

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

RICARDO GUZ

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS FENÓLICOS GERADOS EM
AULAS PRÁTICAS DA UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA
FEDERAL DO PARANÁ – UTFPR, ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2013**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS PATO BRANCO
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

RICARDO GUZ

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS FENÓLICOS GERADOS EM AULAS PRÁTICAS
DA UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ – UTFPR,
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Pato Branco – PR
2013

RICARDO GUZ

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS FENÓLICOS GERADOS EM AULAS PRÁTICAS
DA UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ – UTFPR,
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **TRATAMENTO DE RESÍDUOS FENÓLICOS GERADOS EM AULAS PRÁTICAS DA UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ – UTFPR, ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 1.5** de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Marcio Barreto Rodrigues

Mário Antônio Alves da Cunha

Péricles Inácio Khalaf

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por toda graça concedida.

Ao Professor Marcio Barreto Rodrigues pela orientação prestada durante a realização deste trabalho.

Aos professores integrantes da banca examinadora, pela dedicação prestada.

Ao meu pai Paulo Sergio Guz, minha mãe Mariluci Gazzola Guz e minha noiva Bruna Eloiza Peres Luza por toda dedicação e apoio prestado durante a graduação.

Aos meus familiares por toda força concedida.

Aos meus amigos pelos momentos os quais passamos juntos nesta etapa.

RESUMO

GUZ, Ricardo. Tratamento de resíduos fenólicos gerados em aulas práticas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, através de processos oxidativos avançados. 2013. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Química – Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2013.

O trabalho desenvolvido teve como objetivo o estudo de processos oxidativos avançados (POA`s) na degradação de matéria orgânica constituinte de resíduos líquidos aquosos gerados em aulas práticas e pesquisas realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O estudo dos POA`s no tratamento de resíduos vem sendo muito disseminado, contudo a utilização de ferro zero (Fe^0) tem sido pouco estudada na degradação de matéria orgânica. Verificou-se através da aplicação de um planejamento fatorial de experimentos que a utilização de ferro zero no tratamento dos resíduos fenólico em conjunto com a radiação Ultravioleta e peróxido de Hidrogênio resulta em um alto índice de remoção da matéria orgânica quantificada através da Demanda Química de Oxigênio (DQO), com um tempo de 3 horas de reação. Proporcionou ao término deste trabalho um Procedimento Operacional Padrão (POP) para o tratamento de resíduos com está carga orgânica.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado, resíduo orgânico, Demanda Química de Oxigênio.

ABSTRACTS

GUZ, Ricardo. Treatment of phenolic wastes generated classes Federal Technological University of Paraná - UTFPR through advanced oxidation processes. 2013. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Química – Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2013.

The work aimed to study advanced oxidation processes (AOP's) in the degradation of organic matter constituent of aqueous liquid waste generated in practical classes and research conducted at the Federal Technological University of Paraná - UTFPR. The study of POA `s waste disposal has been widespread, however the use zero iron (Fe0) has been little studied in the degradation of organic matter. It was found by applying a factorial design of experiments that the use of iron in the treatment of zero waste phenolic together with UV radiation and hydrogen peroxide results in a high rate of removal of organic matter measured by the chemical oxygen demand (COD), with a time of 3 hours of reaction. Provided at the end of this work one Standard Operating Procedure (SOP) for the treatment of waste is organic load.

Keywords: Advanced Oxidative Process, organic waste, Chemical Oxygen Demand.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Métodos gerais de prevenção da poluição. Adaptado de SHEN (1995). (LORA, 2002)	16
Figura 2 - Envolvimento do bulbo de quartzo por aparas de ferro.....	23
Figura 3 - Envolvimento do bulbo de quartzo por aparas de ferro.....	23
Figura 4 - Gráfico Absorbância versus Concentração de ferro.....	26
Figura 5 - Perfil de liberação de ferro ao longo de 2 horas.	27
Figura 6 - Tratamento com peróxido de hidrogênio e ultravioleta.	29
Figura 7 - Tratamento com peróxido de hidrogênio, aparas de ferro e ultravioleta. ..	29
Figura 8 - Tratamento com peróxido de hidrogênio, aparas de ferro e ultravioleta. ..	29
Figura 9 - Tratamento com peróxido de hidrogênio e aparas de ferro.	29
Figura 10 - Gráfico de Pareto para DQO.....	30
Figura 11 - Gráfico dos efeitos principais para DQO.....	31
Figura 12 - Contornos da superfície de resposta estimada com ultravioleta fixo.	32
Figura 13 - Contornos da superfície de resposta estimada com peróxido de hidrogênio fixo.....	32
Figura 14 - Contornos da superfície de resposta estimada com Ferro zero fixo.	32
Figura 15 - Gráfico de Cubo para DQO.....	33
Figura 16 - Gráfico de Pareto para Fenóis totais.....	33
Figura 17 - Gráfico dos efeitos principais para Fenóis totais.....	34
Figura 18 - Contornos da superfície de resposta estimada com Ferro zero fixo.	35
Figura 19 - Contornos da superfície de resposta estimada com ultravioleta fixo.	35
Figura 20 - Contornos da superfície de resposta estimada com Peróxido de hidrogênio fixo.....	35
Figura 21 - Gráfico de Cubo para Fenóis totais.....	36
Figura 22 – Perfil da DQO ao longo do tratamento.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados durante a realização do trabalho.....	21
Tabela 2 - Níveis reais e codificados.....	23
Tabela 3 - Dados físico-químicos do efluente coletado.....	24
Tabela 4 - Dados referentes à curva de calibração de ferro.	25
Tabela 5 - Planejamento fatorial com resultado de eficiência.	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 DELIMITAÇÕES DO PROJETO	12
3 HIPÓTESES.....	12
4 OBJETIVOS	13
4.1 Objetivo Geral	13
4.2 Objetivos Específicos	13
5 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
5.1 Leis Ambientais e Problemáticas dos Efluentes com Carga Orgânica Fenólica .	13
5.2 Gestão laboratorial e geração de resíduos.....	17
5.3 Processos Oxidativos Avançados	19
6 MATERIAL E METODOS.....	21
6.1 Materiais.....	21
6.2 Métodos.....	21
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
7.1 Caracterização físico-química do efluente fenólico	24
7.2 Curva de calibração do ferro	25
7.3 Perfil de liberação do ferro	26
7.4 Estudos de otimização do tratamento fotoquímico.....	27
7.5 Análise estatística	30
7.6 Estudo cinético	37
7.7 Procedimento de análise do trabalho cinético	37
8 CONCLUSÕES	38
9 REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

Diversos fatores podem ser citados como precursores da crise ambiental que acomete o mundo, como: o aumento exponencial da população mundial, o aumento exponencial no consumo de energia, a intensificação do processo de industrialização e o processo de urbanização.

Para uma gestão ambiental de impacto a empresa antes mesmo de ser implantada deve pensar em todo seu processo de produção de forma que se verifique onde se pode melhorar para que não exista uma grande geração de resíduos, de modo que os resíduos formados possam ser recuperados ou reaproveitados pela própria empresa retornando ao processo de produção, ou que o resíduo formado seja um subproduto servindo de matéria prima para outro empreendimento, para que a ultima solução recorrente ao resíduo seja a destinação final (aterro, tratamento ou incineração).

Baseado no ponto de vista industrial pode-se aplicar o mesmo conceito na formação de futuros profissionais do setor produtivo, onde os conceitos obtidos em salas ou laboratórios universitários se tornarão coerentes e cada vez mais disseminado pelos alunos em sua vida pessoal e profissional. O conceito de estabilidade pode ser desenvolvido por professores universitários, que tenham um olhar crítico em relação aos problemas ambientais e primam pela formação acadêmica com visão ambiental, modo este que busque além de produzir mais e melhor, mas também um modo de produção menos prejudicial ao meio ambiente.

A substituição de substâncias tóxicas por substâncias não tóxicas, as reduções de quantidades de reagentes e a implantação de métodos de tratabilidade do resíduo gerado, são alguns dos exemplos que os docentes podem adotar buscando despertar e incentivar os alunos em relação à atenção e cuidados com o meio ambiente.

Contudo, cabe salientar que, para desenvolver o conhecimento e a pesquisa nem sempre é possível a não geração de resíduos, nestes casos um bom programa de gerenciamento de resíduos seguidos de procedimentos operacionais padrão (POP) para o tratamento do resíduo gerado, podem ser eficientes para a minimização do problema.

Sendo este o embasamento da proposta de trabalho, uma avaliação e possível otimização dos procedimentos de gerenciamento dos resíduos gerados nas

aulas práticas nos laboratórios de química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e o tratamento de resíduos fenólicos gerados pelas pesquisas realizadas ou aulas experimentais desenvolvidas, utilizando-se de processos oxidativos avançados (POA's) constituindo ao final um POP para o procedimento de melhor resultado.

2 DELIMITAÇÕES DO PROJETO

O trabalho foi realizado no laboratório de química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *campus* Pato Branco, onde primeiramente foi realizada a caracterização do resíduo estudado e quantificação de parâmetros como: DQO, fenóis totais e sólidos totais. Este mesmo resíduo foi submetido a um estudo de tratabilidade utilizando de processos oxidativos avançados associados de forma que se encontrem as melhores variáveis de estudo referentes à concentração de peróxido de hidrogênio, utilização ou não de ferro zero (Fe^0) e radiação ultravioleta. Após determinar estes parâmetros foi realizado um estudo cinético e concluído o trabalho com uma avaliação do processo de gerenciamento de resíduo já existente e o desenvolvimento de um procedimento operacional padrão para tratamento de efluente fenólico.

