

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

FELIPE RUFINE NOLASCO

**Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de
processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos
contendo fenol ou cianeto**

PIRACICABA – SP

2009

FELIPE RUFINE NOLASCO

Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

PIRACICABA – SP

2009

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Nolasco, Felipe Rufine

Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto / Felipe Rufine Nolasco; orientador José Albertino Bendassolli. - - Piracicaba, 2009.

90 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

Dedicatória

Dedico este trabalho,

A Deus, por ser minha fonte eterna de inspiração e amparo em todos os momentos da minha vida;

“Que Deus nos de a sabedoria para descobrir o correto, vontade para elegê-lo e a força para fazer que seja duradouro.”

A minha família, meus pais Milton e Valéria e meus irmãos Diego e Lígia, meus novos pais Daniel e Anílza e nova irmã Caroline, por todo carinho, apoio, compreensão, dedicação e amor, que fizeram de mim uma pessoa digna e me ensinaram a nunca desistir, lutando sempre pelos meus ideais;

“Ajudar não é assumir as necessidades dos outros, mas apoiá-los para que as assumam.”

E especialmente a minha esposa Gisele, amor da minha vida, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, mesmo quando separados por uma longa distância geográfica... Pelo carinho, amizade, dedicação, compreensão, companheirismo e principalmente, amor, que me fazem sentir realizado.

"Há momentos na vida em que se deveria calar... e deixar que o silêncio falasse ao coração; Pois há sentimentos que a linguagem não expressa... e há emoções que as palavras não sabem traduzir..."

Agradecimentos Especiais

A meu orientador, Prof. Dr. JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI, pela dedicação, paciência, incentivo, disponibilidade e conhecimentos transmitidos, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho. Mas, principalmente, pela competência, integridade, devoção e amor com os quais conduz sua carreira, que me fazem admirá-lo e seguir o seu exemplo.

"Os verdadeiros sábios se dão a conhecer pelos bons princípios de seus atos, pela intocável moral de suas atitudes e pelo fato de servirem de exemplo dos ensinamentos que transmitem".

Eduardo Lambert

Agradecimentos

Ao CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA - CENA - da UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP, nas pessoas do Diretor, Prof. Dr. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO, pela oportunidade de realizar este trabalho nesta instituição.

À Comissão de Pós-Graduação na pessoa da Prof. Dra. ADRIANA PINHEIRO MARTINELLI pela dedicação e respeito prestados aos alunos.

Aos Professores do Laboratório de Isótopos Estáveis nas pessoas do Prof. Dr. JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI, Prof. Dr. PAULO CESAR OCHÉUSE TRIVELIN, Prof. Dr. JEFFERSON MORTATTI, Prof. Dr. HELDER DE OLIVEIRA, pela amizade, respeito, apoio, incentivo e conhecimentos transmitidos desde a época do meu estágio, que contribuíram para a minha formação.

A todos os amigos do Laboratório de Isótopos Estáveis, funcionários, estagiários, e alunos, pelo apoio, companheirismo, colaboração e amizade, essenciais durante a realização deste trabalho, especialmente ao amigo BENTO MOÇAMBIQUE pelas caronas diárias nos períodos os quais mais precisei, sem saber do importante apoio que me ofertava.

Aos professores que fizeram parte da banca de defesa e suplentes por se prontificarem a apreciar este trabalho, bem como pelas

sugestões e críticas que contribuíram para o enriquecimento do conteúdo científico desta tese.

À secretária da Pós-Graduação nas pessoas das Sras. NEUDA F. OLIVEIRA, CLÁUDIA M. F. CORRÊA, e SÔNIA CAMPOS, pela constante dedicação e atenção a mim ofertadas.

Ao Comitê de Inovação Tecnológica da Universidade de São Paulo pelo reconhecimento e menção honrosa atribuídos ao desenvolvimento deste sistema de tratamento de resíduos líquidos por processos oxidativos avançados.

Ao companheirismo e amizade de todos os Colegas de trabalho da Associação de Pós-Graduação - APG e da Comissão Organizadora do II Simpósio Científico no CENA/USP, pelo apoio na execução do excelente trabalho nas duas atividades, bem como pela compreensão pelas ausências durante o período de redação desta tese.

Ao Prof. Dr. CARLOS TADEU, do Departamento de Estatística da Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz - ESAQ/USP, pela colaboração em parte da Análise Estatística deste trabalho.

À MARILIA RIBEIRO GARCIA HENYEI, pela atenção e profissionalismo na realização da normatização das referências bibliográficas.

Aos amigos JOSÉ AURÉLIO BONASSI (PINGIN), CARLOS R. SANT'ANA FILHO, ALEXSSANDRA ROSSETTE E JOSIANE

CARNEIRO pelo apoio, companheirismo e conhecimentos compartilhados.

A toda minha família, que transmite sempre carinho e apoio em todos os momentos de minha vida.

Especialmente aos meus novos avós, DNA. MARIA e SR. ANÉZIO PERUCHI que me apoiaram como puderam, com preces e abdicando de muitas coisas para me ajudar, que também me acolheram como neto... Por tudo que fizeram e fazem por mim. Pelo amor incondicional.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho.

A todos que indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e aos amigos que não mencionei porém são muito importantes em minha vida.

Meus sinceros agradecimentos!!

“Quando parecia que nada iria acontecer, uma novidade aparece. E o mundo se transforma. Este é o momento propício para você aprender que sempre é possível ir além do que pensaria poder.”

RESUMO

NOLASCO, F. R. Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto. 2009. 90f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

Com o intuito de viabilizar, ambiental e economicamente, a degradação de algumas substâncias perigosas e recalcitrantes, presentes em águas e efluentes, foi desenvolvido um sistema para estudar a tratabilidade dessas substâncias, utilizando Processos Oxidativos Avançados – POAs. As espécies escolhidas foram o fenol (C_6H_5OH) a 50 mg L^{-1} e o cianeto de potássio (KCN) a 20 mg L^{-1} . Os resíduos químicos foram submetidos a tratamentos com diferentes doses de O_3 (0, 2,4 e $4,8\text{ g h}^{-1}$), H_2O_2 (0, 150 e 300 mg L^{-1} para o fenol e 0, 60 e 120 mg L^{-1} para o cianeto) e UV (0, 8 e 32 watts), pois tais combinações promovem a geração de radicais hidroxila (OH^\bullet), cujo potencial de oxidação é superior ao de cada oxidante individualmente. O sistema desenvolvido funciona em batelada com recirculação, possibilitando todas as combinações de interesse entre os oxidantes, com capacidade máxima de 300 mL de resíduo, volume adotado para todos os testes deste trabalho. O sistema é composto por uma coluna cilíndrica disposta na posição vertical, ligada a um reator UV. Outros equipamentos instalados são a bomba para a circulação do resíduo, o concentrador de O_2 , o ozonizador ($0-24\text{ g h}^{-1}$), cujo gás é insuflado pela base da coluna, e seu excesso passa pelo destruidor de O_3 , composto por uma coluna preenchida com carvão ativado. A solução de H_2O_2 é adicionada ao sistema com o auxílio de uma seringa. A eficiência do processo de mineralização do fenol, foi avaliada através de 27 tratamentos (combinações) nos tempos de 15 e 30 minutos e pH 6,5. As amostras coletadas foram analisadas em equipamento Shimadzu TOC-5000A, obtendo-se a concentração de carbono orgânico total. Os dados foram submetidos à análise estatística (Fatorial e teste de Tukey, $p < 0,05$). As combinações com os melhores resultados foram utilizadas para uma segunda etapa de testes, variando os tempos em 5, 15, 30 e 45 minutos. Os novos dados foram submetidos à análise estatística e, novamente, as combinações com melhores resultados foram utilizadas para avaliação do efeito do pH (6,5 e 9,5) na mineralização do fenol. A combinação O_3 ($4,8\text{ g h}^{-1}$) / UV (32 watts) / H_2O_2 (300 mg L^{-1}), em pH 9,5, apresentou a melhor condição de tratamento em 30 minutos, proporcionando 99,7% de mineralização do fenol. O delineamento experimental do cianeto foi baseado nas melhores razões oxidante/resíduo obtidas para o fenol. Foi preparada

solução $8,13 \text{ mg L}^{-1}$ de CN previamente alcalinizada (pH 11,0). Os tempos estudados foram 1, 2, 4, 5 e 10 minutos e as amostras foram submetidas à análise de N-NO_3 por espectrofotometria em sistema por análise em fluxo. Neste caso a combinação O_3 ($4,8 \text{ g h}^{-1}$) / UV (32 watts), proporcionou 97,6% da oxidação do cianeto à NO_3 em 7 minutos de tratamento. Os custos dos tratamentos nas melhores condições foram de R\$ 11,08 por litro de fenol tratado e R\$ 4,20 por litro de cianeto tratado. Concluiu-se que o sistema proposto foi eficiente no tratamento de ambos resíduos químicos (fenol e cianeto) em um curto período de tempo.

Palavras-chave: Água residual. Efluentes. Oxidação. Ozônio.

ABSTRACT

NOLASCO, F. R. Development of a system to evaluate the effect of the application of advanced oxidative processes in the treatment of liquid effluents containing phenol or cyanide. 2009. 90f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

In order to facilitate, environmentally and economically, the degradation of some hazardous and recalcitrant substances, presented in waters and wastewaters, a system was developed to study the treatability of chemical substances using Advanced Oxidative Processes – AOPs. The substances chosen were phenol (C_6H_5OH) at 50 mg L^{-1} and potassium cyanide (KCN) at 20 mg L^{-1} . The chemical residues were submitted to treatments with different combinations and doses of O_3 (0, 2.4, and 4.8 g h^{-1}), H_2O_2 (0, 150 and 300 mg L^{-1} for phenol and 0, 60 and 120 mg L^{-1} for cyanide) and ultraviolet radiation (0, 8 and 32 watts), as these combinations promote the generation of hydroxyl radicals (OH^\bullet), whose oxidation potential is greater than of each oxidant individually. The developed system works in batch treatments with recirculation, allowing all combinations of interests among the oxidants, with a maximum capacity of 300 mL of waste, adopted for all tests of this work. The system consists of a cylindrical column disposed in the vertical position and connected to a UV reactor. Other installed equipments are the pump for residual recirculation, the O_2 concentrator, the ozonator ($0\text{-}24\text{ g h}^{-1}$), which gas is blown from the base of the column and its excess is destroyed by the equipment composed of a glass column filled with granulate activated carbon. The solution of H_2O_2 is added to the system with the aid of a syringe. The efficiency of the mineralization of phenol was evaluated in 27 treatments in 15 and 30 minutes and pH 6.5. The collected samples were analyzed in Shimadzu TOC 5000A equipment, obtaining the concentration of total organic carbon (TOC). The obtained data were submitted to statistical analysis (Factorial and Tukey test, $p < 0.05$). The combinations with the best results were used for a second phase of tests, varying the time at 5, 15, 30, and 45 minutes. The new data were submitted to statistical analysis and the best performing combinations were used to evaluate the effect of pH (6.5 and 9.5) in the mineralization of phenol. The combination of O_3 (4.8 g h^{-1}) / UV (32 watts) / H_2O_2 (300 mg L^{-1}) at pH 9.5 showed the best treatment condition in 30 minutes, providing 99.7% of phenol mineralization. The experimental design of cyanide was based on the best oxidant/residue reasons obtained

for phenol. A solution with 8.13 mg L^{-1} of CN previously alkaline (pH 11.0) was prepared. The treatment times were 1, 2, 4, 5 and 10 minutes and the samples were submitted to N-NO₃ analysis by spectrophotometry system in flow injection analysis. In this case the combination O₃ (4.8 g h^{-1}) / UV (32 watts) provided 97.6 % of oxidation of the cyanide to NO₃ in 7 minutes of treatment. The costs of treatments in the best conditions were R\$ 11,08 per litter of phenol treated and R\$ 4,20 per litter of cyanide treated. It can be concluded that the proposed system was effective in the treatment of both chemical residues (phenol and cyanide) in a short period of time.

Keywords: Waste water. Effluent. Oxidation. Ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Detalhe da base da coluna de reação	43
Figura 2.	Equipamento concentrador de oxigênio	44
Figura 3.	Equipamento ozonizador	45
Figura 4.	Coluna de vidro preenchida com carvão ativado (destruidor de ozônio)	45
Figura 5.	Detalhes do reator UV projetado e construído no presente trabalho	46
Figura 6.	Detalhes do interior do reator UV com uma lâmpada em funcionamento	47
Figura 7.	Tubo de quartzo utilizado no interior do reator UV	47
Figura 8.	Imagem com detalhes da face frontal da bomba de recirculação	48
Figura 9.	Rotâmetro utilizado para controle da vazão do O ₃	49
Figura 10.	Banho ultratermoestabilizado	50
Figura 11.	Desenho representativo do sistema de tratamento de resíduos líquidos	50
Figura 12.	Equipamento utilizado para análise de COT (Shimadzu TOC-5000A)	56
Figura 13.	Eficiência (%) do tratamento de solução 50 mg L ⁻¹ de fenol em função do tempo e dos Tratamentos T 24 (O ₃ II + H ₂ O ₂ I e UVII), T26 (O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UVI) e T27 (O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UVII) em pH 6,5 e 9,5	66
Figura 14.	Comparação da eficiência (%) de tratamento do fenol em função do tempo para o tratamento T27 em dois pHs 6,5 e 9,5	66
Figura 15.	Comparação da eficiência (%) de tratamento do fenol em função do tempo para o tratamento T26 em dois pHs 6,5 e 9,5	67
Figura 16.	Comparação da eficiência (%) de tratamento do fenol em função do tempo para o tratamento T24 em dois pHs 6,5 e 9,5	67
Figura 17.	Eficiência (%) da oxidação do N-CN a N-NO ₃ a partir da ozonização (4,8 g h ⁻¹ de O ₃) da solução contendo 4,38 mg L ⁻¹ de N-CN (Eficiência % = - 0,23 T ² + 12,378 T, com R ² = 0,9976, onde T = tempo de tratamento)	71

- Figura 18. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento, a combinação O₃ (4,8 g h⁻¹)/UV (32 watts), e da solução contendo 4,38 mg L⁻¹ de N-CN (eficiência % = - 1,29 T² + 23,165 T + 0,0138, R² = 0,983, onde: T = tempo de tratamento) 71
- Figura 19. Concentração de N-NO₃, em função do tempo de tratamento, (N-NO₃ (mg L⁻¹) = -0,0574 T² + 1,0146 T, R² = 0,9831, onde T = tempo de tratamento e N-NO₃ = concentração de N, na forma de nitrato (mg L⁻¹), utilizando a combinação UVII = 32 watts e O₃II = 4,8 g h⁻¹) 73
- Figura 20. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento (Eficiência (%) = -0,7442 T² + 17,336 T, R² = 0,983, onde T = tempo; utilizando a combinação O₃II = 4,8 g h⁻¹ + UVII – 32 watts + H₂O₂ (60 mg L⁻¹ ou 18 mg de oxidante). 73
- Figura 21. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento (Eficiência (%) = -0,0967 T² + 9,6515 T + 11,544, R² = 0,984, onde: T = tempo; O₃II = 4,8 g h⁻¹; utilizando a combinação UVII = 32 watts + H₂O₂ (120 mg L⁻¹ ou 36 mg do oxidante) 74
- Figura 22. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento (Eficiência (%) = - 0,829 T² + 18,349 T, R² = 0,977, onde T = tempo de tratamento; utilizando a combinação O₃II = 4,8 g h⁻¹; UVI = 8 watts + H₂O₂ (120 mg L⁻¹ ou 36 mg do oxidante). 74
- Figura 23. Concentração de N-NO₃ em função do tempo de tratamento e combinações entre O₃/UV/H₂O₂. Sendo: T24, T27, T26 e T19 as combinações O₃II / UVII / H₂O₂I, O₃II / UVII / H₂O₂II, O₃II / UVI / H₂O₂II e O₃II, respectivamente, com O₃II = 4,8 g h⁻¹. UVI = 8 watts, UVII = 32 watts, H₂O₂ (60 mg L⁻¹ ou 18) e H₂O₂ (120 mg L⁻¹) 76
- Figura 24. Ilustração técnica do novo sistema (sistema 2), automatizado, para tratamento de resíduos líquidos (capacidade de 100 litros) 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Potencial de oxidação para vários oxidantes em solução aquosa.	32
Tabela 2	Reagentes utilizados na execução deste trabalho.	40
Tabela 3	Planejamento experimental envolvendo combinações entre oxidantes (O_3 , H_2O_2 e UV), avaliados para tratamento de solução aquosa contendo fenol.	52
Tabela 4	Planejamento experimental envolvendo combinações entre oxidantes (O_3 , H_2O_2 e UV), avaliados para tratamento de solução aquosa contendo KCN.	55
Tabela 5	Eficiência (%) média e desvio-padrão dos tratamentos com os oxidantes isolados e combinados para os tempos de 15 e 30 minutos em pH 6,5.	60
Tabela 6	Eficiência (%) e desvio-padrão para combinações duplas e triplas entre O_3 , H_2O_2 e UV, nos tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos de tratamento de solução 50 mg L^{-1} de fenol	64
Tabela 7	Comparação da ação do pH entre os três melhores tratamentos, evidenciando as diferenças de degradação do fenol (%) em função do tempo.	65
Tabela 8	Eficiência (%) de oxidação de CN a NO_3 em função do tempo e combinações entre O_3 , H_2O_2 e UV	69
Tabela 9	Concentração de $N-NO_3$ (mg L^{-1}) em função dos tratamentos e tempos de oxidação de 1, 2, 4, 5 e 10 minutos	70
Tabela 10	Custos do tratamento do fenol.	81
Tabela 11	Custos do tratamento do cianeto.	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1. Geração e toxicidade: Fenol e Cianeto	23
2.2. Processos de tratamento de efluentes fenólicos	25
2.3. Processos de tratamento de efluentes cianídricos	28
2.4. Processos oxidativos avançados	31
2.4.1. Processos homogêneos	34
2.4.1.1. Ozônio /OH ⁻	34
2.4.1.2. Ozônio / Peróxido de hidrogênio	35
2.4.1.3. Ozônio / Ultravioleta	35
2.4.1.4. Peróxido de Hidrogênio / Ultravioleta	36
2.4.1.5. Peróxido de Hidrogênio / Ozônio / Ultravioleta	37
2.4.1.6. Reação de Fenton e Foto-Fenton	37
2.4.2. Processos heterogêneos	38
3. PROPOSIÇÃO	39
4. MATERIAL E MÉTODO	40
4.1. Material	40
4.1.1. Reagentes	40
4.1.2. Equipamentos	41
4.1.3. Vidraria	41
4.2. Método	42
4.2.1. Planejamento e desenvolvimento do sistema para tratamento	42
4.2.2. Descrição dos Equipamentos que compõem o sistema e suas utilizações	43

4.2.2.1. Coluna de reação	43
4.2.2.2. Concentrador de oxigênio	43
4.2.2.3. Gerador de ozônio	44
4.2.2.4. Destruidor de ozônio	45
4.2.2.5. Reator de ultravioleta	46
4.2.2.6. Bomba de recirculação	48
4.2.2.7. Rotâmetro	49
4.2.2.8. Banho ultratermostático	49
4.2.3. Tratamento do fenol	51
4.2.3.1. Preparo da solução de fenol	51
4.2.3.2. Procedimentos de tratamento e amostragem do fenol	51
4.2.4. Tratamento do cianeto	53
4.2.4.1. Preparo da solução de cianeto	53
4.2.4.2. Procedimentos de tratamento e amostragem do cianeto	54
4.2.5. Análises das amostras	55
4.2.5.1. Carbono Orgânico Total (COT)	55
4.2.5.2. Nitrato (NO ₃)	56
4.3. Análise estatística	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. Vazão da bomba peristáltica	58
5.2. Quantificação da geração de ozônio	58
5.3. Tratamento da solução de fenol	59
5.3.1. Testes com solução de fenol em tempos de 15 e 30 minutos	59
5.3.2. Influência do pH no tratamento de solução fenólica	64

5.4. Tratamento de solução de cianeto de potássio	68
5.5. Perspectivas de melhorias no sistema de tratamento	76
5.6. Custos envolvidos no tratamento dos resíduos	79
6. CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS	85

1. INTRODUÇÃO

A situação atual das fontes de águas naturais do planeta encontra-se conhecidamente afetada em função do uso indiscriminado que o homem exerceu sobre os recursos naturais, principalmente após a segunda guerra mundial com o início do período industrial (KUNZ et al., 2002; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Por conseqüência, enfrentamos hoje em dia, a necessidade de tratar qualquer água que queiramos consumir, e dependendo do caso, é extremamente difícil obter êxito no tratamento de determinadas águas para abastecimento que podem estar altamente contaminadas com elevados potenciais de toxicidade e patogenicidade (DOMÈNECH et al., 2001).

O aumento populacional ocorrido nas últimas décadas e conseqüente aumento das atividades industriais vem contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com relação à preservação das águas superficiais. Esses fatos contribuíram de forma decisiva na aprovação de uma legislação cada vez mais restritiva e a fiscalização se tornou mais presente. Entretanto, relatos de despejos em quantidades expressivas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante freqüentes em todo o mundo e impactam consideravelmente o ambiente (TIBURTIUS et al., 2004; BRITTO; RANGEL, 2008).

Sabe-se que as indústrias, principalmente as que utilizam produtos químicos em seus processos produtivos, têm importante contribuição na geração de resíduos perigosos e tem sido alvo de cobrança e fiscalização pela sociedade e órgãos competentes. Assim, as exigências ambientais tem aumentado com relação às indústrias, impondo a necessidade de otimização dos processos.

Os centros de ensino e pesquisa, como universidades, laboratórios governamentais ou privados, que utilizam produtos químicos, mesmo em escala reduzida, também contribuem para a contaminação ambiental. Ainda que esse volume seja reduzido, estas não podem e nem devem ignorar sua responsabilidade, enquanto geradora de resíduos e principalmente enquanto formadora de recursos humanos, se adaptando a novos conceitos e alternativas de trabalho, para que se enquadrem nas normas apropriadas de gerenciamento de produtos químicos.

O envolvimento dos centros de pesquisas e universidades no desenvolvimento de métodos para tratamento de resíduos perigosos é de sumária importância, visando estabelecer

métodos eficientes para a solução dos problemas ambientais. Além do desenvolvimento de métodos de tratamento e outras recomendações, são também relatados na literatura vários Programas de Gerenciamento de Resíduos (PGR), que vêm sendo implementados em diversas instituições (RECHE et al., 2000; CUNHA, 2001; AMARAL et al., 2001; COELHO et al., 2002; ZANELLA, 2002; ALBERGUINI et al., 2003; BARBOSA et al., 2003; TAVARES et al., 2004; TAVARES; BENDASSOLLI, 2005; NOLASCO et al., 2006; AFONSO et al., 2003; BAADER et al., 2000; MICARONI, 2001).

Desta forma, desenvolver métodos eficientes e práticos deve ser estimulado, destacando ainda que em algumas situações os processos de tratamento mais simples ou convencionais, não são suficientes, como aeração, coagulação, decantação ou flotação e filtração (DOMÈNECH et al., 2001). Em outros casos nem mesmo os processos de troca iônica ou osmose reversa funcionam plenamente, fracassando ao tentar retirar completamente os componentes indesejáveis contidos nas águas, por exemplo, os trihalometânos (THM), que podem ser gerados a partir da interação entre compostos clorados e substâncias húmicas e fúlvicas, assim como outros compostos orgânicos como o fenol e seus subprodutos, hormônios, antibióticos e pesticidas, além de compostos inorgânicos como o cianeto.

