

# INFLUÊNCIA DO pH, TEMPO DE OXIDAÇÃO E PROPORÇÕES DOS REAGENTES NA REDUÇÃO DE DQO EM EFLUENTE INDUSTRIAL DE FÁBRICA DE SANEANTES

S. G. SANTOS<sup>1</sup>, J. R. D. FINZER<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Uberaba, Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química

**RESUMO** – Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) tem se apresentado como uma opção muito redundante no cenário das indústrias de saneantes. Na reação de Fenton, onde o Fe (II) é oxidado a Fe (III) pelo peróxido de hidrogênio, a qual também gera hidroxilas (OH) capazes de degradar vários compostos resistentes a tratamentos convencionais. A indústria de saneantes, produz produtos com substâncias para higienização e desinfecção de ambientes como hospitais. O efluente gerado durante o processo de fabricação é rico em surfactantes, tensoativos aniônicos, não aniônicos, catiônicos e substâncias recalcitrantes; o que torna o processo de tratamento desafiador. A DQO (Demanda Química de Oxigênio) é um indicativo que mede a quantidade de oxigênio consumida na oxigenação desses compostos, geralmente o efluente gerado na indústria de saneantes apresenta uma DQO alta na faixa de (20.000 mg/L). Com a Reação de Fenton obteve-se a redução de 87,7% da DQO se comparado com a DQO do efluente que passou por um tratamento primário. O objetivo desse estudo foi verificar a melhor faixa de pH, concentração de reagentes e tempo de oxigenação, no intuito de buscarmos uma melhor eficiência para o processo. A metodologia usada, foi baseada na literatura com a adequação a realidade industrial.

Palavras-chave: POA's, DQO, surfactantes, Fenton, recalcitrantes.

*ABSTRACT – Advanced Oxidative Processes (POA's) have been presented as a very redundant option in the scenario of sanitizing industries. In the Fenton reaction, where Fe(II) is oxidized to Fe(III) by hydrogen peroxide, which also generates hydroxyls (OH) capable of degrading several compounds resistant to conventional treatments. The sanitizing industry produces products with substances for sanitizing and disinfecting environments such as hospitals. The effluent generated during the manufacturing process is rich in surfactants, anionic, non-anionic, cationic surfactants and recalcitrant substances; which makes the treatment process challenging. The COD (Chemical Oxygen Demand) is an indicator that measures the amount of oxygen consumed within the oxygenation of these compounds, generally the effluent generated in the sanitizing industry has a high COD in the range of (20,000 mg/L). With the Fenton Reaction, a reduction of 87.7% in COD was obtained when compared to the COD of the effluent that underwent a primary treatment. The objectives of this study was the verify the best pH range, concentration of reagentes and oxigenation time, in order to seek better efficiency for the process. The methodology used was basead on the literature with the adaptation to industrial reality.*

*Keywords:* POA'S, COD, surfactants, Fenton, recalcitrants.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda nas indústrias no geral, a limitação dos recursos naturais vem sendo tema de discussões no decorrer dos anos. Com isso, as legislações ambientais têm se tornado cada vez mais exigentes. Juntamente com esses debates e discussões, muitas indústrias estão em fase de implementação do Sistema de Gerenciamento Ambiental, agregando positivamente a imagem da empresa frente ao consumidor final, uma vez que os consumidores estão cada vez mais preocupados com o meio ambiente (MAZZER; CAVALCANTI; 2004).

Durante a produção industrial são geradas correntes líquidas, como por exemplo na lavagem de reatores, máquinas e utensílios, laboratórios, processo de produção e limpeza da fábrica, que são denominados efluentes industriais (CAVALCANTI, 2016).

A indústria de saneantes, produz um efluente rico em reagentes químicos gerados ao longo do processo. O lançamento desse efluente sem os devidos tratamentos, compromete gravemente o corpo hídrico, causando desequilíbrio ambiental. A composição desse efluente é rica em componentes clorados, surfactantes, corantes, amins aromáticas, dentre outros. Esses componentes, são tóxicos e requerem combinações de tratamentos físicos, químicos e biológicos para que o efluente tratado possa ser lançado na rede de esgoto (SOUZA, 2018).

