

AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Jaqueline Fernandes Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Eliza Nagel Hassemer

2015/1



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
UV/H₂O₂ NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

JAQUELINE FERNANDES SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido ao Programa de
Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Engenheiro em Engenharia
Sanitária e Ambiental.

Orientador: Prof^a Dr^a. Maria Eliza
Nagel Hassemer

Florianópolis, SC
2015

SILVA, J. F. Avaliação do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no pós-tratamento de efluentes industriais. Florianópolis: UFSC/CTC/ENS, 2015. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental - UFSC

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
UV/H₂O₂ NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

JAQUELINE FERNANDES SILVA

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para Conclusão do
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária
e Ambiental – TCC II

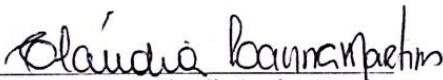
BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a. Dr.^a. Maria Eliza Nagel Hassemer
(Orientador)



Prof. Dr. Pablo Helo Sezerino
(Membro da Banca)



Dr.^a. Claudia Lavina Martins
(Membro da Banca)

Florianópolis, (SC)
Julho/2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Saulo e Ludmira, pelo amor, apoio e vida dedicada à educação dos filhos. Ao meu irmão, João Paulo, pelo companheirismo e apoio com este trabalho.

Ao meu marido, Paulo, por estar sempre ao meu lado me dando amor e apoio. Por ser meu melhor amigo e companheiro de vida.

Aos queridos amigos, que fazem parte da minha vida e a tornam mais leve e divertida.

À professora, Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer, que se mostrou uma supermulher ao desempenhar suas diversas funções com toda a atenção e carinho, inclusive na orientação deste trabalho.

Aos colegas do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, pela companhia, parceria e pelos sorrisos desta temporada inesquecível.

Ao Laboratório de Reúso de Águas (LARA) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e pela disponibilização de infraestrutura para realização dos ensaios. Aos bolsistas dos laboratórios, em especial ao Lucas Schlindwein, pelo auxílio nas análises de laboratório.

A todos aqueles que estiveram comigo nestes anos dedicados a graduação, nas proximidades ou à distância, minha sincera gratidão.

RESUMO

É indiscutível que a indústria utiliza grande quantidade de água em seus processos – cerca de um quarto da água consumida no mundo. Consequentemente, há uma grande geração de efluentes, provenientes de diferentes tipos de indústrias. Para serem descartados sem causar danos ao meio ambiente, estes efluentes precisam ser tratados e obedecer aos padrões de lançamento prescritos na legislação. Além disso, devido ao instrumento da lei que diz respeito à cobrança pelo uso da água, as indústrias estão se adaptando para não perderem a competitividade no que diz respeito à racionalização e reúso da água. Devido ao fato dos tratamentos mais utilizados em efluentes industriais apresentarem deficiências em torno do atendimento de todos os padrões de lançamento, o presente trabalho tem como objetivos avaliar a eficiência do pós-tratamento destes efluentes utilizando processo oxidativo avançado UV/H₂O₂, principalmente com relação à remoção de cor e a degradação de substâncias refratárias, bem como avaliar se o efluente final atende aos padrões de reúso. O efluente industrial utilizado nos experimentos foi coletado após o tratamento biológico (lodos ativados) de uma estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI). O experimento foi realizado em um reator de bancada com lâmpada UV de vapor de mercúrio, e o efluente foi exposto à radiação durante 60 minutos, havendo coletas de amostras em tempos pré-determinados de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. As amostras coletadas foram analisadas com relação à cor, turbidez, pH, sólidos, carbono orgânico dissolvido e compostos aromáticos. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Reúso das Águas (LARA) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A remoção de cor foi de 85% e de compostos aromáticos, 80%. O efluente tratado não alcançou os padrões exigidos para que fosse possível seu reúso nos processos produtivos da indústria, entretanto poderá ser utilizado como água não potável para fins menos nobres.

Palavras chave: Processo Oxidativo Avançado, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, efluentes industriais, reúso.

ABSTRACT

It is undoubted that industry consumes high amounts of water in its processes – around a quarter of the world's water supply. As a consequence, there is a high generation of effluents, coming from different types of industries. In order to be discharged without causing damage to the environment, these effluents need to be treated and attend to the discharge standards, as foreseen in law. Moreover, due to the instrument of law concerning charging of water use, industries are adapting themselves in order not to remain competitive, in respect to the correct use of water. Due to the fact that the most of the effluent treatments are not appropriately effective, this paper has the objective of evaluate the efficiency post-treatment of these effluents used on advanced oxidation processes UV/ H₂O₂, specially related to the color and degradation of refractory substances, and observing if the final effluent attends to reuse standards. The industrial effluent here analyzed was collected after biologic treatment activated sludges from a treatment plant for industrial effluents. The experiment was conducted in a bench reactor with mercury lamp, and the effluent was exposed to UV radiation during 60 minutes, with predetermined samples collections of 5, 10, 15, 30 and 60 minutes of exposure. The collected samples were analyzed in relation to color, turbidity, pH, solids, dissolved organic carbon and aromatic compound. The analysis took place in the Laboratory of Water Reuse (LARA) and the Environmental Integrated Laboratory (LIMA) of the Department of Sanitary and Environmental Engineering of the Federal University of Santa Catarina (UFSC). The removal of the color reached 85% and the removal of aromatic compounds reached 80%. The treated effluent did not attend to the required standards to make possible its reuse in the industry's production processes. However, it can be used as non-potable water for less noble purposes.

Keywords: Advanced Oxidative Process, hydrogen peroxide, ultraviolet radiation, industrial effluents, reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reator fotoquímico e recirculação de água.....	39
Figura 2 - Comportamento do pH durante o POA UV/H ₂ O ₂	43
Figura 3 - Remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	44
Figura 4 - Amostras coletadas durante o processo com a concentração de 1000 mgH ₂ O ₂ /L.....	45
Figura 5 - Remoção da turbidez em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	46
Figura 6 - Remoção dos compostos aromáticos em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	47
Figura 7 - Remoção dos sólidos totais e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	48
Figura 8 - Remoção dos sólidos suspensos totais e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	49
Figura 9 - Remoção dos sólidos dissolvidos totais e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	50
Figura 10 - Remoção do COD e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	30
Tabela 2 - Classificação e parâmetros do efluente conforme o tipo de reúso	36
Tabela 3 - Padrões de lançamento segundo CONAMA 357/2005 e Decreto Estadual 14.250/1981	38
Tabela 4 - Volume de solução de H ₂ O ₂ para cada concentração do reagente	40
Tabela 5 - Rotina operacional	41
Tabela 6 - Características do efluente bruto e após o tratamento biológico.....	42
Tabela 7 - Eficiência da remoção de cor para cada tempo de coleta de cada concentração de H ₂ O ₂	44
Tabela 8 - Eficiência da remoção de turbidez para cada tempo de coleta de cada concentração de H ₂ O ₂	46
Tabela 9 - Eficiência da remoção de compostos aromáticos para cada tempo de coleta de cada concentração de H ₂ O ₂	47

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CO ₂	Gás Carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
NBR	Norma Brasileira
O ₃	Ozônio
OH•	Radical Hidroxila
POA	Processo Oxidativo Avançado
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultra Violeta

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	OBJETIVOS	23
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	23
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1.	EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	24
3.1.1.	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	25
3.1.2.	EFLUENTES TÊXTEIS	26
3.1.3.	ESGOTOS SANITÁRIOS	28
3.2.	COMPOSTOS AROMÁTICOS.....	28
3.3.	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	29
3.4.	PROCESSO UV/H ₂ O ₂	31
3.5.	REÚSO.....	32
3.1.4.	PADRÕES DE LANÇAMENTO	36
4.	METODOLOGIA	39
4.1.	EFLUENTE UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS	39
4.2.	O REATOR	39
4.3.	O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.4.	ANÁLISES REALIZADAS.....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1.	pH.....	43
5.2.	COR.....	43
5.3.	TURBIDEZ	45
5.4.	COMPOSTOS AROMÁTICOS.....	47
5.5.	SÓLIDOS	48
5.5.1.	SÓLIDOS TOTAIS.....	48
5.5.2.	SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS	48

5.5.3.	SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS.....	49
5.6.	COD	50
6.	CONCLUSÕES	52
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

Historicamente o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e a possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos efluentes. Porém, com o aumento da população e das atividades industriais, surgiram diversos problemas relacionados à escassez e poluição das águas nos grandes centros urbanos. De acordo com o Manual de Conservação e Reúso da Água para a Indústria (FIESP; CIESP, 2004), no Brasil, apesar da aparente abundância, a distribuição natural dos recursos hídricos (14% das águas doces do planeta e 53% do continente sul americano) é bastante irregular nas diferentes regiões do país.

