Figura 10 é a reprodução da curva anterior no período de 0 a 1500 segundos, visando uma melhor análise do processo nos primeiros minutos, o que mostra uma pequena variação na corrente, concomitantemente uma pequena variação na produção de íons livres na solução.

7.2.2 ESPECTROFOTOMETRIA E DEGRADAÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

A fim de se observar a descoloração do corante em função do tempo realizou-se análise da absorbância, tanto do efluente bruto quanto das amostras com diferentes tempos de tratamento. Por meio do método de varredura espectrofotométrica, em comprimentos de onda que variaram de 190 a 800 nanômetros, com intuito de analisar a presença de alguns componentes e principalmente a degradação do corante no efluente durante os períodos de tratamentos empregados. A Figura 11 apresenta as curvas de absorbâncias para as alíquotas retiradas em diferentes tempos de degradação do efluente.

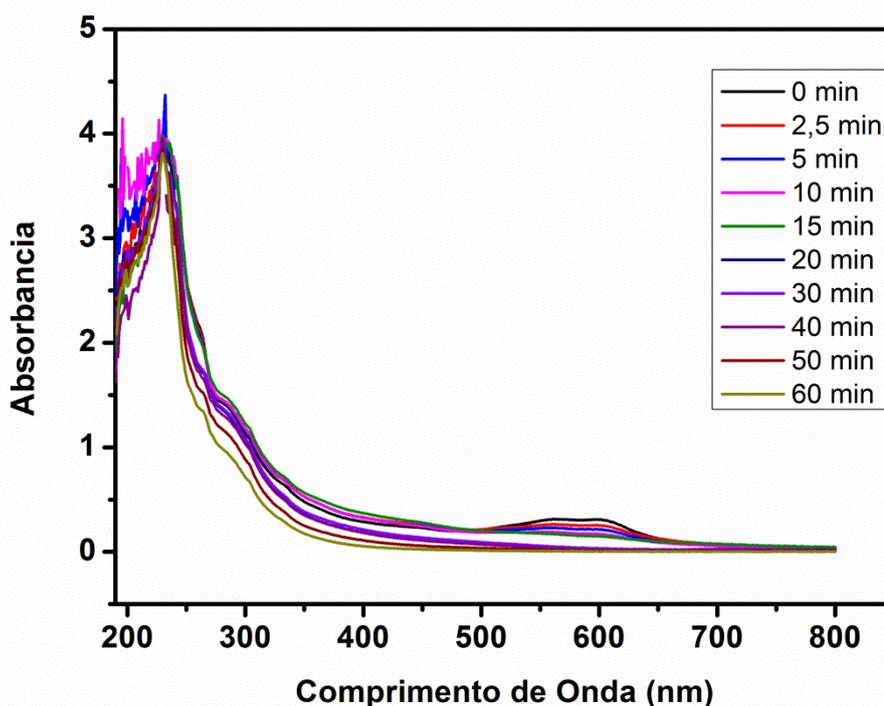


Figura 11 - Espectros referentes às alíquotas retiradas em diferentes tempos de eletrodegradação.

A Figura 11 mostra a presença de compostos fenólicos, que por sua vez absorvem a luz na região de comprimento de onda de 260 nm, o que é comum se tratando de compostos orgânicos de grande estrutura e alta complexidade após a sua degradação (SILVERSTEIN, 2006).

Observando a região do visível, que é situada entre 400 e 750 nm, é notada considerável diminuição da absorbância das amostras, o que mostra a

redução de cor do corante e respectiva degradação do corante, como mostra a Figura 12.