3 HIPÓTESES

O processo Foto-Fenton possibilita uma alta eficiência na redução da coloração no efluente oriundo de pesquisas e aulas realizadas na UTFPR.

A utilização de ferro zero combinado com peróxido de hidrogênio e radiação UV em meio ácido promove alta taxa de decomposição da matéria orgânica e compostos fenólicos constituintes de efluentes laboratoriais.

Ao final do tratamento proposto e segundo as condições otimizadas pelo estudo, o efluente pode ter como destino final a rede pública de esgoto?

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

O trabalho consistiu na realização de estudos de tratabilidade de resíduos aquosos fenólicos provenientes de aulas práticas ministradas nos laboratórios de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, utilizando-se de processos oxidativos avançados homogêneos assistidos com radiação UV.

4.2 Objetivos Específicos

Amostragem e caracterização físico-química do efluente gerado.

Estudos de tratabilidade de resíduos fenólicos através de processo oxidativo avançado utilizando Fe^0 combinado com peróxido de Hidrogênio e combinado com radiação ultravioleta.

Avaliação da efetividade dos procedimentos de gerenciamentos de resíduos dos laboratórios de química.

5 REFERENCIAL TEÓRICO

5.1 Leis Ambientais e Problemáticas dos Efluentes com Carga Orgânica Fenólica

O avanço da ciência e da tecnologia tem causado grandes benefícios ao ser humano, porém em contrapartida tem causado grandes impactos ao meio ambiente, logo, a meta nos dias de hoje é realizar um equilíbrio entre o desenvolvimento humano e sua sobrevivência no planeta terra. De forma que se evite ao máximo o choque causado no meio ambiente por sua influencia (LORA, 2002).

Poluição Ambiental: é a degradação do ambiente, ou seja, mudanças nas características físico-químicas ou biológicas do ar, água ou solo, que afetam negativamente a saúde, a sobrevivência ou as atividades humanas e de outros organismos vivos (LORA, 2002).

Uma forte carga de material orgânico biodegradável nos ambientes aquáticos em geral resulta em queda brusca da taxa de oxigênio livre para os seres

vivos deste ambiente aquático. Isto ocorre porque este material orgânico será consumido por microrganismos aeróbicos os quais irão aumentar sua atividade energética consumindo maior quantidade de oxigênio dissolvido diminuindo sua concentração no meio. Já em caso de ausência total de oxigênio nos leitos aquáticos os microrganismos anaeróbicos desenvolverão a decomposição de forma que ocorra a formação de gás sulfídrico e metano, gerando além de um forte odor uma alteração nas propriedades organolépticas da água muito elevada. Os dois casos podem ser resolvidos pela constante aeração do ambiente aquático, por isso que rios em constante movimento possuem biota mais complexa (PORTAL PROGRAMA ÁGUA AZUL).

“Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura, desde que não comprometa os usos previstos para o corpo d'água;

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

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1 - óleos minerais: até 20mg/L;

2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.” (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2008).

Ainda no mesmo artigo do CONAMA citado, compreende-se a concentração máxima que esse efluente deve ter de alguns compostos orgânicos, entre eles Fenóis totais possuem a menor concentração permitida para despejo em corpos de água com um teor máximo de 0,5 mg/L expresso em C₆H₅OH (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2008).

As taxas de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e de Demanda Química de Oxigênio (DQO) revela o grande potencial poluidor dos resíduos orgânicos. Segundo Di Bernardo e Paz (2008), DBO é a medida da quantidade de oxigênio dissolvida utilizado pelos micro-organismos na estabilização da matéria orgânica biodegradável, sob condições aeróbicas, em 5 dias a 20 °C. E DQO é um parâmetro analítico de poluição da água que quantifica a matéria orgânica biodegradável, além das substâncias orgânicas e inorgânicas oxidadas quimicamente.

A principal problemática da poluição de meios aquáticos por compostos orgânicos está relacionada o alto risco de toxicidade de algumas substâncias orgânicas como: o 2,4,6 triclorofenol, o qual é formado pela cloração de fenóis existentes na água durante os processos de oxidação/desinfecção da água de consumo, tal substância tem sido relacionada à incidência de linfomas, leucemia e tumores hepáticos em roedores, indicando provável risco de câncer em seres humanos. O benzeno é bioacumulativo e carcinogênico em humanos e animais, a principal técnica para sua remoção é através de adsorção com carvão ativado e aeração; Já diclorometano estudos realizados em laboratórios evidenciaram risco de câncer em animais por ingestão, indicando um potencial risco em seres humanos, possui como técnica de remoção a aeração; O tetracloreto de carbono existe suficiente evidencia de câncer de fígado e de rins em animais de laboratório, gerando potencial risco a saúde humana, tendo como técnica de remoção a aeração; Os agentes surfactantes ou detergentes apresentam apenas efeito organoléptico na água, sua remoção é feita pela coagulação e posterior filtração (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

O fenol é um dos contaminantes oxigenados encontrado em efluentes industriais, é incolor e cristalino bastante utilizado na desinfecção e na obtenção de polímeros. É bastante solúvel em água, esta característica acoplada a sua reatividade com o cloro o torna um sério contaminante ao meio ambiente e a sociedade de modo geral. A presença de compostos fenólicos em doses mínima já afeta o sistema nervoso e circulatório, de forma que ocorra uma redução na produção de células sanguíneas. A concentração de 0,002 mg/L de fenol já é o suficiente para deixar um sabor identificável na água. No ambiente aquático pode provocar a morte de peixes, e em elevadas concentrações pode perturbar e ser tóxico a bactérias utilizadas nos lodos ativados em unidades de tratamentos de

efluentes. Quanto mais complexa for a molécula dos compostos fenólicos maior sua toxicidade em relação à molécula de fenol (BRITTO; RANGEL, 2008).

A diminuição da poluição pode ser trabalhada quando se realiza mudanças em dois pontos do processo industrial: no produto e no processo, na figura 1 constam pontos de alta relevância para possíveis mudanças nestas áreas (LORA, 2002).

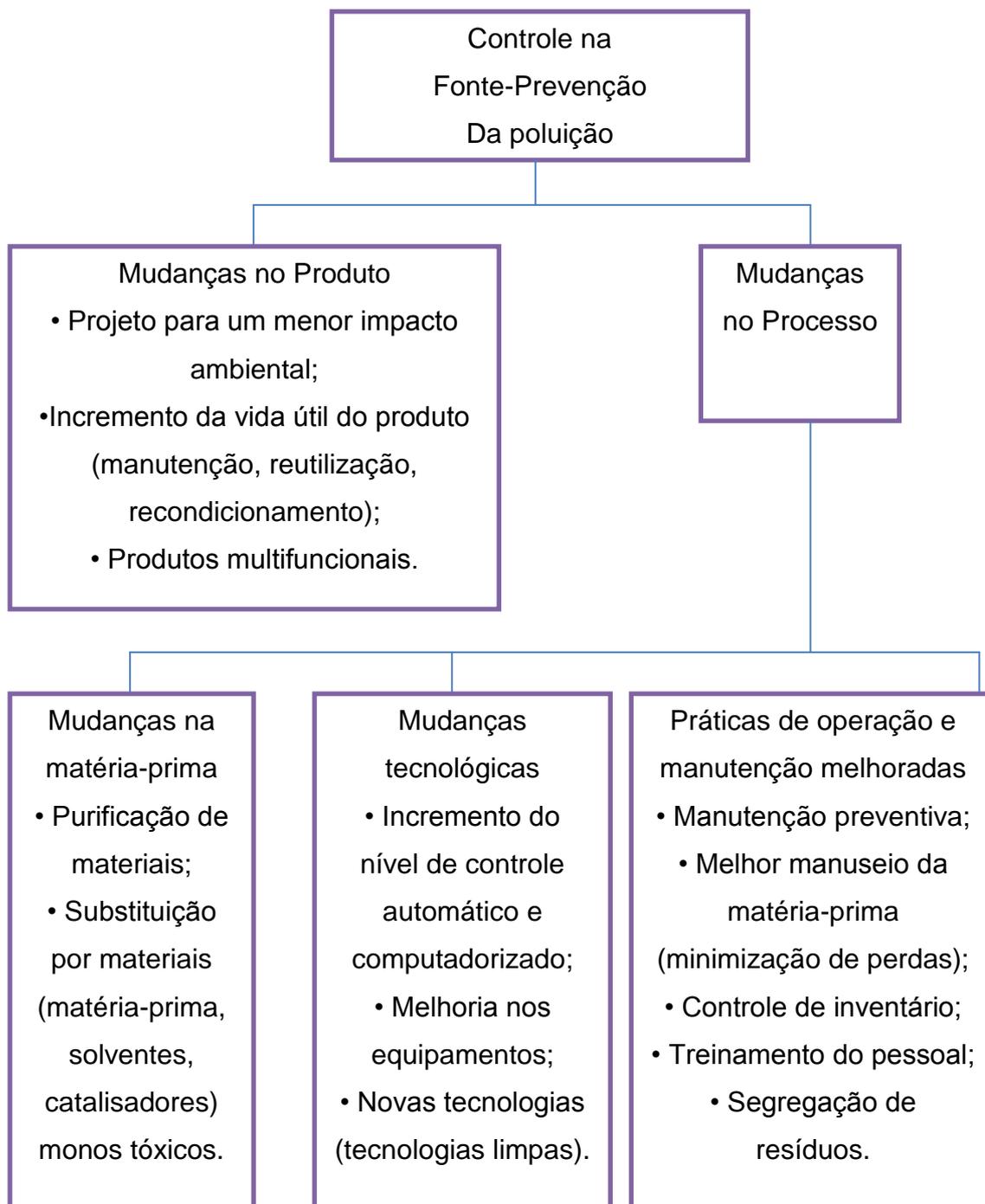


Figura 1 - Métodos gerais de prevenção da poluição. Adaptado de SHEN (1995). (LORA, 2002)