Com o intuito de garantir a quantidade e qualidade da água para a atual e futuras gerações, foram criadas políticas federais e estaduais de gerenciamento dos recursos hídricos. O novo arcabouço legal introduziu como um de seus principais instrumentos, a cobrança pelo uso da água, a qual representa um aumento nos custos de produção para o setor industrial. Em termos competitivos, as indústrias enfrentarão dificuldades no atual cenário econômico, uma vez que não poderão repassar estes custos para seus produtos finais. Esta situação tem conduzido muitas indústrias a buscar novos modelos de gerenciamento da água em seus processos, considerando novas opções e soluções que impliquem em autonomia no abastecimento de água e racionalização no seu consumo, onde o reúso se torna parte indispensável do processo.

O reúso da água não é um conceito novo na história do planeta. Por meio do ciclo hidrológico, a natureza vem reciclando e reutilizando a água por milhões de anos. O reúso também é utilizado há muitos anos, de forma indireta e eficiente, por cidades, lavouras e indústrias, através da captação a jusante de águas que já foram utilizadas e devolvidas aos rios a montante. Entretanto, com o agravamento das condições de poluição, evoluiu-se para uma forma direta de reúso, que trata um efluente para sua reutilização em determinada finalidade.

Para tratar um efluente, é necessário saber as características físicas e químicas para a escolha do tratamento eficaz. Em relação aos efluentes industriais, Nunes (2012) explica que, devido a grande diversidade de indústrias, a composição e a concentração dos parâmetros sofrem grandes variações e é possível que haja grande variação até mesmo entre indústrias do mesmo ramo de atividade, pois nem sempre as matérias primas utilizadas são as mesmas.

No presente estudo, o efluente industrial utilizado provém de uma Estação de Tratamento de Efluentes Industriais que recebe resíduos de diversos ramos industriais, dentre os quais prevalecem efluentes têxteis, lixiviado de aterro sanitário e esgotos sanitários. O efluente resultante desta mistura apresenta alto teor de matéria orgânica não biodegradável e muitas vezes o tratamento convencional, usualmente representado por processos biológicos e de coagulação química, não apresenta eficiência satisfatória para tal remoção. Desse modo, faz-se necessária a pesquisa de processos de tratamento que possam ser aplicados a este tipo de efluente. A ideia é que se obtenha um efluente tratado com um nível de qualidade, o qual torne viável seu lançamento nos corpos d'água causando o menor impacto ambiental e que seja passível de reúso (MARTINS, 2011). Deste modo, novas alternativas de tratamento têm sido regularmente propostas, como a associação de processos biológicos e processos oxidativos avançados (POAs).

Conforme Moravia, Lange e Amaral (2011), os POAs envolvem a geração de radicais hidroxilas, os quais são altamente reativos e têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando a sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O , ou quando há uma oxidação parcial, geralmente ocorre o aumento da biodegradabilidade dos poluentes, que podem ser removidos por meio de técnicas biológicas. A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (NAGEL-HASSEMER, 2012).

Diante dos fatos, esta pesquisa tem como intuito aplicar o POA UV/ H_2O_2 , que utiliza a radiação ultravioleta para realizar a fotólise do peróxido de hidrogênio para a formação dos radicais hidroxila, no tratamento do efluente em questão para o tratamento do mesmo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no pós- tratamento de efluentes industriais

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a melhor concentração de H₂O₂ que apresente as melhores eficiências de remoção dos parâmetros analisados;
- Avaliar a remoção da cor e compostos aromáticos remanescentes do efluente tratado com Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂;
- Avaliar a degradação da matéria orgânica do efluente tratado com Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂;
- Indicar a potencialidade de reúso do efluente tratado por POA.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS

Conforme a NBR 9800 (ABNT, 1987), efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação aos produtos; limpezas de pisos, tubulações e equipamentos; resfriamento; aspersão sobre pilhas de minérios, etc. para evitar o arraste de finos e sobre áreas de tráfego para evitar poeiras; irrigação; lavagens de veículos; oficinas de manutenção; consumo humano e usos sanitários (GIORDANO, 2004).

Segundo Nunes (2012) dependendo das condições das águas receptoras e da eficiência dos processos, pode-se classificar o tratamento de águas residuárias industriais e de esgotos sanitários nos seguintes níveis ou fases:

- Tratamento preliminar: remove apenas sólidos grosseiros, flutuantes e matéria mineral sedimentável. Os processos de tratamento preliminar consistem em grades, desarenadores (caixas de areia), caixas de retenção de óleo e gorduras e peneiras.
- Tratamento primário: remove sólidos inorgânicos e matéria orgânica em suspensão. A DBO é removida parcialmente e os sólidos em suspensão quase totalmente. Os processos de tratamento primário são os seguintes: decantação primária ou simples, reatores anaeróbios com baixa eficiência, flotação, neutralização e a precipitação química com baixa eficiência.
- Tratamento secundário: remove sólidos inorgânicos e matéria orgânica dissolvida e em suspensão. A DBO e os sólidos inorgânicos são removidos quase que totalmente. Dependendo do sistema adotado, as eficiências de remoção são altas. Os processos de tratamento secundário baseiam-se em: processos de lodos ativados, lagoas de estabilização (exceto lagoa anaeróbia única), reatores anaeróbios com alta eficiência, lagoas aeradas, filtros biológicos, precipitação química com alta eficiência.
- Tratamento terciário ou avançado: usado quando se pretende obter um efluente de alta qualidade, ou a remoção de outras substâncias contidas nas águas residuárias. Os processos de

tratamento terciário são: adsorção em carvão ativado, osmose reversa, eletrodialise, troca iônica, filtros de areia, remoção de nutrientes, oxidação química, remoção de organismos patogênicos, entre outros.

3.1.1. LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presentes na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos presentes e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somando a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos. Este efluente é caracterizado pela intensa cor e elevada concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos. Se descartado sem tratamento prévio, o lixiviado causa diversos problemas ambientais, como a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização dos corpos d'água receptores e a toxicidade para a biota existente no solo e comunidades aquáticas atingidas (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

As técnicas mais utilizadas para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário são baseadas em processos biológicos, porém estas têm se mostrado insatisfatórias para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação nacional (Resolução CONAMA nº 357, de 17/3/2005), principalmente no caso de lixiviados de aterro sanitário estabilizado em relação aos parâmetros referentes à matéria orgânica, cor, nutrientes, cloretos e alcalinidade (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Consoante Ziyang (2009), os principais parâmetros utilizados para descrever a concentração de contaminantes em lixiviado incluem: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Amomical ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$), Sólidos Dissolvidos (SD), Sólidos Suspensos (SS), Compostos Orgânicos Xenobióticos (XOCs), metais pesados e sais.

O potencial poluidor do lixiviado está ligado principalmente aos altos valores de carga orgânica que apresenta, prejudicando a fauna e a flora nesses meios. Pode ainda haver a incorporação de substâncias dissolvidas ou em suspensão cujas características tóxicas apresentem risco de contaminação para os ecossistemas locais e à saúde humana (MANNARINO, 2013).

Conforme Renou et al. (2008), tratamentos de lixiviados de aterro podem ser classificados em três grupos principais:

- a) transferência de lixiviado: reciclagem e tratamentos combinados com esgotos domésticos;
- b) biodegradação: processos aeróbicos e anaeróbicos; e
- c) métodos químicos e físicos: oxidação química, absorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e *air stripping*.

O método biológico de nitrificação/desnitrificação é provavelmente o processo mais eficiente e barato para eliminar nitrogênio de lixiviado. Entretanto, o tratamento biológico é dificultado por substâncias tóxicas específicas (tais como Hidrocarbonetos Poliaromáticos – PAHs, Halogênios Orgânicos Absorvíveis – AOXs, e Bifenilos Policlorados – PCBs) e/ou pela presença de orgânicos biorefratários (tais como ácidos húmicos ou surfactantes) (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

3.1.2. EFLUENTES TÊXTEIS

Segundo Giorgano (2004), as indústrias têxteis têm abrangência desde a produção dos fios sejam sintéticos ou naturais beneficiados, até a produção dos tecidos ou produtos finais. Para Melo (2008), a indústria têxtil trabalha com o objetivo de transformar fibras em fios, os fios em tecidos e os tecidos em peças de vestuário, têxteis ou em artigos para aplicações técnicas (geotêxteis, *airbags*, cintos de segurança, etc.). A produção envolve diversas etapas incluindo diversos tratamentos químicos. Os efluentes têxteis são ricos em produtos químicos variados incluindo os corantes naturais e os sintéticos.

