

ESTUDO DE CASO UTILIZANDO ENSAIO DE TRATABILIDADE POR OXIDAÇÃO
AVANÇADA (POA) PARA REMOÇÃO DE FENOL DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Ivan Soares de Moraes, gestor da ISM Saneamento Ambiental tem vivência na área de Utilidades, Meio Ambiente e Projetos. Adquiriu conhecimentos em água potável e industrial, Efluente físico-químico e biológico ao longo de 30 anos de atuação na área industrial.

- Ex Mestrando do IPT na área de Meio ambiente em Mitigação de Impactos Ambientais.
- MBA – Gestão Estratégica de Negócios pela Faculdade de Valinhos.
- Pós-graduado em Química pela Faculdade Oswaldo Cruz.
- Tecnólogo em Processos Químicos pela Fatec-Campinas.
- Licenciado em Química pela Universidade Ibirapuera.
- Técnico Industrial pela ETE Getúlio Vargas.

1. RESUMO

Este trabalho foi realizado visando o enquadramento do analito Fenol presente em uma amostra de efluente industrial para atendimento do Decreto Estadual 8468/76, aprovado pela Lei 997/76.

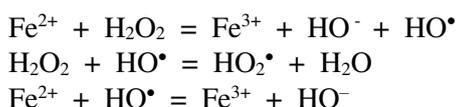
Por força de legislação as empresas no Estado de São Paulo necessitam atender ao padrão de descarte para efluentes líquidos. Ocorre que dependendo da concentração do analito presente no efluente, torna-se difícil sua remoção em processos convencionais de tratamento.

Ciente desta dificuldade, o projetista necessita de informações as quais são obtidas na execução do Ensaio de tratabilidade de forma a considerar o melhor custo-benefício para seu cliente. Nesta fase o Ensaio de tratabilidade também é conhecido como Estudo preliminar de projeto servindo como referência no estudo do processo.

Dadas as características do efluente bruto, foi utilizado como uma das fases de operação unitária a clarificação para remoção de Sólidos suspensos e posterior oxidação em processo Fenton sem desconsiderar o tratamento preliminar do efluente.

A rota de tratamento adotada se mostrou eficiente obtendo resultados superiores a 90% de eficiência.

A reação de Fenton leva a formação de radicais livres e reativos.



O radical (HO^\bullet) é capaz de oxidar substâncias orgânicas, sua posição na série de potencial de oxidação é inferior somente ao flúor.

2. INTRODUÇÃO

Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos presentes nos sistema de tratamento de esgoto e tem registro no Chemical Abstrats Service (CAS) 108-95-2.

A exposição ao fenol pode provocar queimaduras na pele, danos ao fígado, urina escura, batimento cardíaco irregular e até mesmo a morte.

O ensaio de tratabilidade é um ensaio realizado em bancada com amostras de efluentes com o objetivo de determinar a rota e os melhores parâmetros de tratamento.

Os efluentes apresentam as características dos processos a partir dos quais são gerados, o que tornam o ensaios de tratabilidade únicos com características particulares a cada processo.

De forma prática separamos os efluentes brutos de acordo com seu grau de complexidade, avaliando a presença de matrizes metálicas, oleosas ou de ativos específicos. Para todas as etapas de melhoria da qualidade do efluente elas devem ser avaliadas e registradas.

No processo de clarificação o efluente bruto após sua tratabilidade apresenta duas fases, uma fase chamada de clarificado e a fase sólida chamada de lodo. Após a separação das fases são realizadas análises laboratoriais para avaliação da qualidade do clarificado e para o lodo é realizada a determinação dos teores de sólidos e umidade além do tempo de decantação.

3. METODOLOGIA

Este estudo trata-se de uma pesquisa quantitativa utilizando o ensaio de tratabilidade para um efluente contendo Fenol, a empresa geradora está localizada no interior de São Paulo e pretende atender ao padrão de lançamento do Decreto Estadual 8468/76 Artigo 19A.