5.2 Gestão laboratorial e geração de resíduos

Nos anos 1990 os estudiosos e professores despertaram para a necessidade de realizar um gerenciamento nos resíduos gerados em laboratórios de ensino. Por mais que a geração destes resíduos nestas instituições seja mínima, a periculosidade e toxicidade dos resíduos formados são de igual ou até mesmo pior do que grandes fontes geradoras de resíduos, como as indústrias. Um programa de gerenciamento de resíduos em laboratórios de ensino superior ou técnico, não só é necessário para o meio ambiente e para a saúde pública como é de enorme importância na formação dos futuros profissionais ligados a esse ramo de atividade, pois a formação ética/ambiental também deriva nas universidades e escolas profissionalizantes (LAUDEANO; BOSCO; PRATES, 2011).

A formação de resíduos é de certa forma inevitável, porém a quantidade de resíduo gerado e a sua toxicidade é de inteira responsabilidade do profissional que o manipula. Logo se deve realizar em aulas experimentais e pesquisas, um estudo para que se possua um resultado positivo e expressivo utilizando o mínimo de reagente possível, para que consequentemente a geração de resíduos seja também mínima. O profissional responsável deve além de tentar minimizar a geração do resíduo, desenvolver uma recuperação/tratamento do resíduo ou coleta-lo para descarte final (incineração). Sendo assim, um programa de gerenciamento de resíduos é de total importância em todo e qualquer tipo de laboratório gerador de resíduos, vindo a evitar o descarte em pia (esgoto comum) e o descarte em lixo comum, sendo os resíduos destinados para locais apropriados. Desta forma evita-se um ensino errôneo que venha formar profissionais com um caráter ambiental bem aguçado e com um espírito profissional sustentável (LAUDEANO; BOSCO; PRATES, 2011).

“Recomenda-se que as aulas experimentais sejam planejadas, reduzindo-se ao máximo possível a escala dos processos laboratoriais. Dentre os benefícios alcançados com a diminuição de escala, pode-se destacar a redução da poluição, do nível de exposição aos materiais ou substâncias, do tempo reacional, dos riscos e da severidade dos acidentes, do volume de resíduos/rejeitos gerados e do custo dos experimentos.

Deve-se dar preferência a experimentos cujos resíduos possam, posteriormente, ser úteis em outras atividades experimentais. Entretanto, se não for possível o reuso, o material deve ser tratado e só poderá ser descartado, na pia ou no lixo comum, caso obedeça a padrões de segurança e esteja de acordo com as condições e exigências dispostas na legislação ambiental, seja em âmbito municipal, estadual e federal, como, por exemplo, a Resolução Conama Nº 357/2005 (BRASIL, 2005a) e a Norma ABNT/NBR 9800 (1987).” (MACHADO; MÓL, 2008).

A resolução do CONAMA citada trata da classificação dos corpos de água e suas diretrizes ambientais e também estabelece as condições e os padrões para lançamento de efluentes nos mesmos. Já a NBR 9800 trata dos Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Desta maneira observa-se uma grande importância na averiguação da legislação penal para todo tipo de resíduo gerado, bem como o seu cumprimento (ABNT, 1987) (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005).

A gestão de um laboratório de ensino em química é de enorme importância na geração de resíduos. Com isso, os profissionais devem adequar suas aulas experimentais da melhor forma possível no quesito geração de resíduos que venham necessitar de um tratamento ou descarte adequado posteriormente. A substituição de reagentes com caráter problemático por reagentes do cotidiano (ou alternativos) tem sido a maneira mais fácil e eficaz para a eliminação dos resíduos em esgoto ou lixo comum, desde que esta substituição não afete o objetivo da aula, e não fuja da teoria. A prática dos 4 Rs (Reduzir, Reusar, Reciclar e Recuperar) é muito bem aceita nas instituições de ensino e com um caráter ambiental elevado (MACHADO; MÓL, 2008).

Como em nem todas as atividades práticas é possível aplicar os 3 primeiros Rs, um bom programa de gerenciamento ajuda na hora de recuperar os resíduos ou até mesmo encaminhá-los a um aterro ou empresa para disposição final. Como cada classe de resíduo possui um destino diferenciado é de enorme gravidade realizar a mistura de resíduos perigosos com não perigosos, o armazenamento de resíduos orgânicos halogenados com os orgânicos não halogenados, o acondicionamento de resíduos incompatíveis em um mesmo frasco, uma vez que as formas de tratamento ou recuperação são bem diferenciadas para cada caso, por exemplo, compostos orgânicos halogenados não podem ser incinerados se o incinerador não possuir um chuveiro para lavagem do gás formado. Então cuidados devem ser tomados como armazenar separadamente resíduos de classes diferentes e incompatíveis, realizar uma rotulagem a mais completa possível, não encher totalmente o vasilhame utilizado para acomodação dos resíduos entre outros (MACHADO; MÓL, 2008).

5.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados constitui uma classe de tratamento especial que esta sendo apontada como muito promissora, trabalhando com baixas temperaturas e pressões. A base de seu funcionamento é através da formação de radicais hidroxila (OH^{\bullet}), que ao ser formado irá reagir com a matéria orgânica de forma espontânea e indiscriminadamente, atacando as duplas ligações ou substituindo hidrogênios em moléculas alifáticas. Tal processo produz como matéria final moléculas sem danos nocivos basicamente dióxido de carbono e água (BRITTO; RANGEL, 2008).

Os radicais hidroxila possuem um potencial redutor muito elevado em torno de 2,8 V em meio ácido, o que caracteriza como uma espécie extremamente ativa, podendo oxidar praticamente toda matéria orgânica à CO_2 e H_2O . A necessidade de tecnologias limpas para tratamento de efluentes tem feito com que a utilização de ozônio e peróxido de hidrogênio aumente por serem substâncias com um poder oxidante muito elevado (BRITTO; RANGEL, 2008).

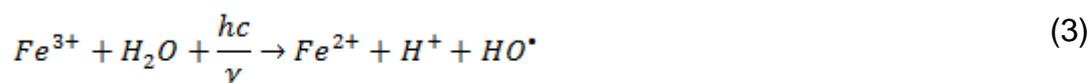
Existem vários processos de produção de hidroxila por processos oxidativos avançados e uma serie de combinações entre eles, sendo utilizado neste trabalho uma série de combinações para efetuar o tratamento do efluente. Será utilizado o sistema homogêneo associado a oxidantes e radiação UV (processo Foto-Fenton), onde será também realizada uma alteração neste processo com caráter de pesquisa como a utilização de ferro sólido.

5.3.1 Processos oxidativos avançados homogêneos (Processo Fenton)

Consiste na presença de íons Fe^{+2} em solução de peróxido de hidrogênio, seu funcionamento compreende a transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio sendo os íons de ferro presentes um catalisador homogêneo. Pode ser aplicado a uma série de efluentes contendo material orgânico diverso, sendo bastante efetivo na redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade também realiza uma elevada redução da cor e odor do resíduo (BRITTO; RANGEL, 2008).

Nos processos foto-Fenton a degradação da matéria orgânica se processa rapidamente, pois a utilização de radiação ultravioleta possibilita uma geração em grandes quantidades dos radicais hidroxilas (Equações 1-3), contudo essa alta geração de radicais faz com a taxa de peróxido de hidrogênio caia

proporcionalmente desfavorecendo a cinética da reação. Por outro lado à adição de grandes concentrações de peróxidos de hidrogênio irá realizar o efeito contrário em vez de fornecer radicais hidroxila passa a sequestrar o mesmo do meio, formando a hidroperoxila (Equação 5) que tem um caráter oxidante bem abaixo da hidroxila (SALVADOR; MARCOLINO; PERALTA-ZAMORA, 2012).



5.3.2 Remediação com ferro zero

A presença de material orgânico em meio aquoso facilita a corrosão de metais em seu estado fundamental (valência zero), logo a operação inversa possui também aplicabilidade à degradação de matéria orgânica por metais sólidos. O par formado pelo íon ferroso (Fe^{+2}) e o ferro (Fe^0) tem um potencial redutor igual a -0,440 V, o que lhe coloca a frente de outras espécies redutoras como: íons de hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos, oxigênio e muitos compostos orgânicos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

A presença de O_2 dissolvido e Fe^0 em meio ácido é favorável à produção de peróxido de hidrogênio. Tal fator ocorre através de uma série de reações: primeiramente ocorre a redução do oxigênio dissolvido formando superóxidos O_2^\bullet que por sua vez irão reagir imediatamente com o H^+ formando radicais peróxidos HO_2^\bullet , que por serem muito instáveis formam ligeiramente o peróxido de hidrogênio. Logo os íons Fe^{+2} oxidados do metal ferro reagem com o peróxido de hidrogênio realizando a reação de Fenton (PEREIRA; FREIRE, 2005).