A indústria têxtil apresenta grande variedade de combinações de processos produtivos, alto consumo de produtos químicos, diversidade de equipamentos e matérias-primas. Por isso, as características do efluente gerado apresentam alta variabilidade.

Para Resende (2012), o efluente têxtil tem a características de difícil degradabilidade, alta carga de DBO e DQO, pH alcalino e diversidade de contaminantes. Nagel-Hassemer (2006) explica que o efluente é caracterizado por vazões e cargas de poluição muito variáveis, diferenças de coloração, pH e temperatura, conjugados com valores elevados de DQO e baixa DBO, alguns sais inorgânicos, compostos orgânicos diversos, e em alguns casos, metais pesados.

Ferreira, Spanhol e Keller (2009) explicam que a cadeia de produção têxtil é iniciada com a produção dos fios à partir de fibras, naturais, sintéticas ou artificiais. Os fios são utilizados como insumo no processo de tecelagem onde ocorre a construção do tecido. Após esses processos, o fio ou o tecido precisa passar pela etapa de beneficiamento. Segundo Beltrame (2000), o beneficiamento de um tecido acontece após sua tecelagem e é feito quando se deseja alterar ou adicionar alguma característica ao tecido como, por exemplo, aumentar a resistência, mudar a aparência, impermeabilizá-lo, entre outras. As etapas do beneficiamento podem ser divididas em: pré-tratamento, tinturaria, estamparia e acabamento final.

- Pré-tratamento: o objetivo é eliminar as impurezas do tecido preparando-o para os seguintes processos químicos;
- Tinturaria: Aplicação de corantes para conferir cor ao tecido;
- Estamparia: Aplicação de cores ou desenhos localizados no produto têxtil;
- Acabamento final: Processo que objetiva conferir determinada qualidade ao material produzido, como impermeabilidade por exemplo.

A principal origem dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem, tingimento e acabamento. A cor forte é a característica visual mais notória do efluente têxtil. Ela está associada aos corantes, principalmente àqueles solúveis em água. A coloração é devida à presença dos corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento e que, na lavagem, transferem-se para o efluente (NAGEL-HASSEMER, 2006).

Conforme Zanoni e Carneiro (2001), os compostos presentes nos efluentes provenientes da indústria têxtil podem diminuir a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar. Os rejeitos coloridos diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos aos organismos aquáticos. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade dos ecossistemas e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no homem podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos.

Na indústria têxtil, os processos de tratamento mais utilizados são os primários e secundários, ou seja, o físico-químico seguido pelo biológico por lodo ativado. Os tratamentos terciários e avançados que

envolvem maior tecnologia e custos ainda são pouco utilizados (BELTRAME, 2000).

3.1.3. ESGOTOS SANITÁRIOS

Segundo Jordão e Pessoa (1995), o termo esgoto é usado quase que exclusivamente para caracterizar as águas residuárias provenientes de diversos usos e origens tais como de uso doméstico, comercial, industrial, as de utilidade pública, de áreas agrícolas, de superfície, de infiltração, pluviais e outros efluentes sanitários.

Além da utilização industrial da água, esta também é utilizada para fins sanitários, sendo gerados os esgotos que na maior parte das vezes são tratados internamente pela indústria, separados em tratamentos específicos ou tratados até conjuntamente nas etapas biológicas dos tratamentos de efluentes industriais. As águas residuárias, neste caso os esgotos sanitários, contêm excrementos humanos líquidos e sólidos, produtos diversos de limpezas, resíduos alimentícios, produtos desinfetantes e pesticidas. Principalmente dos excrementos humanos, originam-se os microrganismos presentes nos esgotos. Os esgotos sanitários são compostos de matéria orgânica e inorgânica. Os principais constituintes orgânicos são: proteínas, açúcares, óleos e gorduras, microrganismos, sais orgânicos e componentes dos produtos saneantes. Os principais constituintes inorgânicos são sais formados de ânions (cloretos, sulfatos, nitratos, fosfatos) e cátions (sódio, cálcio, potássio, ferro e magnésio) (VON SPERLING, 1996).

3.2. COMPOSTOS AROMÁTICOS

Os compostos aromáticos representam os poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes, isto é, são compostos de difícil degradação e hidrofóbicos. Além disso, eles têm a característica de serem bioacumulativos, ou seja, sua concentração no tecido dos organismos aquáticos pode ser relativamente alta caso não possuam mecanismos metabólicos que eliminem estes compostos após sua ingestão. Eles são formados por complexas cadeias carbônicas compostas por anéis benzênicos.

De acordo com Ravikumar (1994), a grande maioria dos compostos aromáticos absorve no comprimento de onda de 254 nm. Por este fato, a medição foi realizada através da absorbância neste comprimento de onda em espectrofotômetro.

3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm como principal característica a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que reagem rapidamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004), ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Melo et al. (2009) explica que os POA são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), espécie extremamente reativa e pouco seletiva. O potencial padrão de redução do radical hidroxila, muito superior ao dos oxidantes convencionais, faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias. Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV), luz visível ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores). Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (mineralização).

Conforme Sharma, Ruparelia e Patel (2011), os processos Oxidativos avançados possuem as seguintes vantagens:

- rápidas taxas de reação;
- potencial para reduzir a toxicidade e possivelmente a completa mineralização dos orgânicos tratados;
- não concentram resíduos para posterior tratamento com métodos como membranas;
- não produzem materiais que necessitam de tratamento adicional como "carbono gasto" de absorção de carbono ativado;

- não geram lodo como em processos físico-químicos ou processos biológicos (lodo biológico desperdiçado).

E desvantagens como:

- capital intensivo;
- em algumas aplicações, é exigida a extinção do excesso de peróxido.

De acordo com Teixeira e Jardim (2004) os POAs podem ser divididos em dois grupos: os heterogêneos, que contam com a presença de catalisadores semicondutores, que aumentam a velocidade da reação com o objetivo de atingir o equilíbrio químico sem sofrer alteração química, e os homogêneos, que não utilizam a presença de catalisador, onde a degradação pode ocorrer de duas maneiras:

- Fotólise direta com ultravioleta (UV): onde a luz é a fonte que destrói o poluente. Tem uma eficiência mais baixa em relação ao processo com radical hidroxila;
- Geração de radical hidroxila: alto poder oxidante, vida curta e responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. É gerado a partir de oxidante forte, como H_2O_2 e O_3 , podendo ser combinado com irradiação.

Renou et al. (2008) lista sistemas POA típicos atualmente reportados na literatura, conforme Tabela 1 :

Tabela 1 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Sistema homogêneo		Sistema heterogêneo	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3/UV	O_3/H_2O_2	$TiO_2/O_2/UV$	Eletro-Fenton
H_2O_2/UV	O_3/OH	$TiO_2/H_2O_2/UV$	
Feixe de elétrons	H_2O_2/Fe^{2+}		
Ultrassom (US)			
H_2O_2/US			
UV/US			
$H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (foto-Fenton)			

Fonte: Renou et al. (2008).

Os POAs podem ser empregados isoladamente ou em combinação com um tratamento prévio ou posterior. No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o dispêndio na etapa de oxidação pode ser consideravelmente reduzido através de uma combinação com outras etapas de tratamento como, por exemplo, o

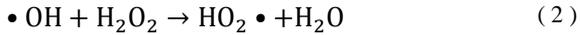
biológico e/ou coagulação/floculação/sedimentação. A sua inserção na indústria têxtil se justifica pela potencial aplicação em processos integrados, para promoção da biodegradabilidade dos efluentes ou como métodos de polimento final com vista à reutilização. Pesquisas mostram que a integração de processos biológicos com os POAs tem uma significância especial no exercício da engenharia (NAGEL-HASSEMER, 2012).

3.4. PROCESSO UV/H₂O₂

Conforme Nagel-Hassemer (2006), a associação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e a radiação ultravioleta (UV) tem sido amplamente estudada e aplicada no tratamento e purificação das águas de abastecimento e águas residuárias, permitindo a degradação de uma série de contaminantes. Dentre os contaminantes estudados utilizando o processo UV/H₂O₂ podem-se citar: pesticidas e herbicidas, contaminantes farmacêuticos, aditivos para gasolina como o MTBE (methyl tertiary butyl ether), corantes têxteis, entre outros.

Para Nagel-Hassemer (2012), em comparação com outros POAs, tais como Fenton, ozônio, UV/O₃, UV/TiO₂, etc., a fotólise de peróxido de hidrogênio apresenta algumas vantagens como a completa miscibilidade com água, estabilidade e disponibilidade comercial. Além disso, o peróxido de hidrogênio não apresenta problemas de transferência de fase e os custos de investimento são baixos. O processo UV/H₂O₂ ainda apresenta a vantagem adicional da não formação de lodo durante o tratamento, podendo também alcançar a mineralização dos compostos orgânicos.