Compostos como o fenol e seus derivados, são freqüentemente encontrados em efluentes de vários processos industriais, destacando a mineralização de carvão, refino de petróleo, têxtil, plástica farmacêutica, metalúrgica, produção de pesticidas, resinas, papéis e explosivos, entre outros (BEVILAQUA et al., 2002). Tais fontes representam relevante porção dos poluentes orgânicos encontrados no ambiente. Além disso, estes resíduos são extremamente tóxicos, e dentre os possíveis efeitos nocivos, predominam aqueles relacionados ao sistema nervoso central, podendo ainda ocorrer severos distúrbios gastrintestinais, deficiência no funcionamento do sistema circulatório, edemas pulmonares, entre outros (MANAHAN, 1994). O fenol é considerado perigoso para as formas aquáticas de vida, em concentrações acima de $50 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ e a ingestão de 1 g pode ser letal para organismos humanos, pois causa danos ao sistema nervoso central (SANZ et al., 2003). Outra característica indesejável destes contaminantes é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e polifenóis que são carcinogênicos, além de que os compostos fenólicos causam diversos problemas ambientais (BASTOS, 1995).

Outra substância química que oferece riscos à saúde e ao ambiente é o cianeto, encontrado como resíduo nos efluentes industriais, principalmente das indústrias

hidrometalúrgicas que realizam extração de ouro, indústrias galvânicas e usinas siderúrgicas. A presença destes compostos nas águas superficiais e subsuperficiais é uma das principais causas de contaminação das águas de abastecimento, tornando seu tratamento dificultoso e oneroso (AGUINAGA, 2003; ANDRADE; MARTINS, 2005; DUTRA et al., 2002).

A necessidade de estabelecer condições ideais de lançamentos de efluentes, direta ou indiretamente, em cursos d'água e córregos, evitando contaminações, tem levado ao desenvolvimento de métodos para a remoção e/ou destruição de compostos com elevadas toxicidade, entre os quais fenóis e cianetos, de efluentes industriais ou produzidos em laboratórios de ensino e pesquisa. O objetivo principal, no caso do fenol, é alcançar uma completa mineralização do poluente a dióxido de carbono e água e, na impossibilidade de mineralização quantitativa, reduzir a toxicidade dos compostos intermediários.

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologia limpas, otimização dos processos existentes, minimizar a geração de compostos persistentes e tóxicos, e processos fechados de purificação e reciclagem de água (BRITTO; RANGEL, 2008). Essas ações são de extrema importância, notadamente em universidades e instituições de ensino e pesquisa, e com a possibilidade do mecanismo de extensão para o setor industrial.

Neste contexto, é crescente o interesse na aplicação de processos oxidativos avançados (POAs), à degradação de resíduos tóxicos, notadamente quando há a necessidade de tratamentos complementares, objetivando a remoção de poluentes específicos e/ou o aumento da eficiência do sistema de tratamento. A tecnologia possibilita a mineralização do composto em CO_2 e H_2O e ânions inorgânicos atóxicos, ou com toxicidade significativamente reduzida, por intermédio de reações de degradação, que envolvem espécies transitórias oxidantes, destacando os radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2001).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos, que promovem a reação entre um catalisador e o resíduo orgânico, ou apenas o resíduo em uma única fase, e sistemas heterogêneos, que envolvem catalisador, quelantes na fase sólida e os resíduos, formando duas ou mais fases, sendo que em ambos os sistemas promove-se a geração dos radicais hidroxila, com ou sem o uso da radiação ultravioleta (NOGUEIRA et. al., 2007). Nestes, muitos agentes oxidantes podem ser empregados, entre os quais: O_3 , H_2O_2 , HNO_3 , TiO_2 , e varias combinações que apresentam resultados promissores.

Entretanto, a maioria dos estudos envolve processos em escala de laboratório e poucos são voltados a análise de custos e perspectivas de passagem para a escala industrial, mesmo para solucionar os problemas em pequenas unidades produtivas.

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é dimensionar e construir um sistema em batelada, com recirculação de efluentes, aplicados a processos oxidativos avançados homogêneos, de fácil operacionalidade, econômico, com possibilidade de automação e ampliação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Geração e toxicidade: Fenol e Cianeto

Os efluentes de plantas industriais, tais como coquearias, produção de fármacos, siderurgia, refinarias de petróleo, papel e celulose, produtores de resinas, entre outros, frequentemente contêm compostos fenólicos (BEVILAQUA et al., 2002). A toxicidade destes compostos, em ambientes aquáticos, tem merecido grande atenção e estudos, e a presença destes contaminantes, em baixas concentrações (mg L^{-1}), altera as propriedades organolépticas da água (BASTOS, 1995).

O fenol é um poluente bastante tóxico e comum em efluentes gerados em diversas operações de indústrias químicas. A inalação de vapores, poeira ou névoa, resulta em distúrbios digestivos e há até mesmo a possibilidade de ocasionar queimaduras no trato respiratório. A ingestão, geralmente acidental, pode levar a vários sintomas, destacando dolorosas queimaduras na boca e garganta, dores abdominais, náusea, vômito, dor de cabeça, vertigem, fraqueza muscular, efeitos degenerativos do sistema nervoso central, aumento dos batimentos cardíacos, arritmia respiratória, inclusive a possibilidade de morte. Efeitos associados a danos nos rins e fígado estão relacionados à exposição aguda, sendo que 1g pode ser letal a humanos (SANZ et al., 2003; SILVA, 2005).

Em concentrações relativamente baixas (200 mg L^{-1}), podem ser tóxicos para a maioria dos microorganismos, inibindo crescimento e causando perdas em inúmeros sistemas de tratamentos de águas residuais (HINTEREGGER et al.; 1992)

O efluente aquoso gerado nas coquearias é altamente poluente, de difícil tratamento e apresenta em sua composição compostos amoniacais, cianetos e, especialmente compostos fenólicos na faixa de concentração de 80 a 120 mg L^{-1} , e no caso de refinarias de petróleo gera efluentes contendo fenol com 50 a 260 mg L^{-1} (BRITTO; RANGEL, 2008). A indústria papelreira apresenta um elevado potencial de contaminação ambiental, não somente pela presença de compostos refratários, entre os quais os fenólicos (30 a 100 mg L^{-1}), mas também pelo elevado volume de efluentes (80 m^3 de água por tonelada de polpa), o que implica num grande volume de efluente a ser tratado antes do lançamento em corpos receptores (ALMEIDA et al., 2004). Pode-se ainda mencionar que o descarte de produtos tóxicos irá degradar um ambiente aquático e, conseqüentemente, a população será direta ou

indiretamente afetada, podendo causar efeitos adversos a saúde, como intoxicações e doenças. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), RESOLUÇÃO N^o 357, de 17 DE MARÇO de 2005, no Art. 34. V. § 5^o Padrões de lançamento de efluentes, 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. Esse estabelece que o valor máximo para lançamento de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina), direta ou indiretamente nos corpos de água classe-3 é de 0,5 mg L⁻¹.

As instituições de ensino e pesquisa gera-se, também, em seus procedimentos analíticos e outros, resíduos contendo fenol, com concentrações que variam de acordo com o método empregado, podendo ser encontrados resíduos fenólicos com concentrações variando de 10 a 2000 mg L⁻¹ (TAVARES et al., 2006).

Com relação ao cianeto, pode-se destacar que representa uma importante classe de asfixiante químico e, portanto um composto com elevada toxicidade. Dentre as diferentes fontes por onde este agente tóxico pode ser introduzido na natureza destacam-se os efluentes de determinados grupos de indústrias, aquelas que empregam cianetos em processos de galvanoplastia, bem como as que elaboram produtos manufaturados a base de processamento de mandioca. Estas últimas, as agroindústrias, são consideradas altamente poluidoras, cujos efluentes podem conter concentrações de cianeto variando de 0,2 a 120 mg L⁻¹ (MARIN et al., 2000). Nas instituições de ensino e pesquisa o cianeto é utilizado como reagente em alguns procedimentos analíticos, notadamente como padrões em desenvolvimento de métodos objetivando a determinação da espécie química (MARIN et al., 2000; FIGUEROLA et al., 1988).

O cianeto é reconhecidamente um composto químico de grande relevância, seja pela sua ampla utilização industrial, em especial pelas indústrias de mineração, como também pela significativa periculosidade, devido à alta toxicidade que apresenta em determinadas formas químicas, tais como HCN, e possíveis combinações com cloro.

Estima-se que anualmente são manufaturados cerca de 2,6 milhões de toneladas de produtos contendo cianeto em todo o planeta. Aproximadamente 80% desta produção são utilizados nas indústrias de corantes, quelantes, tintas e pigmentos, indústrias de plásticos, fibras e detergentes, na produção de fármacos, pesticidas e herbicidas, na preparação de alimentos e nas indústrias metalúrgicas para processos de acabamento superficial de metais. Cerca de 20%, é utilizada na mineração, sendo que a maior parte desta, aproximadamente

95%, é empregada na lixiviação de ouro e prata e os 5% restantes são utilizados em operações de flotação, visando à separação de metais como cobre, chumbo, molibdênio e zinco (YONG, 2001).

A intoxicação por cianeto pode ocorrer com concentrações muito baixas, sendo que ambientes com concentrações de ácido cianídrico superiores a 50 mg L^{-1} são considerados tóxicos e em torno de 100 mg L^{-1} podem levar o organismo em contato a óbito em 1 hora. Concentrações superiores a 300 mg L^{-1} podem ser letais em poucos minutos. Por outro lado, concentrações em sangue superiores a $0,2 \text{ mg dL}^{-1}$ são consideradas tóxicas, conferindo risco de vida caso ultrapassem $0,3 \text{ mg dL}^{-1}$ (AGUINAGA, 2003). A legislação federal (CONAMA 357/05) estabelece que o limite para lançamento de efluentes, contendo cianeto total em corpos de água classe 3 é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Clinicamente a intoxicação por cianeto é medida através da correlação entre a taxa de cianeto e a formação de ácido láctico, sendo que concentrações iguais ou superiores a 10 mmol L^{-1} de ácido láctico no sangue, sugerem concentrações iguais ou superiores a $0,2 \text{ mg dL}^{-1}$ de cianeto. Mas há a necessidade de se atentar a alguns sintomas apresentados, pois sabendo identificá-los, pode-se adotar as medidas de socorro cabíveis. Entre eles, os mais habituais são cefaléia, náuseas, enjôo, vertigens, agitação, ânsias, palpitações, taquicardia seguida de braquicardia e em casos de intoxicações mais graves, edema pulmonar, pressão baixa, arritmias, convulsões e coma (DUEÑAS-LAITA, 2000).

Atualmente, a hidroxocobalamina (vitamina B12) e o antídoto de mais adotado no tratamento de intoxicações por cianeto, já que sua ação se inicia rapidamente e apresenta uma margem terapêutica muito ampla. Estas características farmacológicas fazem com que a B12 seja um medicamento bastante seguro. Seu mecanismo de ação está baseado na afinidade do cianeto pela molécula de cobalto da B12, formando a cianocobalamina, que não é tóxica e pode ser excretada pelo rim. Atualmente contamos com drogas comerciais contendo megadoses de hidroxocobalamina, recomendando sua administração de 2,5 a 5 g via endovenosa em até 15 minutos após a intoxicação (DUEÑAS-LAITA, 2000)

2.2. Processos de tratamento de efluentes fenólicos

Muitos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de desenvolver tecnologias capazes de reduzir ou minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais. As principais tecnologias convencionais empregadas no tratamento ou redução de fenol em efluentes industriais são: tratamento biológico; extração; emprego de carvão ativado;

processos térmicos; arraste com ar ou osmose reversa (KOJIMA et al., 1995; GOLDSTEIN; MEYERSTEIN, 1999; SANZ, et al., 2003; TOLEDO et al., 2003; MARTINEZ, et al., 2003; HOSSEINI; BORGHEI, 2005; ZHAO; LIU, 2004; MACIEL et al. 2004).

Procedimentos e métodos para tratamento de fenol são apresentados na literatura, dentre eles destacam-se aqueles envolvendo o uso de catalisadores, tais como o Fe_2 , mais conhecido como Catálise Homogênea ou Fenton, que, quando combinado à incidência de irradiação luminosa natural ou sintética, é denominado Fotocatálise Homogênea ou Fotofenton. Nesses processos pode-se empregar outros metais insolúveis como catalisadores, entre os quais, TiO_2 , MnO , Ni , Co , CuO , Zn , Ag , Cr que também podem ou não ser irradiados, sendo, respectivamente, denominados Fotocatálise Heterogênea e Catálise Heterogênea (PASCHOALINO et al., 2009; SANTOS; CONDO et al., 2006; AZEVEDO et al., 2004).

Estudos envolvendo processos Fenton indicam bons resultados na degradação do fenol, podendo variar entre 60% e 99% em períodos de 2 horas, dependendo principalmente das condições de pH, concentração inicial do composto e da presença ou não de irradiação luminosa (PARREIRA et. al., 2001 e YALFANI et. al., 2009).

Tratamentos utilizando métodos heterogêneos demonstram que a degradação de fenol sem o uso de irradiação, não ultrapassam a casa dos 10% de eficiência, mesmo para tempos de 6 horas de tratamento, porém, quando aplicada a fotocatalise, atingem-se eficiências superiores a 90% com 150 minutos de tratamento, podendo chegar à completa mineralização em 280 minutos (PASCHOALINO et al., 2009).

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que apresentam custos relativamente reduzidos e permitem o processamento de volumes elevados de efluentes, possibilitando a transformação de compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O ou CH_4 e CO_2 . Com relação ao tratamento biológico, a tecnologia de lodos ativados é amplamente empregada, notadamente em centrais de tratamento de efluentes industriais (KOJIMA et al., 1995). Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização de compostos tóxicos de interesse, como substrato para o crescimento e a manutenção dos microorganismos em sistema aeróbicos ou anaeróbicos, dependendo da natureza do receptor de elétrons. No processo utilizando tanques com lodo ativado a degradação ocorre com continuo monitoramento da temperatura, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e dos contaminantes a serem degradados. Devido à alta toxicidade de

compostos fenólicos o tratamento torna-se inviável em efluentes com elevada concentração dos compostos, sendo os mesmos recalcitrantes à biodegradação e concentrações acima de 70 mg L⁻¹ de fenol são consideradas tóxicas à população microbiana (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004).

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma das tecnologias que vem sendo empregada com sucesso no tratamento de efluentes industriais (GUIBARDUCI et al., 2006). Entretanto, esse processo é eficiente para efluentes com baixa concentração de compostos fenólicos, além de elevadas temperaturas de adsorção, tempo de contato e concentrações de oxigênio, sendo que nestes casos os compostos fenólicos tendem a ser irreversivelmente adsorvidos na superfície do carvão ativado (BRITTO; RANGEL, 2008). A necessidade de transferência do contaminante em uma fase vapor (etapa de regeneração ou concentração) é uma das desvantagens do processo de adsorção. Deve-se ainda considerar que esse processo não resolve o problema com os resíduos sólidos tóxicos, pois os mesmos, após tratamento, são frequentemente dispostos no meio ambiente.

O processo de extração líquido-líquido é uma tecnologia eficiente e economicamente viável na remoção e recuperação de fenol em efluentes com concentrações do contaminante superiores a 10.000 mg L⁻¹ (LÁSZLÓ, K.; BÓTA, A.; NAGY, L. G., 1997). Porém, em efluentes industriais que apresentam, em sua maioria, baixas concentrações (80 a 120 mg L⁻¹), o custo operacional de um sistema de extração é muito elevado e pode inviabilizar a sua aplicação.

Os processos térmicos, mais conhecidos como incineração, são recomendados aos casos em que não haja viabilidade econômica ou ambiental para tratamentos convencionais, porém, nem todas as substâncias podem ser destinadas a esse método de tratamento. Por ser uma destinação que costuma envolver significativos custos e também considerável quantidade de fatores burocráticos, tais como solicitação do Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais (CADRI), correto gerenciamento na fonte, responsabilidades compartilhadas entre gerador, transportador e receptor dos resíduos, é que esta destinação deve ser evitada, apesar de ser um processo bem controlado e fiscalizado pelos órgãos ambientais, além da eficiência (TAVARES et al., 2006).

Processos térmicos utilizados para remediação de águas contaminadas, tais como aquíferos e demais águas subsuperficiais são amplamente utilizados. Estes tratamentos envolvem a injeção de ar para dentro do corpo d'água, a transferência dos contaminantes

voláteis para a fase gasosa e sua separação, através de um sistema de extração de vapor. Porém, compostos fenólicos usualmente apresentam maior solubilidade em água, e conseqüentemente, maior dificuldade de remoção (BRITO; RANGEL, 2008).

Porém, com a crescente imposição e cada vez mais rigorosa da melhoria da qualidade dos efluentes líquidos lançados nos corpos de água, busca-se tecnologias limpas e altamente eficientes, com elevado poder de destruição de poluentes e com o menor custo possível. Neste contexto, entre os processos de descontaminação apresentados e que estão sendo desenvolvidos nos últimos anos, optou-se por utilizar os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila, um agente com alto poder oxidante e capaz de reagir com uma grande variedade de compostos. Estes são utilizados como alternativas tecnológicas, extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas, que muitas vezes são encontradas em baixas concentrações, mas são altamente tóxicas e recalcitrantes. Neste contexto podem-se destacar os sistemas ozonizados, cuja inserção já é assegurada no mercado (DEZOTTI et al., 2008).

2.3. Processos de tratamento de efluentes cianídricos

Devido à elevada toxicidade do cianeto, que é encontrado em efluentes líquidos de instituições de pesquisa, laboratórios químicos particulares, indústrias de galvanoplastia e mineração de ouro e prata, foram desenvolvidas inúmeras formas para o tratamento e reciclagem desses efluentes tóxicos (SILVA et al., 2006; RIANI et al., 2007; ANDRADE; MARTINS, 2005; AKCIL et al., 2003; DUTRA et al., 2002; POMBO; DUTRA, 2008; MARDER et al., 2003).

Dentre os métodos de tratamento de resíduos contendo cianeto, pode-se destacar os processos que promovem a degradação do poluente e removem o metal associado ao mesmo, bem como os processos que reciclam o cianeto além da recuperação do metal. No primeiro grupo pode se mencionar os seguintes processos: degradação natural (biodegradação, oxidação e precipitação de metais); oxidativos (cloração alcalina, cloro, hipoclorito, ozonização, peróxido de hidrogênio e processo Inco com emprego da mistura SO₂/ar) e outros processos (tratamento biológico, eletrolíticos e carvão ativado). No segundo grupo que envolve a reciclagem do cianeto pode-se destacar: processo de acidificação, volatilização e

reneutralização (AVR); resinas de troca iônica; resina quelante vitrokele e eletrolítico (DUTRA et al., 2002).

Efluentes cianídricos normalmente são constituídos por metais pesados, associados aos processos industriais, dessa forma, tratamentos convencionais costumam gerar uma lama de hidróxidos metálicos, formando um resíduo sólido extremamente tóxico. Para melhor gerir esse subproduto, são recomendados os tratamentos eletroquímicos, possibilitando a recuperação dos metais complexados, além de dispensar a utilização de reagentes químicos adicionais (DUTRA et al., 2002; POMBO; DUTRA, 2008; MARDER et al., 2003).

Alguns estudos apontam alternativas para tratamento de cianeto de sódio, como por exemplo, o tratamento biológico utilizando variações de bactérias específicas isoladas (*Pseudomonas* sp.). Esse mostrou a potencialidade de redução de concentrações de 200 mg L^{-1} até 1 mg L^{-1} em aproximadamente 70 horas, enquanto que para concentração de 100 mg L^{-1} , foram necessárias aproximadamente 45 horas (AKCIL et al., 2003). Esses dados indicam que o método é eficiente na degradação do cianeto, porém possui limitações em relação ao tempo necessário para reduzir elevadas concentrações.

Outra possibilidade encontrada na literatura, objetivando o tratamento de efluentes de mineração contendo cianeto, é a utilização de resinas de troca iônica. Um estudo descreve que a resina é previamente ativada por solução 1 mol L^{-1} de KCl durante 24 horas, em pH 10,5, ajustado ao final de cada tempo de adsorção (10, 30, 60, 120 e 480 minutos). Foram preparadas soluções sintéticas para a absorção de cianocomplexos metálicos de ferro, cobre e zinco, em concentrações alternadas de 500, 100 e 50 mg L^{-1} . Os resultados foram obtidos através de espectrometria de absorção atômica, para três diferentes efluentes estudados, um contendo Cu, outro Zn e o último Fe. Os resultados para as concentrações máximas de 500 mg L^{-1} foram demonstrados em valores de carregamento do metal (meq L^{-1} de resina) iguais a 0,8 para o Cu, seguido de 1,0 para o Zn e de 1,2 para o Fe, o qual apresentou maior teor de carregamento (RIANI et al., 2007). Os processo empregando resina de troca iônica são promissores, pois podem ser empregados em soluções clarificadas contendo cianeto, bem como em polpas, além de possibilitar a concentração do poluente (cianeto) favorecendo o tratamento posterior, notadamente com relação ao volume, eficiência, custos e segurança operacional.

Procedimento para extração de cianeto de efluentes de mineração de ouro empregando solvente orgânico foi apresentado na literatura (ANDRADE; MARTINS, 2005). Neste trabalho fez-se uso de um extratante orgânico comercial (óxido de trioctilfosfina), diluído em xilol, objetivando extrair cianeto de solução aquosa alcalina sintética, adotando valores de pH variando entre 9,0 e 12,88 e tempos de 30, 45 e 60 minutos, como ou sem a adição de Zn. Este trabalho demonstrou que o melhor tratamento, utilizando 0,2g de Zn, em pH 9,0 e tempo de 60 minutos, possibilitou a redução de concentração do CN em fase aquosa, de 13,97 para 8,59, representando uma eficiência de 38 e 48% respectivamente.

Os processos eletroquímicos costumam ser os mais empregados por apresentarem custo reduzido e maior disseminação do método, além de permitir a recuperação dos metais, sendo assim, estudos apresentam tratamento de concentrações de Cu e CN totais na ordem de 200 e 130 mg L⁻¹ respectivamente (POMBO; DUTRA, 2008). Esta metodologia empregada, pelos autores, pode-se obter concentrações finais de 0,5 e 0,08 mg L⁻¹, respectivamente, para Cu e CN, quando empregou-se as seguintes condições: vazão de 0,37 ml s⁻¹, temperatura de 50 °C e duas horas de eletrólise.

Outro estudo para a remoção de cádmio e cianeto de soluções aquosas, foi realizado através do método de eletrodiálise, adotando uma célula com cinco compartimentos. Neste estudo, as concentrações de 0,0089 mol L⁻¹ de cádmio e 0,081 mol L⁻¹ de cianeto, ambas soluções sintéticas foram submetidas à corrente de 20 mA cm⁻², por um tempo total de 240 minutos, resultando em redução de 86% de Cd(CN)₄²⁻ e 95% de CN⁻ (MARDER et al., 2003).