6 MATERIAL E METODOS

6.1 Materiais

Os materiais e reagentes utilizados estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados durante a realização do trabalho.

Materiais	Reagentes
Tubos de ensaio	Orto-fenantrolina
Pipetas de 1, 2, 5 e 10 mL	Ácido clorídrico
Colorímetro de tubo	Ácido sulfúrico
Reator fotoquímico convencional de 500 mL	Peróxido de Hidrogênio
Aparas de ferro (Fe ⁰)	Hidróxido de sódio
pHmetro	
Lâmpada UV – 125 W	
Agitador magnético	

6.2 Métodos

6.2.1 Caracterização físico-química do efluente

A caracterização inicial do resíduo foi realizada no Laboratório de Qualidade Agroindustrial (LAQUA), o qual presta serviços vinculados a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Os testes de caracterização se fundamentaram em parâmetros básicos para determinação da eficiência do tratamento aplicado como: DQO (Demanda química de oxigênio) e fenóis totais. Adicionalmente, ensaios para determinação de sólidos totais e pH foram conduzidos nos laboratórios de Química da UTFPR.

6.2.2 Perfil de Liberação de Ferro

Com o objetivo de estabelecer a dose de ferro produzida a partir do ferro zero utilizado, foram realizados experimentos relativos à liberação de ferro (II) em solução. As concentrações deste íon foram em etapas mais avançadas do trabalho

consideradas como base para em conjunto com o peróxido de hidrogênio e radiação UV estabelecer condições padrão para tratamento do efluente fenólico.

Experimental: Primeiramente realizou-se uma limpeza das aparas de ferro para eliminar a camada passiva (camada oxidada), para isto foi utilizada uma solução de ácido clorídrico 6 mol/L por 5 minutos. Após este ataque ácido lavou com água corrente e deixou secar.

Foram adicionados 500 mL de água com ácido sulfúrico até um pH igual a 3 e utilizou-se esta para determinar a quantidade de íons ferro que seria liberado durante o tratamento. Realizou-se a análise com presença de radiação ultravioleta, e retiraram-se alíquotas nos seguintes intervalos de tempo: 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. O volume de cada alíquota foi de 2 mL o qual foi separado para posterior análise de ferro (II).

6.2.3 Determinação de ferro (II)

Sobre as alíquotas produzidas no experimento de liberação de ferro (II) foram adicionados 1 mL de orto-fenantrolina e então submetidas à leitura em colorímetro de tubo a 520 nm. A leitura de absorbância foi utilizada para determinar a concentração de íons ferro presente na alíquota em cada tempo.

A concentração foi determinada através de correlação com curva de calibração que foi realizada com as seguintes concentrações de ferro: 20, 40, 60, 70, 80 e 90 ppm todas utilizando o mesmo método realizado para as alíquotas da análise (orto-fenantrolina com leitura em colorímetro de tubo a 520 nm).

6.2.4 Estudos de Tratabilidade

O estudo de tratabilidade foi baseado no uso de processos oxidativos avançados (POA's), tendo sido considerado os seguintes parâmetros de estudo: concentração de peróxido de hidrogênio, ausência ou presença de Fe^0 e radiação ultravioleta. Todos os processos foram realizados em um pH fixo (3,0) e os efeitos de cada parâmetro ou fator experimental foram avaliados utilizando metodologia multivariada fundamentada em planejamento fatorial de experimentos de acordo com o desenho experimental da Tabela 2.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados.

Concentração Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)		Ferro zero		Ultravioleta	
Nível real (ppm)	Nível codificado	Nível real	Nível codificado	Nível real	Nível codificado
126,35	-1	Ausente	-1	Ausente	-1
252,7	1	Presente	1	Presente	1

Os ensaios foram conduzidos em reator fotoquímico convencional utilizando como fonte de UV uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 watts protegida por luva de quartzo de alta transmissão ótica. O reator foi refrigerado através da recirculação de água na camisa do reator e o meio reacional foi homogeneizado por meio de agitação magnética.

O tempo para realização destes estudos foi de 45 minutos. O procedimento se sucedeu da seguinte forma, primeiramente eliminou-se a oxidação passiva que apresentava na superfície das aparas de ferro utilizadas, com ácido clorídrico, após lavou-se as aparas e em seguida envolveu-se o bulbo de quartzo com 21,1452 g de aparas de ferro, as imagens 1 e 2 demonstram a maneira que foi envolvida o bulbo de quartzo. Preparou-se 500 mL de solução de ácido clorídrico com pH igual a 3 acrescentou-se ao reator com o bulbo envolvido pela limalha sobre agitação e analisou-se durante 2 horas.



Figura 2 - Envolvimento do bulbo de quartzo por aparas de ferro.



Figura 3 - Envolvimento do bulbo de quartzo por aparas de ferro.

Após os ensaios de tratabilidade, alíquotas do efluente submetido aos ensaios fotoquímico foram extraídas para determinação da porcentagem de redução de matéria orgânica na forma de DQO, o qual servirá como critério para caracterizar qual o estado de melhor aplicabilidade do tratamento proposto.

6.2.5 Estudo cinético

Após serem determinadas as melhores condições de tratamento desenvolveu-se um estudo cinético fundamentada na análise de alíquotas coletadas nos seguintes intervalos: de 15 em 15 minutos na primeira hora de estudo, de 30 em 30 minutos na segunda hora de estudo e de 1 em 1 hora na terceira hora de estudo.

Este procedimento teve como principal objetivo a determinação do tempo mínimo e máximo para o tratamento, bem como o período de maior eficiência durante o processo.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Caracterização físico-química do efluente fenólico

A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas do efluente coletado nos laboratórios de ensino.

Tabela 3 - Dados físico-químicos do efluente coletado.

pH	DQO (mg/L O ₂)	DBO (mg/L)	Fenóis totais (mg/L)
8,16	395,88	300,7	78,32

Observa-se na Tabela 3, que a concentração de fenóis totais está muito superior ao limite que o CONAMA 357/2005 estipula para o lançamento deste tipo de compostos na rede coletora de águas residuais, o mesmo estipula um limite de 0,5 mg/L de fenóis totais e a amostra estudada neste trabalho apresenta na sua forma bruta um concentração igual a 78,32 mg/L. Observa-se uma demanda química de oxigênio aproximadamente 30 % maior que a demanda bioquímica de oxigênio, logo, um tratamento biológico para este resíduo talvez não seja eficaz tanto quanto outra forma de tratamento como, por exemplo, o processo oxidativo avançado.

7.2 Curva de calibração do ferro

A curva de calibração se fez necessária no estudo do perfil de liberação de ferro para o experimento inicial de análise, uma vez que com base nesse perfil se definiu o tempo para realização da análise e a concentração de peróxido de hidrogênio necessário para cada batelada do planejamento experimental.

O método utilizado para determinação da concentração de ferro presente foi através da complexação dos íons ferroso com ortofenantrolina através do colorímetro de bancada, uma vez que a ortofenantrolina atua como agente quelante de íons ferroso formando um complexo vermelho-alaranjado.

Tal procedimento se sucedeu produzindo uma solução padrão de 100 ppm de sulfato de ferro II. Foi realizada uma diluição em diversas concentrações em uma quantidade de 2 mL, adicionou-se 1 mL de solução de ortofenantrolina 5% e realizou-se a leitura no colorímetro de bancada em um comprimento de onda igual a 520 nm, os dados estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados referentes à curva de calibração de ferro.

Concentração (ppm)	Volume diluição (mL)	Ortofenantrolina (mL)	Absorbância
10	2	1	0,30
20	2	1	0,60
40	2	1	0,68
60	2	1	0,90
70	2	1	0,92
80	2	1	0,96
90	2	1	0,96
100	2	1	1,10

Com a utilização dos dados da Tabela 4, foi possível construir a curva de calibração presente na Figura 4.

