

FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO

DE ÁGUAS DE CABINE DE PINTURA DA INDÚSTRIA DE CALÇADO

Sílvia Cardinal Pinho

Licenciada em Engenharia Química pela
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre em
Engenharia do Ambiente

Dissertação realizada sob supervisão de
Professor Doutor Manuel Fonseca Almeida
do Departamento de Engenharia Metalúrgica
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dezembro de 2000

Ao Rui

RESUMO

A indústria de calçado gera um efluente líquido, proveniente das cabines de pintura, com elevada carga orgânica e dificilmente biodegradável, o que inviabiliza o seu tratamento por um processo biológico. A oxidação sob pressão surge como um processo alternativo de tratamento deste efluente, pois já demonstrou ser uma técnica viável e de sucesso na oxidação de compostos orgânicos existentes em alguns líquidos e sólidos residuais.

Neste trabalho pretendeu-se verificar a aplicabilidade e as condições operatórias óptimas no tratamento por oxidação sob pressão de águas de cabine de pintura da indústria de calçado. Na execução dos ensaios utilizaram-se dois tipos de oxidantes, respectivamente oxigénio e peróxido de hidrogénio. Em ambos os casos estudou-se a influência das variáveis: tempo de oxidação, temperatura e pH. Nos ensaios realizados com oxigénio analisou-se ainda o efeito das variáveis: pressão parcial de oxigénio, pressão total e concentração de catalisador de cobre. No caso da utilização de peróxido de hidrogénio estudou-se também a influência da quantidade de H_2O_2 e concentração de catalisador de ferro.

A conclusão mais evidente deste trabalho é a variabilidade de composição das águas de cabine de pintura, o que dificulta a definição clara das condições operatórias óptimas na OSP deste efluente. Porém, é possível atingir remoções de CQO máximas na ordem dos 80%, utilizando as seguintes condições:

OSP usando oxigénio

- ❖ quantidade de oxidante $\geq 2^*$ estq.
- ❖ temperatura $\geq 200\text{ }^\circ\text{C}$
- ❖ tempo $> 30\text{ min}$
- ❖ pH = 2,0
- ❖ catalisador de cobre não aconselhável

OSP usando peróxido de hidrogénio

- ❖ quantidade de oxidante $\geq 3^*$ estq.
- ❖ temperatura $\geq 150\text{ }^\circ\text{C}$
- ❖ tempo $> 5\text{ min}$
- ❖ pH = 2,0
- ❖ catalisador de ferro, só aconselhável
250 mg Fe^{2+} /l a pH = 4,0 e $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$

ABSTRACT

The footwear industry generates a liquid effluent, at the painting cabinet, with high organic content and hardly biodegradable, thus making its treatment by a biological process unfeasible. The wet air oxidation appears as an alternative process of treatment of this effluent, since it has already shown as a possible and successful technique in the oxidation of organic compounds in some liquid and residual solids.

This work aimed to verify the applicability of wet air oxidation its operative conditions with waters coming from the painting cabinet of the footwear industry. In the experiments two types of oxidizers, respectively oxygen and hydrogen peroxide were used. In both cases the influence of the following variables were studied: time of oxidation, temperature and pH. In the experiments with oxygen the effect of oxygen partial pressure, total pressure and concentration of copper catalyst was studied. In the case of using hydrogen peroxide the influence of H_2O_2 amount and concentration of iron catalyst was also considered.

The most obvious conclusion in this work is the high variability of waters composition that difficult the definition of the adequate operative conditions with WAO of this effluent. Even so, it is possible to achieve maximal CQO removal of about 80% using the following conditions:

WAO using oxygen

- ❖ amount of oxidizer = 2 * estq.
- ❖ temperature = 200 °C
- ❖ time > 30 min
- ❖ pH = 2.0
- ❖ catalyst of copper non advisable

WAO using hydrogen peroxide

- ❖ amount of oxidizer = 3 * estq.
- ❖ temperature = 150 °C
- ❖ time > 5 min
- ❖ pH = 2.0
- ❖ catalyst of iron only advisable at 250 mg Fe^{2+} /l if pH = 4.0 and T = 125 °C

RÉSUMÉ

L'industrie de la chaussure produit un effluent liquide que vient du cabinet de peinture, avec haut contenu organique et difficilement biodégradable ce que fait infaisable son traitement pour un procès biologique. L'oxydation sur pression paraît comme un procès alternatif de traitement de cet effluent, parce qu'il a déjà démontré être une technique viable et de succès dans l'oxydation de compositions organiques existantes en quelques liquides et solides résiduels.

Dans ce travail on a essayé de vérifier l'applicabilité et les meilleures conditions d'opération dans le traitement par oxydation sur pression des eaux que vient du cabinet de peinture de l'industrie de la chaussure. Dans l'exécution des essais on a utilisé deux types d'oxydants respectivement, l'oxygène et peroxyde de l'hydrogène. Dans les deux cas on a étudié l'influence des variables: temps d'oxydation, température et pH. Dans les essais faites avec l'oxygène on a aussi analysé l'effet des variables: pression partielle d'oxygène, pression totale et la concentration de catalyseur de cuivre. Dans le cas d'usage de peroxyde de l'hydrogène on a aussi étudié l'influence de H_2O_2 et de la concentration de catalyseur de fer.