3.1. Amostragem

A amostragem foi realizada pelo cliente e realizada de forma proporcional com volume final de 1.000,0 Litros e posteriormente fracionada para bombonas de 50,0 Litros.

A amostra foi encaminhada para a ISM Saneamento e cadastrada para o início dos procedimentos utilizando um código de identificação mantendo o acordo de confidencialidade entre o cliente e a ISM Saneamento.

3.2. Caracterização da amostra bruta:

Parâmetros Analíticos	Amostra bruta	Unidades
Arsênio	0,0136	mg/L
Cádmio	0,006	mg/L
Chumbo	0,006	mg/L
Cianeto total	0,0157	mg/L
Cobre total	0,0138	mg/L
Cromo hexa	<0,01	mg/L
Cromo Total	0,0463	mg/L
Estanho, total	0,006	mg/L
Fenóis	26,3	mg/L
Ferro solúvel	5,47	mg/L
Fluoreto	1,44	mg/L
Mercurio total	0,0001	mg/L
Níquel total	0,0644	mg/L
Óleos e graxas	12,1	Mg/L
Prata total	0,006	mg/L
Sólidos sedimentáveis	<0,1	mL/L
Selênio	<0,006	mg/L
Zinco total	0,168	mg/L
BTEX total	115,5	µg/L
pH	3,96	UpH
Temperatura	20,9	°C
Condutividade	53.293,0	µS/Cm

Cor aparente	1900,0	PtCo
Sólidos Sedimentáveis	<0,5	mL/L
Turbidez	289,0	FAU

Tabela: 01

3.3. Ensaio de clarificação do efluente bruto:

Foi realizado o processo de clarificação antes da redução do fenol, uma vez que reduzindo os teores de Sólidos em suspensão é possível aumentar a eficiência do processo Fenton e diminuir a dosagem de produtos químicos.

A amostra bruta foi fracionada para o equipamento de teste de jarro para o início dos procedimentos.

Foi determinado o melhor pH de floculação e a melhor dosagem de coagulante, passando posteriormente a fase de aplicação do processo Fenton.

Os jarros contendo o efluente bruto tiveram sua alcalinidade corrigida com Hidróxido de cálcio na concentração de 20% o que corresponde a 200,0 g/L e com faixa de trabalho entre 6,0 e 10,0 UpH.

Foi dosado coagulante a base de alumínio com 10% de alumina (Al_2O_3) com densidade de 1,2 g/L e pH da solução a 10% entre 0,5 e 1,5 UpH (Tricloreto de alumínio). A dosagem inicial foi fixada em 2,0 mL da Solução preparada a 20% o que corresponde a 200,0 g/L.

Também foi utilizado um polieletrólito de média carga e médio peso molecular em pó como auxiliar de coagulação, o mesmo foi preparado e aplicado na concentração de 0,1% o que corresponde a 1,0 g/L.

Para este ensaio foram utilizados jarros com volume de 1.000,0 mL.

O Tempo de reação médio entre mistura rápida e lenta foi de 15,0 minutos.

O gradiente de velocidade em mistura rápida foi de 400 G, seg^{-1}

O gradiente de velocidade em mistura lenta foi de 20 G, seg^{-1}

A taxa de decantação aplicada foi de 46,0 $m^3/m^2.dia$ para retirada de amostras.

3.4. Reagentes utilizados:

Reagente	A: CaOH2	B: PAC	C: Polieletrólito
Concentração	20,0%	20,0%	0,1%
1,0 mL = X mg/L	200,0	200,0	1,0

Tabela: 02

3.5. Escolha do pH de coagulação (Reagente A):

Jarro	A: (mL)	pH	B: (mL)	pH	C: (mL)	pH
1	20,0	5,5	2,0	5,0	2,00	5,0
2	42,0	6,5	2,0	6,1	2,00	6,0
3	45,0	7,6	2,0	7,1	2,00	7,0
4	46,0	8,0	2,0	7,1	2,00	7,0
5	47,0	9,0	2,0	7,6	2,00	7,5
6	49,0	10,0	2,0	7,6	2,00	7,6

Tabela: 03

Nessa fase foi escolhido o jarro de número 4 com pH = 8,0 UpH.