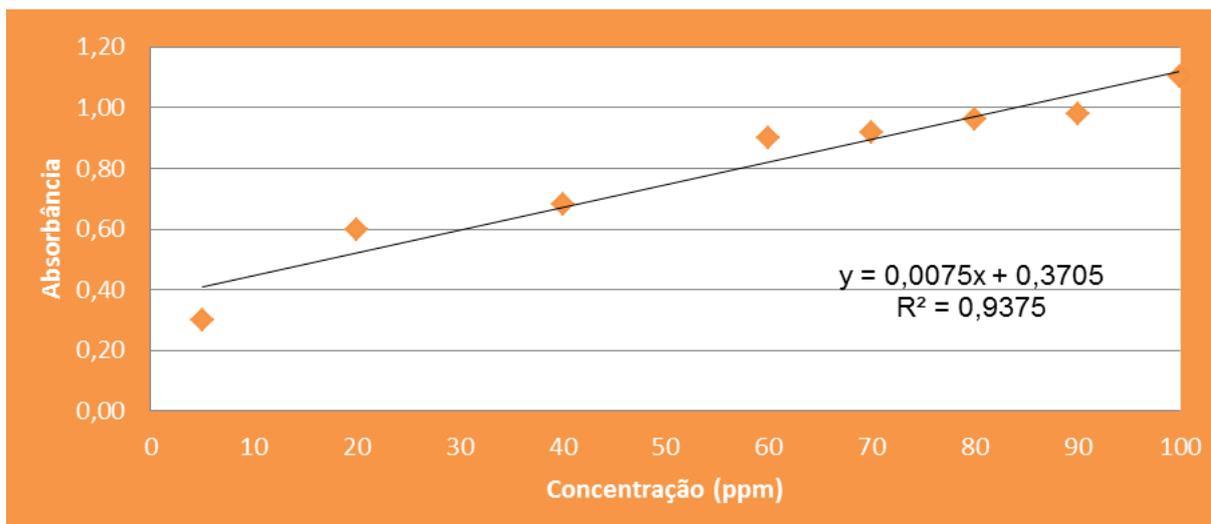


Figura 4 - Gráfico Absorbância versus Concentração de ferro.

A partir da linearização dos dados de correlação de concentração de ferro e leituras de absorbância a 520 nm foi obtida a seguinte equação:

$$y = 0,0075x + 0,3705 \quad \text{Equação 6}$$

Com um coeficiente de correlação igual a 93,75 %. A Equação 6 foi utilizada para determinar a concentração de ferro (x) através da absorbância (y) das alíquotas coletadas antes, durante e após os estudos de tratabilidade.

7.3 Perfil de liberação do ferro

O perfil de liberação de ferro foi fundamental para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no planejamento experimental através do máximo de íons ferroso liberados. Esta determinação foi baseada em antecedentes bibliográficos que estudaram relações molares $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ típicas para degradação de espécies químicas de relevância ambiental (UPADHYAY; MISTRY; 2012).

Neste contexto, pode-se observar com o auxílio na Figura 5, que com 30 minutos de tratamento já havia uma significativa quantidade de íons ferroso liberados no leito da reação correspondendo a uma concentração de aproximadamente 25 mg/L de íons ferro (II). Em função de esta concentração ser referencia para os próximos estudos realizados neste trabalho, considerou-se este tempo de tratamento que a gerou como o tempo mínimo para realização do planejamento experimental. Em virtude do longo tempo (120 minutos) e considerando que com 30 minutos o sistema já se encontrava em equilíbrio químico, ou seja, com uma liberação de íons ferroso estável sem variação, considerou-se o

tempo de 30 minutos como sendo o mínimo necessário para o trabalho de otimização.

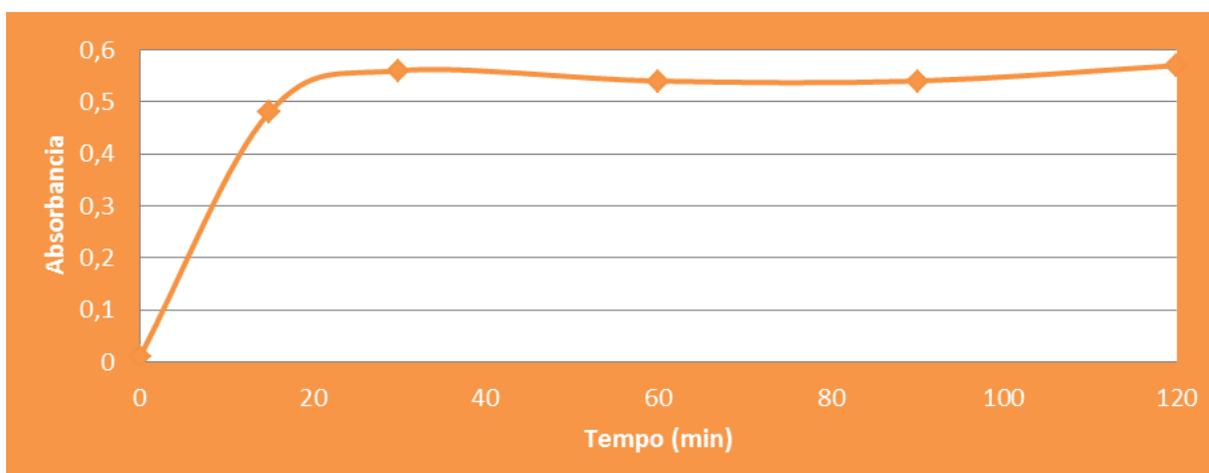


Figura 5 - Perfil de liberação de ferro ao longo de 2 horas.

7.4 Estudos de otimização do tratamento fotoquímico

Como antes mencionado, o ponto de partida para a realização da experimentação fatorial foi o perfil de liberação de ferro, onde determinou-se utilizar um pH igual a 3 para que existisse um ataque ao ferro zero pelo meio ácido liberando os íons ferrosos, e a proporção de peróxido de hidrogênio variando de 5 vezes a 10 vezes maior que a concentração de ferro liberado para garantir assim uma quantidade suficiente de agente oxidante. A proporção de Fe:H₂O₂ - 1:10 é a ótima segundo o trabalho de Upadhyay et al. Logo se utilizou duas proporções de peróxido de hidrogênio para o binômio podendo então determinar qual a melhor para o estudo em questão. Ao termino de cada tratamento o efluente tratado teve seu pH corrigido para 8 o que possibilitou a finalização da reação de fenton, precipitação de excedentes de íon ferro e finalmente o descarte do efluente tratado em rede coletora de águas residuais.

O planejamento fatorial se sucedeu com o tratamento de um resíduo com carga de DQO igual a 395,88 mg/L O₂ uma carga de DBO igual a 300,70 mg/L O₂ e uma concentração de fenóis totais igual a 78,32 mg/L sendo que o resultado desejado seria a máxima eficiência na remoção da DQO e sendo a remoção paralela de fenóis totais e DBO um fator secundário de interesse, por afetar diretamente o potencial impactante do efluente em estudo. A matriz do delineamento experimental e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento fatorial com resultado de eficiência.

Ensaio	[H ₂ O ₂]	Ferro zero	Ultravioleta	Resultados obtidos		Eficiência remoção (%)	
				DQO (mg/L O ₂)	Fenóis	DQO	Fenóis
1	-1	-1	-1	467,24	68,86	0,0	12,1
2	1	-1	-1	309,01	62,54	22,0	20,1
3	-1	1	-1	184,91	102,42	53,3	0,0
4	1	1	-1	228,34	74,44	42,3	4,9
5	-1	-1	1	237,65	102,71	40,0	0,0
6	1	-1	1	248,51	69,46	37,2	11,3
7	-1	1	1	350,89	98,68	11,4	0,0
8	1	1	1	124,41	71,15	68,6	9,1

Durante o estudo verificou-se que os processos realizados apenas com peróxido de hidrogênio a coloração das amostras não se alteraram permanecendo incolores, já os processos realizados com UV e peróxido de hidrogênio a coloração das amostras apresentaram colorações amarelo queimado sem precipitado, conforme a Figura 6. Os tratamentos com a presença de ferro zero obtiveram uma coloração negra com precipitado que possivelmente seja hidróxido de ferro, de acordo com as Figuras 7, 8 e 9.



Figura 6 - Tratamento com peróxido de hidrogênio e ultravioleta.



Figura 7 - Tratamento com peróxido de hidrogênio, aparas de ferro e ultravioleta.



Figura 8 - Tratamento com peróxido de hidrogênio, aparas de ferro e ultravioleta.



Figura 9 - Tratamento com peróxido de hidrogênio e aparas de ferro.

Verificou-se através da análise dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial que teve resultados que a maior remoção de DQO e de fenóis foram de 69 e 20% respectivamente. Adicionalmente, pode-se observar que alguns ensaios

promovem elevação das concentrações relativas de fenóis após o tratamento, sendo que o efeito esperado seria o contrário. Neste sentido, deve-se salientar que este comportamento pode ser explicado em função da liberação de radicais livres, especialmente radicais hidroxila, que antes de romper o anel aromático se liga nele formando então fenóis, logo, elevando a concentração de espécies fenólicas no meio.

7.5 Análise estatística

Com o planejamento fatorial realizado utilizou-se como ferramenta para construção gráfica e análise dos resultados o programa Statgraphics Centurion, que possibilitou a construção do modelo experimental empírico. Para todas as análises realizadas determinou-se um nível de confiança de 95%. Inseriu-se também em todas as avaliações uma porcentagem de variância igual a 5% devido a este valor ser o máximo observado entre as repetições.

Desta maneira determinaram-se duas respostas como as principais (variáveis dependentes): DQO e fenóis. Sendo determinados os efeitos principais e de interação das três variáveis estudadas (H_2O_2 , ferro zero, ultravioleta).

7.5.1 Demanda Química de Oxigênio - DQO

A primeira ferramenta utilizada para a remoção de DQO foi o gráfico de Pareto, apresentado na Figura 10.