O processo H₂O₂/UV, segundo Vianna, Tôrres e Azevedo (2009) é baseado na clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio quando ele é irradiado com luz ultravioleta com $\lambda < 254$ nm, conforme Equação (1). Para Sarathy e Mohseni (2006), à primeira vista, esse processo parece altamente eficiente, pois um mol de H₂O₂ produz dois moles de •OH. No entanto, dois fatores principais limitam a eficiência do processo. Em primeiro lugar, o coeficiente de absorção molar de H₂O₂ a 254 nm é muito baixo ($\epsilon_{254} = 19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), de modo que uma alta concentração de H₂O₂ é necessária para ter suficiente produção de •OH. No entanto, isto conduz ao segundo problema, que é o próprio H₂O₂ eliminando os radicais •OH (Equação (2)). Assim, concentrações elevadas de H₂O₂ podem reduzir a eficácia do processo (SARATHY; MOHSENI, 2006).



Segundo Raj e Quen (2005) existem três principais alternativas para o uso deste tratamento em efluentes:

- Alternativa 1: Efluentes recalcitrantes podem ser tratados somente por processos oxidativos avançados, sendo que em alguns casos necessitam de altas dosagens do agente oxidante utilizado;
- Alternativa 2: Para efluentes recalcitrantes, pode-se utilizar o POA como pré-tratamento de uma unidade de tratamento biológico. A principal função seria converter os componentes não biodegradáveis em compostos mais biodegradáveis, visando melhorar a eficiência do tratamento biológico posterior;
- Alternativa 3: Em efluentes biodegradáveis, os POA podem ser utilizados depois do tratamento biológico, como tratamento terciário antes do lançamento dos efluentes nos corpos receptores. Deste modo, ocorreria eliminação do residual de compostos recalcitrantes que restaram do tratamento biológico.

O custo do processo pode ser elevado, devido ao investimento inicial com reatores e fontes de radiação, além do consumo de agente oxidante e energia elétrica, que estão diretamente ligados à intensidade da radiação UV e o tempo de tratamento (NAGEL-HASSEMER, 2006).

3.5. REÚSO

O reúso de efluentes tratados, para fins não potáveis está sendo cada vez mais aceito pela sociedade e sua viabilidade tem sido comprovada. Enquanto o tratamento de efluente convencional tem como objetivo natural atender aos padrões de lançamento, a motivação para o reúso é a redução de custos e muitas vezes a asseguaração do abastecimento de água.

Mancuso e Santos (2003), afirmam que 65% de toda a água consumida no mundo é utilizada pela agricultura, 25% pelas indústrias e os 10% restantes para fins urbanos. Segundo a Organização das Nações Unidas, no ano de 2025, o consumo de água para uso industrial será duas vezes maior do que é atualmente.

O Manual de Conservação e Reúso de Água para a Indústria (FIESP; CIESP, 2004) afirma que a quantidade de água necessária para

o atendimento das diversas atividades industriais, é influenciada por vários fatores como o ramo de atividade, capacidade de produção, condições climáticas da região, disponibilidade de água, método de produção, idade das instalações, prática operacional, cultura local, inovação tecnológica, investimentos em pesquisa, etc. Além disso, cita alguns benefícios que a aplicação de práticas de reúso proporciona. São eles:

a) Benefícios ambientais:

- Redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d'água, possibilitando melhorar a qualidade das águas interiores das regiões mais industrializadas;
- Redução da captação de águas superficiais e subterrâneas, possibilitando uma situação ecológica mais equilibrada;
- Aumento da disponibilidade de água para usos mais exigentes, como abastecimento público, hospitalar, etc.

b) Benefícios econômicos:

- Conformidade ambiental em relação a padrões e normas ambientais estabelecidos, possibilitando melhor inserção dos produtos brasileiros nos mercados internacionais;
- Mudanças nos padrões de produção e consumo;
- Redução dos custos de produção;
- Aumento da competitividade do setor;
- Habilitação para receber incentivos e coeficientes redutores dos fatores da cobrança pelo uso da água.

c) Benefícios sociais:

- Ampliação da oportunidade de negócios para as empresas fornecedoras de serviços e equipamentos, e em toda a cadeia produtiva;
- Ampliação na geração de empregos diretos e indiretos;
- Melhoria da imagem do setor produtivo junto à sociedade, com reconhecimento de empresas socialmente responsáveis.

Consoante Giordano (2004), a primeira etapa a ser definida é a especificação da qualidade da água requerida. Deve ser compatibilizada a vazão a ser reutilizada com a vazão do efluente tratado. Para implantar um sistema de reúso, deve-se complementar o sistema de tratamento de efluentes existente. A complementação do tratamento tem como objetivo garantir a qualidade do efluente tratado com a do uso a que estiver destinado.

A implantação do reúso é feita com a instalação de unidades necessárias ao polimento, tais como: sistemas de filtração em

membrana; oxidação química; desinfecção; etc. Giordano (2004) reitera que águas em circuito fechado necessitam de tratamento específico. O tratamento biológico dos efluentes seguido de ultrafiltração em membranas possibilita o reúso dos efluentes industriais ou sanitários tratados. Nesses casos a melhor reutilização é para sistemas de resfriamento. Há casos nos quais uma simples filtração é suficiente, retornando a água para alguma etapa do processo.

Para a Organização Mundial da Saúde (1973) (*apud* MANCUSO, 2003), existem três tipos de reúso:

- Indireto: ocorre quando a água já utilizada para uso doméstico ou industrial é lançada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída;
- Direto: é o uso de esgotos tratados para certas finalidades, como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero, etc.;
- Reciclagem interna: realizada geralmente em indústrias, objetiva a economia de água e o controle da poluição.

Já a Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES, 1992) classificou o reúso de água em duas grandes categorias (MORELLI, 2005):

- Potável: dentro desta classificação, o reúso pode ser direto, quando o esgoto tratado é diretamente reutilizado no sistema de água potável, e indireto, onde o esgoto, após ser tratado, é disposto na coleção de águas superficiais ou subterrâneas para diluição, purificação e subsequente captação, tratamento e finalmente tratamento para ser utilizado como água potável;
- Não-potável: possui maior potencial de aplicação pois não exige níveis elevados de tratamento. Pode ser aplicado para fins agrícolas, industriais, urbanos, para manutenção de vazões, aquicultura e para recarga de aquíferos subterrâneos.

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos formulou e foi promulgada em dezembro de 2005, a primeira legislação específica sobre o tema, a Resolução número 54, de 28 de novembro de 2005, que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática do reúso direto não potável de água em todo território nacional.

Esta resolução, no seu terceiro artigo, estabelece as seguintes modalidades de reúso de água:

- I - reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;

- II - reúso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;
- III - reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;
- IV - reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais; e,
- V - reúso na aquicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

De acordo com Mancuso e Santos (2003), no setor urbano, o potencial de reúso de efluentes é muito amplo e diversificado, sendo que a utilização de efluentes tratados para fins não potáveis deve ser considerada como primeira opção de reúso na área urbana. Cuidados especiais devem ser tomados quando ocorre contato direto do público com gramados de parques, jardins, hotéis, áreas turísticas e campos de esporte. Os maiores potenciais de reúso são:

- irrigação de parques e jardins públicos, centros esportivos, gramados, árvores e arbustos;
- irrigação de áreas ajardinadas ao redor de prédios públicos, residenciais e industriais;
- reserva de proteção contra incêndios;
- sistemas decorativos aquáticos, como fontes e chafarizes;
- descarga sanitária em banheiros públicos e em edifícios comerciais e industriais;
- lavagem de trens e ônibus;
- controle de poeira em obras de aterros, terraplenagem;
- construção civil, na preparação e cura de concreto, compactação de solos.

Os riscos associados às práticas de reúso têm relação com os contaminantes presentes na água recuperada, uma vez que os efluentes possuem produtos químicos tóxicos e microrganismos patogênicos em níveis muito acima dos suportados pelo homem. Segundo Rodrigues (2005), os riscos à saúde causados pelo reúso do efluente de maneira industrial são:

- A conexão cruzada entre sistemas de água potável e reúso;
- Se utilizadas como água de processo, pode haver contaminação de produtos comestíveis; e,
- Contaminação direta de trabalhadores.