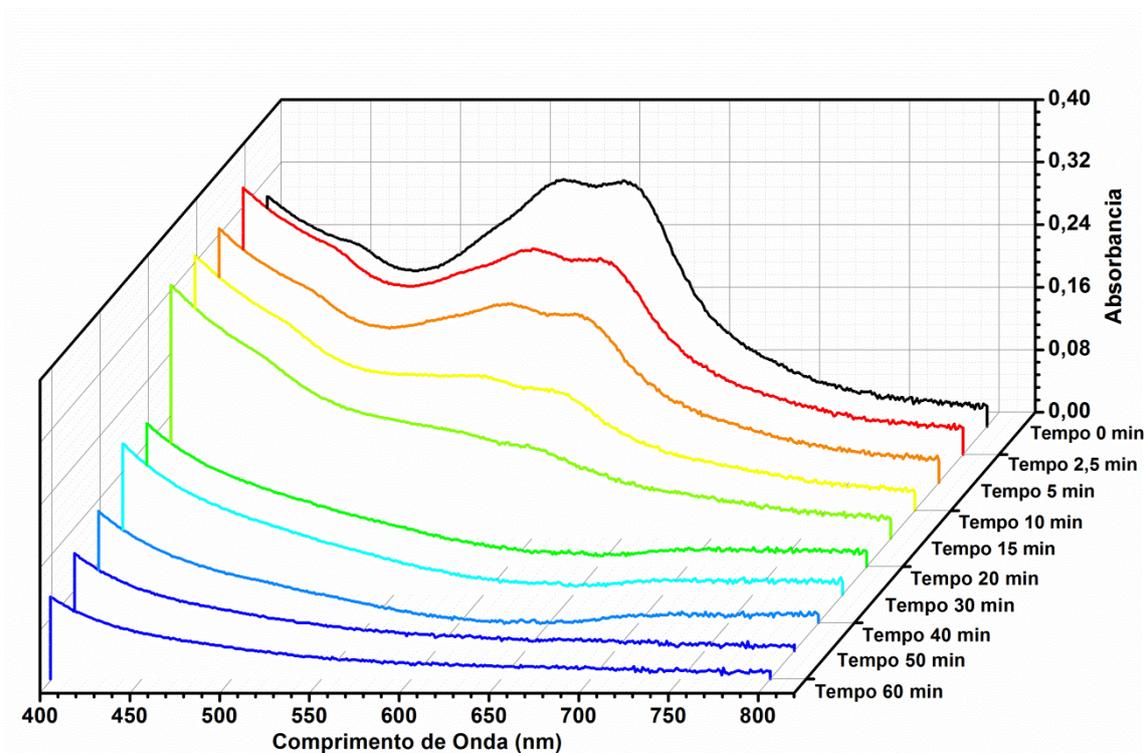


Figura 12 - Ampliação da região visível dos espectros apresentados na Figura 11.

Como podemos observar, a amostra de tempo 0, que corresponde ao efluente não tratado, absorve uma grande quantidade de luz nesta região enquanto a amostra de tempo 9, que corresponde ao período de 1 hora de tratamento, tem seus valores próximos a zero. Essa variação na absorvância das amostras permite afirmar que houve a descoloração do corante durante o processo de eletroxidação do efluente.

7.2.3 ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEGRADAÇÃO

A variação da absorvância em função do tempo, apresentada na Figura 13 foi investigada a fim de se realizar um estudo cinético do processo de eletroxidação do efluente. Nesta Figura pode-se observar que existe um comportamento distinto até 15 minutos de reação. Após este tempo de

degradação não se observa um perfil característico. Pelo perfil da curva nota-se que a reação não segue a cinética de ordem zero.

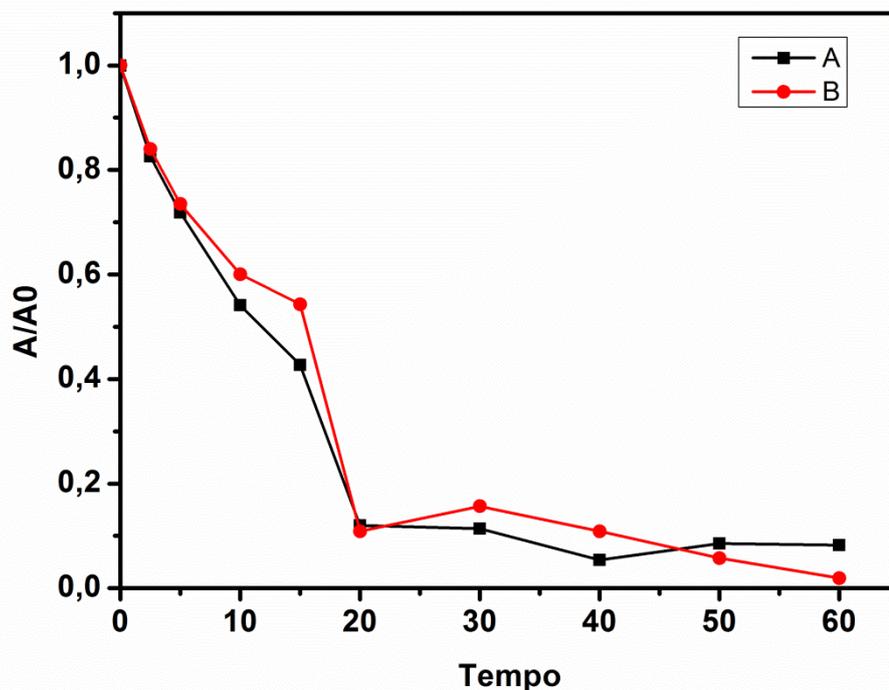


Figura 13 - Curva de concentração versus o tempo que define a reação de degradação de ordem zero.

A descoloração do corante foi investigada usando-se uma cinética de primeira ordem, de acordo com a equação: $\ln A = \ln A_0 - k \cdot t$.

Os dados de absorvância foram tratados de acordo com este modelo, em que obteve-se as curvas apresentadas na Figura 14. Como pode-se notar, o processo tem comportamento linear apenas no início do experimento, pode-se dizer que provavelmente há uma mudança de mecanismo de reação após 15 minutos de eletrodegradação do efluente.