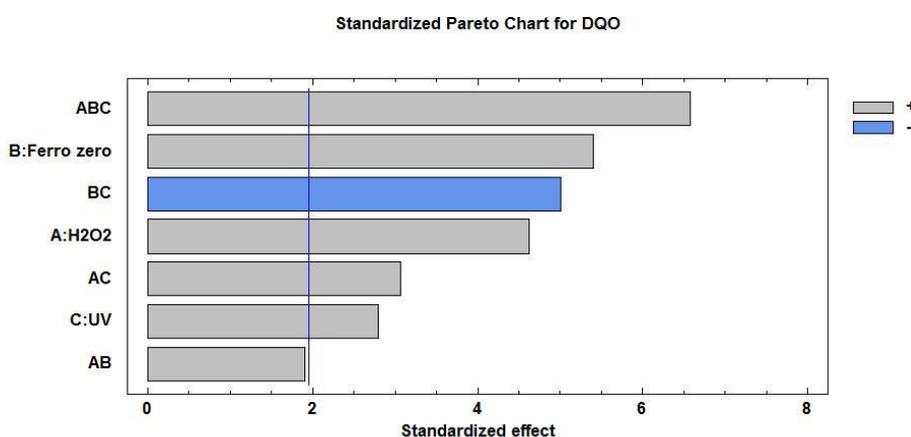


Figura 10 - Gráfico de Pareto para DQO.

Observa-se neste gráfico que apenas a interação entre peróxido de hidrogênio e ferro zero não foi significativa para a remoção de DQO, ou seja, não influenciaram de modo expressivo na resposta desejada. Logo todos os fatores principais e as demais interações influenciaram significativamente, contudo a interação ferro zero com ultravioleta obteve valor expressivo no seu nível inferior, ausência de ambos. Por outro lado à interação de ferro zero com ultravioleta e com o peróxido de hidrogênio no nível superior obteve o melhor resultado na remoção da Demanda Química de Oxigênio.

Outro gráfico obtido foi dos efeitos principais plotados para a DQO apresentado na Figura 11.

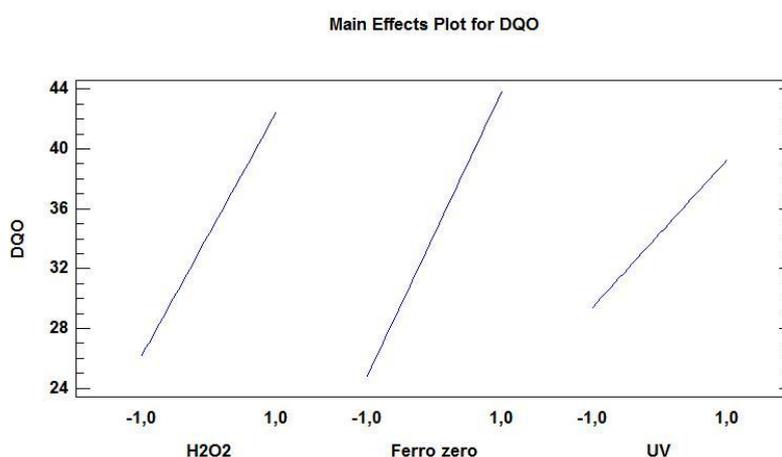


Figura 11 - Gráfico dos efeitos principais para DQO.

Observa-se neste gráfico a intensidade que a variação entre os níveis inferiores e superiores dos parâmetros estudados ocasiona na resposta desejada. Verifica-se que a variação do H_2O_2 e do ferro zero ocasiona um aumento na resposta bem mais significativo que a variação de ultravioleta.

Os gráficos de superfície de contorno apresentados nas Figuras 12, 13 e 14 também auxiliaram na análise dos resultados para otimização na remoção de DQO.

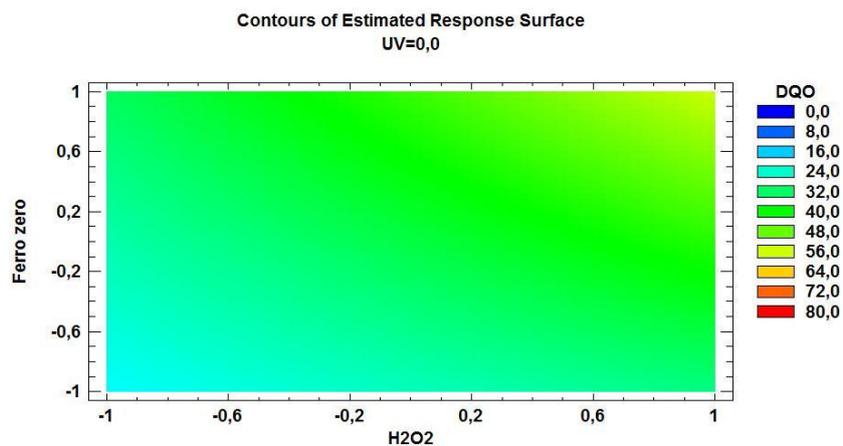


Figura 12 - Contornos da superfície de resposta estimada com ultravioleta fixo.

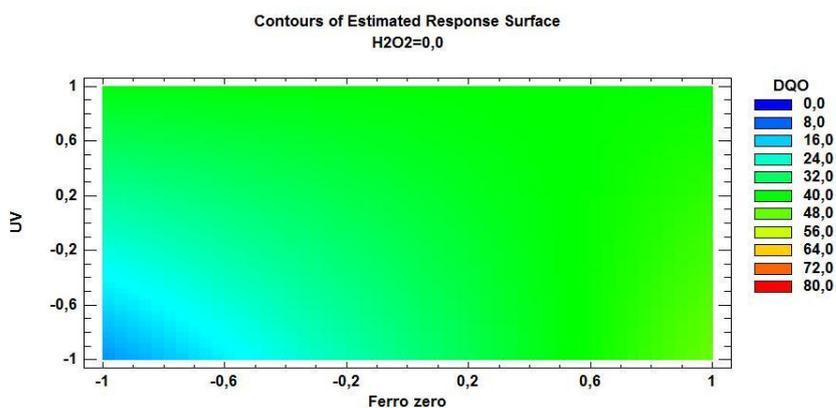


Figura 13 - Contornos da superfície de resposta estimada com peróxido de hidrogênio fixo.

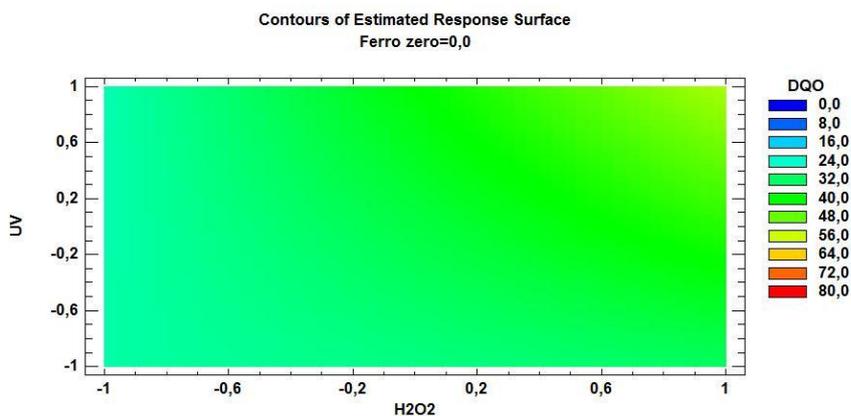


Figura 14 - Contornos da superfície de resposta estimada com Ferro zero fixo.

Observa-se nestas superfícies de contorno uma melhor eficiência na remoção de DQO nos níveis superiores para todos os casos obtidos.

Adicionalmente, plotou-se o gráfico de Cubo para a DQO, simplificando todas as análises já realizadas, presente na Figura 15.

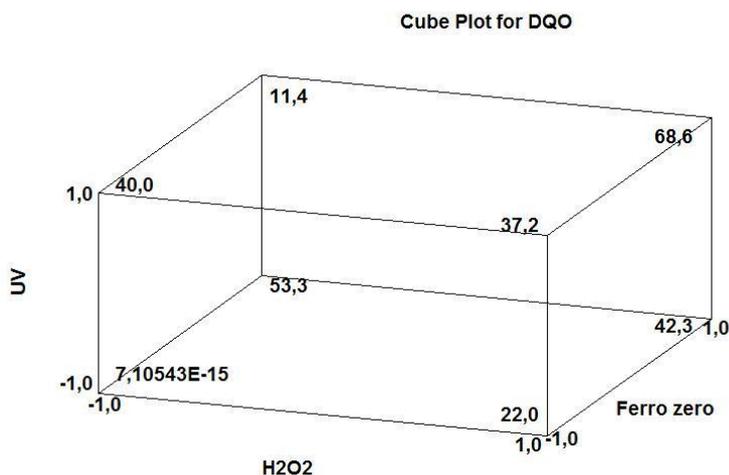


Figura 15 - Gráfico de Cubo para DQO.

Concluindo então a análise para remoção de DQO, onde se observou um máximo de remoção de 68,6% na demanda química de oxigênio presente no efluente bruto, com todas as variáveis estudadas nos níveis superiores.

7.5.2 Fenóis totais

Da mesma maneira que para DQO a primeira ferramenta utilizada para a remoção de Fenóis totais também foi o gráfico de Pareto, presente na Figura 16.