Na legislação brasileira atual, existe a NBR 13.969/97 da ABNT, a qual a qual se intitula “Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto,

construção e operação”. Em um de seus itens é mencionado o planejamento do sistema de reúso, no qual é afirma-se que o reúso local de esgoto deve ser planejado de modo a permitir a sua aplicação segura e racional para minimizar o custo de implantação e de operação. Os usos previstos para efluentes tratados são de lavagem de pisos, calçadas, irrigação de jardins e pomares, manutenção das águas dos canais e lagos dos jardins, nas descargas de bacias sanitárias, entre outros. Em termos gerais, podem ser definidos as seguintes classificações e respectivos valores de parâmetro para efluentes, conforme reúso, de acordo com a NBR 13.969/97, como mostra a

Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação e parâmetros do efluente conforme o tipo de reúso

Classes	Parâmetros
Classe 1 – Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, com possível aspiração de aerossóis pelo operador incluindo chafarizes.	Turbidez < 5 UNT Coliforme fecal inferior a 200 NMP/100mL Sólidos dissolvidos totais < 200 mg/L pH entre 6 e 8 Cloro residual entre 0,5 mg/L e 1,5 mg/L
Classe 2 – Lavagens de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes.	Turbidez < 5 UNT Coliforme fecal inferior a 500 NMP/100mL Cloro residual superior a 0,5 mg/L
Classe 3 – Reúso nas descargas e bacias sanitárias	Turbidez < 10 UNT Coliforme fecal inferior a 500 NMP/100mL
Classe 4 – Reúso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou pós sistema de irrigação pontual	Coliforme fecal inferior a 5.000 NMP/100mL Oxigênio dissolvido acima de 2,0 mg/L

Fonte: ABNT – NBR 13.969/97

Apesar das poucas referências existentes para os padrões de reúso, a legislação brasileira possui padrões de lançamento de efluentes bem definidos, e estes podem ser usados como base antes de qualquer definição de reúso.

3.1.4. PADRÕES DE LANÇAMENTO

No que diz respeito ao controle das cargas poluidoras dos efluentes industriais, foi regulamentada a portaria GM 0013, de 15 de janeiro de 1976. O detalhamento dessa portaria veio posteriormente

através da Resolução número 20 do CONAMA, de 18 de junho de 1986, que contribuiu com a classificação das águas territoriais em termos de águas doces, salobras e salinas. Uma nova versão dessa Resolução foi aprovada pelo CONAMA em 13 de maio de 2011, a número 430.

As condições e padrões de lançamento de efluentes segundo a Resolução 430 do CONAMA de 2011, que se pode relacionar aos efluentes industriais são:

- Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis;
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente: atender às condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes;
- 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. Os critérios de toxicidade devem-se basear em resultados ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente;
- Para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50‰): na classe II não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional (cor ≤ 75 mg/L Pt); na classe III a cor deve ser menor ou igual a 75 mg/L Pt.

A legislação estadual (Lei Nº 14.675, de 13 de abril de 2009 e Decreto Nº 14.250, de 05 de junho 1981) confirma a Resolução 357 do CONAMA e fazem pequenas ressalvas ou alterações; os limites de padrões de lançamentos são mostrados na

Tabela 3, conforme a Resolução CONAMA e Decreto Estadual.

Tabela 3 - Padrões de lançamento segundo CONAMA 357/2005 e Decreto Estadual 14.250/1981

Parâmetro	Resolução CONAMA n° 357	Decreto Estadual n° 14.675
pH	entre 5 e 9	entre 6 e 9
Temperatura (°C)	inferior a 40	inferior a 40
Materiais sedimentáveis (mg/L)	1,0	1,0
Óleos minerais (mg/L)	20	20
Óleos vegetais e gorduras animais (mg/L)	50	30
Materiais flutuantes	ausência	ausência
Arsênio total (mg/L)	0,5	0,1
Bário total (mg/L)	5,0	5,0
Boro total (mg/L)	5,0	5,0
Cádmio total (mg/L)	0,2	0,1
Chumbo total (mg/L)	0,5	0,5
Cianeto total (mg/L)	0,2	0,2
Cobre total (mg/L)	1,0	0,5
Cromo total (mg/L)	0,5	0,5
Estanho total (mg/L)	4,0	4,0
Ferro dissolvido (mg/L)	15,0	15,0
Fluoreto total (mg/L)	10,0	10,0
Manganês dissolvido (mg/L)	1,0	1,0
Mercúrio total (mg/L)	0,01	0,005
Níquel total (mg/L)	2,0	1,0
Nitrogênio amoniacal total (mg/L)	20,0	10,0
Prata total (mg/L)	0,1	0,02
Selênio total (mg/L)	0,3	0,02
Sulfeto (mg/L)	1,0	1,0
Zinco total (mg/L)	5,0	1,0
Clorofórmio (mg/L)	1,0	0,05
Dicloroetano (mg/L)	1,0	0,05
Fenóis totais (mg/L)	0,5	0,2
Tetracloroeto de carbono (mg/L)	1,0	0,05
Tricloetano (mg/L)	1,0	0,05

Fonte: CONAMA (2005) e Decreto Estadual (1981)

4. METODOLOGIA

Os experimentos propostos para este trabalho foram realizados no Laboratório de Reúso de Águas (LARA) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), os quais pertencem ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) entre os meses de abril e junho de 2015.

4.1. EFLUENTE UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS

As amostras de efluentes industriais utilizadas neste trabalho foram fornecidas por uma empresa de tratamento de efluentes, localizada no município de Brusque. A coleta de todo efluente utilizado no experimento foi realizada em apenas um dia e foi realizada em dois pontos diferentes: na chegada do efluente na indústria e após o clarificador, ao final do tratamento biológico.

4.2. O REATOR

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um reator fotoquímico (Figura 1) com volume útil de 1 litro. O sistema era composto por: entrada dos efluentes e saída das amostras, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência, inserida em um tubo de quartzo, agitador magnético e refrigeração através de recirculação de água.

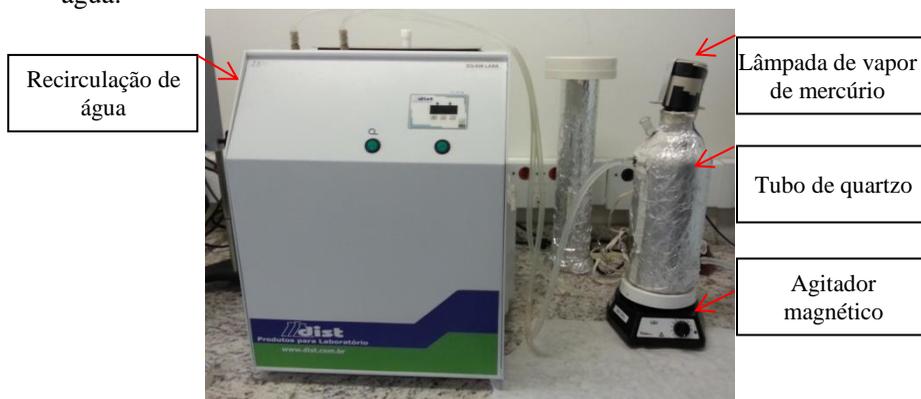


Figura 1 - Reator fotoquímico e recirculação de água

Souza (2013), afirma que as lâmpadas de mercúrio de baixa pressão são as mais comuns, sendo muito utilizadas para a desinfecção UV. A lâmpada utilizada é de média pressão policromática que emite radiação ultravioleta na faixa de 290 a 390nm. Esta foi inserida pela parte superior do reator e todo o conteúdo do mesmo foi mantido sob agitação magnética durante os ensaios.

4.3. O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente foi feita a caracterização do efluente industrial bruto e o coletado após o tratamento biológico, com o intuito de estimar a eficiência do tratamento biológico. Em seguida realizou-se o experimento no reator UV com o reagente H_2O_2 em 4 diferentes concentrações: 300, 600, 1000 e 1200 mg/L. Para cada concentração, foram feitas coletas de amostras nos tempos pré-determinados de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos e a cada amostra foram realizadas análises para medir a eficiência do tratamento. Todo o experimento foi feito em duplicata.

Para o procedimento, utilizou-se 700 mL de efluente no reator, e uma solução de H_2O_2 com concentração de 36% em volume. Com estes dados, estipularam-se os volumes de solução referentes a cada concentração utilizada na reação (Tabela 4).