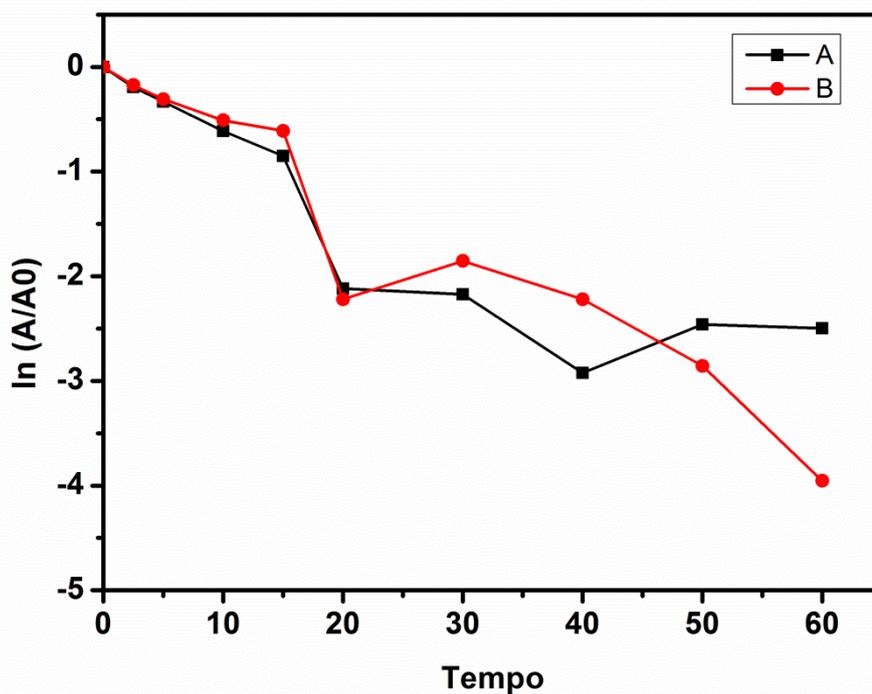


Figura 14 - Curva de concentração versus o tempo que define a reação de degradação de primeira ordem.

Esta mudança no comportamento da reação pode ser explicada devido à alta complexidade na composição do efluente. Ao iniciar o tratamento, a quebra das ligações do corante ocorre, formando outros compostos que apresentam absorvâncias máximas em outros valores de acordo com as características de cada composto ali produzido.

Esta justificativa parece ser válida se observarmos o início da reação de degradação, em que os pontos referentes as amostras que foram expostas a tempos de tratamento anteriores a 20 minutos seguem uma linearidade, como pode ser observado na Figura 15.

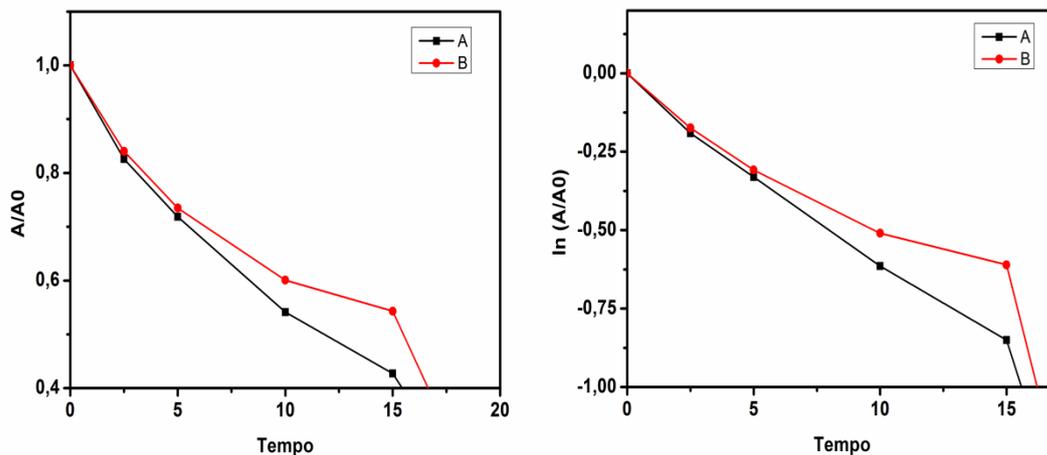


Figura 15 - Curvas de concentração versus o tempo que definem as reações de degradação de ordem zero e um nos em período de tratamento de 20 minutos.

Assim, entre os modelos aplicados aos resultados, os de primeira ordem obtiveram os melhores coeficientes de correlação sendo o da duplicata A de 0,99216, onde a constante cinética para a reação é $k = -0,056 \text{ min}^{-1}$.

7.2.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

As amostras do efluente foram submetidas às análises onde ao calcular os respectivos valores de Demanda Química de Oxigênio, que por sua vez, tem o intuito de mostrar a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a carga orgânica presente no efluente.

As Figuras 16 e 17 mostram os resultados obtidos para DQO para a amostra A e sua replicata B. Como pode ser observado os gráficos não apresentam nenhuma tendência que possa ser relacionada com a degradação do efluente.