Consumo da solução de Hidróxido de cálcio (CaOH_2) foi de 46,0 mL, correspondente a 9,2 kg/m^3 .

3.6. Escolha da dosagem do coagulante (Reagente B):

Jarro	A: (mL)	pH	B: (mL)	pH	C: (mL)	pH
1	46,0	8,0	0,1	7,8	2,00	5,0
2	46,0	8,0	1,0	6,6	2,00	6,0
3	46,0	8,0	2,0	7,1	2,00	7,0
4	46,0	8,0	3,0	7,1	2,00	7,0
5	46,0	8,0	4,0	7,6	2,00	7,5
6	46,0	8,0	5,0	7,6	2,00	7,6

Tabela: 04

A dosagem de coagulante escolhida foi de 4,0 mL/L realizada no jarro 5, onde apresenta zero de turbidez e pH final próximo a 7,6.

O consumo da solução de coagulante (Tricloreto de alumínio) foi de 4,0 mL, correspondente a 0,8 kg/m^3 .

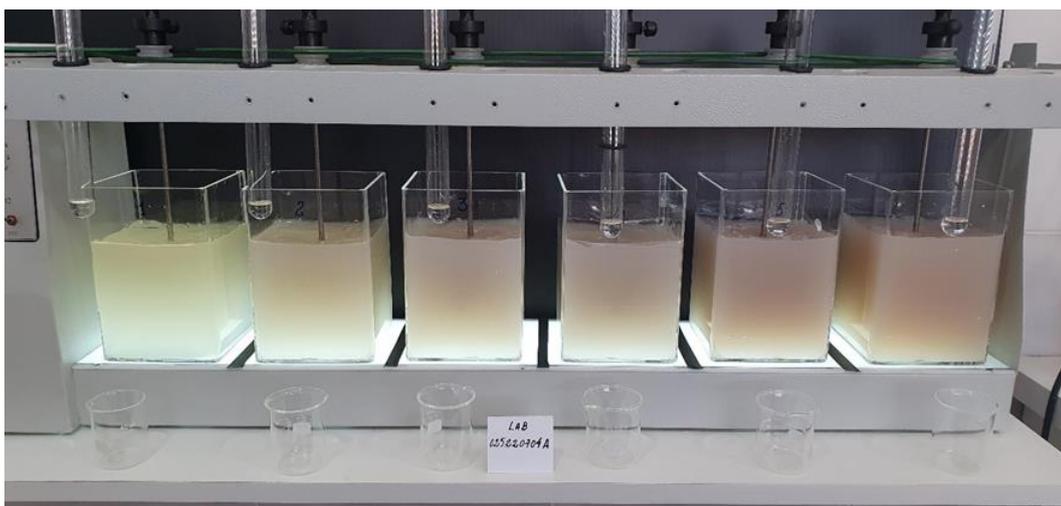


Foto: 01 (efluente após correção do pH)



Foto: 02 (efluente após decantação)

3.7. Resultados obtidos na clarificação (Teste de jarro):

Parâmetros	Unidades	Amostra bruta	Amostra tratada					
			1	2	3	4	5	6
pH	UpH	3,96	5,00	6,00	7,00	7,00	7,50	7,60
Temperatura	°C	20,90	17,30	17,20	17,20	17,20	17,10	17,20
Condutividade	µS/Cm	53.293,0	38.407,00	39.641,00	40.121,0	40.200,00	40.546,00	41.393,0
Cor aparente	PtCo	1.900,0	209,00	190,00	183,0	218,00	165,00	192,0
Resíduo sedimentável	ml/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Turbidez	FAU	289,0	9,00	6,00	2,0	1,00	0,00	0,0
Aspecto	Leitoso		Clarificado	Clarificado	Clarificado	Clarificado	Clarificado	Clarificado