A não utilização de cianeto nos processos industriais parece ser a melhor alternativa para reduzir seu consumo e conseqüentemente os impactos negativos causados devido ao uso deste composto extremamente tóxico. Neste sentido, alguns estudos apresentam banhos galvânicos alcalinos livres de cianeto, porém necessitam de complexantes orgânicos, tais como a etanolamina, acetatos, entre outros, além de produtos comerciais que fazem uso de elevada carga de ativação, o que eleva substancialmente os custos de montagem e manutenção. Por estes motivos, um estudo foi realizado com o intuito de substituir o cianeto e baixar o custo operacional, otimizando parâmetros e finalizando com a operacionalização de um novo banho em escala industrial (SILVA et al., 2006). Neste caso foi utilizado a proporção de 10:1 de NaOH e Zn em solução, optando por uma concentração de 8,0 g L⁻¹ de zinco em solução, adição de Na₂CO₃ e um aditivo comercial na concentração de 30 mL L⁻¹. No mesmo estudo foram montados outros dois banhos alcalinos de diferentes marcas

comerciais para servir de comparação, sendo um cianídrico e outro isento de cianeto. Este estudo apresentou vantagens econômicas, ambientais e operacionais em relação aos demais banhos, atingindo custo semelhante ao tratamento comercial com cianeto, mas principalmente, apresentando custo reduzido em aproximadamente 50% em relação ao outro banho isento de cianeto, mostrando assim, ser uma alternativa viável, tanto em termos de segurança, quanto em termos de preservação ambiental (SILVA et al., 2006).

Os processos oxidativos, já citados como POAs, são tratamentos alternativos para efluentes contendo cianeto, pois a oxidação com o peróxido de hidrogênio, com o ôzônio e também dos radicais OH[·], convertem o cianeto em moléculas químicas menos tóxicas tais como o nitrato e o gás amônia. Ambos os subprodutos podem ser recuperados e reutilizados, seja o nitrato e a amônia para a agricultura e outras finalidades industriais, como o uso da amônia, em sistemas de refrigeração das indústrias alimentícias.

2.4. Processos oxidativos avançados

Processos oxidativos com o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio, ultravioleta, dióxido de titânio, ferro II e suas associações têm sido estudados por apresentarem melhores resultados, inclusive para substâncias que apresentam reduzidas taxas de degradação quando submetidos às formas de tratamento convencionais (HUANG et al., 1993; DOMÈNECH et al., 2001; ZIOLLI; JARDIM, 2003; GOGATE; PANDIT, 2004; DA SILVA; JARDIM, 2006).

Algumas das principais frentes de pesquisa com a utilização de POAs são as investigações e tratamentos de substâncias recalcitrantes, bem como aquelas que apresentam significativo grau de toxicidade ambiental (DA SILVA; JARDIM, 2006). Dentre essas substâncias pode-se mencionar os fármacos, tais como hormônios e antibióticos (MELO et al., 2009), corantes de importância industrial (VIANNA et al., 2008; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005; KUNZ et al., 2002), pesticidas de grande potencial impactante (GROMBONI et al., 2007; GROMBONI; NOGUEIRA, 2008; FREIRE et al., 2000), efluentes de estações de tratamentos industriais (HUANG et al., 1993), remoção de bactérias cianogênicas (MONDARDO et al., 2006), tratamento de chorume proveniente de aterros sanitários (COELHO, et al., 2002), remediações em áreas contaminadas (JARDIM;

CANELA, 2004), tratamento de água potável (BEKBOLET et al., 2004), efluentes de indústrias petroquímicas, coquearias e refinarias (BRITO; RANGEL, 2008)

Os POAs são métodos alternativos às técnicas convencionais envolvendo a oxidação do poluente de interesse, com reagentes como o O_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$, Cl_2 , entre outros. Os POAs fundamentam-se na geração de radical hidroxila (OH^\bullet) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação, principalmente a mineralização, de vários compostos poluentes em tempo reduzido (MVULA; SONNTAG, 2003; TAVARES et al., 2006; MAHMOUND; FREIRE, 2007; NOLASCO et al., 2009).

O potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes comumente utilizados é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Potencial de oxidação para vários oxidantes em solução aquosa.

Oxidante	Potencial máximo de oxidação (V)
Fluor	3,03
Radical Hidroxila	2.80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridróxilo	1,70
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
O_2	1,23
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Adaptado de DOMÈNECH; JARDIM; LITTER (2001)

Os POA's são caracterizados pela geração do radical hidroxila HO^\bullet , principal constituinte dos processos oxidativos, em função do conhecido potencial dos agentes envolvidos (BELTRÁN et al., 2009), sendo o H_2O_2 ($E^\circ = 1,78$ V) inferior ao do O_3 ($E^\circ = 2,08$ V), porém quando combinados ocorre a formação de radicais hidroxilas ($E^\circ = 2,80$ V), os

quais apresentam potencial de oxidação mais energético quando comparado aos anteriores (TATAPUDI; FENTON, 1994; DOMÈNECH et al., 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados são comprovadamente reconhecidos como promissoras formas de tratamento e controle para variados poluentes, devido ao eficiente desempenho das possíveis combinações entre os oxidantes, tais como, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , entre outras conhecidas como homogêneas, além das heterogêneas que combinam também o uso de metais como TiO_2 , MnO e Fe^{2+} (BRITO; RANGEL, 2008; YALFANI et al., 2009).

Estes oxidantes reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais, transformando-os em subprodutos oxigenados de massas moleculares reduzidas (ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores. O processo possibilita, em muitas situações, promover uma completa mineralização das substâncias poluidoras, transformando-as em CO_2 e H_2O , que representa a oxidação total dos compostos, obtido nos tratamentos com elevada eficiência.

Nos processos oxidativos empregando ozônio (O_3), torna-se necessário sua geração *in situ*, devido a sua instabilidade, aproximadamente 3 segundos na fase gasosa, impossibilitando o armazenamento (ALMEIDA et al., 2004). A transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida (efluente) é a etapa limitante quando da utilização do oxidante em processos oxidativos.

A maneira mais eficiente de incrementar a massa de ozônio transferido ao líquido em tratamento é aumentando a dispersão das bolhas e o tempo de residência até atingir a solubilidade em água de 12 mg L^{-1} (SHIN et al, 1999). Porém deve-se levar em consideração que, uma vez que o ozônio entra em contato com a água, se torna extremamente instável e rapidamente se decompõe através de uma complexa gama de reações, descritas na literatura (SZYRKOWICZ, 2001).

A combinação entre O_3/H_2O_2 é um dos processos utilizados em tratamentos oxidativos, por basear-se simplesmente na adição de peróxido de hidrogênio em solução previamente ozonizada. Neste caso, podem ser realizados procedimentos automatizados que facilitem a introdução do peróxido de hidrogênio, em vários estágios do tratamento, objetivando otimizar o sistema de tratamento e obter melhor eficiência.

Estudos foram realizados, para avaliar a viabilidade econômica do uso de POA's no tratamento de uma variedade de contaminantes (LUCK et al.,1997). A eficiência dos POA's depende muito da natureza e composição dos efluentes, sendo que pode haver uma grande quantidade de interferentes em solução, como pH, turbidez, alcalinidade, concentração salina e DQO (DA SILVA; JARDIM, 2006).

Os processos oxidativos avançados dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, em que os radicais hidroxilas, podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Na seqüência, uma breve descrição das possibilidades dos processos oxidativos avançados é apresentada.

2.4.1. Processos Homogêneos

2.4.1.1. Ozônio / OH

O ozônio é atualmente um dos mais estudados oxidantes, devido a alguns importantes fatores, tais como, possibilidade de geração no local de utilização, elevado potencial de oxidação (2,07 V), age tanto em pH ácido, quanto alcalino. Em condições de pH neutro ou alcalino, o ozônio se decompõe gerando o radical hidroxila (OH^\bullet), a partir das reações apresentadas nas equações 1 e 2 (ALMEIDA et al., 1993). Esta reação pode ter sua eficiência aumentada quando combinado ao UV.



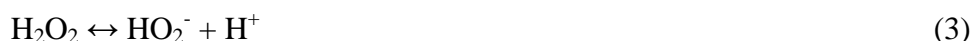
A decomposição do ozônio, gerando radical hidroxila, pode ser acelerada com o aumento do pH do meio, bem como com a adição de peróxido de hidrogênio e UV. A reação direta do ozônio, notadamente em meio ácido, com um substrato orgânico, se processa por intermédio de uma reação lenta ($K=1-100 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e seletiva. Por outro lado, a reação radicalar favorecida em meio alcalino é rápida ($K=10^8 - 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e não seletiva (GAMES; STAUBACH, 1980).

Outra propriedade vantajosa do ozônio é que a sua decomposição preferencial é a molécula de oxigênio, um produto não poluente e de primordial nas atividades biológicas aeróbicas em sistemas aquáticos.

A maior dificuldade com relação à utilização do O₃ consiste em sua solubilização na solução a ser tratada, fator que compromete sua eficiência, além de o custo ainda ser pouco superior aos demais oxidantes, tais como o Cl₂ e o H₂O₂ (BRITO; RANGEL, 2008; JARDIM; CANELA, 2004, DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Porém, pode-se destacar que seu custo de geração foi reduzido em aproximadamente 50% na última década (DA SILVA; JARDIM, 2006).

2.4.1.2. Ozônio / Peróxido de Hidrogênio

A reação do O₃ com concentrações de H₂O₂ superiores a 10⁻⁷M e pHs menores que 12, pode ser negligenciada, pois, nestas condições, estes dois oxidantes somente interagem quando o H₂O₂ encontra-se em sua forma iônica (HO₂⁻), conforme demonstram as equações 3 a 7. Sendo assim, elevadas concentrações de H₂O₂ podem atuar como inibidores da reação do ozônio com outros compostos em solução.



A equação 8 representa a equação global do processo de interação entre o O₃ e o H₂O₂ (DEZOTTI et al., 2008).

2.4.1.3. Ozônio / Ultravioleta

O mecanismo ocorrido pela interação entre o O₃ e a UV é iniciado pela fotólise da molécula de ozônio com a geração de H₂O₂ (equação 8). Uma vez formado o H₂O₂, este pode sofrer fotólise direta, gerando radicais Hidroxila (equação 9), ou o O₃, H₂O₂ e a UV, podem produzi-los diretamente.

Reações provenientes da interação do O₃ com a UV em meio aquoso:



Tanto as reações de fotólise do O_3 , quanto do H_2O_2 iniciam o mecanismo de reações radiculares que conduzem a formação dos radicais HO^\bullet , sendo que a taxa de decaimento do O_3 , é cerca de 1000 vezes maior do que a do H_2O_2 (GOTTSCHALK et al., 2000).

2.4.1.4. *Peróxido de Hidrogênio / Ultravioleta*

O H_2O_2 , é um importante agente oxidante (1,77 V), por se tratar de substância líquida, apresenta maior facilidade de solubilização, agindo assim, mais eficientemente em soluções líquidas, apresentando superior potencial de oxidação em relação ao Cl_2 (1,50 V), porém possui potencial de oxidação ligeiramente inferior ao O_3 . A estabilidade do H_2O_2 varia em função do pH e da temperatura, sendo que maiores temperaturas favorecem a sua decomposição. Neste mesmo sentido em pH básico também ocorre a decomposição do peróxido. Outra consideração importante é que o peróxido de hidrogênio, em contraste com muitos agentes oxidantes, não introduz no sistema substâncias que possam interferir no processo, a não ser a água e oxigênio. O H_2O_2 pode oxidar diretamente sulfeto, sulfitos, nitrito, cianetos, entre outros compostos inorgânicos e orgânicos.

Entretanto a formação de radicais, em solução, somente com a presença do peróxido de hidrogênio não é significativa, contudo, as reações com o peróxido de hidrogênio são amplamente potencializadas quando este é submetido à irradiação UV.

A radiação ultravioleta é suficientemente energética para remover elétrons da camada de valência, e conseqüentemente, realizar a ruptura de ligações químicas, facilitando assim, a decomposição de resíduos poluentes (GROMBONI; NOGUEIRA, 2008). Estudos apontam que processos oxidativos submetidos a irradiação UV, apresentam reações intensificadas e agilizadas, quando comparadas às mesmas, porém sem o uso de UV.

Vale ressaltar que os processos que utilizam irradiação UV, o meio deve ser límpido para que ocorra a transmissão da luz através do meio reacional (DEZOTTI, et al. 2008). Da mesma forma, fatores como tipo de lâmpada, comprimento de onda e principalmente o material vítreo que recobre o bulbo irradiador interferem no processo com emprego de

radiação. Neste contexto, o vidro de quartzo é um dos materiais que apresenta maior transmitância das ondas UV.

São descritas nas equações 10 a 16, as principais reações que ocorrem com o H₂O₂ sob irradiação UV.

Reações de iniciação



Reações de propagação



Reações de terminação



2.4.1.5. *Peróxido de Hidrogênio / Ozônio / Ultravioleta*

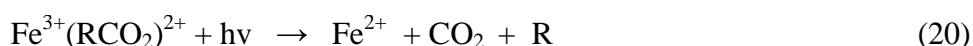
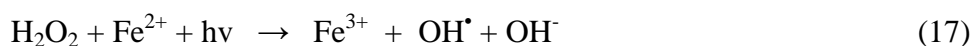
De modo geral, em ambos os processos com O₃ e H₂O₂ a combinação com UV é mais eficiente que apenas a radiação UV ou apenas os oxidantes. Pode-se dizer que este processo torna o meio altamente oxidante, e que os mecanismos de reação são os mesmos apresentados ao processo O₃ + UV e descritos no item 1.4.1.3. (DEZOTTI, et al. 2008).

2.4.1.6. *Reação de Fenton e Foto-Fenton*

A reação do ferro com peróxido de hidrogênio pode ser citada como exemplo de processo oxidativo, e foi proposto originalmente por Henry J.H. em 1894 (FENTON, 1894) quando realizava estudos de oxidação do ácido tartárico. No processo, o radical hidroxila é

gerado e este oxida os compostos orgânicos. As limitações de pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxido de ferro representam limitações na aplicação do processo. O poder oxidante da reação pode ser ampliado com o emprego da radiação UV que é chamada de reação de foto-Fenton (GROMBONI et al., 2007). Esse incremento da eficiência é atribuído notadamente à formação radicalar. No processo foto-Fenton pode-se associar o peróxido de hidrogênio com irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm) e a presença de radiação promove a regeneração das espécies Fe (II) fechando o ciclo catalítico.

As reações que ocorrem nesse processo ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$), na presença de substrato orgânico, são apresentadas nas equações 17 a 20.



2.4.2. Processos Heterogêneos

Processos heterogêneos são aqueles que utilizam semicondutores como catalisadores das reações, tais como TiO_2 , ZnO , CdS e ZnS , que são excelentes doadores de elétrons de superfície, favorecendo processos de oxidação de outros compostos químicos. Estudos para a oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais, apontam que apenas o TiO_2 , apresenta atributos de elevada estabilidade, bom desempenho e baixo custo (BRITTO; RANGEL 2008; PASCHOALINO et al. 2009).

Apesar de serem realizados inúmeros estudos com processos heterogêneos, existem também trabalhos que demonstram vantagens com processos homogêneos, com uso de O_3 , UV, H_2O_2 e Fe^{2+} , pois os dois primeiros podem ser gerados no local de tratamento, e quando combinados, surtem efeito sinérgico, bem como UV combinado ao H_2O_2 e Fe^{2+} (DEZOTTI et al., 2008). Assim, mesmo considerando o enorme potencial dos processos heterogêneos e suas aplicações na degradação de inúmeras substâncias recalcitrantes, o trabalho foi direcionado para as combinações envolvendo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em sistema homogêneo de tratamento.

3. PROPOSIÇÃO

O presente plano de trabalho aborda os principais aspectos relativos à degradação e mineralização de fenol e oxidação de cianeto em meio aquoso, em sistema em fluxo/recirculação empregando combinações entre ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação ultravioleta (UV). Desta forma pretende-se estabelecer um procedimento eficiente e promissor no tratamento de dois importantes contaminantes ambientais e de elevado risco a saúde.

O principal propósito deste trabalho foi projetar construir e avaliar o desempenho de um sistema de reação em coluna vítrea disposta verticalmente, o qual possa tratar efluentes líquidos monofásicos através de métodos denominados processos oxidativos avançados (POAs) homogêneos, podendo operar em fluxo contínuo ou em batelada, e ao final dos ensaios poder comparar seus custos-benefícios.

Outro propósito deste trabalho foi o de construir um reator de ultravioleta que ao mesmo tempo fosse economicamente viável, seguro e com boa praticidade e principalmente eficiente no processo de tratamento de soluções residuais contendo fenol ou cianeto.

Entre as proposições deste trabalho, destaca-se a construção de um sistema capaz de degradar o ozônio gasoso excedente. Para tal, foi desenvolvida uma coluna de vidro preenchida com carvão ativado, substância que propõe a degradação total do O_3 excedente do sistema de tratamento.

Após a construção do sistema, foi necessário avaliar as diferentes eficiências de tratamentos com o uso de ozônio (gás O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ultravioleta (UV), tanto individualmente como também todas as suas possíveis combinações, denominadas POAs. Para esta avaliação, foram escolhidas duas substâncias, sendo uma orgânica (fenol) e outra inorgânica (cianeto de potássio). O fenol pela considerável importância industrial e características recalcitrantes e toxicidade, e o cianeto principalmente por sua elevada periculosidade e conseqüente dificuldade de manipulação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Reagentes

Para a realização do trabalho fez-se uso dos reagentes descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados na execução deste trabalho

Reagente	Fórmula Química
Cianeto de Potássio	KCN
Fenol	C ₆ H ₅ OH
Iodeto de Potássio	KI
Hidróxido de Sódio	NaOH
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂
Fosfato de Sódio Di-hidratado	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O
Fosfato Ácido de Potássio	KH ₂ PO ₄
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄
Tiosulfato de Sódio	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O
Carvão Ativado Granulado	nC - Carbono Amorfo
Amido Solúvel	C ₆ H ₁₀ O ₅
Cloreto de Amônia	NH ₄ Cl
Tetraborato de Sódio	Na ₂ B ₄ O ₇
Sulfanilamida	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S
N-(1-naftil) Etilenodiamino Dicloreto	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₂
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄
Na ₂ EDTA	C ₁₀ H ₁₂ CuN ₂ Na ₂ O ₈

Todos os reagentes utilizados são de qualidade analítica.

4.1.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho de pesquisa foram:

- O sistema completo, para tratamento de resíduos, é composto por: **Coluna de reação** construída em vidro; **Concentrador de O₂**; **Gerador de O₃** por “efeito corona”; **Reator de Lâmpadas UV**; **Bomba para Recirculação** dos fluidos em tratamento, com vazão variável entre 0 - 100 Lmin⁻¹; **Banho Ultratermoestabilizado** com capacidade máxima de 20 litros; **Destruidor de O₃** para o excedente de gás durante os tratamentos; **Rotâmetro** para controle e ajuste da vazão de gás O₃, **Válvulas** de vidro e teflon com três vias; e mangueiras de polietileno e silicone, realizando as interligações entre os equipamentos.
- Equipamento analisador de carbono orgânico total - SHIMADZU TOC 5000A;
- Espectrofotômetro FEMTO modelo 700 PLUS;
- pHMETRO;
- Cilindro de Oxigênio 99,9990% (5.0);
- Geladeira;
- Balança de precisão – BEL Engeneering modelo UMark 210A;
- Balança de precisão SHIMADZU modelo UX4200H;
- Capela com exaustor acoplada a Lavador de Gases ácidos e alcalinos;
- Cronômetros de precisão;
- Equipamento para Análise por Injeção em Fluxo (FIA) com detecção espectrofotométrica.
- Coluna de vidro com diâmetro interno de 2 mm e comprimento de 50 mm, preenchida com limalhas de cádmio coperizadas.

4.1.3. Vidraria

A vidraria empregada foi a usual em laboratórios:

- Balões volumétricos 1L e 2L;
- Béqueres de vários volumes;
- Proveta de 0,25L e 0,5L;
- Pipetas volumétricas de vários volumes;

- Micropipeta 20 – 200 μ L;
- Frascos âmbar com tampas 1L e 4,5L;
- Frascos de cintilação de 0,02L com tampas;
- Erlenmeyers de 0,25L e 0,5L;
- Tubos de reação em vidro de 0,5m de comprimento e 0,03m de diâmetro e parede de aproximadamente 2 mm e bordas reforçadas;
- Suporte com garras emborrachadas para sustentação dos tubos de reação e buretas;
- Cubetas de vidro boro silicato e de quartzo;
- Microbureta de 0,002L;
- Bureta de 0,05L;
- Rolhas de borracha para os tubos de vidro;
- Seringas plásticas de 0,001L e 0,01L, com agulhas;
- Bastão de agitação;
- Conta-gotas volumétrico até 0,005L
- Suporte de metal revestido com tinta resistente a oxidação;
- Mangueira de PTFE com 3 mm de diâmetro interno.

4.2. Método

4.2.1. Planejamento e desenvolvimento do sistema para tratamento

Anteriormente ao início do desenvolvimento do sistema, foi necessário realizar medições do ozônio, para tal, utilizou-se o método iodométrico de análise de ozônio dissolvido, descrito no International Ozone Association (1996)

Foi idealizada a construção de um sistema com capacidade de operar em batelada com recirculação do resíduo líquido, sendo que cada unidade que o compõe pode ser acionada independentemente ou simultaneamente às demais.

Alguns dos equipamentos que compõem o sistema de tratamento foram desenvolvidos in loco, com a finalidade de otimização em relação aos equipamentos encontrados no mercado, como o caso do reator UV, ou para permitir a visualização dos testes de oxidação avançada, como no caso das colunas de reação construída em material vítreo.

4.2.2. Descrição dos Equipamentos que compõem o sistema e suas utilizações

4.2.2.1. Coluna de Reação

Foi construído um circuito, composto por um reator (coluna de vidro) com 200 cm de comprimento e 1,6 cm de diâmetro interno, tendo acoplado 10 cm acima da base, um cachimbo cuja extremidade é constituída de vidro sinterizado, para facilitar a formação de micro-bolhas e otimizar, se possível, a transferência do O_3 da fase gasosa para a fase líquida.

O cachimbo de vidro constituído de uma ponta em vidro sinterizado é imprescindível para viabilizar a difusão e solubilização do gás na solução em tratamento. A transferência do gás desempenha comportamento diretamente ligado à eficiência do tratamento com o O_3 .



Figura 1. Detalhe da base da Coluna de reação

4.2.2.2. Concentrador de Oxigênio

Este equipamento é comumente utilizado em hospitais, capaz de concentrar O_2 com eficiência variável entre $92 \pm 4 \%$ e $94 \pm 2 \%$, dependendo da vazão de ar empregada. A

concentração se dá através de um sistema de colunas, composto por zeólitas seletivas, que alternadamente, a cada ciclo, uma coluna é carregada com O_2 e a outra é descarregada ou regenerada.



Figura 2. Equipamento concentrador de oxigênio.

4.2.2.3. Gerador de Ozônio

O equipamento tem capacidade de gerar 12 g h^{-1} de O_3 para cada uma das duas células, sendo assim a capacidade total do gerador é de 24 g h^{-1} . O equipamento permite trabalhar com apenas uma das células ou com as duas concomitantemente, além de poder regular diferentes quantidades de geração variando de zero (0) a 100%, através de um potenciômetro instalado (Figura 3).

A quantificação da massa de O_3 (g), gerada em função do tempo (h), foi obtida utilizando o método titulométrico com KI, conforme citado no item 4.2.1.