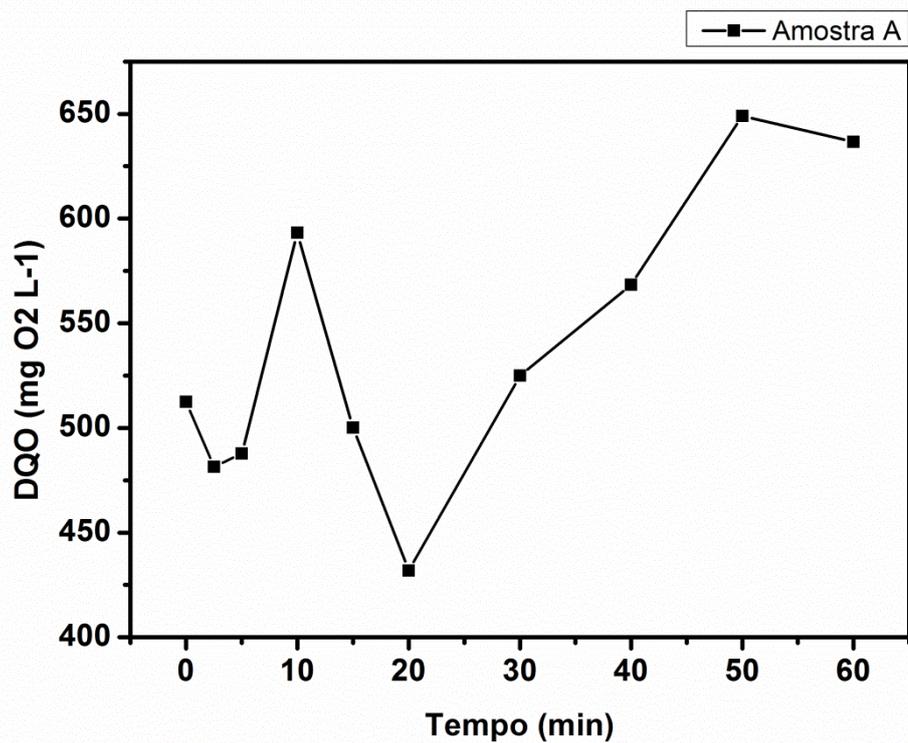


Figura 16 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio referente às amostras A do processo.

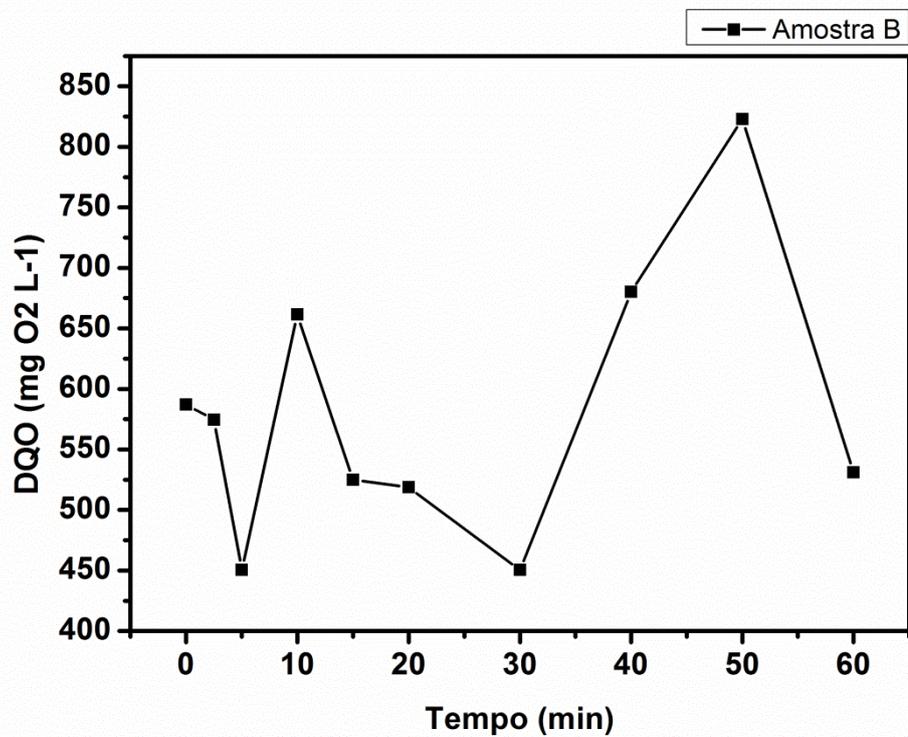


Figura 17 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio referente às amostras B do processo.

As Figuras acima mostram os resultados obtidos com a utilização da técnica, que demonstram uma grande oscilação levando em consideração os tempos de tratamento, onde o ideal seria uma diminuição dos valores o que representaria a diminuição na quantidade de compostos que podem sofrer oxidação. Estes resultados representam a complexidade do efluente que está sendo estudado neste presente trabalho.

7.2.5 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

Com resultados semelhantes às análises de Demanda Química de Oxigênio, os valores que representam a quantidade de oxigênio dissolvido necessário para oxidar matéria orgânica biodegradável, isto é, a quantidade de oxigênio necessária para a degradação de matéria orgânica por microrganismos, também não são satisfatórios, levando em consideração que os valores oscilam muito onde idealmente deveriam diminuir. As Figuras 18 e 19 demonstram os resultados obtidos nas análises de DBO.