Tabela: 05

3.7.1. Parâmetros analíticos avaliados:

Parâmetros	Amostra bruta	Após tratabilidade físico-química	Unidades
Arsênio	0,0136	0,0322	mg/L
Cádmio	0,006	<0,006	mg/L
Chumbo	0,006	<0,006	mg/L
Cianeto total	0,0157	<0,005	mg/L
Cobre total	0,0138	<0,006	mg/L
Cromo hexa	<0,01	<0,01	mg/L
Cromo Total	0,0463	0,127	mg/L
Estanho, total	0,006	<0,006	mg/L
Fenóis	26,3	19,6	mg/L
Ferro solúvel	5,47	<0,006	mg/L
Fluoreto	1,44	0,823	mg/L
Mercúrio total	0,0001	<0,0001	mg/L
Níquel total	0,0644	0,214	mg/L
Óleos e graxas	12,1	<10,0	Mg/L
Prata total	0,006	<0,006	mg/L
Sólidos sedimentáveis	<0,1	<0,1	mL/L
Selênio	<0,006	0,006	mg/L
Zinco total	0,168	0,044	mg/L
BTEX total	115,5	<2,0	µg/L

Tabela: 06

3.8. Ensaio Fenton:

Após o primeiro ensaio de tratabilidade (clarificação) e de posse das dosagens de alcalinizante, coagulante e polímero o ensaio foi novamente reproduzido em um reator físico-químico utilizando o volume de 12,0 Litros.

O volume clarificado foi fracionado para o equipamento de teste de jarro e teve a relação de sal de Ferro e Peróxido variando de 0,8:1 (2,5 g /L de Sulfato ferroso para 3,0 g/L de Peróxido de

hidrogênio) e 1:45 (1,5 g/L de Sulfato ferroso para 67,55 g/L de Peróxido de hidrogênio) no efluente clarificado.

O tempo de reação após dosagem do Sulfato ferroso foi estipulado em 30,0 minutos.

O tempo de reação após dosagem do Peróxido de hidrogênio foi de 60,0 minutos.

A taxa de decantação aplicada foi de 46,0 m³/m².dia para retirada de amostras.

Os gradientes de velocidade adotados foram de 200,0 G Seg-1 para mistura rápida e 20,0 G Seg-1 para mistura lenta.

3.9. Reagentes utilizados:

Reagente	A: HCl, tal e qual	B: FeSO ₄	C: H ₂ O ₂ (130V)	D: NaOH, tal e qual	E: PAC	F: Polímero
Concentração	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	20,0%	0,1%
1,0 mL = X mg/L	1000,0	1000,0	394,0	1000,0	200,0	1,0

Tabela: 07

3.10. Melhor dosagem aplicada:

Jarro	A: (mL)	pH	B: (mL)	pH	C: (mL)	pH	D: (mL)	pH	E: (mL)	pH	F: (mL)	pH
1	18,0	3,0	1,5	6,8	114,00	6,7	16,0	9,00	2,0	7,20	1,0	7,20

Tabela: 08

Inicialmente o pH do efluente foi reduzido com ácido e dosado o Sulfato ferroso, na sequência foi dosado o Peróxido de hidrogênio.

Aguardado os tempos de reação de cada reagente, as amostras tiveram sua alcalinidade corrigida com Hidróxido de sódio (NaOH, líquida PA, tal e qual) e em seguida dosado o Tricloreto de alumínio (coagulante), solução a 20% m/v e o Polímero aniônico (Auxiliar de floculação), solução a 0,1% m/v.