A variação da produção de O_3 ($g\ h^{-1}$) no equipamento (Figura 3) foi obtida a partir de um potenciômetro integrante do sistema. No presente trabalho, fez-se uso da geração de 0, 10 e 20% da capacidade do equipamento, considerando a produção máxima de $24\ g\ h^{-1}$.



Figura 3. Equipamento ozonizador.

4.2.2.4. Destruidor de ozônio

Com o objetivo de evitar o descarte do excesso de O_3 proveniente do sistema de tratamento, construiu-se um destruidor para o gás oxidante. Este dispositivo é composto por uma coluna de vidro cilíndrica com 100 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno, com extremidades estranguladas e telas metálicas adaptadas, para impedir a saída do carvão ativado granulado que preenche seu interior (Figura 4). Dispositivos são utilizados para garantir a segurança deste sistema, tais como fita veda rosca, presilhas em forma de molas e telas em aço inox para evitar a passagem do carvão pelos orifícios das extremidades.



Figura 4. Coluna de vidro preenchida com carvão ativado (destruidor de ozônio)

4.2.2.5. Reator de ultravioleta

Os raios UV-C são ionizantes e causam fotólise nas moléculas de C_6H_5OH , H_2O , O_3 e H_2O_2 , promovendo indiretamente, nessas reações, a geração de radicais hidroxila.

O Reator de Ultravioleta (Figura 5) foi construído com quatro lâmpadas de frequência 254 nm (UV-C), que podem ser acionadas independentes ou concomitantemente. Cada lâmpada possui potência igual a 8 watts, completando os 32 watts do conjunto e estão dispostas no interior de uma caixa de inox, com polimento nas faces internas.

O fluido em tratamento, passa pelo interior de um tubo de quartzo, com 30 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, posicionado no centro do reator (Figura 6). Dessa forma, diferentemente da maioria dos reatores comumente utilizados para fins de pesquisa, as lâmpadas não necessitam de isolamento individualizado. Com essa formatação, foi possível reduzir o custo de construção do reator em aproximadamente 50%, devido a redução dos tubos de quartzo e a facilitação na construção do reator. Assim, o equipamento apresentou características de maior praticidade, segurança e custo reduzido. A Figura 7 evidencia o tubo de quartzo utilizado no reator de UV.



Figura 5. Detalhes do reator UV projetado e construído no presente trabalho.



Figura 6. Detalhes do interior do reator UV-C com uma lâmpada em funcionamento.



Figura 7. Tubo de quartzo utilizada no interior do reator UV.

Para este estudo, foram adotadas as combinações de 0, 1 e 4 lâmpadas, acionadas concomitantemente, possibilitando o emprego de 0, 8 e 32 watts de potência nos tratamentos.

4.2.2.6. Bomba de recirculação

Este equipamento é responsável pela circulação dos fluidos no interior do sistema de tratamento (Figura 8), com possibilidade de variação da vazão.



Figura 8. Imagem com detalhes da face frontal da bomba de recirculação.

Com o objetivo de avaliar as reais vazões proporcionadas pelo equipamento, adotou-se um procedimento padrão de medição para cada um dos pontos ilustrados no potenciômetro do mesmo. As medições foram realizadas com dois reservatórios ligados as extremidades de entrada e saída da bomba peristáltica, medindo-se o tempo decorrido para transferir 2 L de água de um reservatório ao outro. O equipamento apresenta capacidade teórica de variação da vazão na faixa de 0 a 100 L h⁻¹.

4.2.2.7. Rotâmetro

O rotâmetro, apresentado em detalhes na Figura 9, foi utilizado para controlar a vazão do gás da mistura gasosa, constituída de oxigênio (O_2) e ozônio (O_3), disposto entre o ozonizador e a entrada de gás da coluna de reação. Este controle é imprescindível para garantir que todos os tratamentos sejam submetidos às mesmas condições de fluxo.



Figura 9. Rotâmetro utilizado para controle da vazão do O_3

4.2.2.8. Banho ultratermoestabilizador

A fim de controlar a temperatura do equipamento ozonizador, garantindo a manutenção da temperatura, em torno de $20\text{ }^\circ\text{C}$, das células geradoras de O_3 , foi utilizado um banho ultratermoestabilizado calibrado em $20 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 10 ilustra o equipamento de refrigeração das células do ozonizador. O equipamento trabalha em sistema fechado evitando as perdas de material refrigerante.

Os equipamentos descritos e apresentados nas figuras 1 a 10 foram interligados de forma adequada a constituir o sistema para tratamento de resíduos líquidos, utilizando-se dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). A Figura 11 ilustra o sistema completo que foi empregado na pesquisa proposta. Os tubos utilizados no sistema são compostos de polietileno, PTFE ou silicone, pois estes materiais são inertes ao ataque químico do ozônio.



Figura 10. Banho Ultratermoestatzado.

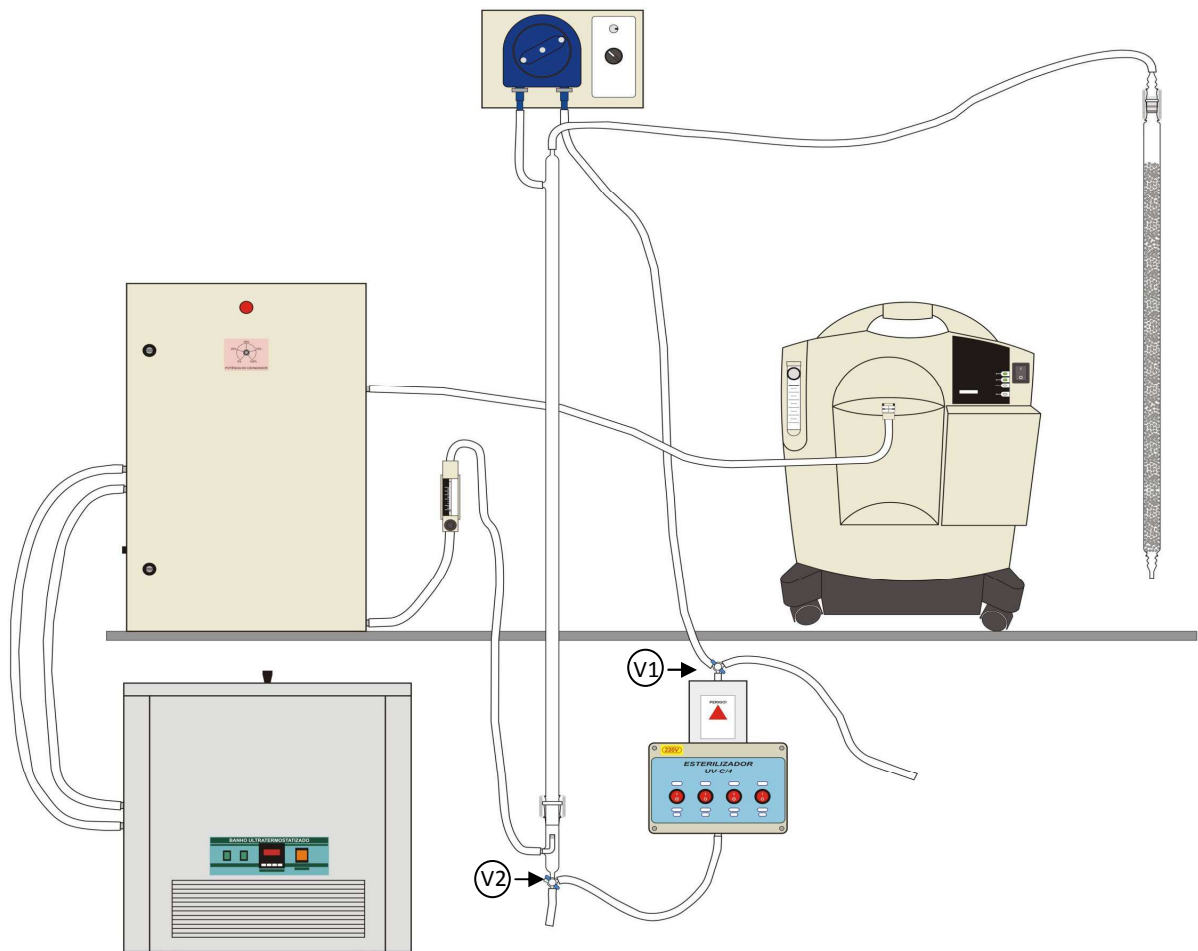


Figura 11. Desenho representativo do sistema de tratamento de resíduos líquidos.

4.2.3. Tratamento do Fenol

4.2.3.1. Preparo da solução de Fenol

Para se estabelecer um procedimento adequado ao tratamento de uma solução residual contendo fenol, optou-se por prepará-la em laboratório a partir de um reagente de qualidade analítica. Assim, foram preparados 20 L de solução 50 mg L^{-1} de fenol, em um balde plástico, dissolvendo 1 g do composto em 20 L de água desionizada.

Com o objetivo de assegurar a concentração de fenol em solução, fez-se uso de uma balança de precisão de 5 g para a pesagem da água. A solução foi armazenada em cinco frascos âmbar com volumes de 4 L cada e mantida em geladeira a 4°C . Para a etapa objetivando avaliar a influencia do pH, na degradação do fenol, o produto (1 g fenol) foi dissolvido em solução previamente alcalinizada com hidróxido de sódio, com pH na faixa de 9,5 a 10,0.

4.2.3.2. Procedimentos de tratamento e amostragem do Fenol

Objetivando a otimização do sistema de tratamento, foi realizado um planejamento experimental envolvendo as principais variáveis que poderiam influenciar a eficiência de mineralização dos compostos orgânicos. O planejamento considerou o volume de resíduo fenólico fixo em 300 mL, vazão de recirculação igual a $0,45 \text{ L min}^{-1}$, e a avaliação das seguintes variáveis: massa de H_2O_2 (0, 45 e 90 mg), incidência de irradiação UV (0, 8 e 32 watts) e vazão de O_3 (0, 2,4 e $4,8 \text{ g h}^{-1}$).

Os tratamentos estudados foram apresentados na Tabela 3, possibilitando a avaliação dos três oxidantes (O_3 , H_2O_2 e UV) individualmente e suas combinações. Nesta primeira etapa de avaliação do sistema de tratamento de fenol, optou-se pela amostragem de solução residual após 15 e 30 minutos. Nesta, como em todas as demais etapas, os ensaios foram realizados em triplicatas. Na linha de tratamento pode-se, ainda, a partir de volumes de 300 mL de soluções padrão (aproximadamente 50 mg L^{-1} de fenol ou $38,3 \text{ mg L}^{-1}$ de C) e branco (água desionizada), sem emprego dos oxidantes, avaliar possíveis contaminações e/ou perdas na etapa completa de tratamento, bem como possíveis interferentes na determinação de COT. Com relação ao branco pode-se ainda avaliar a carga orgânica (COT) após 30 minutos de recirculação de 300 mL de água desionizada, pelo sistema, com emprego de todos os

oxidantes. Assim, considerando os dois tempos de amostragem, essa etapa totalizou 162 tratamentos, com pH de 6,5.

As análises de carbono orgânico total, expressa em termos de COT, para verificação da eficiência de remoção da carga orgânica, em função do tratamento empregado, foram realizadas no equipamento Shimadzu TOC-5000A, conforme descrito no item 4.2.5.1.

Com os dados da primeira etapa, pode-se realizar a segunda fase dos ensaios, quando foram escolhidos somente os tratamentos que apresentaram as melhores eficiências na mineralização do fenol, após 30 minutos. Nesta etapa avaliou-se a eficiência de degradação do fenol em tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos, em triplicatas, para duas condições de pH (6,5 e 9,5).

Tabela 3. Planejamento experimental envolvendo combinações entre oxidantes (O_3 , H_2O_2 e UV), avaliados para tratamento de solução aquosa contendo fenol.

Tratamento simples (um componente)	Tratamento duplo (dois componentes)	Tratamento triplo (três componentes)
O_3 I	O_3 I + H_2O_2 I	O_3 I + H_2O_2 I + UV I
O_3 II	O_3 II + H_2O_2 I	O_3 II + H_2O_2 I + UV I
H_2O_2 I	O_3 I + H_2O_2 II	O_3 I + H_2O_2 I + UV II
H_2O_2 II	O_3 II + H_2O_2 II	O_3 II + H_2O_2 I + UV II
UV I	O_3 I + UV I	O_3 I + H_2O_2 II + UV I
UV II	O_3 II + UV I	O_3 II + H_2O_2 II + UV I
	O_3 I + UV II	O_3 I + H_2O_2 II + UV II
	O_3 II + UV II	O_3 II + H_2O_2 II + UV II
	H_2O_2 I + UV I	
	H_2O_2 I + UV II	
	H_2O_2 II + UV I	
	H_2O_2 II + UV II	

O_3 I (2,4 g h⁻¹), O_3 II (4,8 g h⁻¹), H_2O_2 I (150 mg L⁻¹ de H_2O_2 ou 45 mg do oxidante), H_2O_2 II (300 mg L⁻¹ ou 90 mg do oxidante), UV I (8 watts) e UV II (32 watts).

O fato de o fenol ser uma substância química tóxica e de fácil absorção pela pele e vias respiratórias, foram adotadas medidas de segurança pertinentes, durante os trabalhos.

Neste sentido, é sempre importante salientar que foram tomadas todas as precauções cabíveis à proteção individual e coletiva, tais como: uso de luvas, máscaras respiratórias, óculos de proteção; instalação do sistema em ambiente com excelente ventilação natural e como segunda medida de segurança utilizou-se a ventilação forçada instalada e acionada durante as baterias de testes. A conscientização de todos os envolvidos no trabalho, bem como os colaboradores que utilizavam o mesmo local deve ser destacada.

Foram realizadas amostragens de volumes de 5 mL aos tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos, com o auxílio de uma seringa graduada, inserindo a agulha na mangueira de silicone, imediatamente após a válvula 1 (Figura 11), na saída do reator de UV.

A vidraria utilizada para a armazenagem das amostras foi composta por frascos de vidro (cintilação), com capacidade de 20 mL, previamente lavados com água desionizada e calcinados em muflas à temperatura de 550 °C, durante 6 horas. Na sequência, foram resfriados a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), para posterior utilização. Após receber as amostras, os frascos foram hermeticamente fechados e mantidos sob refrigeração constante de 4 °C, por período não superior a 2 dias e posteriormente enviados para realização das análises. As tampas plásticas foram submetidas à tríplice lavagem e posterior secagem em estufa a 50 °C.

Deve-se ainda mencionar que previamente ao primeiro ensaio e entre os demais ensaios envolvendo o tratamento de resíduo contendo fenol, procedeu-se a lavagem do sistema com circulação de água levemente acidificada com ácido clorídrico (pH = 3,0), seguido de lavagem com água desionizada.

Ao final de cada tratamento, bem como no procedimento de lavagem do sistema, a solução residual foi devidamente armazenada em frasco de vidro âmbar (4,0 L), etiquetado, objetivando tratamento final para descarte.

4.2.4. Tratamento do cianeto

4.2.4.1. Preparo da solução de cianeto

Foram preparados 3 L de solução com concentração da ordem de 20,0 mg L⁻¹ (aproximadamente 8,0 mg L⁻¹ de CN), adicionando 60,0 mg de KCN a 3 L de água desionizada e previamente alcalinizada (pH=11) com solução de NaOH 1 mol L⁻¹. O controle

do pH nesta solução é extremamente importante, devido à necessidade de evitar a formação de HCN que é letal em baixíssimas concentrações.

Além do controle do pH, também foi necessário uso de máscara, luvas e sistema de exaustão, objetivando a proteção das pessoas envolvidas no trabalho.

4.2.4.2. *Procedimentos de tratamento e amostragem do cianeto*

Conforme descritas anteriormente para o fenol, porém com as particularidades de periculosidade pertinentes ao cianeto, medidas de segurança foram adotadas, pelo fato de o cianeto ser uma substância química extremamente tóxica.

Previamente a realização dos tratamentos, bem como entre os mesmos, a linha de tratamento de resíduos líquidos foi descontaminada com água desionizada. A fim de identificar a presença ou não de contaminação, foram realizados testes com 300 mL de água desionizada e coletadas amostras nos mesmos tempos de análise. As amostras foram conservadas em geladeira (4 °C) e posteriormente procedidas à determinação de NO_3 , em sistema FIA, disponível no próprio laboratório de tratamento de resíduos.

Na linha de tratamento pode-se, ainda, realizar alguns ensaios com amostras padronizadas de N-NO_3 (2 mg L^{-1} de N-NO_3), em volumes de 300 mL, com o objetivo de avaliar possíveis contaminações e/ou perdas de nitrogênio na etapa completa de tratamento, bem como possíveis interferentes na determinação de NO_3 utilizando-se da espectrofotometria (GUINÉ et al.1980).

O procedimento de limpeza dos frascos para coleta, inclusive os tipos de frascos e as amostragens de CN foram realizadas igualmente às descritas no item 4.2.3.2., alterando somente os tempos de coleta que foram de 1, 2, 4, 5 e 10 minutos.

O delineamento experimental objetivando avaliar a eficiência do sistema de tratamento de cianeto foi realizado de acordo com as combinações apresentadas na Tabela 4. Os testes foram realizados em triplicatas e para cada tempo avaliado no tratamento foi extraído do sistema cerca de 10 ml de amostra objetivando a determinação de NO_3 .

Tabela 4. Planejamento experimental envolvendo combinações entre oxidantes (O_3 , H_2O_2 e UV), avaliados para tratamento de solução aquosa contendo KCN.

Tratamento simples (um oxidante)	Tratamento duplo (dois oxidantes)	Tratamentos triplo (três oxidantes)
O_3 II	O_3 II + UV II	O_3 II + UV II + H_2O_2 I
		O_3 II + UV I + H_2O_2 II
		O_3 II + UV II + H_2O_2 II

O_3 II (4,8 g h⁻¹) + UV I (8 watts), UV II (32 watts) + H_2O_2 I (60 mg L⁻¹ ou 18 mg do oxidante) e H_2O_2 II (120 mg L⁻¹ ou 36 mg do oxidante)

4.2.5. Procedimentos analíticos

4.2.5.1. Carbono Orgânico Total (COT)

As amostras coletadas no sistema de tratamento de fenol, com combinações ou não dos oxidantes (H_2O_2 , O_3 e UV), foram analisadas em equipamento Shimadzu TOC 5000A.

A determinação de COT é relativamente rápida e apresenta alto grau de precisão e confiabilidade, tornando-a um método de grande importância para o monitoramento de processos de mineralização de resíduos ou efluentes contendo fenol ou outro composto orgânico.

As amostras líquidas são convertidas em CO_2 e H_2O , em que a água é removida por um desumidificador e o CO_2 é arrastado para um detector UV não dispersivo, que mede a concentração de carbono baseado em um padrão externo de hidrogenoftalato de potássio, com platina adsorvida em um óxido de alumínio com a função de catalisador, e a quantificação de CO_2 é feita por meio de um analisador de infravermelho (APHA, 1985). O carbono inorgânico é descartado com a acidificação prévia das amostras brutas.

O método de funcionamento do Analisador TOC 5000A, baseia-se no princípio de combustão catalítica em tubo de combustão com catalisador, aquecido a uma temperatura de 680 °C, com fluxo de gás de arraste de 150 mL min⁻¹. O gás utilizado pode ser o ar sintético 4.5 (99,995% de pureza).

A Figura 12 ilustra o equipamento empregado para a determinação de COT.



Figura 12. Equipamento utilizado para análise de COT (Shimadzu TOC-5000A)

A partir da equação (22), foi obtida a eficiência de remoção da carga orgânica do resíduo contendo fenol, em termos percentuais (Ef %).

$$Ef (\%) = [(COT(t_0) - COT(t)) / COT(t_0)] * 100 \quad (22)$$

Sendo: COT (t_0) = teor de carbono orgânico total (mg L^{-1} de C), presente na amostra inicial ($t = 0$) e COT (t) = teor de carbono orgânico total, presente na amostra coletada no processo de tratamento ($t =$ tempo de tratamento).

4.2.5.2. Nitrato (NO_3)

Baseado no fato que o resíduo a ser tratado apresentava apenas o composto KCN, como contaminante, e que o sistema proposto, para tratamento, é extremamente oxidante, espera-se que todo o N-CN seja convertido (oxidado) à forma N- NO_3 . Assim posto, a quantificação de N- NO_3 , nas amostras provenientes do sistema de tratamento, representa um

indicativo da conversão de N-CN a N-NO₃, e desta forma pode-se determinar a eficiência do processo proposto. No presente estudo objetiva-se avaliar o sistema de tratamento a partir de solução 20,0 mg L⁻¹ de KCN equivalente a 8,0 mg L⁻¹ de CN, ou ainda 4,31 mg L⁻¹ de N-CN. A partir destes dados e considerando que o volume de resíduo tratado, por batelada, foi de 300 mL pode-se estimar que para uma eficiência de 100% (conversão de N-CN a N-NO₃), do processo, espera-se massa de 1,3 mg de N-NO₃ no efluente final (4,31 mg L⁻¹ de N-NO₃).

A quantificação da concentração de N-NO₃, nas amostras tratadas, foi obtida a partir de sistema de análise por Injeção em Fluxo, utilizando uma coluna de vidro, preenchida com limalhas de cádmio coperizadas, conforme método espectrofotométrico (Giné *et al.*, 1980).

A eficiência da conversão de N-CN a N-NO₃ foi obtida a partir da equação 23.

$$Ef (\%) = [N-NO_3(t) / N-CN(t_0)] * 100 \quad (23)$$

Sendo: N-CN(t₀) = teor de N-CN total (mg L⁻¹ de N), presente na amostra inicial (t = 0) e N- NO₃ (t) = teor de N-NO₃, presente na amostra coletada no processo de tratamento (t = tempo de tratamento).

4.3. Análise Estatística

Para ambos os tratamentos, fenol e cianeto, os dados obtidos foram submetidos à análise da variância estatística do experimento Fatorial e teste de comparação múltipla de médias por Tukey (p<0,05) utilizando o software Copyright © SAS Institute Inc., Cary, NC, USA. 2002-2003.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Vazão da bomba peristáltica

A realização de ensaios envolvendo fluxo com água desionizada, no equipamento, permitiu estabelecer a vazão da bomba peristáltica empregada na linha de tratamento de soluções contendo fenol ou cianeto. Os ensaios foram realizados em triplicatas, em cada ponto estabelecido no potenciômetro do equipamento. Os resultados indicam que a vazão do equipamento, apresentado na Figura 8, pode ser regulada na faixa de 17,5 a 98,5 L h⁻¹. Para o atual trabalho foi adotada a vazão de 27 L h⁻¹, correspondente ao ponto 4 do potenciômetro. As posições 1 e 2 do equipamento não apresentaram vazão da água adicionada no sistema de tratamento. Considerando o tempo de avaliação do tratamento de 30 minutos, pode-se estimar que a solução residual (fenólica ou cianídrica) poderá recircular pelo sistema por 45 ciclos.

5.2. Quantificação da geração de ozônio

Na realização dos ensaios realizados no presente trabalho pode-se estabelecer uma parceria entre empresa e o laboratório de tratamento de resíduos do CENA/USP, envolvendo o empréstimo por um período de dois anos, por parte da empresa, de um concentrador de oxigênio e o ozonizador.

A quantificação do ozônio, gerado pelo ozonizador, foi realizada pela empresa utilizando-se de equipamentos de medição calibrados internacionalmente.

Utilizando o método titulométrico (IOA, 1996) com iodeto de potássio, pode-se aferir a geração de ozônio em laboratório, comparando com os dados apresentados pela empresa, e ambos apresentaram a mesma capacidade de produção de ozônio, sendo que para cada célula foram obtidos valores máximos de produção de 12 g h⁻¹, totalizando 24 g h⁻¹.