Tabela 4 - Volume de solução de H_2O_2 para cada concentração do reagente

mg/L de H_2O_2	mL de solução
300	0,583
600	1,167
1000	1,944
1200	2,333

Foi colocado no reator 700 mL do efluente juntamente com a concentração estipulada de solução de H_2O_2 , mantidos sob agitação magnética durante todo o procedimento, e em seguida, a lâmpada. No instante em que a lâmpada foi ligada, disparou-se um cronômetro para a contagem do tempo de irradiação UV. Os primeiros 5 minutos de contagem foram desconsiderados tendo em vista o tempo de estabilização da lâmpada. Posteriormente, foram coletadas amostras do efluente tratado nos tempos pré-determinados de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos (baseado em Nagel-Hassemer, 2006). Ao final, para estas amostras, foram feitas as análises de pH, cor, turbidez e compostos

aromáticos. As análises de sólidos e carbono orgânico dissolvido foram realizadas somente para o efluente antes do tratamento e para amostra coletada após 60 minutos. A rotina operacional está representada na Tabela 5.

Tabela 5 - Rotina operacional

24/04	15/05	22/05	29/05	02/06	05/06
Caracterização	1000mg/L	300mg/L	1000mg/L	300mg/L	1200mg/L
Caracterização		600mg/L	1200mg/L	600mg/L	

4.4. ANÁLISES REALIZADAS

As análises realizadas foram as seguintes:

- pH: Para a análise do pH utilizou-se o método potenciométrico, através de um pHmetro portátil modelo QX110 da Qualxtron;
- Cor: A cor foi medida através da leitura em Espectrofotômetro, modelo DR 2010 da HACH, no comprimento de onda de 455 nm.
- Turbidez: Para a medição da turbidez, utilizou-se o Turbidímetro de bancada, modelo 21COP da HACH.
- Sólidos: Neste trabalho foram feitas as análises de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Suspensos Totais (SST) pelo método de medição gravimétrico, descrito no Standard Methods (APHA,1992). Através destas análises, foi possível obter os Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), por meio da fórmula $SDT=ST-SST$.
- COD: As análises de COD foram realizadas no equipamento COT modelo TOC-L da Shimadzu. Os dados de carbono orgânico total dissolvido foram expressos em um monitor na unidade de mg/L.
- Compostos Aromáticos: A leitura dos compostos aromáticos foi realizada através do Espectrofotômetro, modelo DR 5000 da HACH, onde se mediu a absorbância no comprimento de onda de 254 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O efluente estudado foi coletado após o tratamento biológico de lodos ativados (*Deep Shaft*). Sabendo-se que este tratamento é efetivo na redução de frações orgânicas como DBO e DQO, pretendeu-se avaliar a eficiência do POA UV/H₂O₂ como polimento final nesse efluente para a remoção de cor, turbidez, compostos aromáticos e matéria orgânica remanescente e avaliar a possibilidade do reúso do efluente ao final do tratamento. As principais características do efluente industrial, considerando seu estado bruto e pós-tratamento biológico, se encontram na Tabela 3.

Tabela 6 - Características do efluente bruto e após o tratamento biológico

Parâmetros	Bruto	Pós-Biológico	Eficiência
pH	9,09	7,88	13%
Cor (PtCo)	3490	839	76%
Turbidez (NTU)	313	87,07	72%
Compostos Aromáticos (UV 254nm)	7,764	3,360	57%
ST (mg/L)	835,60	620,05	26%
SST (mg/L)	23,00	14,90	35%
SDT (mg/L)	812,60	605,15	26%
COD (mg/L)	244,8	103,33	58%

Como pode ser observado, o tratamento biológico adotado pela indústria mostrou-se efetivo no tratamento do efluente, com ajuste do pH e eficiência acima de 70% com relação à cor e turbidez, 57% para compostos aromáticos e em torno de 30% na diminuição de sólidos. Porém, apesar das eficiências de remoção de cor e turbidez serem relativamente altas, o resultado final ainda não atendeu os padrões de lançamento e de reúso.

O efluente, então, foi submetido ao processo fotoquímico com as diferentes concentrações de oxidante anteriormente estipuladas.

Os resultados serão apresentados a seguir.

5.1. pH

Durante todo o processo, houve o monitoramento do pH. Os resultados obtidos (Figura 2 - Comportamento do pH durante o POA UV/H₂O₂ Figura 2) se mostraram consistentes com a literatura. De acordo com Neamtu et al. (2002) e Shu e Chang (2005), a diminuição do pH durante o tratamento é devido à produção de ânions de ácidos orgânicos e inorgânicos durante o processo fotoquímico.

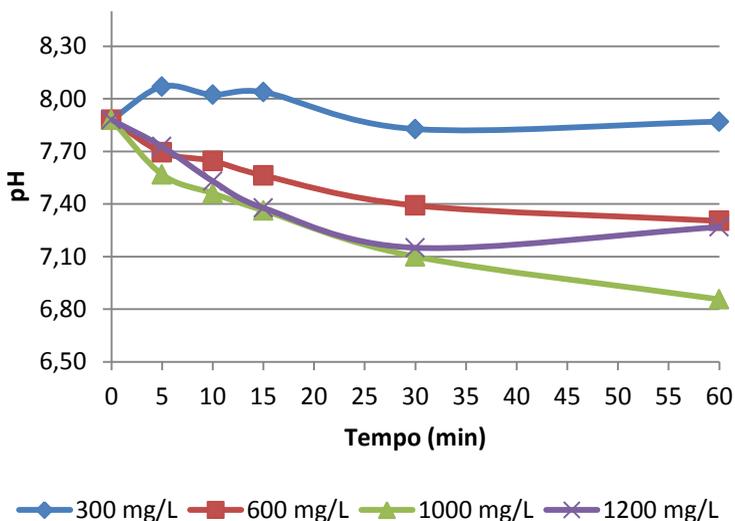


Figura 2 - Comportamento do pH durante o POA UV/H₂O₂

5.2. COR

Em relação à cor, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios. Pode-se observar na Figura 3 que a redução ocorreu com o aumento da concentração inicial de H₂O₂. Entretanto, observou-se que, a partir dos 15 minutos, a eficiência de remoção nas concentrações de 1000 e 1200 mgH₂O₂/L foram praticamente a mesma (Tabela 7). Portanto, concentrações superiores a 1000 mgH₂O₂/L já correspondem a um consumo excessivo de oxidante.

Aleboye, Aleboye e Moussa (2003) explicam que quando quantidades crescentes de H₂O₂ são adicionadas a solução, a fração de luz absorvida pela foto-decomposição aumenta, e conseqüentemente, o

mesmo ocorre com sua taxa de fotólise. Mais radicais hidroxila ficam disponíveis para oxidação da cor (equação (1)). Porém, após um valor crítico, o H_2O_2 age como um supressor de radicais hidroxila, formando radicais menor reativos (equação (2) e inibindo o processo.

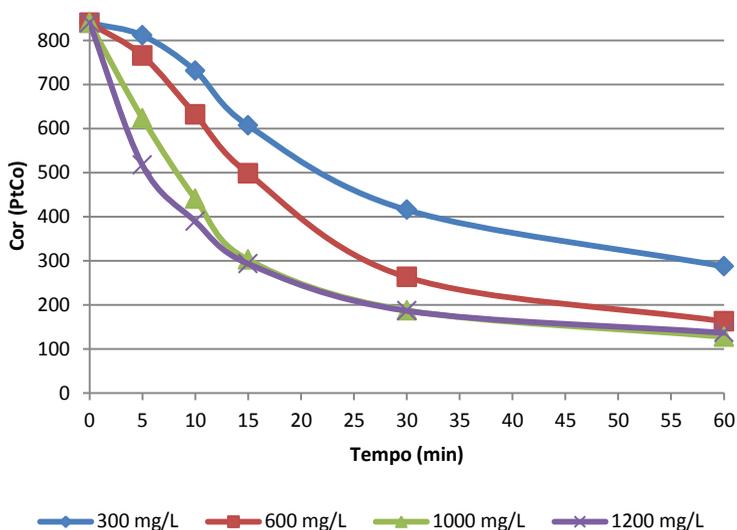


Figura 3 - Remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

Tabela 7 - Eficiência da remoção de cor para cada tempo de coleta de cada concentração de H_2O_2

Tempo (min)	300 mg/L	600 mg/L	1000 mg/L	1200 mg/L
5	3%	9%	26%	38%
10	13%	25%	48%	54%
15	28%	41%	64%	65%
30	51%	69%	78%	78%
60	66%	81%	85%	84%

A partir destes dados, pode-se dizer que a concentração estipulada de 1000 mgH_2O_2/L foi a que apresentou melhores resultados de remoção de cor. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.



Figura 4 - Amostras coletadas durante o processo com a concentração de 1000 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$

5.3. TURBIDEZ

Conforme com Tang e Chen (2004), altos valores de turbidez de um efluente restringem processos fotoquímicos, pois a uma redução na penetração da luz, que inibe a formações dos radicais hidroxila.