Os Processos de Oxidação Avançadas (POA's) tem se apresentado como alternativa no processo de tratamento. São definidos como processos envolvendo a geração de oxidantes fortes, principalmente as hidroxilas (OH<sup>-</sup>). Pode-se citar como POA's: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV; que são técnicas aplicadas que tem apresentado grande eficiência na remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas (VILVE; HIRVONEN; SILLANPAA; 2009).

Segundo (CAVALCANTI, 2016), o ferro adicionado reage com o peróxido de hidrogênio gerando hidroxilas (OH<sup>-</sup>), que com alto poder de oxidação promove decomposição das moléculas reduzindo a carga poluente, Equação (1). As reações continuam acontecendo, devido a reciclagem do Fe<sup>2+</sup>, formando mais hidroxilas (OH<sup>-</sup>), Equação (2); as hidroxilas quebram as ligações poluentes presentes no efluente, transformando-se em água, as reações seguem acontecendo conforme as Equação (3),(4),(5) e (6).





Os corantes em geral, são grandes vilões na indústria; Amorim, Leão, Moreira (2009), avaliou diversos processos de oxidação avançada no processo de remoção do corante azo; o processo Foto-Fenton apresentou melhor eficiência, porém o uso do sistema Fenton convencional atingiu a mesma eficiência com um tempo maior de oxidação.

Segundo Salgado, Nogueira, Rodrigues (2009), que também trabalhou com remoção de corante do efluente, o processo Fenton foi desenvolvido em pH=3, variando-se as concentrações de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio foi possível desenvolver um modelo matemático a partir das análises de espectrofotometria.

(VILVE; HIRVONEN; SILANPAA; 2009), realizou testes usando Reação de Fenton no intuito de tratar a água residual de uma lavadeira nuclear, avaliando as proporções de  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ , pH e tempo de reação, a eficiência de remoção chegou a 85%.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a faixa de pH, a proporção de cloreto férrico juntamente com o peróxido de hidrogênio e o tempo de oxigenação, na redução da demanda química de oxigênio (DQO), uma vez que o efluente gerado na indústria de saneantes é rico em tensoativos e surfactantes.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Na empresa onde os teste foram realizados, toda água residual do processo é direcionada para caixa 1 e 2, posteriormente é bombeada para o tanque equalizador, onde ocorre a verificação de pH e possível correção com o Policloreto de Alumínio (PAC); seguindo o processo a água é bombeada para um flotor por ar dissolvido, onde na entrada é dosado o hidróxido de sódio e o polímero aniônico; o raspador instalado no equipamento retira o lodo e a água tratada é bombeada para outra caixa, onde é reaproveitada no processo de limpeza da empresa. O lodo gerado passa pela prensa hidráulica ou centrífuga onde é retirado o excesso da água.

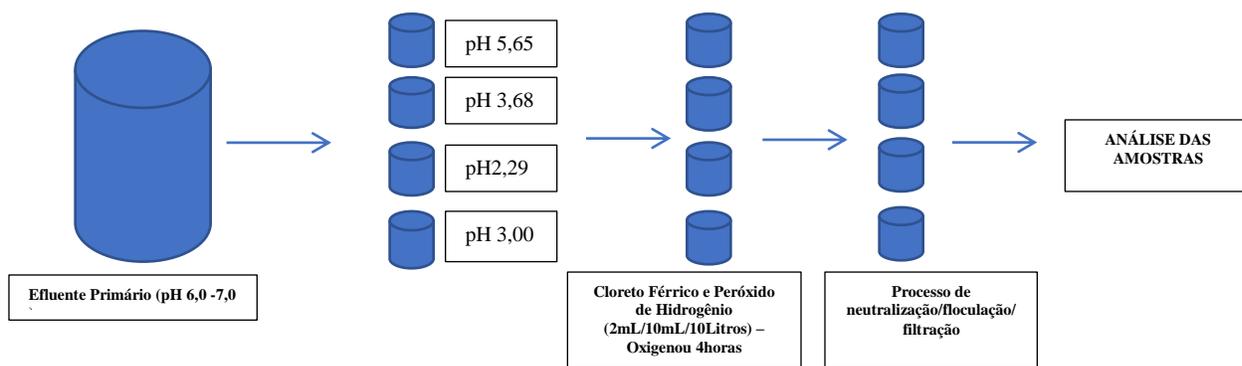
O desenvolvimento deste trabalho ocorreu no período de julho/2020 a setembro/2021 no laboratório físico químico e na planta da estação de tratamento de efluentes, de uma empresa que produz sanitizantes domissanitários linha institucional, localizada em Uberaba - MG.