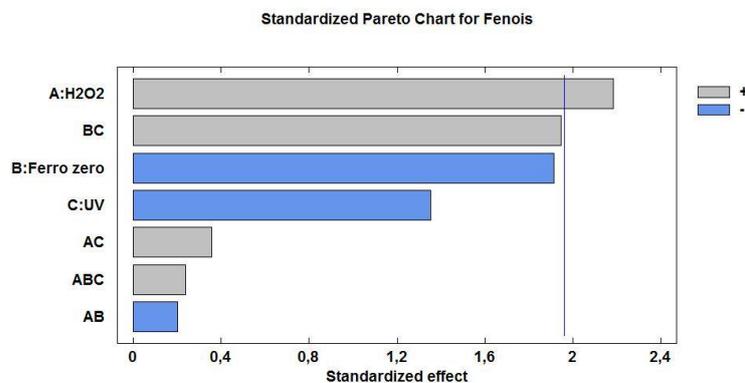


Figura 16 - Gráfico de Pareto para Fenóis totais.

Observa-se neste gráfico que apenas o fator principal peróxido de hidrogênio em seu nível superior apresentou um resultado significativo para remoção de fenóis totais. Todos os demais fatores principais e de interação não apresentaram significância para a remoção de fenóis. Vale ressaltar que a interação entre ferro zero e ultravioleta chegou bem próximo da significância, contudo segundo o gráfico de Pareto não pode ser considerado significativo a presença de ferro zero e ultravioleta ao tratamento para remoção de fenóis totais, sendo indiferente as suas presenças ao nível de confiança de 95%.

Outro gráfico obtido foi dos efeitos principais plotados para Fenóis totais presente na Figura 17.

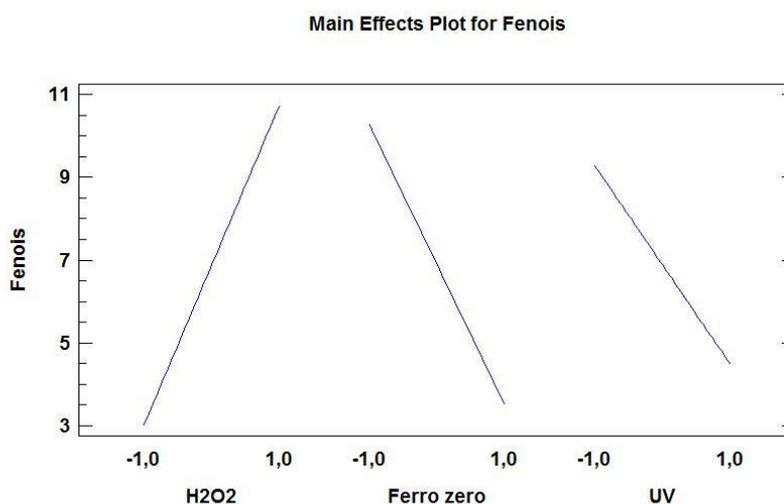


Figura 17 - Gráfico dos efeitos principais para Fenóis totais.

Observa-se neste gráfico a intensidade que a variação entre os níveis inferiores e superiores dos parâmetros estudados ocasiona na resposta desejada. Verifica-se que a variação do H_2O_2 foi o único efeito principal que obteve um aumento na remoção de fenóis já o ferro zero e o ultravioleta o resultado foi negativo, ou seja, a variação do nível inferior para o superior acarretou na resposta uma diminuição na remoção de fenóis. Contudo como o gráfico de Pareto apresentou estes efeitos não são significantes, logo é indiferente utilizar em qualquer um dos níveis.

Os gráficos de superfície também auxiliaram na análise dos resultados para otimização na remoção de fenóis totais, presentes nas Figuras 18, 19 e 20.

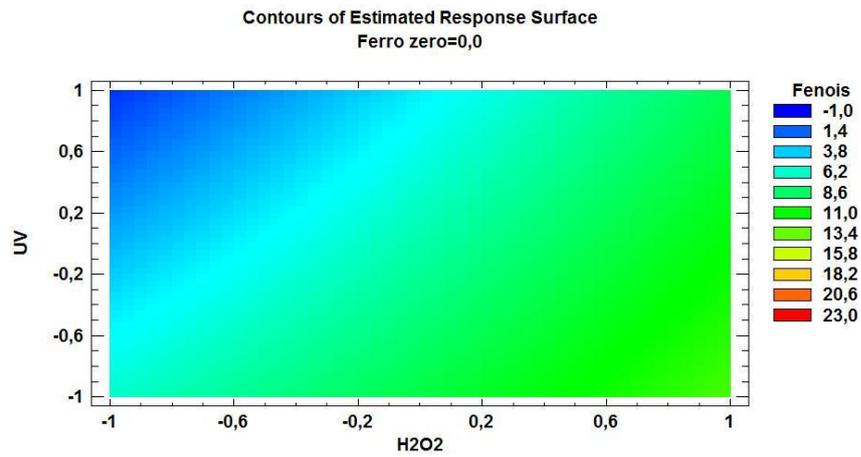


Figura 18 - Contornos da superfície de resposta estimada com Ferro zero fixo.

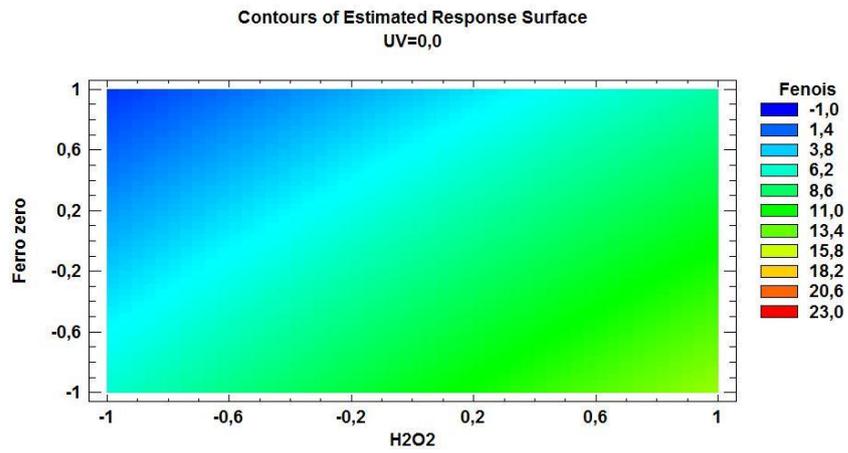


Figura 19 - Contornos da superfície de resposta estimada com ultravioleta fixo.

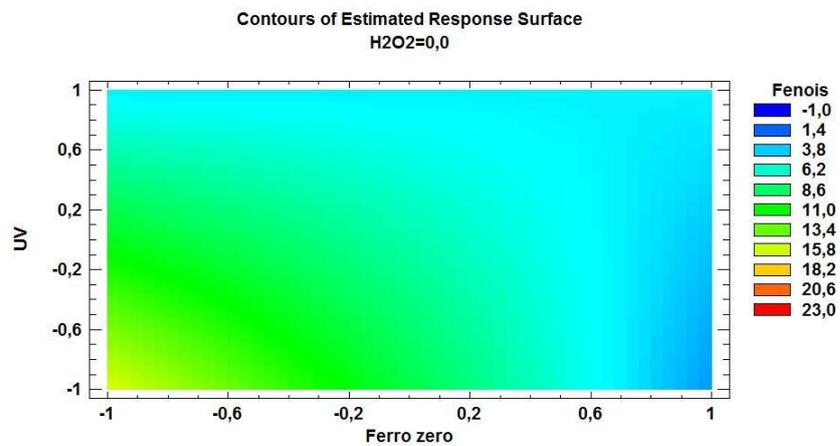


Figura 20 - Contornos da superfície de resposta estimada com Peróxido de hidrogênio fixo.

Observa-se na Figura 18 e 19 onde ambas possuem a análise da variação de peróxido com outra variável (ferro zero ou ultravioleta), que a melhor eficiência é obtida no nível superior para H_2O_2 e no nível inferior para a outra variável. Já na Figura 20 onde é analisada a variação de ultravioleta com ferro zero a melhor eficiência foi obtida no nível inferior para ambas as variáveis.

Plotou-se o gráfico do Cubo para Fenóis totais, simplificando todas as análises já realizadas, presente na Figura 21.

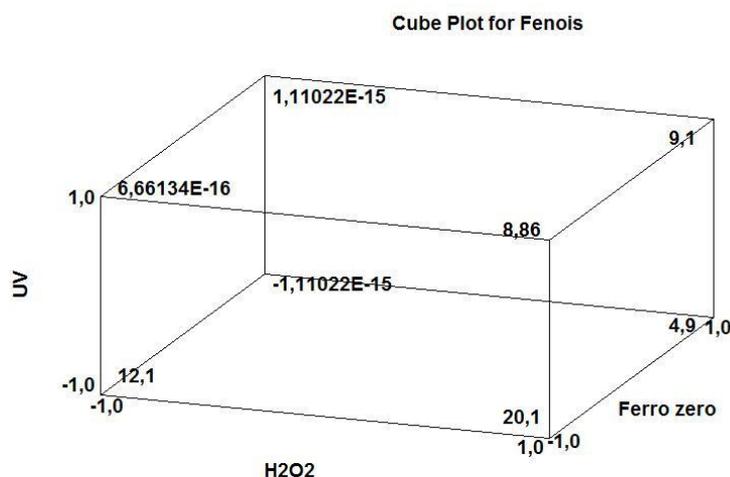


Figura 21 - Gráfico de Cubo para Fenóis totais.