Considerando que a vazão de oxigênio influencia diretamente na geração do ozônio, regulou-se a vazão do gás que flui do concentrador para o gerador em 1L min⁻¹.

As medições foram realizadas para as capacidades de 10 e 20% de geração, apresentando valores de 2,4 ± 0,1 e 4,8 ± 0,2 g h⁻¹ respectivamente. Esses valores foram escolhidos por experiência de trabalhos anteriores, no tratamento de efluentes industriais, junto à empresa parceira.

5.3. Tratamento da solução de fenol

5.3.1. Testes com solução de fenol em tempos de 15 e 30 minutos

Previamente aos testes com emprego de solução fenólica 50 mg L^{-1} , foi realizada uma etapa de ensaios com a finalidade de identificar possíveis contaminações ou perdas no sistema, conforme procedimento descrito em 4.2.3.2. Para isso, pesou-se $50,0 \text{ mg}$ de fenol ($38,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Carbono Orgânico Total), qualidade analítica, e dissolveu-se em um becker de 500 mL , posteriormente essa solução foi transferida a um balão volumétrico de 1 L e completado o volume com água desionizada. Foram utilizados 300 mL da solução preparada e os testes foram realizados em triplicatas, fazendo-se uso de uma vazão de 27 L h^{-1} .

Com a mesma finalidade pode-se avaliar o desempenho do sistema, fazendo-se circular pela linha 300 mL de água desionizada por 30 minutos, retirando-se alíquotas de 5 mL para análises de COT.

Em ambos os testes, foram coletados amostras nos tempos de 15 e 30 minutos e submetidas à análise de carbono orgânico total em equipamento Shimadzu TOC-5000A. Os resultados para os testes com fenol (padrão) mostraram-se adequados com média de $38,2 \pm 0,3$ e $38,1 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de carga orgânica expressa em termos de COT, referente ao padrão preparado e após fluxo (300 mL), por 30 minutos, na linha de tratamento, respectivamente. Com relação aos testes com emprego de 300 mL de água desionizada (branco) os valores obtidos foram de $0,3$ e $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ de carga orgânica, expresso em COT, respectivamente, sem ou com o emprego de oxidantes. Esses dados mostram que o sistema não apresentou nenhum tipo de contaminação ou perdas significativas, durante o procedimento operacional.

A partir dos dados de COT obtidos nas análises das amostras de fenol (50 mg L^{-1} de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), submetidas aos tratamentos apresentados na Tabela 3, pode-se obter os resultados de eficiência (%) do sistema proposto. Essa foi obtida utilizando-se da equação (22) apresentada no item 4.2.5.1 e os dados são expressos na Tabela 5. Esses dados apresentam as comparações entre todos os tratamentos nos tempos de 15 e 30 minutos.

Os tratamentos T2 (UVI), T3 (UVII), T4 ($\text{H}_2\text{O}_2\text{I}$), T7 ($\text{H}_2\text{O}_2\text{II}$), T10 (O_3I) e T19 (O_3II) representam os ensaios realizados com os oxidantes separadamente, para os tempos de 15 e 30 minutos. De acordo com os dados para os tratamentos T2 e T3, pode-se observar que não houve diferença significativa ($P < 0,05$), na eficiência de mineralização da molécula de fenol, para a radiação utilizando-se uma lâmpada (8 watts) e duas lâmpadas de UV (32 watts) e

Tabela 5. Eficiência (%) média e desvio-padrão dos tratamentos com os oxidantes isolados e combinados para os tempos de 15 e 30 minutos, em pH 6,5.

Tratamentos	Oxidantes	Eficiência (%)			
		Tempo (minutos)		RS	QRS
		15	30		
T1	0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	RS	RS
T2	UV I	4,3 ± 0,8	5,4 ± 0,7	QRS	QRS
T3	UV II	4,9 ± 0,3	6,4 ± 0,3	QRS	QRS
T4	H ₂ O ₂ I	2,7 ± 0,3	2,3 ± 2,1	RS	RS
T5	H ₂ O ₂ I + UV I	4,8 ± 1,5	5,1 ± 9,8	QRS	S
T6	H ₂ O ₂ I + UV II	5,0 ± 0,6	7,9 ± 0,1	QRS	QRS
T7	H ₂ O ₂ II	2,6 ± 1,9	10,6 ± 0,2	RS	QR
T8	H ₂ O ₂ II + UV I	19,1 ± 0,5	50,5 ± 0,7	QP	LKMJ
T9	H ₂ O ₂ II + UV II	33,1 ± 2,2	59,9 ± 0,2	NPO	IKHGJF
T10	O ₃ I	29,6 ± 5,2	33,0 ± 7,3	PO	PO
T11	O ₃ I + UV I	37,7 ± 1,6	63,4 ± 3,0	NMO	EIDHGJF
T12	O ₃ I + UV II	47,9 ± 1,8	77,4 ± 0,4	NLKM	BDAC
T13	O ₃ I + H ₂ O ₂ I	31,7 ± 3,6	29,7 ± 9,2	PO	PO
T14	O ₃ I + H ₂ O ₂ I + UV I	34,6 ± 5,0	55,8 ± 0,8	NO	ILKHJ
T15	O ₃ I + H ₂ O ₂ I + UV II	61,5 ± 0,2	76,4 ± 1,2	EIKHGJF	EBDAC
T16	O ₃ I + H ₂ O ₂ II	29,6 ± 10,1	40,9 ± 8,3	PO	NLMO
T17	O ₃ I + H ₂ O ₂ II + UV I	38,8 ± 4,9	56,4 ± 5,1	NMO	IKHGJ
T18	O ₃ I + H ₂ O ₂ II + UV II	58,1 ± 1,8	77,1 ± 1,3	IKHGJ	BDAC
T19	O ₃ II	31,5 ± 0,8	30,3 ± 0,7	PO	PO
T20	O ₃ II + UV I	62,5 ± 1,0	79,9 ± 1,4	EIDKHGJF	BAC
T21	O ₃ II + UV II	73,5 ± 2,1	86,5 ± 2,0	EBDACF	A
T22	O ₃ II + H ₂ O ₂ I	35,4 ± 10,3	32,1 ± 18,5	NMO	PO
T23	O ₃ II + H ₂ O ₂ I + UV I	60,3 ± 2,4	70,3 ± 1,9	IKHGJF	EBDHGCF
T24	O ₃ II + H ₂ O ₂ I + UV II	71,7 ± 0,3	84,6 ± 0,4	EBDAGCF	AB
T25	O ₃ II + H ₂ O ₂ II	33,9 ± 4,3	35,2 ± 5,6	NPO	NO
T26	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV I	54,2 ± 3,2	74,5 ± 0,8	ILKJ	EBDACF
T27	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV II	69,2 ± 2,6	86,2 ± 1,2	EIDHGCF	A

O₃ I (2,4 g h⁻¹), O₃ II (4,8 g h⁻¹), H₂O₂ I (150 mg L⁻¹ ou 45 mg do oxidante), H₂O₂ II (300 mg L⁻¹ ou 90 mg do oxidante), UV I (8 watts) e UV II (32 watts). Dados seguidos de letras distintas demonstram diferença significativa para tukey (p<0,05)

tempos de 15 e 30 minutos de tratamento. Nesses tratamentos pode-se observar que a eficiência da mineralização da molécula de fenol, variou de $4,3\% \pm 0,8\%$ (UVI e 15 minutos) a $6,4\% \pm 0,3\%$ (UVII e 30 minutos).

Esse fenômeno indica a possibilidade de haver uma situação limítrofe da capacidade de ionização do UV sobre a solução em estudo. Apesar da reduzida taxa de mineralização do fenol, pode ainda ter ocorrido a degradação da molécula, gerando outros compostos, que podem apresentar, dependendo das condições, maior toxicidade em relação ao precursor. Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura, em que a mineralização de fenol, a partir de soluções residuais contendo 100 mg L^{-1} de fenol, submetidas a fotólise, atingem eficiência aproximada de 10% (Teixeira, 2002).

Ainda, a partir da literatura consultada, pode-se constatar que o uso de irradiação UV isolada não apresentou resultados satisfatórios na remoção de fenol expressa em termos de COT, onde foi possível obter, após 350 minutos, em sistema de tratamento em batelada com recirculação, uma mineralização da ordem de 15 %, a partir de solução residual contendo 100 mg L^{-1} de fenol (PASCHOALINO et al., 2009). No mesmo sistema de tratamento, porém com o emprego da fotocatalise heterogênea, com adição do semi-condutor $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), pode-se obter, após 280 minutos, uma taxa de mineralização da ordem de 90 %.

Ainda com relação aos dados da Tabela 5, pode-se observar que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) na eficiência de mineralização do fenol, tendo somente o ozônio como oxidante, representados pelos tratamentos T10 e T19, correspondendo, respectivamente, as taxas de $2,4$ e $4,8 \text{ g h}^{-1}$ de O_3 . Porém, estes apresentaram taxas de mineralização do fenol, após 30 minutos, cerca de cinco vezes superiores aos tratamentos utilizando UV (T2 e T3) ou somente H_2O_2 (T4 e T7). Entretanto, os tratamentos envolvendo o emprego isolado de ozônio (T10 e T19), não mostraram influência da taxa do oxidante ($2,4$ ou $4,8 \text{ g h}^{-1}$) e tempo de reação no processo de mineralização do poluente. Esses ensaios (T10 e T19) evidenciaram que a mineralização do fenol foi, em média, de 31,1 %.

A partir dos dados da Tabela 5, pode-se observar que os tratamentos envolvendo o emprego de dois oxidantes ou componentes, apresentaram um importante incremento na eficiência de mineralização do fenol, quando comparados com os anteriores (único componente ou oxidante). Entre as combinações, com dois oxidantes, aquelas envolvendo ozônio e UV (T11, T12, T20 e T21) foram as mais promissoras. O tratamento T21 empregando O_3II ($4,8 \text{ g h}^{-1}$) e UVII (32 watts) possibilitou, em média, a mineralização de 86,5

$\pm 2,0$ % do fenol. Conforme descrito no item 2.4.1.3. o mecanismo de reação entre O_3 e UV é iniciado pela fotólise do ozônio com a produção de H_2O_2 , tendo, a partir de então, os três componentes no processo de tratamento (O_3 , H_2O_2 e UV), que poderão gerar os radicais hidroxilas pelas diferentes reações de iniciação. Esse mecanismo pode ser evidenciado quando observamos os dados da Tabela 5 referente ao tratamento T27, onde fez-se uso direto dos três componentes (O_3 , H_2O_2 e UV), obtendo-se uma taxa de mineralização de $86,2 \pm 1,2$ %. Desta forma, os tratamentos T21 (O_3 e UV) e T27 (O_3 , H_2O_2 e UV), não apresentaram diferença estatística ($p < 0,05$) e praticamente os mesmos resultados médios de mineralização. Resultados semelhantes foram obtidos na literatura, envolvendo o tratamento de solução contendo 75 mg L^{-1} de fenol, em pH 3,0, a partir da ozonização na presença de 1 mg L^{-1} de Mn(II) (ASSALIN et al., 2006). Os autores obtiveram, nestas condições, e após 40 minutos de tratamento, a remoção de 88% do fenol da solução residual.

Ainda com relação aos dados relacionados na Tabela 5, envolvendo a combinação entre dois componentes, pode-se observar a importância do emprego da radiação UV na mineralização da molécula de fenol. Nessas condições (T8, T9, T11, T12, T20 e T21), e após 30 minutos de tratamento, as taxas de conversão do fenol a CO_2 e H_2O (mineralização) foram estatisticamente ($p < 0,05$) superiores aquelas apresentadas nos tratamentos com dois componentes sem a presença da irradiação UV. Deve-se somente excluir destes resultados os tratamentos T5 e T6, envolvendo as combinações entre H_2O_2 /UVI e H_2O_2 I e UVII respectivamente. Nestas condições, o H_2O_2 está presente na razão estequiométrica com o poluente.

Com relação aos ensaios com três componentes (O_3 , H_2O_2 e UV) e suas combinações envolvendo fluxo de O_3 ($2,4$ ou $4,8 \text{ g h}^{-1}$ de O_3), massa de H_2O_2 (45 ou 90 mg) e potencia das lâmpadas UV (8 e 32 watts), pode-se destacar as discussões anteriores envolvendo a fotólise do O_3 possibilitando a geração do H_2O_2 . Em mais esta oportunidade pode-se verificar, com os dados da Tabela 5, a importância do emprego da radiação UV no processo de mineralização do fenol. Desta forma, estatisticamente ($p < 0,05$), pode-se observar que comparando os tratamentos T14 e T15, T17 e T18, T23 e T24, após 30 minutos, envolvendo a variação de UV de 8 (UVI) para 32 watts (UVII), mantendo-se constante a quantidade de H_2O_2 e O_3 , em cada par dos tratamentos, a eficiência de mineralização é diretamente proporcional a radiação UV. Com relação a influência dos demais componentes (H_2O_2 e O_3) não foi observada diferença estatística ($p < 0,05$).

Assim, fazendo-se uso dos dados estatísticos apresentados na Tabela 5, foram selecionadas todas as combinações que não diferiram do melhor tratamento, discriminado com a letra (A), sendo eles: T12 (O₃I + UVII); T15 (O₃ I + H₂O₂ I + UV II); T18 (O₃ I + H₂O₂ II + UV II); T20 (O₃ II + UV I); T21 (O₃ II + UV II); T24 (O₃ II + H₂O₂ I + UV II); T26 (O₃ II + H₂O₂ II + UV I) e T27 (O₃ II + H₂O₂ II + UV II) para 30 minutos, totalizando 8 combinações. Dentre esses tratamentos, os dois melhores foram T21 e T27, apresentando eficiência aproximada em porcentagem de mineralização do fenol de $86,5 \pm 2,0$ e $86,2 \pm 1,2$ respectivamente.

Estes resultados selecionados estão relacionados na Tabela 6, que apresenta os dados de eficiência para quatro tempos de tratamento (5, 15, 30 e 45 minutos). Deve-se destacar que os resultados de carbono orgânico total (COT), para os tempos de 15 e 30 minutos, nesta segunda etapa, foram novamente obtidos na linha de tratamento de fenol. Com relação aos mesmos, pode-se observar nas Tabelas 5 e 6 que os resultados de eficiência são concordantes com raras exceções.

De acordo com os dados da Tabela 6, envolvendo os tempos de 45 minutos de reação, pode-se observar que não houve diferença significativa ($P < 0,05$), na eficiência de mineralização do fenol, para todos os tratamentos, exceto o T12 envolvendo a combinação entre O₃I (2,4 g h⁻¹) e UVII (32 watts). Mesmo não apresentando diferença estatística, entre os tratamentos, pode-se observar da Tabela 6 que as combinações T24, T26 e T27, todas envolvendo a aplicação de taxa de 4,8 g h⁻¹ de ozônio, após 45 minutos de oxidação, responderam com os melhores resultados. Nesses casos, a eficiência (%) de mineralização do fenol foram superiores a 90 %.

Pode-se ainda destacar que a partir da concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de fenol, e que o limite para descarte de resíduos contendo o referido poluente, direto ou indiretamente em corpos de água, para atender a legislação (CONAMA 357/05) é de 0,5 mg L⁻¹, é possível calcular que para atingir esse limite torna-se necessário um rendimento de mineralização do fenol da ordem de 99%. Com o objetivo de atender a legislação torna-se necessário avançar no processo de oxidação do poluente, e para tanto procedeu-se os ensaios em condições básicas, priorizando as reações radicalares. Desta forma, foi avaliado a eficiência do processo de oxidação, envolvendo os tratamentos T24, T26 e T27, em pH 9,5 e tempos de reação de 5, 15, 30 e 45 minutos.

Tabela 6. Eficiência (%) e desvio-padrão para combinações duplas e triplas entre O₃, H₂O₂ e UV, nos tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos de tratamento de solução 50 mg L⁻¹ de fenol.

Tratamento	Oxidantes	Eficiência (%)							
		Tempo (minutos)							
		5		15		30		45	
T12	O ₃ I + UV II	12,7 ± 7,2	M	28,1 ± 1,1	KL	78,1 ± 0,7	BCD	69,8 ± 2,0	DE
T15	O ₃ I + H ₂ O ₂ I + UV II	33,9 ± 3,0	JK	61,4 ± 2,2	EFG	77,6 ± 0,1	BCD	82,1 ± 2,7	ABC
T18	O ₃ I + H ₂ O ₂ II + UV II	32,3 ± 3,5	JK	57,8 ± 1,3	GH	75,3 ± 1,4	CD	85,9 ± 0,4	AB
T20	O ₃ II + UV I	18,8 ± 3,4	LM	50,1 ± 4,0	HI	73,4 ± 1,5	CD	86,3 ± 1,6	AB
T21	O ₃ II + UV II	28,7 ± 3,9	KL	47,2 ± 1,6	I	69,3 ± 5,0	DE	85,7 ± 1,1	AB
T24	O ₃ II + H ₂ O ₂ I + UV II	28,6 ± 3,8	KL	71,3 ± 0,4	DE	88,4 ± 1,13	A	92,2 ± 2,8	A
T26	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV I	32,9 ± 4,4	KL	58,8 ± 5,4	FGH	87,6 ± 2,7	AB	89,63 ± 1,8	A
T27	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV II	30,9 ± 6,7	K	69,2 ± 0,2	DE	85,5 ± 0,6	AB	90,4 ± 0,7	A

O₃ I (2,4 g h⁻¹), O₃ II (4,8 g h⁻¹), H₂O₂ I (150 mg L⁻¹), H₂O₂ II (300 mg L⁻¹), UV I (8 watts) e UV II (32 watts). Dados seguidos de letras distintas demonstram diferença significativa para tukey (p<0,05).

5.3.2. Influência do pH no tratamento de solução fenólica

Em posse dos resultados das comparações entre os oito tratamentos estudados anteriormente, pode-se avaliar outro importante fator destacado na literatura, a influência do pH na viabilização da reação indireta do ozônio, gerando radicais hidroxilas (OH[•]) que visam aumentar a eficiência dos tratamentos oxidativos.

Pode-se observar, a partir dos dados da Tabela 7, que os tratamentos realizados com soluções alcalinas apresentam resultados melhores, podendo afirmar que as eficiências de mineralização do fenol, para os três tratamentos propostos T24, T26 e T27, no tempo de 30 minutos, são superiores, estatisticamente (p<0,05), aos mesmos tratamentos realizados com pH levemente ácido (6,5) no mesmo tempo.

Os tratamentos realizados em condições naturais de pH (levemente ácido), atingem resultados superiores a 90% ao tempo de 45 minutos, não diferindo estatisticamente dos mesmos tratamentos em pH alcalino, porém para os tempos de 15, 30 e 45 minutos.

Tabela 7. Comparação da ação do pH entre os três melhores tratamentos, evidenciando as diferenças de degradação do fenol (%) em função do tempo.

pH	Tratamento	Oxidantes	Eficiência (%)							
			Tempo (minutos)							
			5	15	30	45				
6,5	T24	O ₃ II + H ₂ O ₂ I + UV II	34,6 ± 4,4	G	59,9 ± 5,4	F	87,9 ± 2,7	CD	92,7 ± 5,3	ABCD
6,5	T26	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV I	28,7 ± 6,7	G	72,1 ± 0,4	E	88,7 ± 1,1	BCD	92,5 ± 2,8	ABCD
6,5	T27	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV II	32,7 ± 6,7	G	70,1 ± 0,2	E	85,9 ± 0,6	D	90,6 ± 0,7	ABCD
9,5	T24	O ₃ II + H ₂ O ₂ I + UV II	57,5 ± 1,0	F	93,3 ± 3,2	ABCD	97,8 ± 1,4	A	98,9 ± 0,6	A
9,5	T26	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV I	86,8 ± 1,5	CD	95,1 ± 1,8	ABC	98,8 ± 0,6	A	98,8 ± 0,8	A
9,5	T27	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV II	59,9 ± 2,4	F	97,3 ± 0,8	AB	99,7 ± 0,4	A	99,4 ± 0,8	A

O₃ I (2,4 g h⁻¹), O₃ II (4,8 g h⁻¹), H₂O₂ I (150 mg L⁻¹), H₂O₂ II (300 mg L⁻¹), UV I (8 watts) e UV II (32 watts). Dados seguidos de letras distintas demonstram diferença significativa para tukey (p<0,05).

Apesar de todos estes resultados, expressos na Tabela 7, não diferirem estatisticamente entre sí, em termos de legislação, somente podem ser considerados adequados aqueles que apresentam dados superiores a 99% referente a eficiência de mineralização do fenol. A partir da concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de fenol, somente o tratamento T27, para os tempos de 30 e 45 minutos, atende o limite para descarte de resíduos contendo fenol em conformidade com a legislação nacional vigente. Nestas condições (4,8 g h⁻¹ de O₃, 90 mg de H₂O₂ e 32 watts – UV, pH 9,5 e tempo de 30 minutos), a mineralização do fenol atinge 99,7% e praticamente elimina a possibilidade de geração de substâncias tóxicas (catecol, benzoquinona, hidroquinona, ácido mucônico, entre outros) no volume tratado.

Com os dados da Tabela 7 foram obtidas as Figuras 13 a 16, que torna ainda mais visível à influência do pH na eficiência (%) do processo de mineralização do fenol, fazendo-se uso do processo oxidativo avançado.