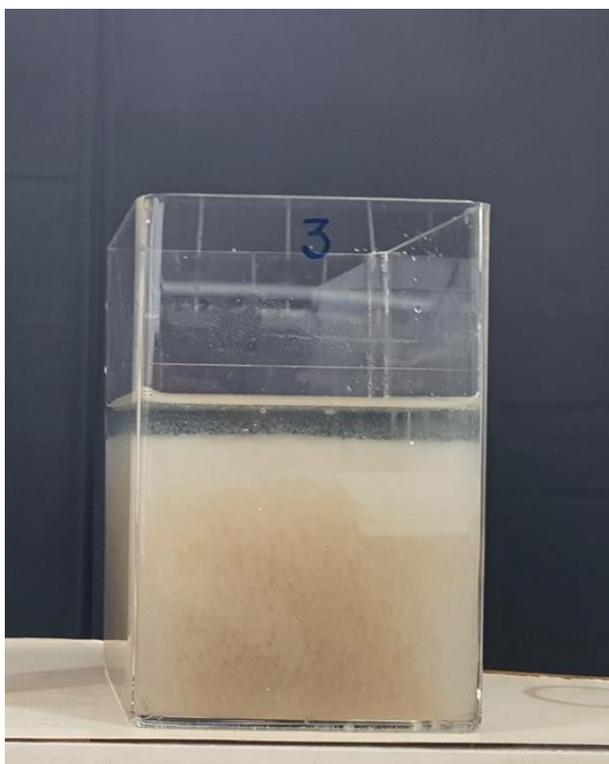


Foto: 03 (melhor jarro após aplicação da oxidação com Fenton)

3.11. Consumo de reagentes para processo Fenton a partir da amostra clarificada:

CONSUMOS	
Reagente	Kg/m ³
Ácido clorídrico	18,0
Sulfato ferroso	1,5
Peróxido (130V)	44,9
NaOH (50%)	16,0
Tricloreto Al (10%)	0,4
Polieletrólito aniônico	0,001

Tabela: 09

3.12. Resultados obtidos de fenol após o processo Fenton (melhor amostra):

Parâmetros	Amostra bruta	Tratabilidade após processo Fenton	Unidades
FENOL	26,3	2,6	mg/L

Tabela: 10

3.13. Geração de lodo

O tempo de decantação para os ensaios de adensamento foi estipulado em 60 minutos.

O volume de lodo gerado na fase de clarificação foi de 300,0 mL/L de lodo decantado com valor teórico de sólidos de 3,0% com 97% de umidade.

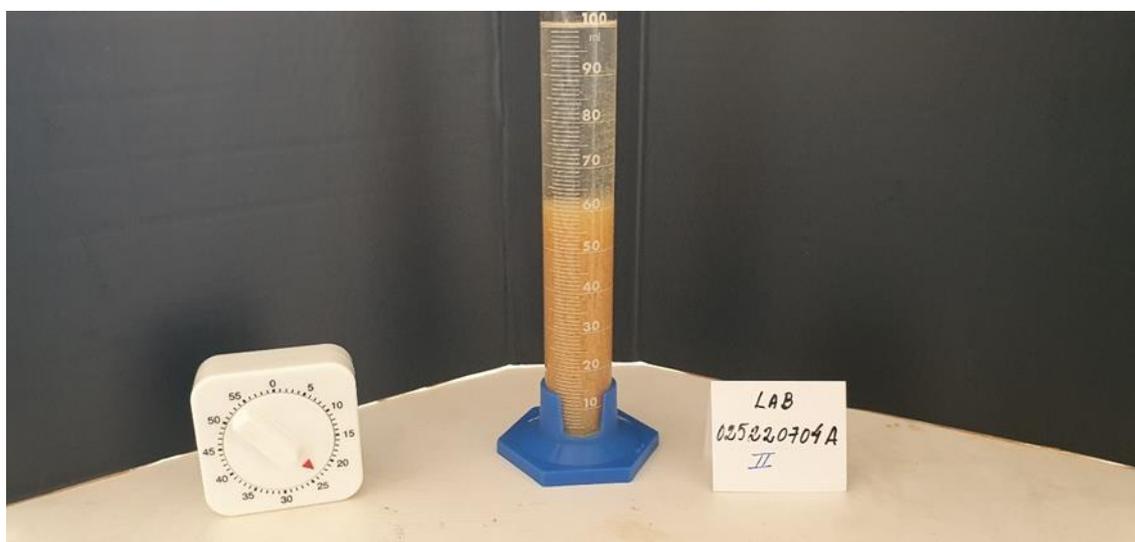


Foto: 04 – Após 35 minutos (Clarificação)