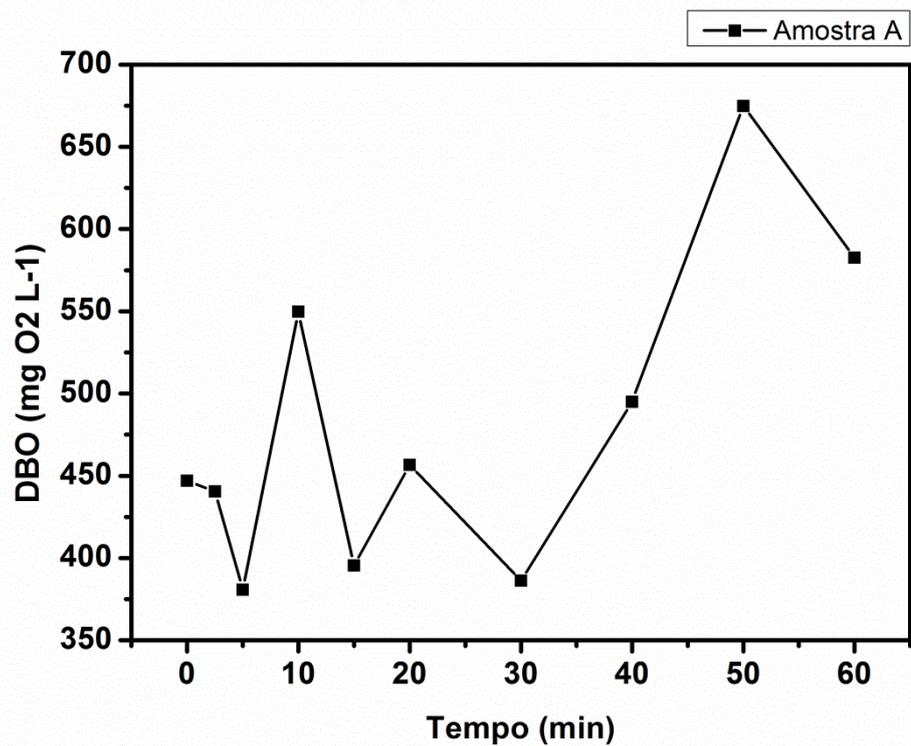


Figura 18 - Resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio referente as amostras A do processo.

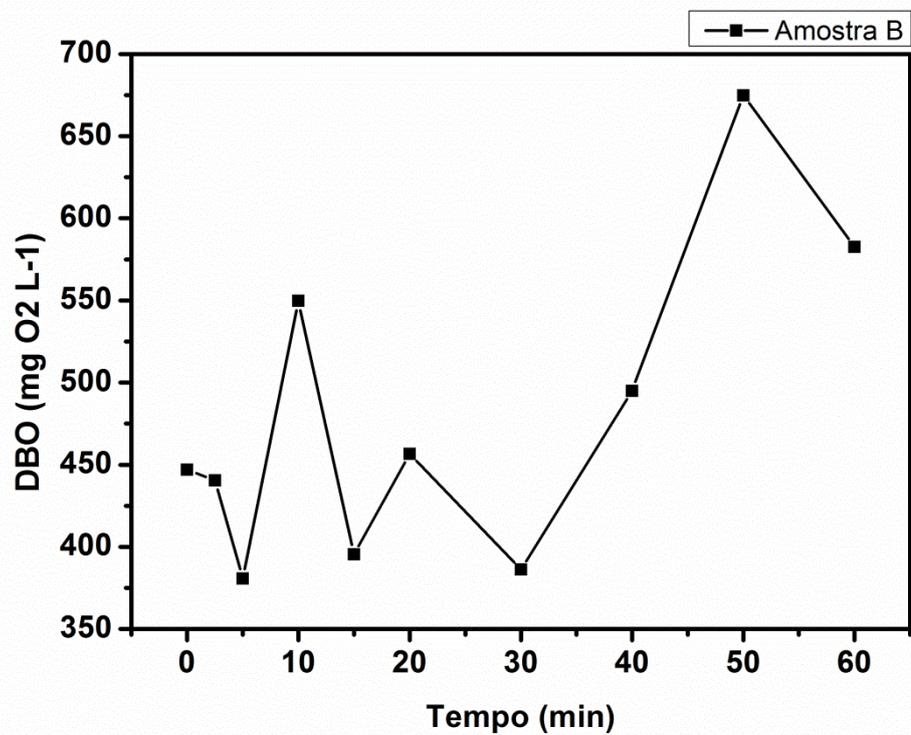


Figura 19 - Resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio referente as amostras B do processo.

Na tabela 3 apresenta-se a biodegradabilidade do efluente, que pode ser dada pela equação 11:

$$\text{Biodegradabilidade} = \frac{DBO}{DQO} \quad (11)$$

Quanto mais próximo de 1 mais biodegradável é o efluente, e quanto mais próximo de zero menor a biodegradabilidade do efluente, lembrando que essa relação é útil quando o efluente é oxidável pela metodologia de DQO.

Tabela 3 – Variação da biodegradabilidade do efluente tratado.