A demanda química de oxigênio (DQO), foi a análise de caracterização do efluente. O laboratório que realizou as análises, é credenciado nas normativas ISO 9001 certificado internacional que atesta o processo de gestão de qualidade e a ISO 17025 certificado que atesta a melhoria contínua da qualidade das análises realizadas dentro do laboratório, a metodologia de análise foi baseada no *Standard Methods for the Water and Wastewater* 23ª edição (2017).

O tratamento primário consiste no ajuste do pH para faixa de 4,0-4,5 com Policloreto de alumínio,

neutralização com hidróxido de sódio, adição de polímero aniônico e passagem no flotor por ar dissolvido, onde o lodo floccula e água tratada é separada.

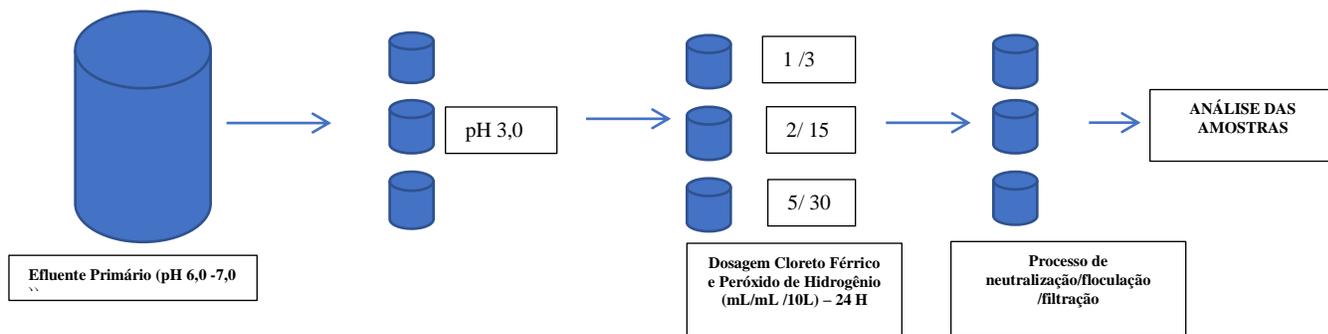
Na primeira etapa de testes realizados, foram coletados 10 Litros da água residual do tratamento primário, acidificou se com o ácido sulfúrico 1N e alcalinizou com hidróxido de sódio conforme a necessidade da amostra. Posteriormente adicionou se o cloreto férrico e peróxido de hidrogênio 35%, oxigenou se as amostras usando um mini soprador *Air Pump* modelo AP-1688 durante 4 horas com variação no pH (6 amostras). Posteriormente, neutralizou se o efluente pH 6,0-7,0 com hidróxido de sódio, adicionou-se polímero aniônico e aguardou-se a decantação por aproximadamente 15 minutos. Após a oxigenação, neutralizou-se o efluente com hidróxido de sódio a um pH de 6,0 e adicionou-se polímero aniônico, aguardou-se 30 minutos para ocorrer a separação da água tratada com o lodo gerado. Filtrou-se a amostra enviando para o laboratório para as devidas análises (Fig. 1).