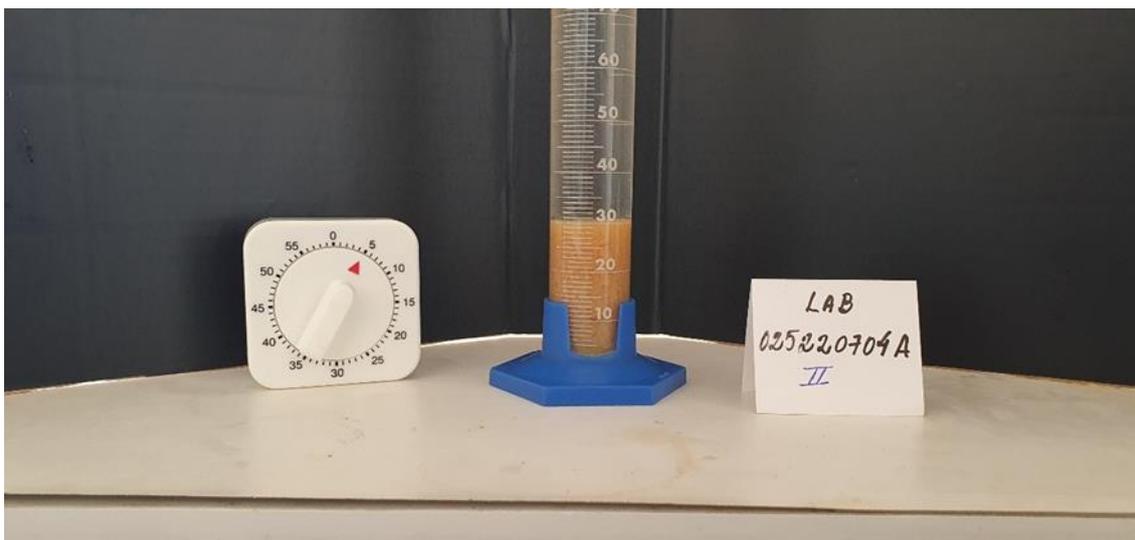


Foto: 05 após 55 minutos



Foto: 06 – Início da sedimentação (Fenton)

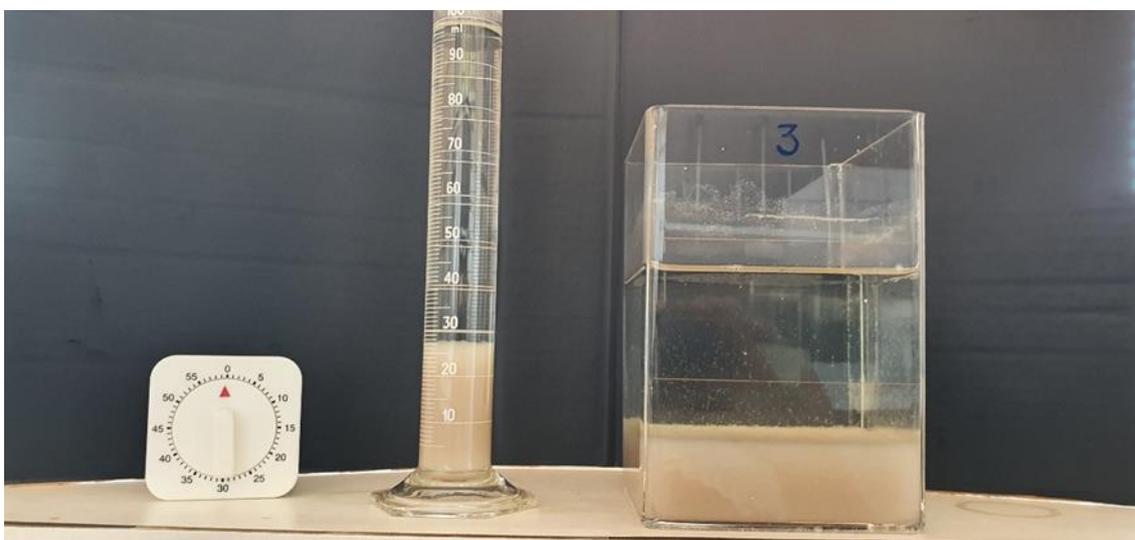


Foto: 07 – após 60 minutos de sedimentação.