Tempo (min)	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Biodegradabilidade
0	447,04	549,77	0,813
2,5	440,5	528,05	0,834
5	380,74	469,1	0,812
10	549,68	627,33	0,876
15	395,44	512,54	0,772
20	456,55	475,31	0,961
30	386,18	487,72	0,792
40	494,95	624,23	0,793
50	674,85	735,92	0,917
60	582,6	583,89	0,998

Ao analisar a Tabela 3 é possível afirmar que o efluente tem seus valores de biodegradabilidade aumentados com a aplicação do processo de eletrodegradação, o que diz respeito a facilidade que os compostos que foram formados, serem metabolizados por microrganismos mais facilmente que os seus precursores. Sendo assim pode-se afirmar que a eletrodegradação foi eficiente no aumento da biodegradabilidade do efluente industrial.

7.2.6 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os resultados de quantificação dos compostos fenólicos mostraram uma redução efetiva na quantidade desses compostos que podem ser prejudiciais a saúde, pois os grupos fenóis podem sofrer substituição nucleofílica formando

Clorofenóis e Nitrofenóis, substâncias que tem alto teor de toxicidade portanto trazem malefícios para os seres vivos em geral com concentrações muito baixas (RUSSELL, 1999).

A seguir as Figuras 20 e 21 demonstram a redução destes compostos em função do tempo que a amostra foi exposta ao tratamento.

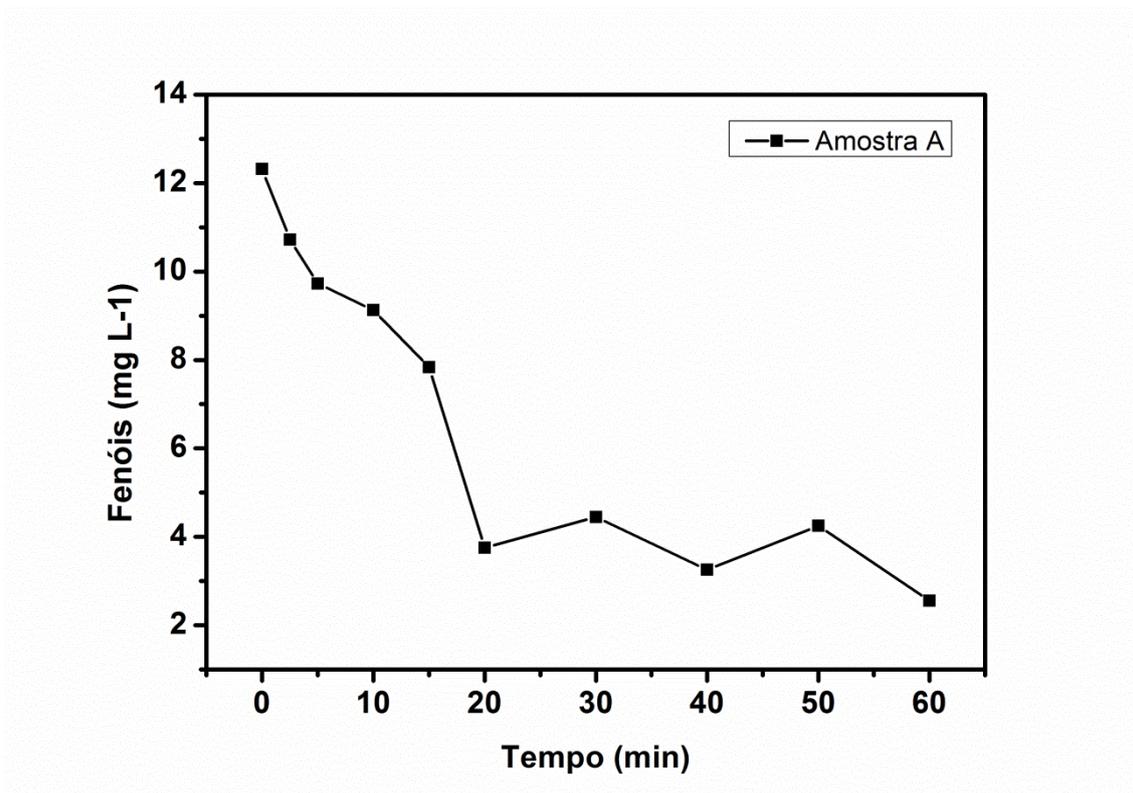


Figura 20 - Resultados da degradação de Compostos Fenólicos referente as amostras A do processo.