Concluindo então a análise para remoção de fenóis totais, onde se observou um máximo de remoção de 20,1% na carga de fenóis presente no efluente bruto, pode-se verificar com as demais análises que os melhores níveis para a otimização na redução de fenóis é o nível superior para H_2O_2 e o nível inferior para as demais variáveis (ferro zero e ultravioleta). Contudo ao analisar-se a significância verificou-se que os efeitos principais do ferro zero e do ultravioleta não foram significativos, logo é indiferente à utilização em ambos os níveis.

7.6 Estudo cinético

Este procedimento foi considerado relevante uma vez que os estudos de otimização não foram realizados por longos períodos de tempo, impossibilitando o acompanhamento da variação da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Desta forma com o estudo cinético pode-se verificar o comportamento da concentração da DQO durante 180 minutos. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos.

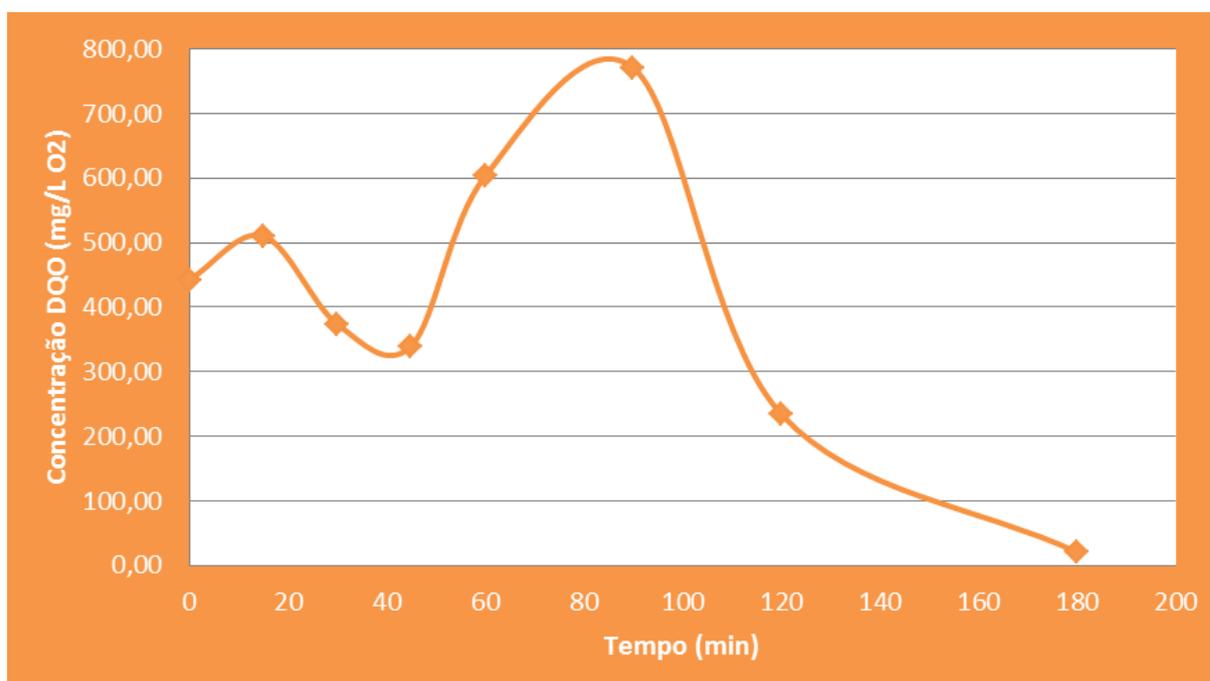


Figura 22 – Perfil da DQO ao longo do tratamento.

7.7 Procedimento de análise do trabalho cinético

Observou-se durante um período de 180 minutos de tratamento a variação ocorrida na concentração de DQO no resíduo. Analisando a Figura 22 verifica-se uma oscilação até 90 minutos, onde se pode verificar picos no tempo igual a 15 e 90 minutos onde ocorreram às inversões e a degradação da matéria orgânica. Possivelmente esta oscilação é decorrente da formação de espécies químicas que apresentam uma maior resistência a determinado ataque dos íons OH^{\bullet} , com o passar do tempo o ataque passa ser intenso e essas substâncias formadas não resistem mais, sofrendo a degradação. Com um tratamento após 90 minutos a

matéria orgânica deixa de ter esta resistência e passa a sofrer apenas a degradação, chegando a uma concentração igual a 20,5 mg/L de O₂.

8 CONCLUSÕES

Ao termino deste trabalho pode-se tirar conclusões de extrema importância para o tratamento do efluente obtido no laboratório de ensino e pesquisa de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Concluiu-se que para a melhor remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) o tratamento em um reator com capacidade de 500 mL deve ser realizado em nível superior para ambas as variáveis estudadas, ou seja, na presença de uma concentração igual a 253 mg/L de peróxido de hidrogênio com aproximadamente 21 g de aparas de ferro e na presença de uma radiação ultravioleta gerada por uma lâmpada de 125 W. Já para a remoção de Fenóis totais que é parte integrante da DQO, a melhor remoção foi obtida em uma concentração de 253 mg/L de peróxido de hidrogênio, na ausência total de ferro zero e ausência de radiação ultravioleta em um reator de 500 mL.

Desta forma e analisando os resultados de significância o melhor tratamento para o resíduo obtido é o mesmo para a remoção de DQO, pois na degradação da DQO estes fatores foram todos significativos e com um alto efeito sobre a resposta obtida, já na redução de fenóis a presença de ferro zero e de radiação ultravioleta não foi significativo na resposta observada então se torna indiferente a sua utilização ou não no tratamento.

Com o estudo cinético sobre a DQO verificou-se um tempo mínimo de tratamento igual á 180 minutos, onde com as condições otimizadas obteve-se uma grande degradação da matéria orgânica, estando o efluente dentro das condições limite de lançamento segundo o CONAMA.

Ao analisar o programa de gerenciamento realizado nos laboratórios de Química, concluiu-se que o mesmo pode ser melhor realizado, pois resíduos de diversas concentrações e de variadas cargas orgânicas são misturados no mesmo recipiente. Evitando essa permutação de resíduos poderia facilitar muito o tratamento e até mesmo a recuperação dos mesmos. Outro problema observado é que os resíduos são armazenados no mesmo ambiente que é utilizado para as aulas práticas, quando deveriam estar em um ambiente separado do prédio principal.

9 REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Serviços: pesquisa de normas técnicas. NBR 9.800/1987 - Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Disponível em: <<http://abnt.org.br/serviços.htm>>. Acesso em 08 Janeiro de 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resoluções CONAMA. Secretaria de Qualidade Ambiental nos Assentamentos Humanos. Resolução CONAMA nº 357/2005 - “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.” - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63. 2005.

BRASIL, Resolução Nº 397, de 03 de Abril de 2008. **Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. 2008.

BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. **Processo Oxidativo Avançado e suas Aplicação Ambiental**. REEC, Revista Eletrônica da Engenharia Civil. Nº 3, Volume 1, 2012.

BRITTO, Jaides Marques; RANGEL, Maria do Carmo. Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Química Nova**. Vol. 31, Nº 1, p. 114-122, 2008.

DI BERNARDO, Luiz; PAZ, Lyda Patricia Sabogal. Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água. São Carlos: Editora LDIBE LTDA, 2008. P.65; p.72-77.

FONSECA, Janaína Conrado Lyra da. **Manual para gerenciamento de resíduos perigosos. Colaboração de Mary Rosa Rodrigues de Marchi**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009.

LAUDEANO, Anna C. G.; BOSCO, Tatiane C. Dal; PRATES, Kátia V. M. C. Proposta de gerenciamento de resíduos químicos para laboratórios de instituições de ensino médio e técnico. In atas do II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. Londrina, 2011.

LORA, Electro Eduardo Silva. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

LUNA, Pamela B. F. G. da S.; ALBUQUERQUE, Patrícia M.; SILVA, Cláudia C.; SOBRINHO, Agostinho da S.; RODRIGUES, Márcio B.; SOUZA, João V. B. de; SOUZA, Érica S de. Treatment of Liquid Waste Produced in a Small Chemical Laboratory using the Photo-Fenton Process. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Vol. 11, p. 1125-1128, 2013.

MACHADO, Patrícia F. L.; MÓL, Gerson de S. Resíduos e Rejeitos de Aulas Experimentais: O que Fazer?. **Química Nova na Escola**. Brasília, n. 29, p. 38-41, agosto 2008.

PEREIRA, Wellington S.; FREIRE, Renato S. Ferro Zero: Uma nova Abordagem para o Tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, Vol.28, No. 1, 130-136, 2005.

PORTAL PROGRAMA ÁGUA AZUL. Disponível em
<http://www.programaaguaazul.rn.gov.br/indicadores_03.php> acessado em 12 de março de 2013.

RICHTER, Carlos A. **Água, Métodos e tecnologias de tratamento**. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

SALVADOR, Terezinha; MARCOLINO, Luiz H. Jr.; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Degradação de Corantes Têxteis e Remediação de Resíduos de Tingimento por Processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Química Nova**, Vol. 35, No. 5, 932-938, 2012.

UPADHYAY, Amita P.; MISTRY, Dr. N. J. Feasibility of combined Fenton & coagulation method for the treatment of pesticides waste water. **International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)**, Vol. 1, May – 2012.