O volume de lodo sedimentado na fase de oxidação Fenton foi de 270,0 mL/L, com valor teórico de sólidos de 3,0% com 97% de umidade.

O volume total de lodo sedimentado no processo na fase de Clarificação e Fenton foi de 570,0 mL/L.

4. CONCLUSÕES

Após a clarificação do efluente e a aplicação da oxidação Fenton o Fenol apresentou redução de 98,0%.

$$Eficiência (\%) = \frac{Analito\ inicial - Analito\ final}{Analito\ inicial} \times 100$$

O melhor jarro com a menor dosagem foi o jarro 3, considerando a relação Sulfato ferroso e Peróxido de hidrogênio 1:30 na segunda fase.

Foi evidenciado que após o estudo na amostra ensaiada, o analito Fenol atende ao padrão de descarte do Artigo 19A, conforme Decreto 8468/76.

5. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA TRATABILIDADE

TÉCNICA	PARÂMETROS	REFERÊNCIA
Potenciométrico	pH (25,0 °C)	SMWW, 4500 B 23rd ed. ou ABNT NBR 9251
	Fluoreto	SMWW, 4500 C 23rd ed.
	Sólidos totais dissolvidos	SMWW, 2510 B 23rd ed.
	Condutividade	SMWW, 2510 B, 23rd / 9050A, EPA
Volumétrico	Resíduo sedimentável	SMWW, 2540 G 23rd ed.
	Líquidos livres	ABNT NBR 12988
Gravimétrico	Sólidos totais	SMWW, 2540 B 23rd ed.
	Sólidos suspensos totais	SMWW, 2540 D 23rd ed.
Fotométrico	Cor aparente	SMWW 2120 C, 23rd ed.
	Demanda Química de Oxigênio	SMWW, 5220 D 23rd ed.
	Turbidez (FAU)	Hach 8237
Termométrico	Temperatura	SM 2550 B 23rd ed.

Tabela: 11

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AZEVEDO NETTO, J.M, et all, **Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água**, 2ª Ed., SP: CETESB, 1976.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: Cetesb, 1993. 764p.
- BRASIL. Agência Nacional de Águas. **Guia Nacional de Coletas e Preservação de Amostras**. Brasília, 2011. 327p.
- BRASIL. Resolução Federal Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430. **Estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos**. Brasília, 2011.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios** v.5; BH: UFMG, 1997.
- DI BERNARDO, L; DI BERNARDO, A; FILHO, P.L.C. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em Estação de Tratamento de Água**. São Carlos: RiMa, 2002.p.237
- IMHOFF, Klaus e Karl. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**, 26ª ed. SP: Edgard Blücher, 1996.
- MACEDO, Jorge. **Águas & Aguas - Métodos Laboratoriais de Análises Físico-químicas e Microbiológicas**. Juiz de fora: 2001. 302p.
- METCALF, L; EDDY, H.P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. tradução Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 1980 p.
- NUNES, J.A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**, 3ª ed., SE: Triunfo Ltda, 2001.
- SÃO PAULO (Estado). Lei 997. **Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente**. São Paulo, 31 de maio de 1976. 41
- SÃO PAULO (Estado). **Decreto estadual 8468. Aprova o regulamento da Lei 997/76 que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente**, São Paulo, 8 de setembro de 1976.
- SÃO PAULO (Estado). **Secretaria do Meio Ambiente. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e Amostragem**. São Paulo, 2009.
- SKOOG, Douglas et al. **Fundamentos de Química Analítica**, 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013. 999p.
- VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, v.1, 2, 3, 4; 2ª ed.; BH: UFMG, 1996.