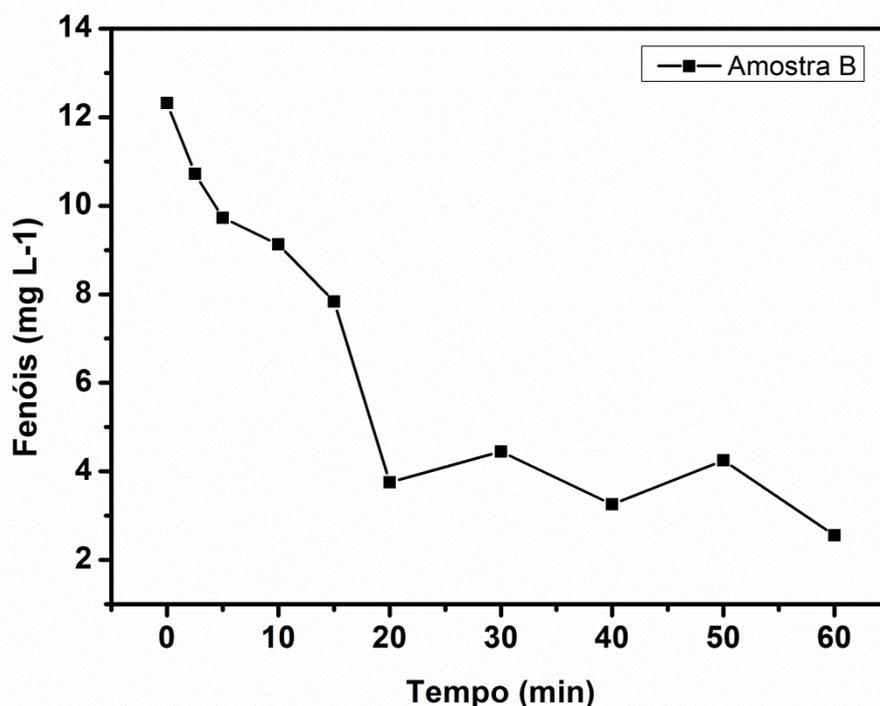


Figura 21 - Resultados da degradação de Compostos Fenólicos referente as amostras B do processo.

Como observado, a redução foi muito significante chegando a 84,34%, com valores que eram de 13,16 mg L⁻¹ com o efluente bruto e foram reduzidos após um período de exposição ao tratamento de 60 minutos, para 2,06 mg L⁻¹. Estes valores demonstram que o processo de eletrodegradação se mostra muito eficiente na degradação de compostos fenólicos, compostos estes que são de difícil remoção de efluentes industriais.

No entanto, a redução não alcançou o valor máximo permitido para tornar o descarte permitido dentro da legislação vigente usada em nosso país, que é de 0,5 mg L⁻¹. Porém, ao analisarmos parâmetros de outros órgãos fiscalizadores como a EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana), que estipula como limite máximo de compostos fenólicos a quantidade de 5 mg L⁻¹, podemos considerar esta quantidade de composto caracterizado no período mais longo de tratamento como aceitável (EPA, 1984).

Observando a redução significativa tanto da cor quando dos compostos fenólicos, tornou-se necessário a linearização destes resultados para análise dos mesmos junto aos da cinética de degradação a fim de justificar os

resultados deste trabalho. A Figura 22 demonstra os resultados linearizados dos compostos fenólicos.

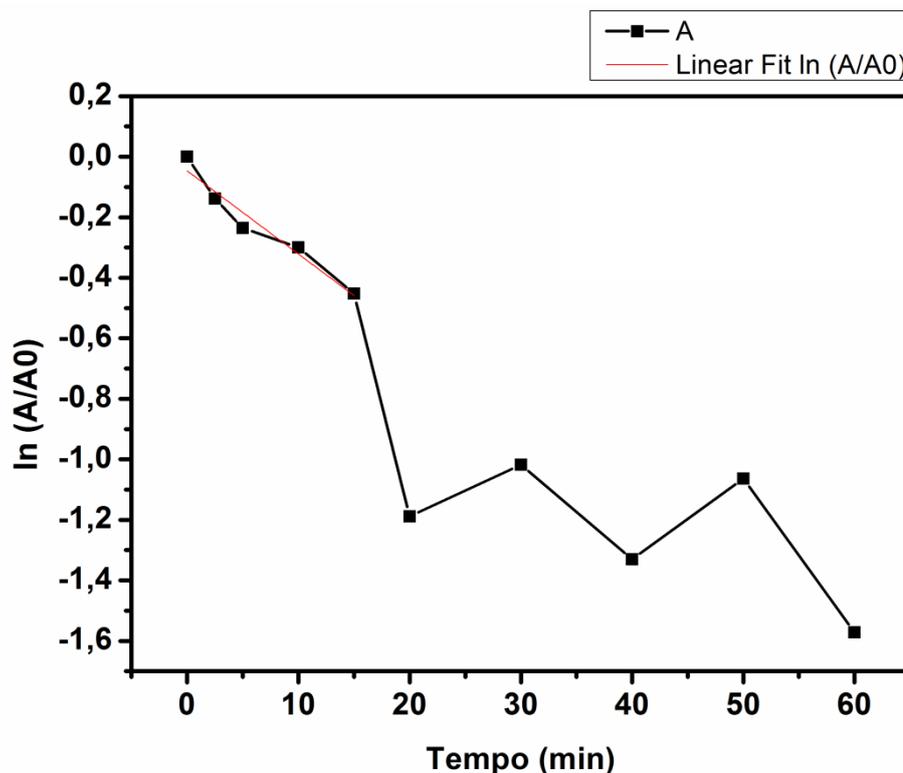


Figura 22 - Linearização dos resultados obtidos nas análises de compostos fenólicos.

Portanto, ao observar a Figura 22, que obteve coeficientes de correlação e angular de 0,93136 e -0,02747 respectivamente demonstra a relação que a mesma tem com a Figura 14, onde após o tratamento ultrapassar o período de 15 minutos, ocorre um decréscimo nos valores de absorvância. Assim podemos relacionar os resultados da degradação dos compostos cromóforos, que atribuem cor a amostra, com os compostos fenólicos presentes no efluente.