O efluente estudado possuía valores consideráveis de turbidez, porém, o POA apresentou uma ótima eficiência. Analisando o gráfico apresentado na Figura 5, observa-se que a redução nas concentrações de 1000 e 1200 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ segue uma tendência parecida ao parâmetro cor. A partir dos 30 minutos, as eficiências são iguais, sendo que aos 60 minutos, a eficiência da concentração 1000 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ é ligeiramente maior. As eficiências de remoção estão expostas na Tabela 8.

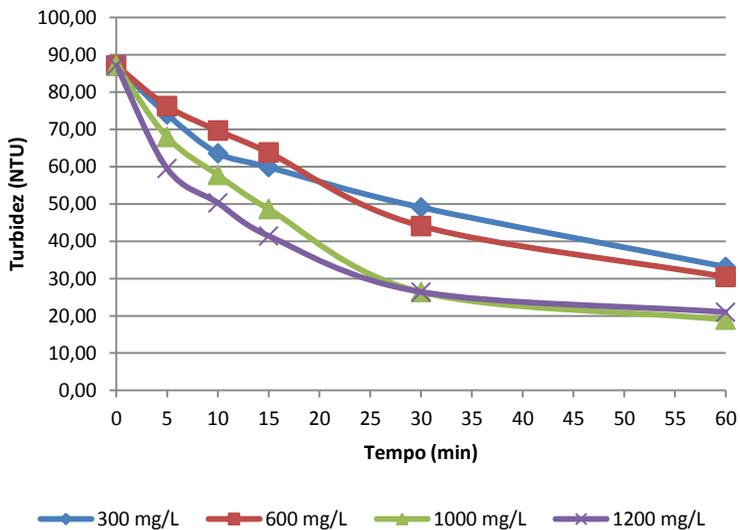


Figura 5 - Remoção da turbidez em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

Tabela 8 - Eficiência da remoção de turbidez para cada tempo de coleta de cada concentração de H_2O_2

Tempo (min)	300 mg/L	600 mg/L	1000 mg/L	1200 mg/L
5	15%	12%	22%	32%
10	27%	20%	34%	42%
15	31%	27%	44%	52%
30	44%	49%	70%	70%
60	62%	65%	78%	76%

5.4. COMPOSTOS AROMÁTICOS

Analisando a Figura 6, podemos perceber que a eficiência de remoção dos compostos aromáticos é muito semelhante, do início ao final do processo, para as concentrações de 600, 1000 e 1200 mgH₂O₂/L, ainda sendo mais eficiente a concentração de 1000. Este fato também pode ser observado na Tabela 9.

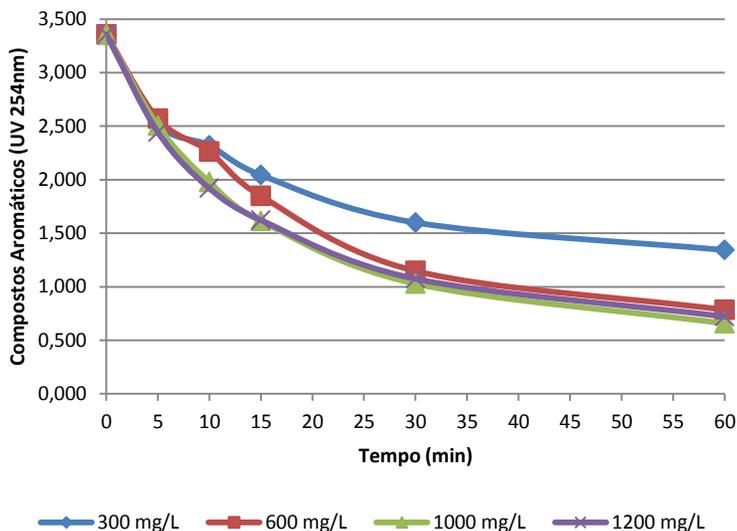


Figura 6 - Remoção dos compostos aromáticos em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂

Tabela 9 - Eficiência da remoção de compostos aromáticos para cada tempo de coleta de cada concentração de H₂O₂

Tempo (min)	300 mg/L	600 mg/L	1000 mg/L	1200 mg/L
5	25%	23%	25%	27%
10	31%	33%	41%	43%
15	39%	45%	52%	52%
30	52%	66%	69%	68%
60	60%	77%	80%	78%

5.5. SÓLIDOS

5.5.1. SÓLIDOS TOTAIS

A remoção de sólidos totais ocorreu de forma discreta ao final dos 60 minutos, tendo sua maior eficiência, de 13%, ocorrido com a concentração de 1000 mgH₂O₂/L. A evolução da remoção e o comportamento da eficiência podem ser observados na Figura 7.

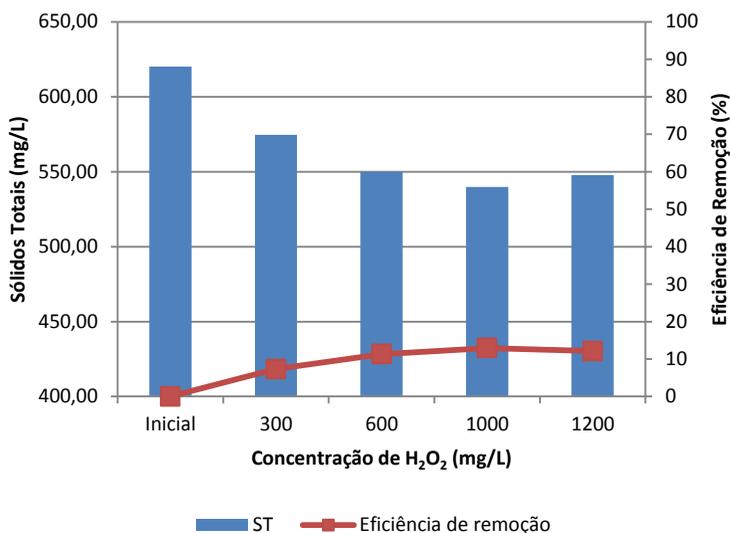


Figura 7 - Remoção dos sólidos totais e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂

5.5.2. SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS

Em relação aos sólidos suspensos, os quais geram o aumento do valor da turbidez, apresentaram resultados semelhantes para as concentrações de 600, 1000 e 1200 mgH₂O₂/L, por volta de 50% de remoção, tendo seu melhor resultado com 600 mgH₂O₂/L (Figura 8), praticamente igual ao de 1000.

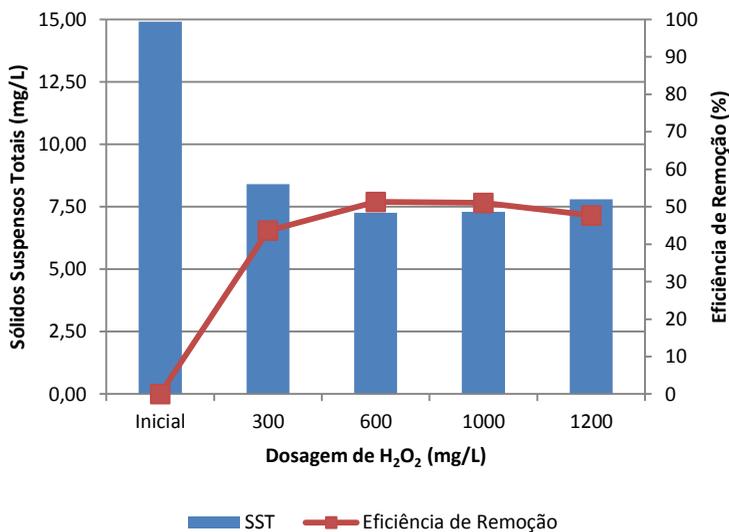


Figura 8 - Remoção dos sólidos suspensos totais e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

5.5.3. SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS

Os sólidos dissolvidos, da mesma maneira que os sólidos totais, apresentaram resultados modestos, com eficiência máxima de 12%, aos 60 minutos do experimento realizado com 1000 mg H_2O_2 /L (Figura 9).