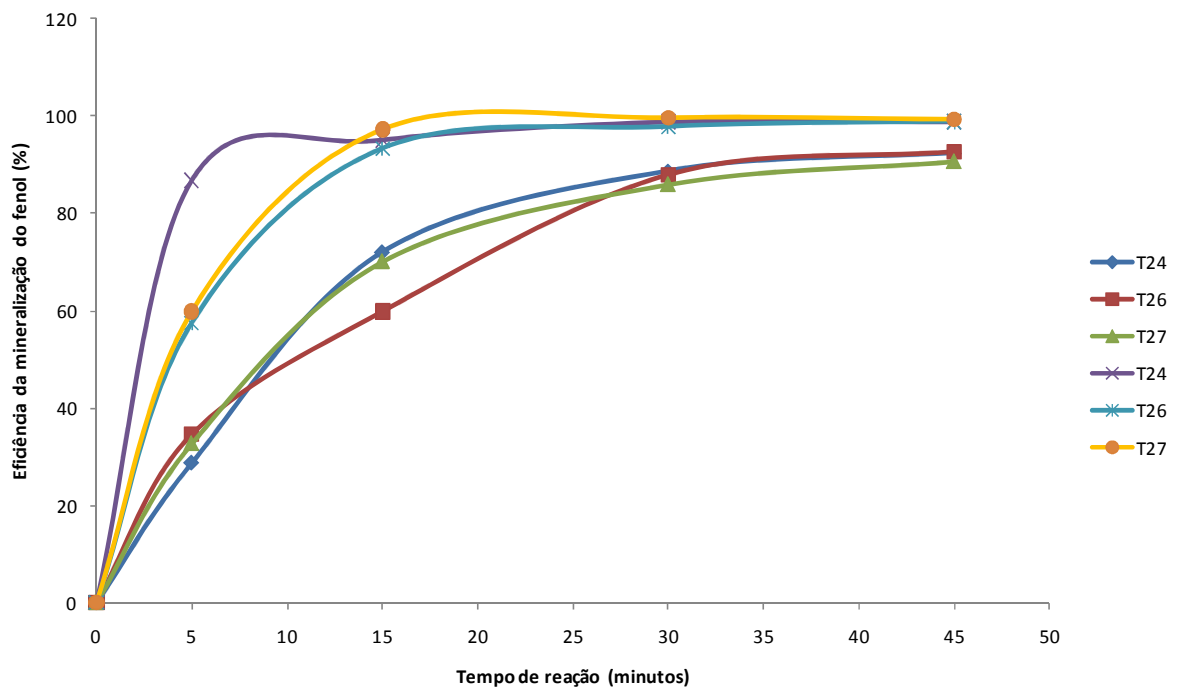


Figura 13. Eficiência (%) do tratamento de solução 50 mg L^{-1} de fenol em função do tempo e dos Tratamentos T 24 ($\text{O}_3\text{II} + \text{H}_2\text{O}_2\text{I} + \text{UVII}$), T26 ($\text{O}_3\text{II} + \text{H}_2\text{O}_2\text{II} + \text{UVI}$) e T27 ($\text{O}_3\text{II} + \text{H}_2\text{O}_2\text{II} + \text{UVII}$) em pH 6,5 e 9,5

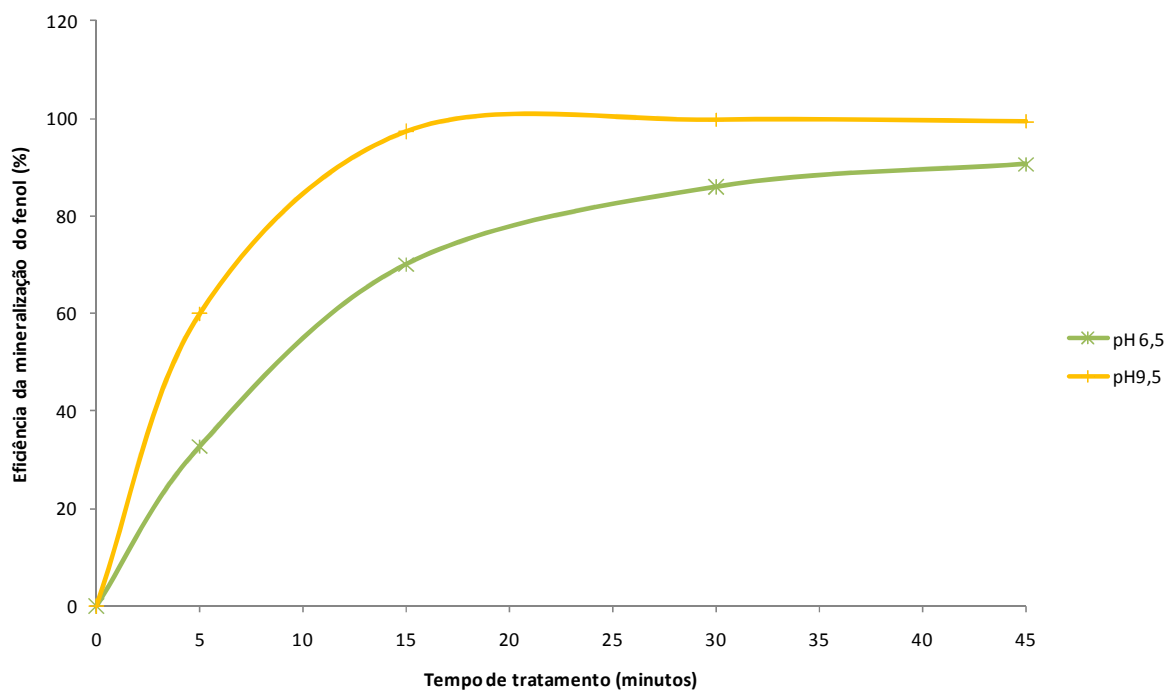


Figura 14. Comparação da eficiência (%) de tratamento do fenol em função do tempo para o tratamento T27 em dois pHs 6,5 e 9,5.

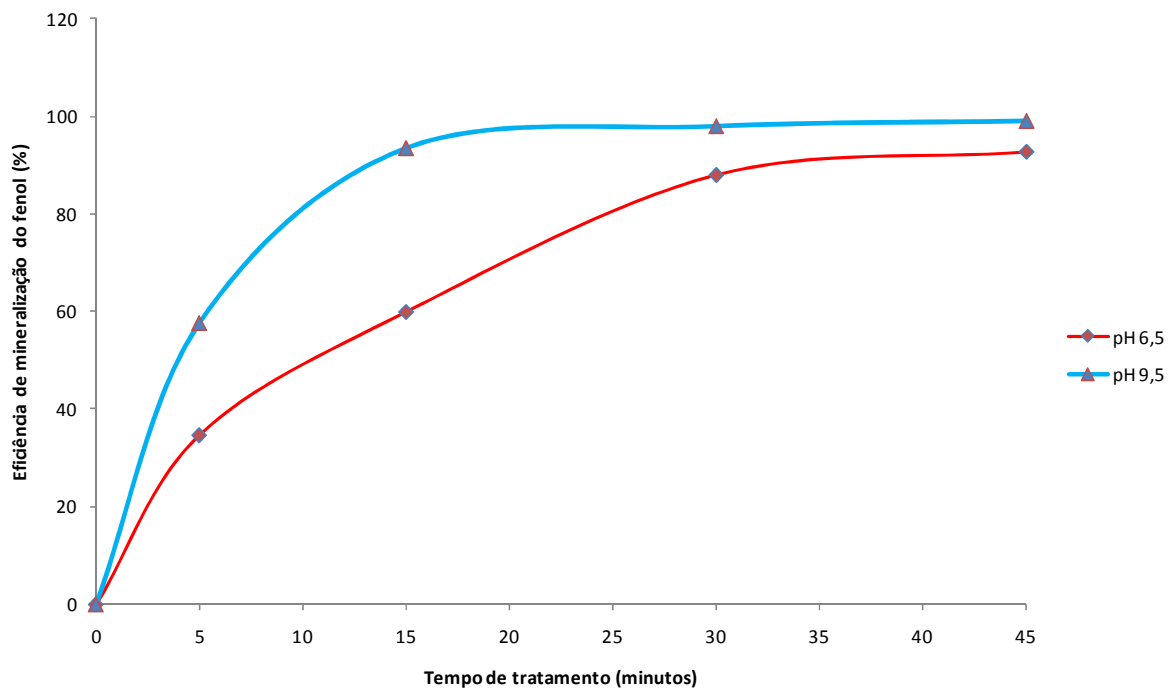


Figura 15. Comparação da eficiência (%) de tratamento do fenol em função do tempo para o tratamento T26 em dois pHs 6,5 e 9,5.

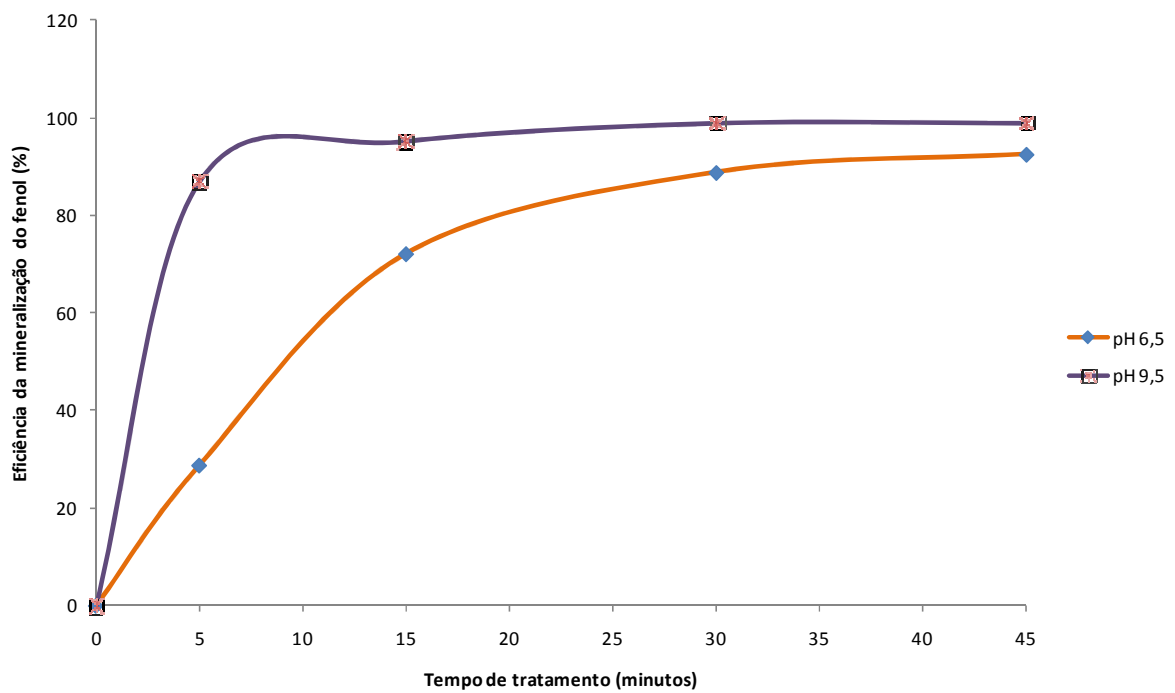


Figura 16. Comparação da eficiência (%) de tratamento do fenol em função do tempo para o tratamento T24 em dois pHs 6,5 e 9,5.

5.4. Tratamento de solução de cianeto de potássio

Com o sistema de tratamento apresentado na Figura 11 foi possível avaliar o tratamento de uma solução aquosa, contendo cianeto de potássio, preparada a partir de 101,85 mg de KCN, grau analítico, o qual foi dissolvido em 200 mL de solução alcalina (pH 11), em balão volumétrico de 5 litros, sendo posteriormente o volume completado com a solução alcalina. Uma alíquota de 15 mL da solução foi transferida para um frasco de cintilação devidamente preparado, e enviada para laboratório de análises ambientais, com o objetivo de quantificar o teor de cianeto. As análises da concentração de cianeto, na solução de trabalho, foram realizadas em triplicata e o valor médio obtido foi de $8,13 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de CN. A partir deste resultado pode-se calcular que a solução continha $4,38 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de N-CN, que após completa oxidação deveria produzir solução contendo $4,38 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NO₃. Desta forma, a eficiência (%) do processo, em estudo, pode ser obtida a partir dos valores de N-NO₃ e N-CN inicial, de acordo com a equação (23). Considerando que a solução utilizada em cada tratamento foi de 300 mL, pode-se calcular que a quantidade total de N-NO₃, por análise, foi de 1,31 mg.

Anteriormente a etapa de tratamento, foi introduzido no sistema 300 mL de água desionizada com o objetivo de verificar possíveis contaminações, no sistema, de acordo com o descrito no item 4.2.4.2. Assim, após os ajustes necessários no sistema de tratamento, e com o emprego de água desionizada, pode-se constatar que o mesmo não apresentou nenhuma contaminação. Essa etapa foi realizada avaliando os resultados da concentração de N-NO₃ após 1, 2, 4, 5 e 10 minutos de funcionamento da linha. Da mesma forma como realizado para verificar possíveis contaminantes, procedeu-se a avaliação do sistema com adição de uma solução padrão contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NO₃ de acordo com o descrito em 4.2.4.2. Assim, a partir das amostras obtidas na linha de tratamento, após os tempos estabelecidos, pode-se avaliar que a concentração de N-NO₃ permaneceu praticamente constante durante o tempo de tratamento (10 minutos), obtendo-se o valor de $2,02 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NO₃. Esses resultados evidenciam que o sistema é adequado, não apresentando nenhum tipo de contaminação e/ou perdas durante o ciclo de trabalho.

Após as avaliações iniciais do sistema, envolvendo os ensaios com uma amostra padrão, contaminação no processo e funcionamento da mesmo com segurança, notadamente com relação a solução de cianeto, pode-se proceder os testes utilizando-se da solução de

trabalho contendo $8,13 \text{ mg L}^{-1}$ de CN. Para isso foi empregado os tratamentos apresentados no item 4.2.4.2 (Tabela 4).

A partir dos testes em triplicatas, envolvendo a combinação dos oxidantes (O_3 , H_2O_2 e UV), conforme apresentado na Tabela 4, e análises de N-NO_3 , das amostras coletadas nos tempos de 1, 2, 4, 5 e 10 minutos, pode-se elaborar as Tabelas 8 e 9. A Tabela 8 mostra os resultados (média, desvio padrão e estatística) da eficiência (%) de conversão de N-CN a N-NO_3 em função das combinações empregadas. A Tabela 9 apresenta os dados da concentração de N-NO_3 (média e desvio padrão) em função dos tratamentos avaliados.

Tabela 8. Eficiência (%) de oxidação de CN a NO_3 em função do tempo e combinações entre O_3 , H_2O_2 e UV.

Tratamento	Oxidante	Eficiência (%)									
		Tempo (minutos)									
		1	2	4	5	10					
T19	O_3 II	$12,8 \pm 0,2$ K	$25,5 \pm 0,2$ IJK	$47,0 \pm 0,1$ DEFGHI	$53,6 \pm 0,1$ DEFGH	$101,1 \pm 0,1$ A					
T21	O_3 II + UV II	$18,0 \pm 0,5$ JK	$46,6 \pm 0,9$ DEFGHI	$68,2 \pm 0,7$ CDE	$83,6 \pm 0,3$ ABC	$101,0 \pm 0,1$ AB					
T24	O_3 II + H_2O_2 I + UV II	$24,1 \pm 0,1$ IJK	$30,2 \pm 0,3$ FGHIJK	$56,9 \pm 0,2$ CDEF	$67,0 \pm 0,2$ CDE	$99,3 \pm 0,0$ AB					
T26	O_3 II + H_2O_2 II + UV I	$25,6 \pm 0,2$ HIJK	$31,4 \pm 0,3$ FGHIJK	$56,5 \pm 0,8$ CDEFG	$73,0 \pm 0,8$ BCD	$100,7 \pm 0,2$ AB					
T27	O_3 II + H_2O_2 II + UV II	$23,0 \pm 0,1$ IJK	$28,8 \pm 0,3$ GHIJK	$43,5 \pm 0,2$ EFGHIJ	$62,5 \pm 0,5$ CDE	$97,8 \pm 0,1$ AB					

O_3 II ($4,8 \text{ g h}^{-1}$), UV I (8 watts), UV II (32 watts), H_2O_2 I (60 mg L^{-1}) e H_2O_2 II (120 mg L^{-1}). Dados seguidos de letras distintas demonstram diferença significativa para tukey ($p < 0,05$).

Os dados da Tabela 8 indicam que após 10 minutos de tratamento, a conversão de N-CN a N-NO_3 foi superior a 99 % para todas as combinações entre os componentes avaliados (O_3 , H_2O_2 e UV). De acordo com os dados da Tabela 8, pode-se observar que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) na eficiência de oxidação do cianeto, quando se avalia os resultados após 10 minutos de tratamento.

Com relação aos dados apresentados na Tabela 9, pode-se observar que a partir de 10 minutos de tratamento a concentração de N-NO_3 , no resíduo tratado, foi da ordem de $4,4 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NO_3 , indicando a completa oxidação do cianeto. Observaram-se, ainda, da Tabela 9, que os resultados referente ao tratamento envolvendo a combinação entre O_3 II e UVII (T21)

apresentou a melhor eficiência de conversão para o tempo de 5 minutos de reação. Nesse tempo, pode-se calcular a partir da equação (23), que o rendimento da conversão de N-CN a N-NO₃ foi de 84,5 %.

Com os dados da Tabela 8 foi possível construir as Figuras 17 a 22, onde pode-se verificar a eficiência do processo de oxidação do N-CN a N-NO₃, em função do tempo de oxidação, para cada um dos tratamentos avaliados.

A Figura 17 mostra que o tratamento da solução residual contendo cianeto, em pH alcalino, empregando somente ozônio (4,8 mg h⁻¹ de O₃) como oxidante, apresentou excelente eficiência. Nessas condições o ozônio pode agir de forma direta, com o resíduo de cianeto, a partir de reação lenta e seletiva, ou em reação radicalar (radical hidroxila), em meio alcalino, como descrito em 1.4.1.1. A partir da equação de regressão (eficiência em função do tempo de tratamento), para o tratamento proposto, pode-se calcular que após 9,2 minutos a concentração de N-CN, no volume tratado, deve atingir valor adequado para o descarte, levando-se em consideração a resolução CONAMA 357/05 (0,2 mg L⁻¹ de cianeto total). Para esse tempo de tratamento foi gerado aproximadamente 736 mg de O₃, equivalendo a 271,6 mg O₃/mg CN.

Tabela 9. Concentração de N-NO₃ (mg L⁻¹) em função dos tratamentos e tempos de oxidação de 1, 2, 4, 5 e 10 minutos.

Tratamento	Oxidante	NO ₃ (mg L ⁻¹)				
		Tempo (minutos)				
		1	2	4	5	10
T19	O ₃ II	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	4,4 ± 0,1
T21	O ₃ II + UV II	0,8 ± 0,5	2,0 ± 0,9	3,0 ± 0,7	3,7 ± 0,3	4,4 ± 0,1
T24	O ₃ II + H ₂ O ₂ I + UV II	1,1 ± 0,1	1,3 ± 0,3	2,5 ± 0,2	2,9 ± 0,2	4,3 ± 0,2
T26	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV I	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,3	2,5 ± 0,8	3,2 ± 0,8	4,4 ± 0,2
T27	O ₃ II + H ₂ O ₂ II + UV II	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,3	1,9 ± 0,2	2,7 ± 0,5	4,3 ± 0,1

O₃ II (4,8 g h⁻¹), UV I (8 watts), UV II (32 watts), H₂O₂ I (60 mg L⁻¹) e H₂O₂ II (120 mg L⁻¹).

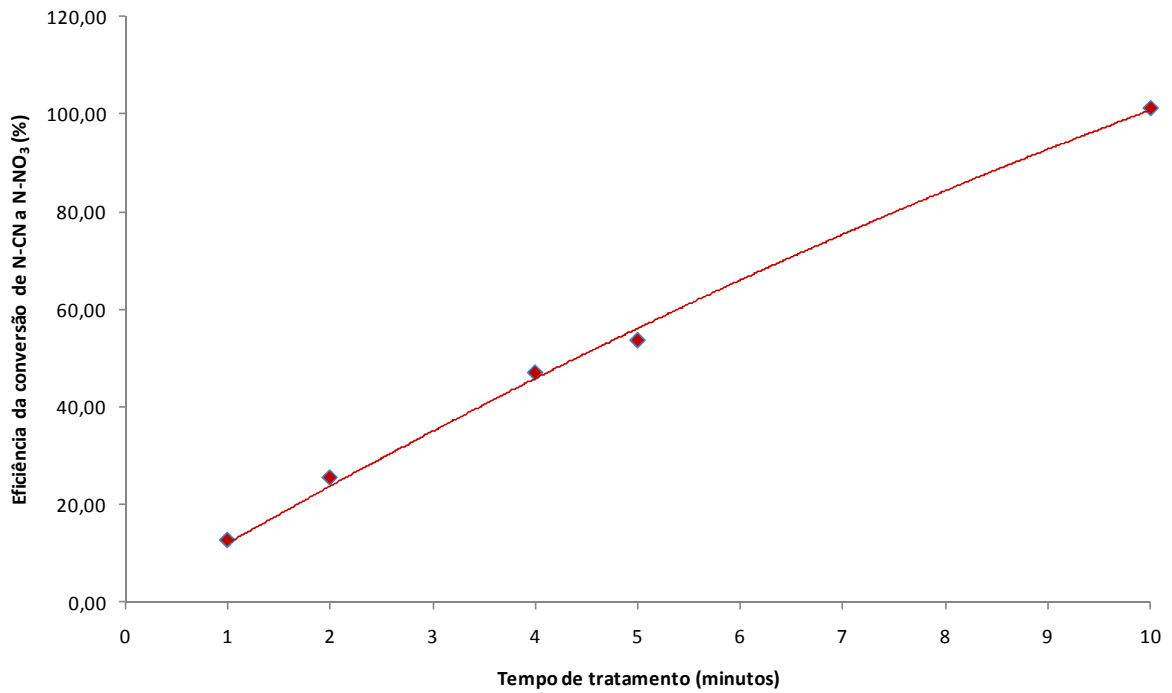


Figura 17. Eficiência (%) da oxidação do N-CN a N-NO₃ a partir da ozonização (4,8 g h⁻¹ de O₃) da solução contendo 4,38 mg L⁻¹ de N-CN (Eficiência % = - 0,23 T² + 12,378 T, com R² = 0,9976, onde T = tempo de tratamento).

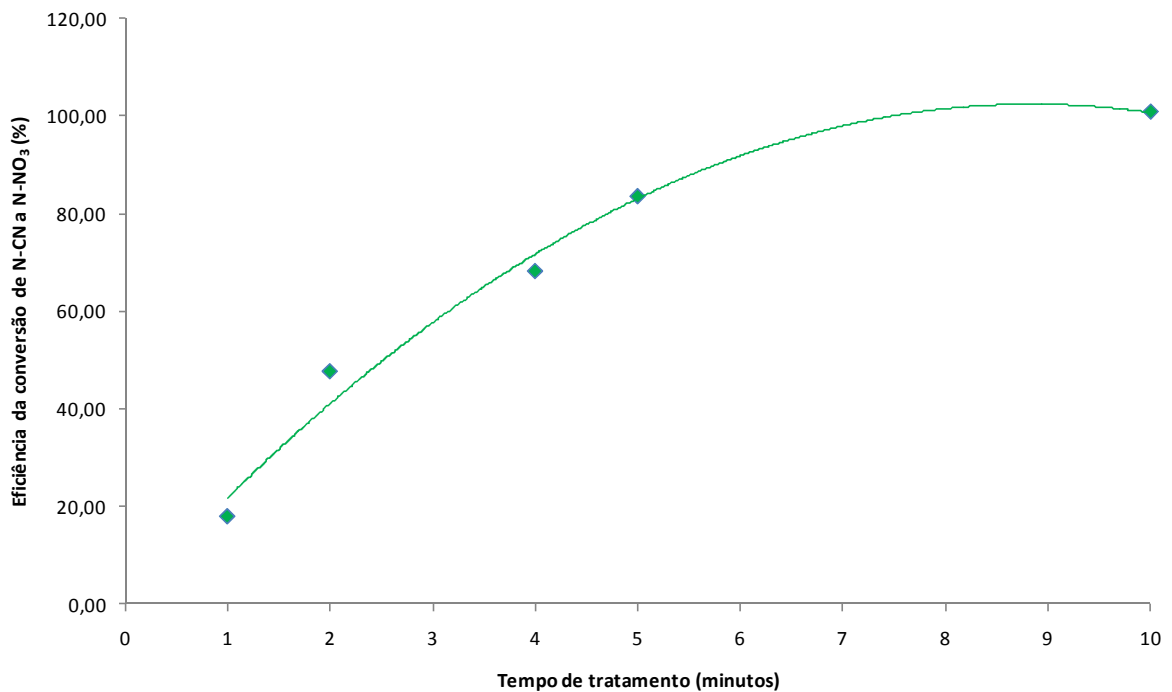


Figura 18. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento, a combinação O₃ (4,8 g h⁻¹)/UV (32 watts), e da solução contendo 4,38 mg L⁻¹ de N-CN (eficiência % = - 1,29 T² + 23,165 T + 0,0138, R² = 0,983, onde: T = tempo de tratamento).