**Figura 1** – Primeira etapa dos testes.

Fonte: (Autor,2021)

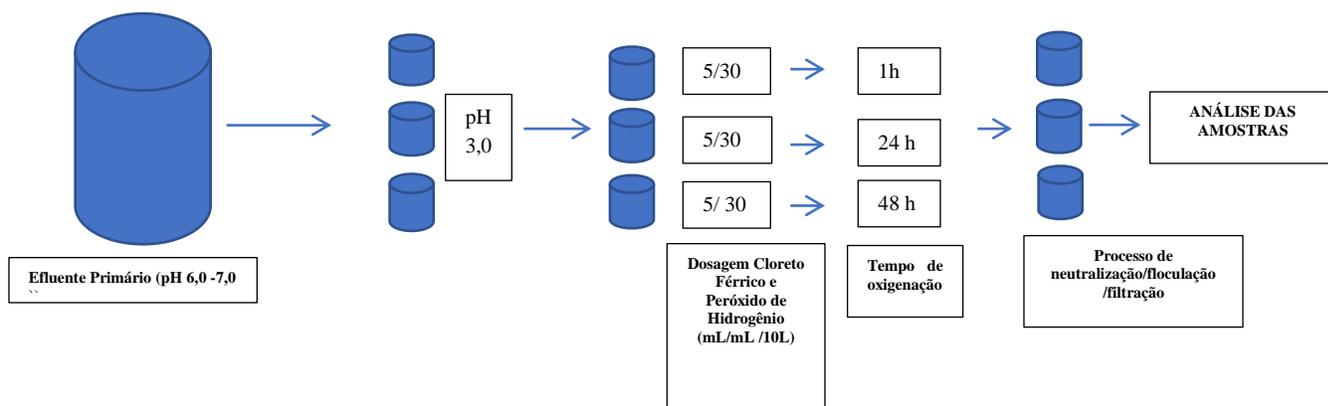
Na segunda etapa do teste, repetiu se o procedimento da primeira etapa, porém levando em consideração o pH (resultado do primeiro teste),variando se a dosagem dos reagentes (Peróxido de Hidrogênio e Cloreto Férrico) e tempo de oxigenação de 24h (Fig. 2).



**Figura 2** - Segunda etapa dos testes.

Fonte: (Autor,2021)

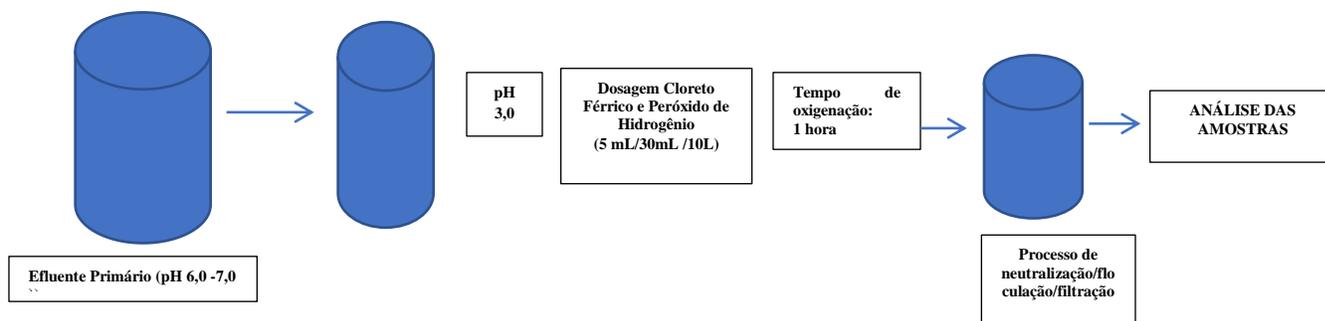
Na terceira etapa do teste, também repetiu se o procedimento da primeira etapa, porém levando em consideração o pH (resultado do primeiro teste) e a dosagem dos reagentes ( resultado do segundo teste), variando o tempo de oxigenação (Fig.3).



**Figura 3** - Terceira etapa dos testes.

Fonte: (Autor,2021)

Na quarta e última etapa, repetiu se o procedimento da primeira etapa, levando em consideração o resultado da primeira, segunda e terceira etapa x realidade industrial (Fig.4).