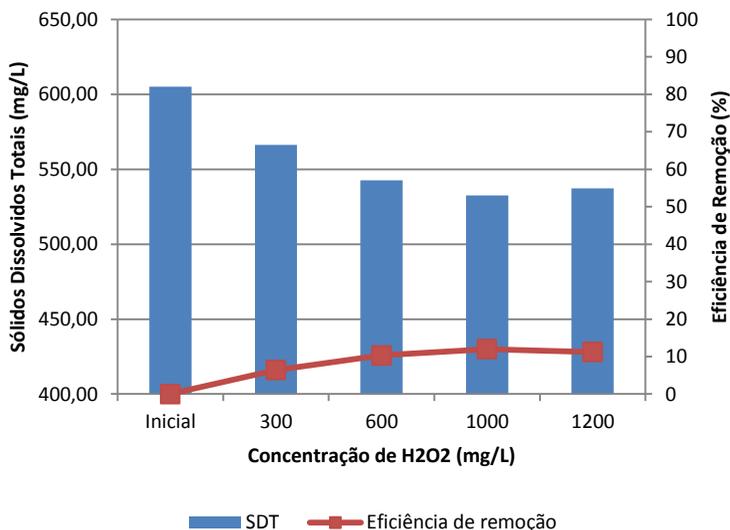


Figura 9 - Remoção dos sólidos dissolvidos totais e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂

5.6. COD

O COD é uma medida da quantidade de carbono orgânico que pode ser oxidado a CO₂ e a sua determinação avalia a taxa de mineralização, que é um importante indicador da efetividade do processo.

A Figura 10 mostra os valores de COD e a eficiência de remoção após 60 minutos de tratamento com POA UV/H₂O₂. Nos ensaios em que foram utilizados 300 mgH₂O₂/L a redução de COD foi mínima. Houve uma melhora na eficiência com a concentração de 600 mgH₂O₂/L (39% de remoção), porém o melhor resultado obtido foi com 1000 mgH₂O₂/L, cuja remoção foi de 69%. A partir desta concentração, a eficiência diminuiu.

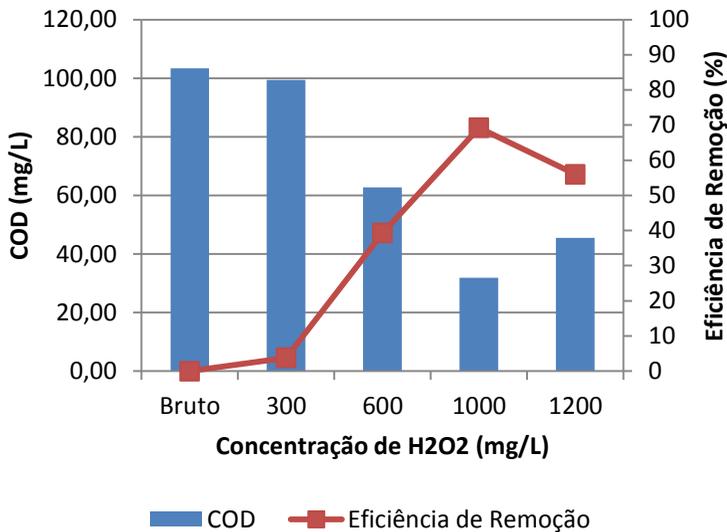


Figura 10 - Remoção do COD e eficiência de remoção em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂

A baixa redução de COD pode ser explicada pelo fato que durante a descoloração, novas substâncias orgânicas podem ter sido formadas (não identificadas), as quais não são coloridas, mas que necessitam de maior tempo para sua degradação (KURBUS et al., 2003). A presença de COD na solução após um longo tempo de irradiação UV indica que o produto final não pôde ser completamente mineralizado em CO₂, sendo importante investigar simultaneamente o processo de mineralização.

6. CONCLUSÕES

Após as análises realizadas, constatou-se que a concentração de peróxido de hidrogênio que apresentou melhor eficácia no tratamento do efluente industrial foi de 1000 mgH₂O₂/L, após o tempo de 60 minutos. Além disso, observou-se que concentrações maiores acabaram prejudicando o processo e apresentaram eficiências menores. As eficiências encontradas para cada parâmetro usando a dosagem de 1000 mgH₂O₂/L foram:

- Cor: 85%
- Turbidez: 78%
- Compostos aromáticos: 80%
- Sólidos totais: 13%
- Sólidos suspensos totais: 51%
- Sólidos dissolvidos totais: 12%
- Carbono orgânico dissolvido: 69%

Com base nestes resultados, pode-se concluir que o POA utilizando radiação UV e peróxido de hidrogênio, aplicado ao efluente industrial estudado, se mostrou uma boa alternativa de pós-tratamento.

Considerando a possibilidade de reúso de acordo com os parâmetros analisados, o efluente pode ser considerado classe 4, onde pode ser utilizado em pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou pós sistema de irrigação pontual. Porém, com relação à possibilidade de reúso do efluente na indústria, conclui-se que ainda se manteve fora dos padrões exigidos, visto que ainda restou certo grau de turbidez.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.** Rio de Janeiro, 1987.

ALEBOYEH A.; ALEBOYEH H.; MOUSSA Y. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*, p.67-75, 2003.

BELTRAME, L.T.C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento.** 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2000.

BRASIL, SANTA CATARINA, Lei nº 14.675 de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357: 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. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2011.

FERREIRA, D.D.M.; SPANHOL, G.K.; KELLER, J. **Gestão do processo têxtil-contribuições a sustentabilidade dos recursos hídricos.** In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão; Gestão do conhecimento para a sustentabilidade, nº 5, Niterói-RJ, Anais... Niterói, RJ: [s.n.], 2009.

FIESP; CIESP. Conservação e Reúso de Água: Manual de Orientações para o Setor Industrial. 2004. v.1.

GIORDANO, Gandhi, Tratamento e controle de efluentes industriais, Rio de Janeiro, RJ, p.5-6, 2004.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. 3. ed. Rio de Janeiro (RJ): ABES, 1995.

KURBUS T., LE MARECHAL A. M., VONCINA D. B. Comparison of H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 and $H_2O_2/Fe_2 +$ processes for the decolourisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*, p.245-252, 2003.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. *Reúso de água*. Barueri: Manole, 2003. xvii, 579p.

MANNARINO, Camille Ferreira et al. Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. *Ciênc. saúde coletiva*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 11, nov. 2013.

MARTINS, L.M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluente têxteis visando o seu reúso**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. Universidade Federal do Piauí. Teresina. 2011.

MELO, Silene A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MORAVIA, Wagner G.; LANGE, Liséte C.; AMARAL, Mírian C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

NAGEL-HASSEMER, Maria E. Oxidação fotoquímica - UV/H_2O_2 – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.

Florianópolis, SC, 2006. xiii, [162] f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

NAGEL-HASSEMER, Maria E.; CORAL, Lucila A.; LAPOLLI, Flávio R. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis, **Quim. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; ETTRUP, A. - Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*. V53 (2002), p.93-99.

NUNES, J.A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 6ª Edição. Gráfica Editora J. Andrade. Aracaju-Sergipe. 2012.

OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. **Science of the Total Environment**, n. 409, p. 4141-4166, 2011.

RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. Advanced oxidation process for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through statistical technique. *Chemical Engineering Science*, v.60, p.5305–5311, 2005.

RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environmental Science Technologic*, v. 28, p. 394-400, 1994.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, n. 150, p. 468-493, 2008.

RESENDE, L. P. **Reúso na indústria têxtil e lavanderias**. Revista virtual Hydro, Ano VI, nº 66, p. 14-19, Abril-2012. Disponível em: <http://www.arandanet.com.br/midiaonline/hydro/2012/abril/index.html>. Acesso em: 22 setembro 2014.

SARATHY, S. R.; MOHSENI, M. A overview of UV-based advanced oxidation processes for drinking water treatment. **IUVA News**, Washington, v. 7, n. 1, 2006.

SHARMA, Sandip; RUPARELIA, J. P.; PATEL, Manish L. A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CURRENT TRENDS IN TECHNOLOGY – NUICONE, 2, **Anais...** Ahmedabad, 2011. Disponível em: <http://nuicone.org/site/common/proceedings/Chemical/poster/CH_33.pdf>. Acesso em: 17 abril 2015.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C. - Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. B125 (2005), p.244-251.

SOUZA, R. C. Avaliação da remoção de amoxicilina e cefalexina da urina humana por oxidação avançada (H₂O₂/UV) com vistas ao saneamento ecológico. 2013. 113 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2013.

TANG C.; CHEN V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research*, v.38, p.2775-2778, 2004

TEIXEIRA, B.A.P.C.; JARDIM, F.W. **Caderno Temático. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos.** Universidade Estadual de Campinas, Campinas, vol. 03, p.485, 2004.

TIBURTIUS, Elaine R. L.; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

VIANNA, Vilson B.; TÔRRES, Alexandre R.; AZEVEDO, Eduardo B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Vol.4. Lodos ativados. 2 ed. Editora UFMG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 416p. Belo Horizonte. 2002.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. **O descarte dos corantes têxteis**. Ciência Hoje. v.29, n. 174, p. 61-64, 2001.

ZIYANG, Lou et al. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of the Total Environment**, n. 407, p. 3385-3391, 2009.