8 CONCLUSÃO

No presente trabalho, aplicou-se a técnica de eletroxidação com intuito de tratar o efluente proveniente da coloração de lentes da indústria oftálmica Segment Soluções Ópticas.

As análises Demandas Químicas e Bioquímicas de Oxigênio mostraram que houve um aumento na biodegradabilidade do efluente que passou de 0,8

para 0,9. Além disso, as outras análises utilizadas mostraram-se eficientes no estudo da degradação do efluente. Utilizando a análise de espectrofotometria na região UV-VIS foi possível verificar a degradação do corante, sendo que houve 98,81% de diminuição no valor de absorbância, o que indica a degradação de grupos cromóforos presentes no efluente tratado.

A eletrodegradação do efluente mostrou-se eficiente na degradação compostos fenólicos presentes na amostra, sendo que a descoloração do efluente pode ser correlacionada com a oxidação destes compostos.

Sendo assim, pode-se afirmar que a técnica de eletrodegradação mostrou-se eficiente e viável para a degradação de efluentes reais oriundos de indústrias oftálmicas. Como a degradação de tais compostos foi observada até 15 minutos de reação de eletroxidação. Sugere-se que em trabalhos futuros, associem-se outras técnicas de degradação como processos oxidativos avançados ou tratamentos biológicos.

9 REFERÊNCIAS

AMORIM, C. C., et al. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para a degradação de corante azo**. Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 14, nº 4, 2009.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA. 2005.

BORBA, F. H., **Aplicação dos Processos Foto-Fenton e Eletrofloculação no Tratamento de Efluente de Curtume**, 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

CERQUEIRA, A. A., **Aplicação de técnica de Eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro, 2006, p.37.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**.

DA ROSA, M. F., et al. **Tratamento de resíduos químicos gerados em aulas experimentais do curso de química da Unioeste-Toledo: degradação de corantes azóicos utilizando radiação ultravioleta**, Revista Varia Scientia, Toledo, Vol. 4, nº 8, p. 2-3,2003.

EPA - Environmental Protection Agency, **Method 604, Phenol**. Part III, 40 CFT Part 136, Fed Regist, p.58, 1984.

FABRIS, D. M., **Tratamento de Resíduos Gerados na Indústria Oftálmica Utilizando Processos Fenton**. Trabalho de Conclusão de Curso. Paraná. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco. p. 36, 2014.

FORNARI, M. M. T., **Aplicação da Técnica de Eletrofloculação no Tratamento de Efluentes de Curtume**. Dissertação de Mestrado. Paraná. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. P.122, 2007.

FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. **Anodic oxidation of organics on**

thermally prepared oxide electrodes. Current Topics in Electrochemistry, v.5, n.2, p.71-91, 1997.

GUARATINI Claudia C. I., ZANONI, Maria. V. B. **Corantes têxteis**. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP. São Paulo, Araraquara, 1999.

HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J., **Fundamentos de Física**. Vol. 3, 8ª Ed., São Paulo: editora LTC, 2009.

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

Laboratório de Material Didático Multimídia (LMDM). **Ciência dos Materiais**. CETEC-MG. Disponível em: <http://www.cienciasdosmateriais.org>.

LAVORENTI, A. **Atividade Iônica**, Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP, Piracicaba, São Paulo, p. 10, 2002.

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

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

MOTHEO, A. J. et al. **The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.11, n.1, p.16-21, 2000.

Mundo Educação. **Eletrolise em meio aquoso**. Rede Omnia. Disponível em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/eletrolise-meio-aquoso.htm>. Acesso em: 26 de maio, 2016.

NOGUEIRA, Raquel. F. P., et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton**. Química Nova, vol.30, nº2, 2007.

PITANGA, A. F., **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de cetoconazol em formulações farmacêuticas utilizando**

eletrodo de pasta de carbono modificado com hemina – São Cristóvão, 113 f., 2009.

PLAMBECK, J. A. **Electroanalytical chemistry: basic principles and applications**. Nova Iorque : John Wiley & Sons, 1982.

PROENC. Textos de Química, Araraquara, São Paulo. Disponível em: <http://www.proenc.iq.unesp.br/index.php/quimica/65-eletrolise>.

ROZENBERG, I. M., **Química Geral**, volume único, 1ª ed., São Paulo: editora Blucher, 2002.

RUSSEL, J.B., **Química Geral**, vol. 1, 2ª ed., São Paulo: Makron Books, 1994.

RUSSELL, I. M.; BURTON, S. G.; **Anal. Chim. Acta** 1999, 389, 161.

SILVA, J. **DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA ELETRODEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA POR AGENTES OXIDANTES GERADOS IN SITU.**, Universidade Federal do Sergipe. São Cristóvão, Sergipe, 2012.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIMOND O.; COMNINELLIS CH.; SCHALLER V. **Theoretical model for anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes**. *Electrochemistry Acta*. v.42, n.13-14, p.2009-2012. 1997.

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

SOUSA, Cleyton Marcos M., et al. **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais**. *Química Nova*, vol.30, nº2, 2007.

UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S.H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAU, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. **Chemosphere**, p. 55-60, 2005.

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