**Figura 4** - Quarta etapa dos testes.

Fonte: (Autor,2021)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

(Cavalcanti, 2016), trabalhou com várias tecnologias no tratamento de efluentes, seguindo as orientações disponíveis no material e em associação com os artigos consultados relacionou-se pH x tempo de oxigenação x proporção do cloreto férrico com peróxido de hidrogênio na redução da DQO.

A reação de Fenton consiste na adição de cloreto férrico e peróxido de hidrogênio, no meio. Os íons de  $Fe^{2+}$  reagem com o peróxido de hidrogênio, gerando  $OH^-$  (hidroxilas) capazes de destruir compostos poluentes, como por exemplo os surfactantes.

Na Tabela 1 descrevem-se os resultados obtidos. Tem-se o efluente bruto com o pH 11,0 e após o tratamento primário que consiste na adição do policloreto de alumínio (PAC) reduziu-se o pH para 4,0, neutralizou se para 6,0 e adicionou se o polímero. Esse efluente foi encaminhado para um flotor com ar e capacidade 300 L, onde o lodo gerado é separado da água pré tratada . Ainda de acordo com a Tabela 1 tem-se a DQO do efluente e a redução de acordo com os diferentes pHs. Nesse teste, o tempo de oxigenação foi de 4 horas e a dosagem de reagentes foi igual em todas as amostras, (2mL Cloreto Férrico/10 mL Peróxido de Hidrogênio/ 10 Litros de Efluente) .

Tabela 1 - Resultados experimentais da Reação de Fenton testando diferentes faixas de pH comparando a redução de DQO.

EFLUENTE	pH	DQO (mg/L)
Efluente Bruto	11,0	15089,0
Tratamento Primário	7,00	4238,4
Fenton	6,29	2860,2
Fenton	5,65	11200,0
Fenton	3,69	2131,6
Fenton	2,29	1986,8
Fenton	3,00	1786,7
Fenton	4,00	3368,4

O efluente gerado na indústria de saneantes diariamente, é complexo ao tratamento, sendo rico em surfactantes, tensoativos aniônicos e catiônicos; não se adequando em tratamentos convencionais. O processo com a Reação de Fenton se apresenta como alternativa viável e eficaz, uma vez que o complexo de hidroxilas gerado ao longo das reações tem poder de degradar compostos químicos (Benatti, Tavares, Tonilo; 2004).

A eficiência da reação depende de vários fatores, dentre eles pode-se citar o pH. Os resultados da Tabela 1, descreveu as diferentes faixas de pH de processamento. Os resultados que se apresentaram com maior eficiência ocorreram quando os pH estavam na faixa de 2,29 e 3,00.

Segundo (Queiroz, *et tal.*, 2011), no pH alcalino ocorre a precipitação do Fe III, o que decompõe o peróxido de hidrogênio com formação de água e oxigênio gasoso. O pH ótimo para reação é o ácido, pois libera mais  $H^+$ , por outro lado deve-se verificar que o pH muito ácido dificulta a reação.

Na Tabela 2, os resultados da avaliação de dosagem do cloreto férrico e peróxido de hidrogênio ocorreram por seleção baseada em artigos publicados. O melhor resultado obtido foi de 5 mL de Cloreto Férrico por 30 mL de peróxido de Hidrogênio a cada 10 Litros; onde obteve-se uma redução de 36,5% se comparado ao efluente do tratamento primário.

Nos resultados da Tabela 2, a reação de Fenton ocorreu em pH ácido, nesta fase do teste, levou-se em consideração a dosagem dos reagentes Cloreto Férrico e Peróxido de Hidrogênio (mL/mL por 10 L de efluente), com um tempo fixo de oxigenação.