A Figura 18 apresenta os resultados da eficiência da conversão de N-CN a N-NO₃, quando da utilização da combinação entre O₃ (4,8 g h⁻¹) e UV (32 watts).

A partir da regressão, apresentada na Figura 18, e fazendo-se uso do teorema de máximo e mínimo de uma função, pode-se calcular que para o tempo de 8,9 minutos obtêm-se a máxima eficiência no tratamento utilizando O₃ e radiação UV. A partir dos dados apresentados nas Figuras 17 e 18, é possível verificar que nos primeiros minutos de tratamento, o processo empregando O₃ e UV é muito mais eficiente que aquele sem a utilização de UV (Figura 17). A combinação entre O₃ e UV possibilita e potencializa a geração do radical hidroxila (OH[•]), sendo que o mecanismo de reação é iniciado pela fotólise da molécula de ozônio com a geração de H₂O₂, como apresentado no item 1.4.1.3. Nesse processo, o H₂O₂ sofre fotólise gerando o radical hidroxila (Reação 10). Essa combinação (O₃/UV) caracteriza o processo oxidativo avançado, apresentando considerável eficiência na mineralização de muitos poluentes.

Com a combinação O₃/UV, e com auxílio das Figuras 18 e 19, pode-se estimar que a partir de 6,96 minutos de tratamento, a eficiência do processo foi de 97,6 % e a concentração de N-NO₃, nesse tempo, pode ser estimada em 4,28 mg L⁻¹. A partir da concentração de N-NO₃ e sabendo-se que a solução inicial continha 4,38 mg L⁻¹ de N-CN, pode-se calcular que, nestas condições, a concentração de CN seria da ordem de 0,19 mg L⁻¹. Desta forma, levando-se em consideração os parâmetros CONAMA 357/05 (água classe 3), a solução residual pode ser considerada adequada para descarte, enquadrando-se no limite para descarte. Pode-se, ainda, considerar que a radiação UV é consideravelmente energética e deve gerar energia suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência das moléculas, proporcionando a oxidação das mesmas e potencializando o processo de tratamento.

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os resultados das eficiências (%), do processo de conversão de N-CN a N-NO₃, em diferentes combinações envolvendo os componentes O₃, UV e H₂O₂. Nas Figuras foram empregadas, respectivamente, as combinações T1: O₃ (4,8 g h⁻¹) + UV (32 watts) + H₂O₂ (60 mg L⁻¹); T2: O₃ (4,8 g h⁻¹) + UV (32 watts) + H₂O₂ (120 mg L⁻¹) e T3: O₃ (4,8 g h⁻¹) + UV (8 watts) + H₂O₂ (120 mg L⁻¹).

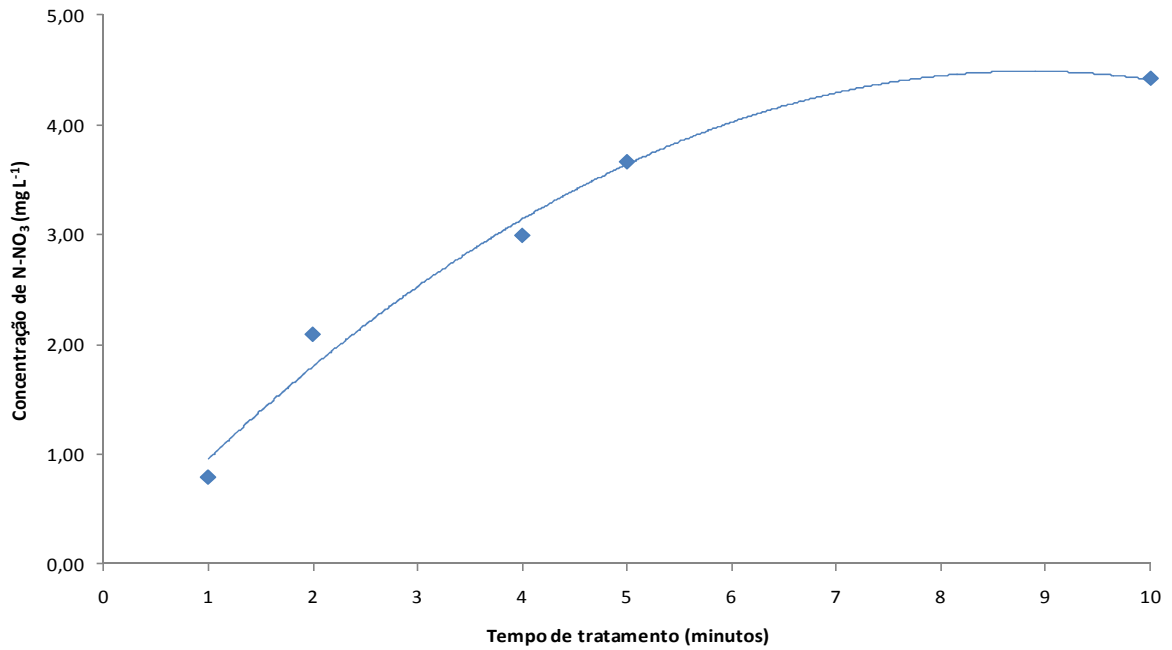


Figura 19. Concentração de N-NO₃, em função do tempo de tratamento, $(N-NO_3 \text{ (mg L}^{-1}) = -0,0574 T^2 + 1,0146 T, R^2 = 0,9831$, onde T = tempo de tratamento e N-NO₃ = concentração de N, na forma de nitrato (mg L⁻¹), utilizando a combinação UVII = 32 watts e O₃II = 4,8 g h⁻¹).

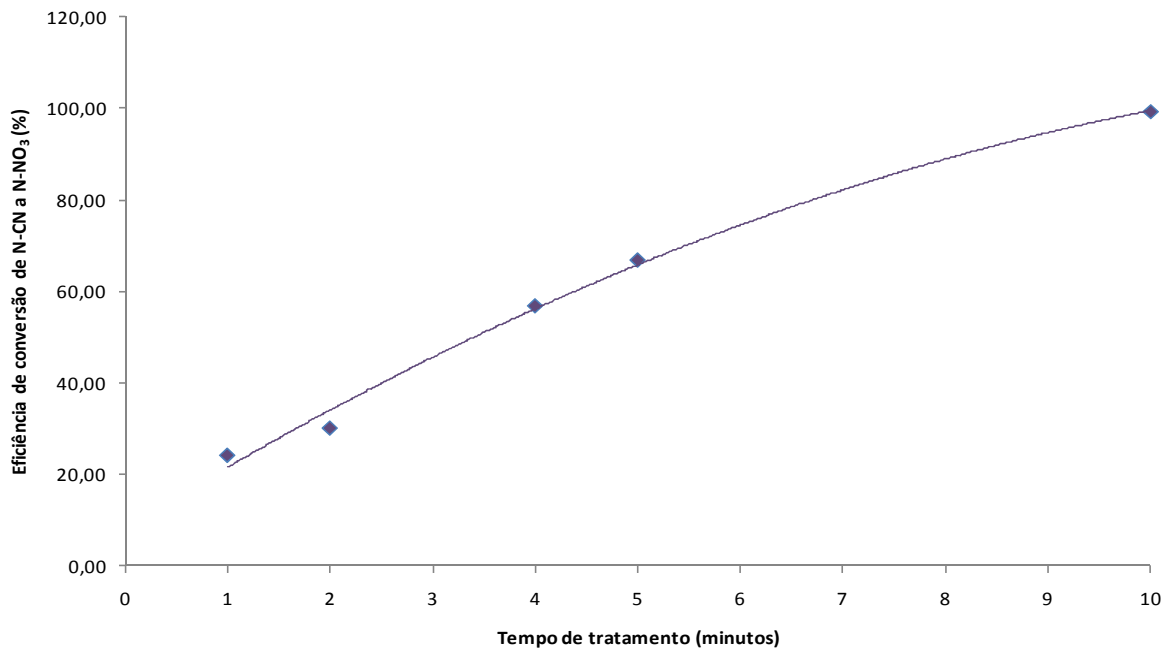


Figura 20. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento (Eficiência (%) = $-0,7442 T^2 + 17,336 T, R^2 = 0,983$, onde T = tempo; utilizando a combinação O₃II = 4,8 g h⁻¹ + UVII – 32 watts + H₂O₂ (60 mg L⁻¹).

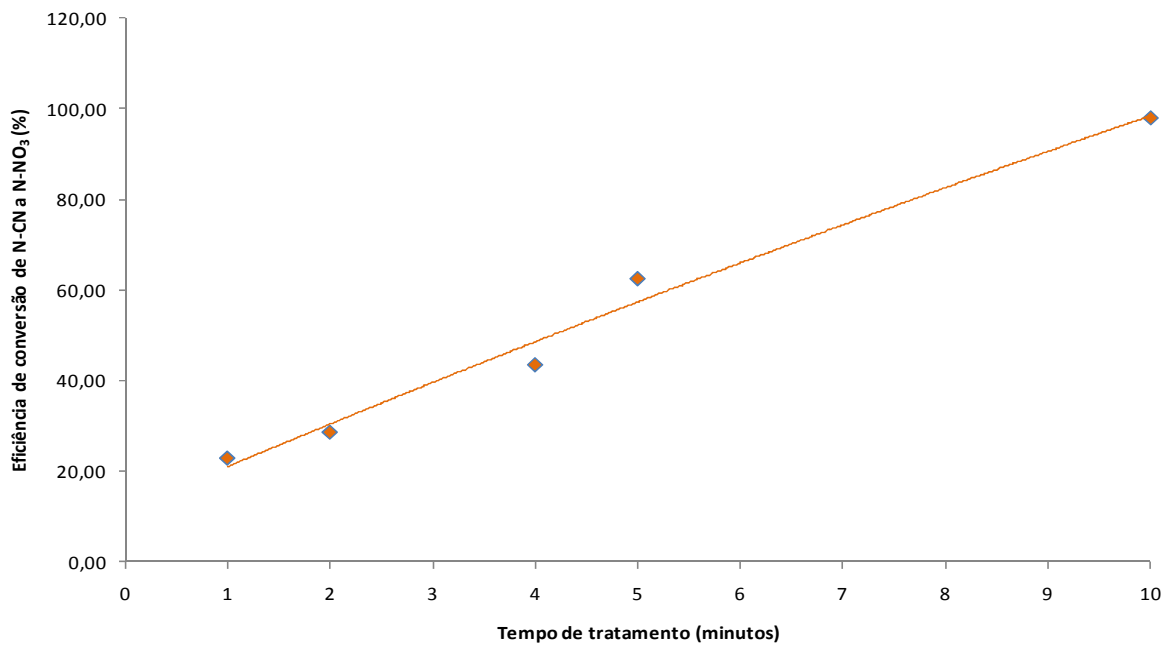


Figura 21. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento (Eficiência (%) = $-0,0967 T^2 + 9,6515 T + 11,544$, $R^2 = 0,984$, onde: T = tempo; O₃II = 4,8 g h⁻¹; utilizando a combinação UVII = 32 watts + H₂O₂ (120 mg L⁻¹).

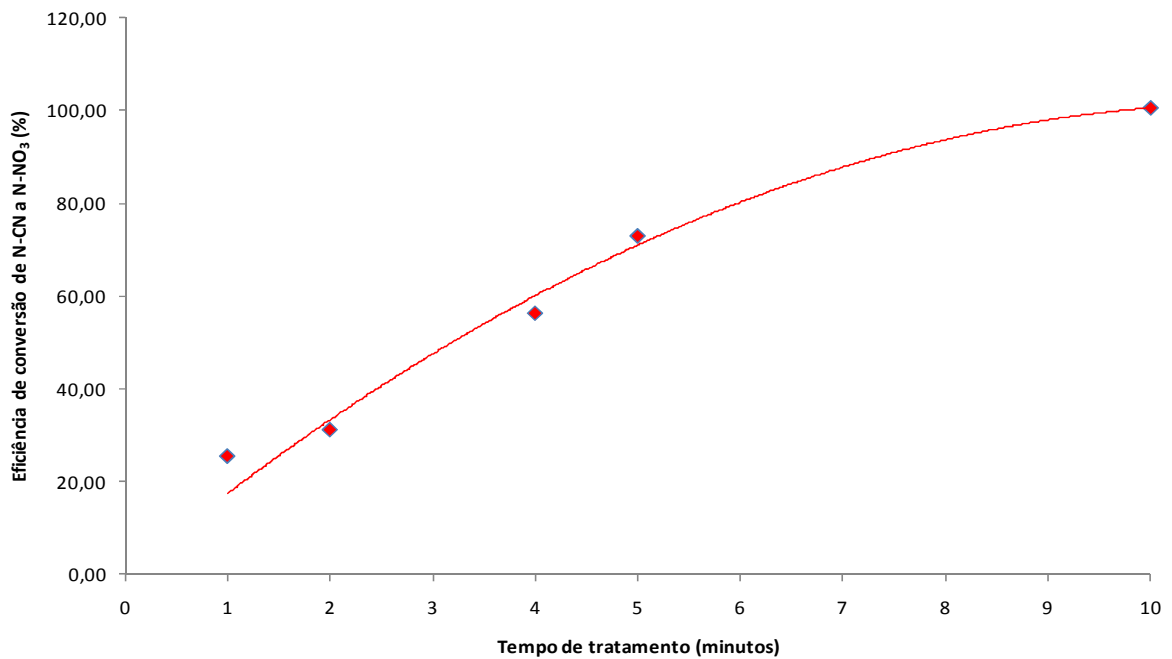


Figura 22. Eficiência na conversão de N-CN a N-NO₃, em função do tempo de tratamento (Eficiência (%) = $-0,829 T^2 + 18,349 T$, $R^2 = 0,977$, onde T = tempo de tratamento; utilizando a combinação O₃II = 4,8 g h⁻¹; UVI = 8 watts + H₂O₂ (120 mg L⁻¹).

A partir das equações de regressão, referente as combinações $O_3 / UVII / H_2O_2II$ e $O_3 / UVII / H_2O_2I$, apresentadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente, e fazendo-se uso do teorema do valor de máximo e mínimo de uma função, pode-se calcular o tempo necessário para obter a máxima eficiência no processo de oxidação de N-CN a N- NO_3 . Desta forma, foi determinado que o tempo para atingir a máxima eficiência, no sistema de tratamento, foi de 11,7 e 11,4 minutos, para as combinações $O_3 / UVII / H_2O_2I$ e $O_3 / UVII / H_2O_2II$, respectivamente. Nessas condições, a conversão de N-CN a N- NO_3 foi completa e a concentração de N- NO_3 , em solução, foi de 4,38 $mg L^{-1}$ de N- NO_3 . Os dados apresentados na Tabela 9, indicam que após 10 minutos de tratamento as concentrações de N- NO_3 , na solução residual, foi de 4,35 e 4,29 $mg L^{-1}$ para o tratamento $O_3 / UVII / H_2O_2I$ e $O_3 / UVII / H_2O_2II$, respectivamente. Esses dados mostraram que o aumento da quantidade de H_2O_2 , no sistema de tratamento, não influenciou nos resultados finais, principalmente pelo potencial oxidante do sistema O_3/UV em meio básico.

Ainda com auxílio das Figuras 19 e 20, constataram-se que o tempo para o sistema de tratamento possa atingir eficiência de 97,6 % foi 10,08 e 9,07 minutos para as combinações $O_3II / UVII / H_2O_2II$ e $O_3II / UVII / H_2O_2I$, respectivamente. Nessas condições, o resíduo final estaria atendendo a legislação federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/05), com concentração inferior a 0,2 $mg L^{-1}$ de CN e 5,0 $mg L^{-1}$ de N- NO_3 .

Com relação aos dados apresentados na Figura 21 (combinação $O_3 / UVI / H_2O_2II$), pode-se determinar que a eficiência de conversão de N-CN a N- NO_3 foi máxima no tempo de 11,1 minutos e que decorrido 8,88 minutos a eficiência do tratamento foi de 97,6 %, quando a concentração de cianeto é estimada em 0,19 $mg L^{-1}$.

Com os dados da Tabela 9 foi obtida a Figura 23, que relaciona a concentração de N- NO_3 em função do tempo de tratamento e das combinações entre O_3 , UV e H_2O_2 . O tratamento T19, onde foi utilizado somente ozônio (4,8 $g h^{-1}$), embora tenha apresentado eficiência inferior aos demais tratamentos, na faixa de 1 a 8 minutos, ao final do processo (10 minutos) possibilitou a completa oxidação do cianeto, onde pode-se observar que a concentração de N- NO_3 foi da ordem de 4,4 $mg L^{-1}$.

A Figura 23 evidencia que todas as combinações avaliadas, na oxidação do N-CN a N- NO_3 , após 10 minutos de tratamento apresentam a completa oxidação do poluente e portanto podendo ser descartados no efluente do laboratório.

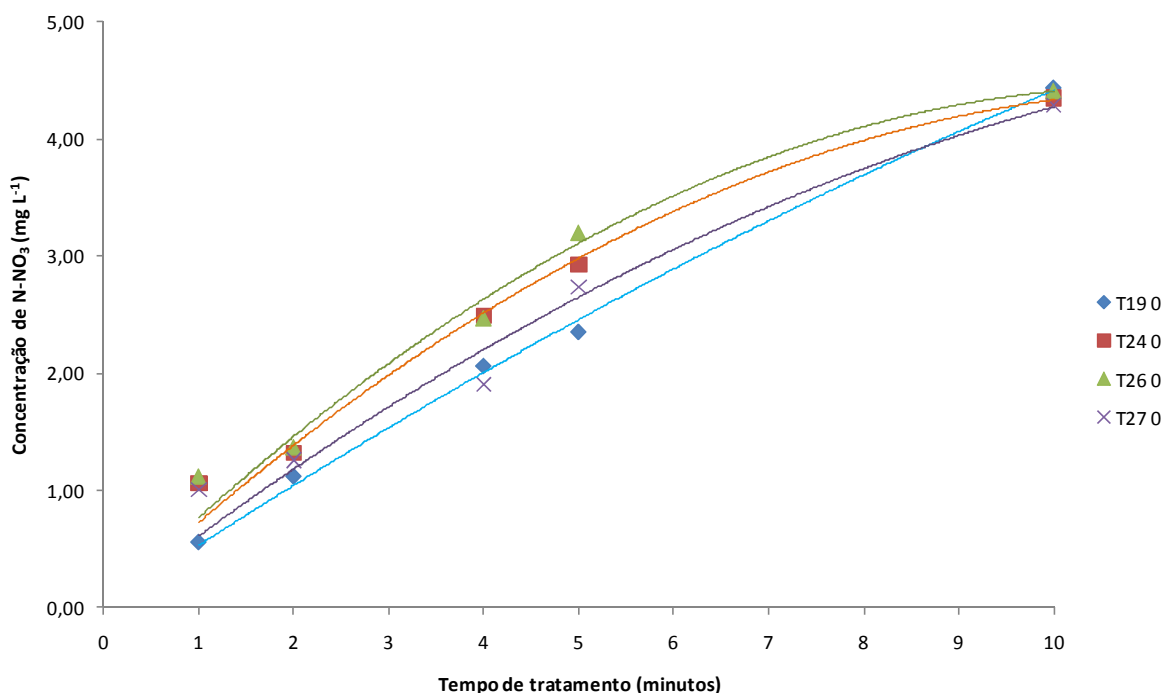


Figura 23. Concentração de N-NO₃ em função do tempo de tratamento e combinações entre O₃/UV/H₂O₂. Sendo: T24, T27, T26 e T19 as combinações O₃II / UVII / H₂O₂I, O₃II / UVII / H₂O₂II, O₃II / UVI / H₂O₂II e O₃II, respectivamente, com O₃II = 4,8 g h⁻¹. UVI = 8 watts, UVII = 32 watts, H₂O₂ (60 mg L⁻¹ ou 18) e H₂O₂ (120 mg L⁻¹).

5.5. Perspectivas de melhorias no sistema de tratamento

Durante o desenvolvimento do trabalho foi possível constatar alguns pontos que merecem ser discutidos e possivelmente otimizados, objetivando a melhora na eficiência e redução de custos. A proposta de aprimoramento do sistema de tratamento está ilustrada na Figura 24. Desta forma, o sistema desenvolvido e avaliado no presente trabalho (Figura 11) será denominado de sistema 1 e tem capacidade de tratamento, por batelada, para 300 mL de resíduo. O sistema em escala ampliada (100 litros) e que deverá ser montado e avaliado em futuros trabalhos será designado de sistema 2 (Figura 24).

O primeiro aspecto a ser otimizado no sistema 2, quando comparado com o sistema 1, refere-se a etapa de transferência do O₃ da fase gasosa para a fase líquida, é pode ser considerado o mais importante no tratamento dos resíduos líquidos por processo oxidativo avançado na presença de ozônio. Sendo assim, propõe-se para melhoria do sistema, aumentar a superfície de contato do oxidante, reduzindo o diâmetro das bolhas e desta forma

incrementar a contato do gás com a fase líquida no leito de passagem, ou seja, aumentar o tempo de contato entre o oxidante e o resíduo.

Para aumentar a transferência do oxidante para a solução residual, deve-se substituir a coluna de reação por um tanque de tratamento, modificar o difusor atualmente utilizado por outro com micro-poros, além da instalação de um agitador elétrico inserido no tanque de tratamento e de um misturador estático na linha de recirculação.

O segundo aspecto a ser considerado refere-se a instalação, em linha, de um medidor do gás oxidante, possibilitando a sua quantificação na etapa de geração, bem como o consumo no processo de tratamento.

Outro aspecto a ser considerado, no sistema a ser desenvolvido, refere-se a ampliação da escala de tratamento, pois, atualmente, o volume máximo possível por batelada é de 300 mL. Esse volume é muito reduzido, levando-se em consideração que vários resíduos laboratoriais são gerados na escala de centenas de litros por mês. Um dos exemplos seria os resíduos de timol (preservar amostras de água), que totaliza, mensalmente, cerca de 200 litros de solução com concentração da ordem de 200 mg L^{-1} de timol.

Finalmente, em termos operacionais seria de grande valia a automação do sistema de injeção dos oxidantes, soluções alcalina e ácida para correção de pH, quando necessário, e a coleta de amostras. A possibilidade de monitorar, controlar e planejar tratamentos através de um software desenvolvido exclusivamente para este novo sistema automatizado é um dos aspectos que deve ser ressaltado no sistema a ser desenvolvido.

Assim, o novo sistema automatizado (sistema 2), para tratamento de resíduos líquidos, contará com a etapa de volume reduzido (300 mL), acoplado, para realização de testes preliminares (avaliação de parâmetros), bem como do reator para tratamento em escala ampliada em cerca de 300 vezes, quando comparado com o sistema 1. Deve-se ainda considerar que o gerador de ozônio no sistema 2 está projetado para gerar 48 g h^{-1} de ozônio, com quatro células, e representando um incremento de 100% em relação ao sistema 1.