La conclusion plus évidente de ce travail est la variabilité de composition des eaux du cabinet de peinture, ce qui a difficulté la définition des meilleures conditions d'opération dans l'oxydation sur pression de cet effluent. Cependant, il est possible d'achever déménagements de CQO dans l'ordre des 80%, utilisant les conditions suivantes:

OSP avec l'oxygène

- ❖ montant d'oxydant = 2 * estq.
- ❖ la température = 200 °C
- ❖ le temps > 30 min
- ❖ le pH = 2,0
- ❖ catalyseur de cuivre n'est pas recommandable

OSP avec le peroxyde de l'hydrogène

- ❖ montant d'oxydant = 3 * estq.
- ❖ la température = 150 °C
- ❖ le temps > 5 min
- ❖ le pH = 2,0
- ❖ catalyseur de fer est seulement recommandable 250 mg Fe^{2+} /l si pH = 4,0 et T = 125 °C

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. INDÚSTRIAS DE CURTUME E CALÇADO	3
2.1 PARTE HISTÓRICA	3
2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS INDÚSTRIAS EM PORTUGAL	5
2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SECTOR DE CURTUMES	5
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SECTOR DE CALÇADO	6
2.3 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS	7
2.3.1 PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES	7
2.3.2 PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DO CALÇADO	12
2.4 SITUAÇÃO AMBIENTAL DO SECTOR DE CALÇADO	14
2.4.1 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL	14
2.4.2 DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS	16
2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE CABINE DE PINTURA	19
3. OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO	23
3.1 INTRODUÇÃO	23
3.2 MECANISMOS DE REACÇÃO	29
3.3 CINÉTICA DE REACÇÃO	33
3.4 UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES	40
3.5 ASPECTOS ECONÓMICOS	43
3.6 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS	47
3.6.1 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO NO TRATAMENTO DE LAMAS ACTIVADAS	47
3.6.2 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL	51
3.6.3 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO DE EFLUENTES DA DESTILAÇÃO DO ÁLCOOL A PARTIR DA CANA DE AÇÚCAR	53
3.6.4 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO NA DESSULFURAÇÃO DO CARVÃO	54

3.6.5 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO NA REGENERAÇÃO DO CARVÃO	
ATIVADO	56
3.6.6 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO	
DE ETILENO EM REFINARIAS	59
3.6.7 PRODUÇÃO DE ENERGIA E OUTRAS APLICAÇÕES DA	
OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO	60
3.6.8 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS	63
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	68
4.1 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O OXIGÊNIO .	72
4.2 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O PERÓXIDO	
DE HIDROGÊNIO	83
5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS	90
5.1 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O OXIGÊNIO .	90
5.2 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O PERÓXIDO	
DE HIDROGÊNIO	99
5.3 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS OXIDANTES	106
6. CONCLUSÕES	107
<i>REFERÊNCIAS</i>	<i>112</i>
<i>ANEXO A - EXEMPLO DE CÁLCULO</i>	<i>116</i>
<i>ANEXO B - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA CQO</i>	<i>121</i>
<i>ANEXO C - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA CBO₅</i>	<i>127</i>
<i>ANEXO D - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DO COT</i>	<i>131</i>
<i>ANEXO E – BIBLIOGRAFIA</i>	<i>136</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Representação esquemática das fases de fabrico da indústria de curtumes	11
<i>Figura 2.</i> Representação esquemática das fases de fabrico do calçado	12
<i>Figura 3.</i> Diagrama processual de uma instalação de oxidação sob pressão.	25
<i>Figura 4.</i> Produção de vapor em função do teor de CQO de um efluente residual durante um processo de oxidação sob pressão.	45
<i>Figura 5.</i> Custos relativos de uma unidade de oxidação sob pressão.	46
<i>Figura 6.</i> Esquema simplificado da redução de volume obtido após tratamento por oxidação sob pressão.	47
<i>Figura 7.</i> Unidade de oxidação sob pressão comercializada pela Zimpro.	63
<i>Figura 8.</i> Primeira unidade comercializada mundialmente de OSP em condições supercríticas.	67
<i>Figura 9.</i> Reactor, suporte e aquecimento utilizado nos ensaios de OSP.	69
<i>Figura 10.</i> Termoreactor usado na digestão de amostras para a determinação de CQO.	70
<i>Figura 11.</i> Espectrofotómetro UV-vis utilizado na determinação de CQO.	70
<i>Figura 12.</i> Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação e da quantidade de oxigénio.	90
<i>Figura 13.</i> Percentagem de remoção de CQO em função da temperatura.	91
<i>Figura 14.</i> Percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio e pressão total.	92
<i>Figura 15.</i> Percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio.	93
<i>Figura 16.</i> Percentagem de remoção de CQO em função do pH.	94
<i>Figura 17.</i> Percentagem de remoção em função do tempo de residência e da concentração de cobre a pH 2,0.. . . .	95
<i>Figura 18.</i> Percentagem de remoção em função do tempo de residência e da concentração de cobre para 250 e 125 mg/l a pH 4,0.	96