Tabela 2 - Resultados experimentais da Reação de Fenton testando diferentes faixas de dosagem ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Efluente	DQO (mg/L)	Dosagem de Cloreto Férrico/Peróxido de Hidrogênio (mL/mL)	Tempo (h)
Efluente Bruto	10335,5		
Tratamento Primário	6979,9		
Fenton	3704,7	1 / 3	24
Fenton	3758,4	2/15	24
Fenton	2550,3	5/30	24

Já nos resultados da Tabela 3, a reação de Fenton ocorreu em pH ácido com a dosagem de Cloreto Férrico e Peróxido de Hidrogênio fixa, variando somente o tempo oxigenação. Manteve-se o pH ácido com, com a dosagem de 5 mL de Cloreto Férrico/10 L de Efluentes e 30 mL Peróxido de Hidrogênio/10 Litros de efluente, variando o tempo de oxigenação em 1 h, 24 h e 48 h. Avaliando os resultados observa-se que o tempo de oxigenação é de grande valia na eficiência do processo.

Tabela 3 - Resultados experimentais da Reação de Fenton com variação no tempo de oxigenação

Efluente	DQO (mg/L)	Dosagem de Cloreto Férrico/Peróxido de Hidrogênio (mL/mL)	Tempo (h)
Efluente Bruto	6081,1		
Tratamento Primário	3972,9		
Fenton	2594,6	5 / 30	1
Fenton	2270,3	5 / 30	24
Fenton	1081,1	5 / 30	48

A Tabela 4, apresenta os resultados obtidos com a dosagem de 1 mL de cloreto Férrico e 4 mL de Peróxido de Hidrogênio por 10 Litro de efluente, no tempo de 1 hora. No intuito de alinhar todos os parâmetros, realizou se o teste da Tabela 4, onde o pH ficou entre (2,0 e 3,0); com a dosagem de 1 mL Cloreto Férrico e 4 mL de Peróxido de Hidrogênio para cada 10 litros de efluente no tempo de 1 h; o resultado foi a redução do DQO de 87,7% se comparado com o tratamento primário.

Tabela 4 - Resultados experimentais da Reação de Fenton no tempo de 1 hora.

Efluente	DQO (mg/L)	Dosagem de Cloreto Férrico/ Peróxido de Hidrogênio (mL/mL)	Tempo (h)
Efluente Bruto	28880,0		
Tratamento Primário	12266,7		
Fenton	1513,2	1/4	1

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados dos testes realizados, foi uma amostra da eficiência da reação de Fenton; que se aplicada adequadamente consiste em um tratamento em potencial no tratamento de efluentes industriais. O resultado deste estudo mostrou que ao operar com pH ácido entre 2,0 e 3,0 ocorreu a redução do DQO de 87,7% quando comparado ao tratamento primário.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte disponibilizado ao desenvolvimento deste estudo.

## 5. REFERÊNCIAS

AMORIM; C. C.; LEÃO, M. M. D; MOREIRA, R. F. P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação contra corante azo. **Eng. Sanitária Ambiental**; v. 14, n. 04, p. 543-550, 2009.

BENATTI, C. T. ; TAVARES, C. R. G.; TONIOLO, F.S. **Aplicação dos Sistemas  $Fe^{2+}/H_2O_2$  e  $Fe^{3+}/H_2O_2$  no Tratamento de Efluentes Químicos**. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentáveis. Florianópolis, 2004, p. 2590 – 2599.

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 3. ed. ampliada. São Paulo: Editora Técnica Ltda, 2016. 520 p.

MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A.; Introdução a Gestão Ambiental de Resíduos. **Infarma**, vol.16, n 11-12; p. 67 – 77, 2004.

QUEIROZ, M. T. A.; *et. tal.* **Produção mais limpa: Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis**. VII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2011, p. 1-10.

SALGADO, B. S. C; NOGEIRA, M. I. C; RODRIGUES, K. A. ; *et tal.* Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Eng Sanitária Ambiental**; v. 14, n. 01, p. 1-8, 2009.

SOUZA, A. L. **Aplicação de Processos Avançados de Oxidação para o Tratamento do Efluente de uma Indústria de Produtos Saneantes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre; p.16-76; 2018.

VILVE, M; HIVORNEN, A; SILANPAA, M. Effects of reactions conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process. **Journal of Hazardous Materials** n 164; p. 1468–1473; 2009.