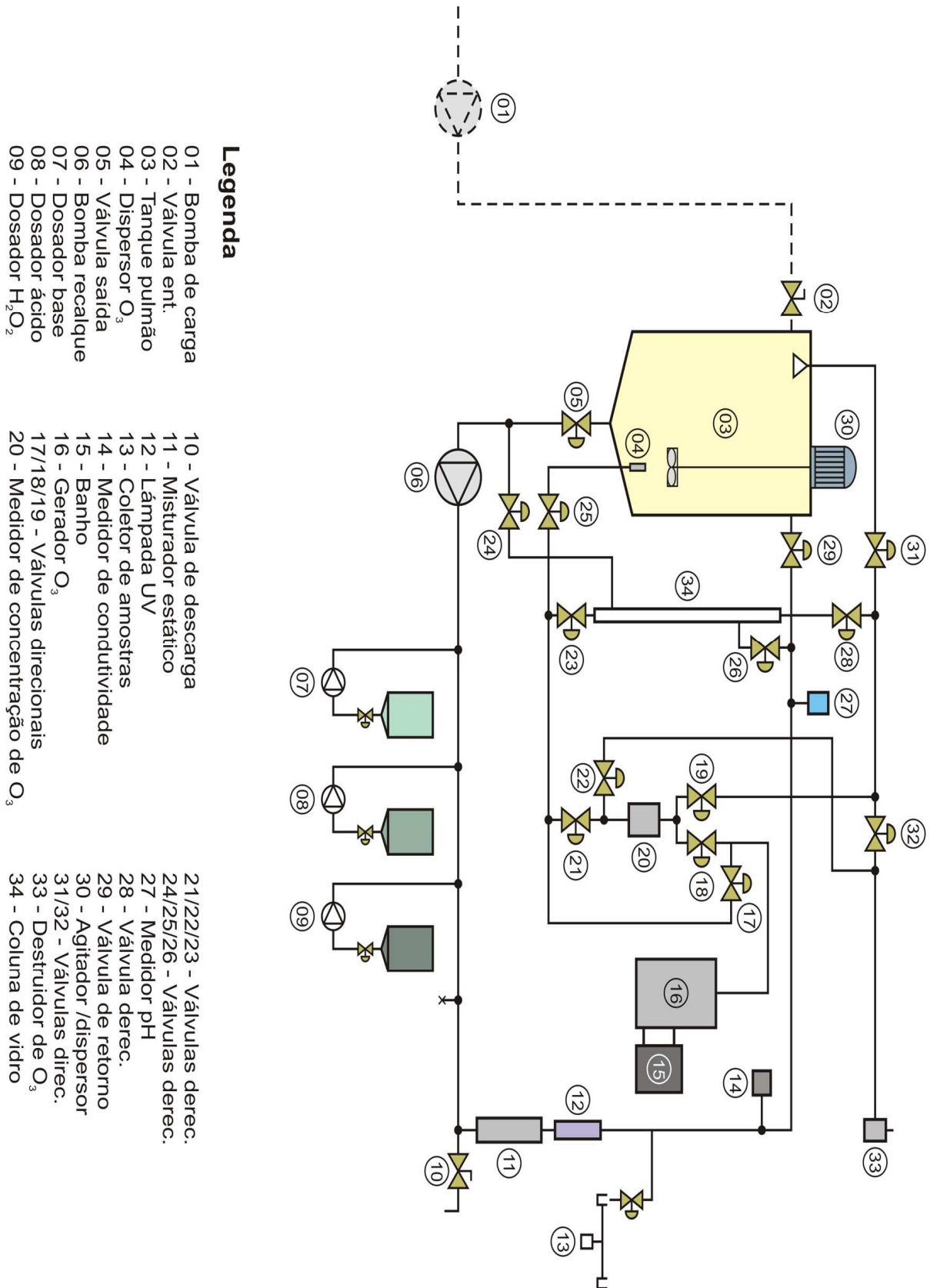


Figura 24. Ilustração técnica do novo sistema (sistema 2), automatizado, para tratamento de resíduos líquidos (capacidade de 100 litros).

5.6. Custos envolvidos no tratamento dos resíduos.

Foram realizadas estimativas de custo do processo de tratamento de fenol e cianeto contabilizando as despesas de custeio (reagentes, serviços, materiais, mão de obra) e capital (equipamentos). O custo do tratamento foi avaliado levando-se em consideração o sistema desenvolvimento e avaliado no presente trabalho (sistema 1) com capacidade de 300 mL de solução residual, por batelada, bem como para o novo sistema (sistema 2) em escala ampliada (100 litros).

As Tabelas 10 e 11 apresentam os dados referente as despesas envolvidas no tratamento de resíduos contendo fenol e cianeto respectivamente. Deve-se levar em consideração que os dados referente ao sistema 2 foram obtidos levando-se em consideração a eficiência apresentada no sistema 1 de tratamento. Entretanto, tomando-se como base a proposta de otimizar os parâmetros no novo sistema (sistema 2) de tratamento, os custos referente ao sistema 2 podem ser reduzidos.

É importante mencionar que o custo de tratamento, por litro de resíduo, para o sistema 2, deve sofrer reduções em função da otimização do processo, especialmente com relação à melhoria da transferência do O_3 na fase gasosa para a fase líquida, volume tratado por unidade de tempo, bem como a redução da mão de obra devido a automação.

Com relação aos equipamentos, procedeu-se a depreciação considerando uma vida útil de dez anos e que a manutenção do sistema de tratamento corresponde a 50% do custo total dos mesmos.

Considerando os custos proporcionais de cada item avaliado, para os resíduos de fenol e cianeto, pode-se calcular que o custo referente aos recursos humanos totalizou aproximadamente 65% do valor total mensal para o sistema 1 (300 mL), sendo reduzido a aproximadamente 20% no sistema 2 (100 litros).

O custo de tratamento do cianeto é sensivelmente reduzido, pois o tempo de oxidação da molécula é significativamente inferior ao do fenol, conseqüentemente, pode-se tratar, mensalmente, um maior número de bateladas. Com relação ao cianeto pode-se, ainda, destacar que as empresas incineradoras apresentam restrições para queima do resíduo, devido ao licenciamento junto ao órgão ambiental.

Com relação aos custos envolvidos no tratamento de fenol, para o sistema 1, pode-se considera-lo um pouco elevado (R\$ 11,08 L⁻¹), quando comparado ao processo de tratamento térmico (R\$ 6,00 L⁻¹). Entretanto, mesmo neste caso, deve-se levar em consideração a responsabilidade compartilhada com o transporte rodoviário dos mesmos, bem como os custos e dificuldades na obtenção do Certificado de Destino de Resíduos Industriais (CADRI). Porém, o custo de tratamento do mesmo poluente, no sistema 2, pode ser reduzido para R\$ 1,06 L⁻¹, tornado o processo extremamente interessante do ponto de vista econômico, além da redução dos riscos.

Os custos envolvidos com o tratamento do cianeto são ainda mais atraentes, levando-se ainda em consideração as dificuldades no destino deste tipo de resíduo. O sistema 1 e 2 apresentam custos de tratamento de R\$ 4,20 e R\$ 0,35 L⁻¹, respectivamente. Desta forma, pode-se estimar que o custo de tratamento de fenol ou cianeto no sistema 2 deve representar apenas 10% daquele apresentado no sistema 1.

Pode ser observado que os custos de equipamentos e demais materiais aumenta significativamente entre o sistema atual e o sistema com capacidade 200 a 250 vezes superior. Deve-se porém salientar que o custo com recursos humanos tende a diminuir devido à redução da necessidade de operação do sistema de tratamento, além de reduzir significativamente os custos de tratamento por litro de resíduo tratado, uma vez que o volume de tratamento aumenta em escala muito superior aos custos fixos.

Tabela 10. Custos do tratamento do fenol.

Especificação	Custo do item	Custo mensal	Custo do item	Custo mensal
	Sistema 1 (300 mL)		Sistema 2 (100 litros)	
Concentrador de oxigênio*	4.000,00	33,33	4.000,00	33,33
Gerador de ozônio	7.000,00	58,33	11.000,00	91,66
Reator UV	4.000,00	33,33	4.000,00	33,33
Bomba de recirculação	1.700,00	14,16	1.700,00	14,16
Banho ultratermoestatizado	3.500,00	29,17	3.500,00	29,17
Destruidor de ozônio	400,00	3,33	800,00	6,67
Coluna de reação	500,00	4,17	500,00	4,17
Reagentes ⁽¹⁾	20,00	20,00	100,00	100,00
Energia elétrica ⁽²⁾	125,00	125,00	250,00	250,00
Manutenção do Sistema	10.000,00	83,33	60.000,00	500,00
Análises Químicas	4,00	88,00	4,00	88,00
Recursos Humanos⁽³⁾	700,00	700,00	450,00	450,00
Demais equipamentos ⁽⁴⁾	-	-	80.000,00	667,00
Total (R\$)	31.949,00	1.170,15	163.304,00	2.245,49
Volume tratamento (L)		105,6		2112,0
Total (R\$) / litro de resíduo		11,08		1,06

⁽¹⁾ Somatório da demanda de soluções ácida, alcalina e de H₂O₂; ⁽²⁾ Somatório dos consumos de energia elétrica de todos os equipamentos elétricos; ⁽³⁾ técnico de nível médio com carga semanal de 20 e 12 horas, respectivamente sistema 1 e 2; ⁽⁴⁾ Somatório dos custos dos equipamentos descritos na figura 24; * amortizações dos equipamentos foram realizadas considerando-se 10 anos de vida útil.

Tabela 11. Custos do tratamento do cianeto.

Especificação	Custo do item	Custo mensal	Custo do item	Custo mensal
	Sistema 1 (300 mL)		Sistema 2 (100 litros)	
Concentrador de oxigênio	4.000,00	33,33	4.000,00	33,33
Gerador de ozônio	7.000,00	58,33	11.000,00	91,66
Reator UV	4.000,00	33,33	4.000,00	33,33
Bomba de recirculação	1.700,00	14,16	1.700,00	14,16
Banho ultratermoestatizado	3.500,00	29,17	3.500,00	29,17
Destruidor de ozônio	400,00	3,33	800,00	6,67
Coluna de reação	500,00	4,17	500,00	4,17
Reagentes ¹	10,00	10,00	50,00	50,00
Energia elétrica ²	125,00	125,00	250,00	250,00
Manutenção do Sistema	10.000,00	83,33	60.000,00	500,00
Análises Químicas	2,00	44,00	2,00	44,00
Recursos Humanos ⁽³⁾	900,00	900,00	450,00	450,00
Demais equipamentos ⁽⁴⁾	-	-	80.000,00	667,00
Total (R\$)	32.137,00	1338,15	166.252,00	2173,49
Volume tratamento (L)		316,8		6336,0
Total (R\$) / litro de resíduo		4,20		0,35

⁽¹⁾ Somatório da demanda de soluções ácida, alcalina e de H₂O₂; ⁽²⁾ Somatório dos consumos de energia elétrica de todos os equipamentos elétricos; ⁽³⁾ técnico de nível médio com carga semanal de 20 e 12 horas, respectivamente sistema 1 e 2; ⁽⁴⁾ Somatório dos custos dos equipamentos descritos na figura 24; * amortizações dos equipamentos foram realizadas considerando-se 10 anos de vida útil.

6. CONCLUSÃO

É possível concluir que o sistema desenvolvido atende a expectativa de possibilitar com eficiência a combinação dos três oxidantes empregados (O_3 , H_2O_2 e UV) aos resíduos que se dispõe a tratar.

A transferência do O_3 da fase gasosa para a líquida foi realizada com eficiência, apesar de poder ser melhorada, através da substituição do método difusor utilizado, por outro mais eficiente.

O sistema UV desenvolvido conferiu baixa eficiência aos tratamentos quando utilizado isoladamente, porém aumentou significativamente a porcentagem de mineralização do fenol, quando empregado em combinação com ozônio.

Ao tratamento de solução cianídrica o UV também mostrou-se eficiente, desempenhando papel importante na transformação do N-CN a N- NO_3 .

Dentre os processos utilizados para tratamento de fenol, destaca-se o tratamento envolvendo a combinação entre: O_3 II ($4,8 \text{ g h}^{-1}$); H_2O_2 II (300 mg L^{-1} ou 90 mg de oxidante) e UVII (32 watts), em pH 9,5 e tempo de reação de 30 minutos, quanto foi possível mineralização, da molécula de fenol, da ordem de 99,7 %.

Com relação ao tratamento de cianeto a combinação entre O_3 II ($4,8 \text{ g h}^{-1}$) e UVII (32 watts), mostrou-se extremamente eficiente onde foi possível a completa oxidação do poluente em 8,9 minutos.

O custo do tratamento a partir do sistema 1 foi de R\$ 11,00 e R\$ 4,20 por litro de solução residual de fenol e cianeto, respectivamente. Porém, com a implantação do sistema 2 (100 litros), a partir dos dados obtidos no presente trabalho, será possível reduzir esses custos em aproximadamente 90 %.

O investimento em equipamentos de controle de vazão, medição de ozônio gasoso online e demais equipamentos propostos, certamente viabilizará o tratamento de resíduos líquidos com maior segurança e qualidade final dos resultados.

Testes de tratamentos para outros resíduos estão sendo realizados e demonstrado eficiência, possibilitando acreditar que o denominado sistema 1 pode ser eficiente para tratar o tratamento de vários outros resíduos de interesse industrial e ambiental.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P., FREIDINGER, N. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 602-611, 2003.

AKCIL, A.; KARAHAN, A. G.; CIFTCI, H.; SAGDIC, O. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas sp.*). **Minerals Engineering**, Oxford, v. 16, n. 7, p. 643-649, 2003.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ANDRADE, R. C.; MARTINS, A. H. Extração por solventes aplicada à recuperação de cianetos. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 58, n. 2, p. 161-164, 2005.

AMARAL, S. T.; MACHADO, P. F. L.; PERALBA, M. C. R.; CAMARA, M. R.; SANTOS, T.; BERLEZE, A. L.; FALCÃO, H. L.; MARTINELLI, M.; GONÇALVES, R. S.; OLIVEIRA, E. R.; BRASIL, J. L.; ARAÚJO, M. A.; BORGES, A. C. A. Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 419-423, 2001.

ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. Laboratório de resíduos químicos do campus USP - São Carlos – Resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 291-295, 2003.

AZEVEDO, E. B.; AQUINO NETO, F. R.; DEZOTTI, M. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 3, n. 54, p. 165-173, 2004.

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: APHA, 1985.

BAADER, J. W.; INDRIUNAS, A.; FARIA, D. L. A.; BAPTISTA, M. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos no instituto de química da USP. In: ENCONTRO NACIONAL QUÍMICA, I, Campinas, 2000. **Livro de resumos**. Campinas/SP, 2000. 1 CD-ROM.

BARBOSA, D. P.; OIGMAN, S. S.; COSTA, M. A. S.; PACHECO, E. B. Gerenciamento de resíduos dos laboratórios do Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, como um projeto educacional e ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 3, p. 114-119, 2003.

BASTOS, A. E. R. **Seleção e isolamento de microorganismos degradadores de fenol, em dois sistemas de uso da terra em Ariquemes-Rondônia**. 1995. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

BEKBOLET, M.; UYGUNER, C. S.; SELCUK, H.; RIZZO, L.; NIKOLAOU, A. D.; MERIÇ, S.; BELGIORNO, V. Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products. **Desalination**, Oxford, v. 176, n. 1-3, p. 155-166, 2005.

BÉLTRAN, F. J.; POCOSTALES, P.; ALVAREZ, P.; OROPESA, A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 2-3, p. 768-776, 2009.

BEVILAQUA, J. V.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G.; SANTANA JUNIOR, D. L. Phenol removal through combined biological and enzymatic treatments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 151-158, 2002.

DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2008. p. 243-308.

BRITO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

COELHO, F.; LACERDA, J.G.A.; THOMAZ, E.; CARNEIRO, E.M.; GOMES, L.; TEIXEIRA, E.N.; SOLFERINI, V.N.; COELHO, R.F.; FURLANI, R.P.Z.; GÂNDARA, A.L.N.; PONIZI, A.L.; REHDER, V.L.G.; CAUSO NETO, J.P.; ROMANO, J.A. Implantação de um programa institucional de gerenciamento de resíduos da Unicamp – Resultados preliminares. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., 2002, Porto Alegre. Porto Alegre, UFRGS, 2002. CD-ROM.

CUNHA, C. J. O programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais do depto de química da UFPR. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 424-427, 2001.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

DA SILVA, G. P.; FREIRE, N. S.; MATOS, D. E.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 15-19, 2006.p

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESAS, M. A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata, Argentina: Digital Graphic, 2001. p. 3-26.

DUEÑAS-LAITA, A.; XARAU, S. N. Intoxicación por el humo de los incendios: tratamiento antidótico a base de vitaminas. **Medicina Clínica**, Barcelona, v. 114, n. 17, p. 658-660, 2000.

DUTRA, A. J. B.; SOBRAL, L. G. S.; LEMOS, F. A.L.; FÁBIO, H. S. S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 4, p. 267-272, 2002.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, London, v. 65, p. 899-903, 1894.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GAMES L. M.; STAUBACH, J. A. Reaction of nitrilotriacetate with ozone in model and natural waters. **Environmental Science and Technology**, Easton, v.14, p. 571-576, 1980.

GINÉ, M. F.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E. A. G.; REIS, B. F. Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 114, p. 191-197, 1980.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D. Comments on the “Fenton-like” reaction. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 32, n. 7, p. 547-550, 1999.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understand ozone and its application**. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 264-267, 2007.

GROMBONI, C. F.; NOGUEIRA, A. R. A. **Avaliação de processos oxidativos avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carrapaticidas**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 20 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 18). Disponível em: <http://www.repdigital.cnptia.embrapa.br/bitstream/CPPE/18031/1/Boletim18.pdf>. Acesso em: 20/05/2009

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HINTEREGGER, C.; LEITNER, R.; LOIDL, M.; FERSCHL, A.; STREICHSBIER, F. Degradation of phenol and phenolic compounds by *Pseudomonas putida* EKII. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 37, n. 2, p. 252-259, 1992.

HOSSEINI, S. H.; BORGHEI, S. M. Treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 40, n. 3-4, p. 1027-1031, 2005.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, London, v. 13, n. 1, p. 361-377, 1993.

INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION. Iodometric method for the determination of ozone in a process gás. Paris, 1996. Disponível em: <http://www.otsil.net/articles/IODIMETRY%20METHOD%20OF%20OZONE%20MEASUREMENT.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2007.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 1, p. 1-10, 2004.

KOJIMA, T.; NISHIJIMA, K.; MATSUKATA, M. Removal and recovery of phenol from FCC effluent. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 102, p. 43-47, 1995.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LÁSZLÓ, K.; BÓTA, A.; NAGY, L. G. Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. **Carbon**, New York, v. 35, p. 593-598, 1997.

LUCK, F.; DJAFER, M.; VEL LEITNER, N. K.; GOMBERT, B.; LEGUBE, B. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 287-292, 1997.

MACIEL, R.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, n. 7, p. 711-719, 2004.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. New York: Lewis Publishers, 1994. 811 p.

MARDER, L.; SULZBACH, G. O.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electro dialysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 610-615, 2003.

MARIN, M. A. B.; SILVA, R. C. S.; LEHMKUHL, A.; SILVA, J. B. B. S.; GANZAROLLI, E. M.; QUEIRÓZ, R. R. U. Sistema automático para determinação seqüencial de cianeto livre e total empregando eletrodo tubular íon-seletivo de membrana homogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 23-29, 2000.

MARTINEZ, N. S. S.; FERNANDEZ, J. F.; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 101, n. 3, p. 315-322, 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, R. I.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MICARONI, R. C. C. M. **Gestão de resíduos laboratoriais do Instituto de Química da Unicamp**. 2001. 120 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de Campinas Campinas, 2001.

MONDARDO, R. I.; SENS, M. L.; FILHO, L. C. M. Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 337-342, 2006.

MVULA, E.; VON SONNTAG, C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. **Organic and Biomolecular Chemistry**, London, v. 1, p. 1749-1756, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOLASCO, F. R.; BENDASSOLLI, J. A.; MINGATI, T. B.; BONASSI, J. A.; OLIVEIRA DE, J. G. G.; ROSSETE, A. L. R. M.; TAVARES, G. A. Avaliação de um sistema para tratamento de efluentes líquidos empregando processos oxidativos avançados – POA. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009, Fortaleza. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2009. 1 CD-ROM.

NOLASCO, F. R.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em universidades: Análise crítica e recomendações. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 118-124, 2006.

PARREIRA, F. V.; CARVALHO, C. R.; MACHADO, R. M. G. Tratamento de efluentes industriais contendo fenol utilizando processo oxidativo avançado. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 1., 2001, Águas de São Pedro. **Livro de resumos...** Águas de São Pedro, 2001. POA-25.

PASCHOALINO, F. C. S.; PASCHOALINO, M. P.; PIRES, C. A. M.; JORDÃO, E.; JARDIM, W. F. Avaliação da atividade fotocatalítica de diferentes catalisadores na degradação de fenol usando um reator em batelada com recirculação. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009, Fortaleza. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2009. 1 CD-ROM.

POMBO, F. R.; DUTRA, A. J. B. Eletrorecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos gerados por unidade de galvanoplastia. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 418-428, 2008.

RECHE, T. J.; CORTEZ, F. A.; ALBERGUINI, L. B. A. Tratamento de resíduos químicos provenientes do laboratório de ensino e pesquisa. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., 2000, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2000. r. AB.002.

RIANI, J. C.; PINA, P. S.; LEÃO, V. S. Tecnologia limpa para redução de impacto ambiental do cianeto na mineração de ouro. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 60, n. 1, p. 21-28, 2007.

SANTIAGO, I. Intoxicación por gases. **Anales Sis San Navarra**, Pamplona, v. 26, n. 1, p. 173-180, 2003. Suplemento 1.

SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TIO₂ em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 251-255, 2006.

SANZ, J.; LOMBRANÁ, J. I.; DE LUIS, A. M.; ORTUETA, M.; VARONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 1, n. 1, p. 45-50, 2003.

SHIN, W. T.; MIRMIRAN, A.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Ozonation using microbubbles formed by electric fields. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 271-282, 1999.

SILVA, J. **Metodologia de monitoração de efluentes de laboratórios: Aplicação no Instituto de Química da Unicamp**. 2005. 156p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SOUZA, C. B. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

SZYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, New York, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Electrochemical oxidant generation for wastewater treatment. In: SERQUEIRA, C. A. C. (Ed.). **Environmental oriented electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 103-124. (Studies in Environmental Science, 59).

TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA – USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 732-738, 2005.

TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A.; SOUZA, G.; NOLASCO, F. R. Implantação de uma estação de produção de água desionizada para uso nos laboratórios do CENA/USP empregando resinas de troca-iônica. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 10, p. 36-42, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Degradação de fenol através de fotocatalise heterogênea com TIO₂. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 1., 2001, Águas de São Pedro. **Livro de resumos... Águas de São Pedro**, 2001. POA 15.

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

TOLEDO, L. C.; SILVA, A. C. B.; AUGUSTI, R.; LAGO, R. M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1049-1054, 2003.

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

YALFANI, M. S.; CONTRERAS, S.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 89, n. 3-4, p. 519-526, 2009.

YONG, C. A. CYANIDE: just the facts. In: YONG, C. A.; TWIDWELL, L. G.; ANDERSON, C. G. (Ed.). **Cyanide: social, industrial and economic aspects**. New Orleans: The Minerals, Metals & Materials Society, 2001. p. 97-113.

ZANELLA, G. Gerenciamento de resíduos perigosos na FURB em conformidade com a NBR ISSO 14.001. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., 2002, Porto Alegre. Porto Alegre: URRGS, 2002. 1 CD-ROM.

ZHAO, J.; LIU, Z.; SUN, D. TPO-TPD study of an activated carbon-supported copper catalyst-sorbent used for catalytic dry oxidation of phenol. **Journal of Catalysis**, New York, v. 227, n. 2, p. 297-303, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 155, n. 1-3, p. 243-252, 2003.