<i>Figura 19.</i> Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação na presença de uma concentração de cobre de 250 mg/l a pH 2,0 e pH 4,0 para dois efluentes diferentes.	97
<i>Figura 20.</i> Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação com uma concentração de cobre de 250 mg/l sem catalisador a pH 2,0 e pH 4,0.	98
<i>Figura 21.</i> Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação com uma concentração de cobre de 125 mg/l e sem catalisador a pH 2,0 com o efluente tal como é recolhido e com o efluente filtrado.	98
<i>Figura 22.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função da quantidade de H ₂ O ₂ com o efluente acidificado a pH 2,0.	100
<i>Figura 23.</i> Percentagem de remoção de CQO em função da quantidade de H ₂ O ₂ com o efluente acidificado a pH 2,0, 4,0 e 5,3.	100
<i>Figura 24.</i> Percentagem de remoção de CBO ₅ em função da quantidade de H ₂ O ₂ com o efluente acidificado a pH 2,0, 4,0 e 5,3.	101
<i>Figura 25.</i> Percentagem de remoção de COT em função da quantidade de H ₂ O ₂ com o efluente acidificado a pH 2,0, 4,0 e 5,3.	101
<i>Figura 26.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função do tempo de oxidação com o efluente acidificado a pH 2,0.	102
<i>Figura 27.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função da temperatura de oxidação com o efluente acidificado a pH 2,0.	103
<i>Figura 28.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função da concentração do catalisador de ferro com o efluente acidificado a pH 3,0.	104
<i>Figura 29.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função da concentração do catalisador de ferro e do pH do efluente.	105
<i>Figura 30.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função da concentração do catalisador de ferro e da temperatura.	105
<i>Figura 31.</i> Percentagem de remoção de CQO, CBO ₅ e COT em função do oxidante.	106
<i>Figura B.32.</i> Curva de calibração da CQO e respectiva banda de confiança.	125
<i>Figura D.33.</i> Curva de calibração do COT e respectiva banda de confiança.	133
<i>Figura D.34.</i> Exemplo de um registo para a determinação do COT.	135

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.</i> Destino dos efluentes domésticos	16
<i>Tabela 2.</i> Comparação entre a composição das águas provenientes das cabines de pintura e dos limites impostos pelo Decreto-Lei 236/98	17
<i>Tabela 3.</i> Destino dos efluentes industriais	19
<i>Tabela 4.</i> Caracterização das águas de cabine de pintura em função do tempo de residência	21
<i>Tabela 5.</i> Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação e da quantidade de oxigénio	73
<i>Tabela 6.</i> Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função da temperatura	74
<i>Tabela 7.</i> Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial do oxigénio e da pressão total	75
<i>Tabela 8.</i> Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio	76
<i>Tabela 9.</i> Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do pH inicial do efluente	77
<i>Tabela 10.</i> Carência química de oxigénio e percentagem de remoção em função do tempo de residência e da concentração do catalisador de cobre a pH 2,0	78
<i>Tabela 11.</i> Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência para uma concentração de cobre de 250 mg/l a pH 4,0	78
<i>Tabela 12.</i> Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e concentração de cobre a pH 4,0	79
<i>Tabela 13.</i> Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência para uma concentração de cobre de 250 mg/l a pH 2,0	80
<i>Tabela 14.</i> Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e pH do efluente.	81

<i>Tabela 15.</i> Carência química de oxigênio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e da utilização de catalisador de cobre, com o efluente tal como é recolhido	82
<i>Tabela 16.</i> Carência química de oxigênio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e da utilização de catalisador de cobre, com o efluente filtrado	82
<i>Tabela 17.</i> Efeito da temperatura na redução de CQO, CBO ₅ , COT com o efluente acidificado a pH 2,0	83
<i>Tabela 18.</i> Efeito da adição de H ₂ O ₂ na redução de CQO, CBO ₅ , COT e pH Final com o efluente acidificado a pH 2,0	84
<i>Tabela 19.</i> Efeito da adição de H ₂ O ₂ na redução de CQO, CBO ₅ e COT com o efluente acidificado a pH 4,0	85
<i>Tabela 20.</i> Efeito da adição de H ₂ O ₂ na redução de CQO, CBO ₅ e COT a pH 5,3	85
<i>Tabela 21.</i> Efeito do tempo de oxidação na redução de CQO, CBO ₅ , COT e pH final do efluente acidificado a pH 2,0	86
<i>Tabela 22.</i> Efeito da temperatura, na redução de CQO, CBO ₅ , COT e pH final do efluente acidificado a pH 2,0	87
<i>Tabela 23.</i> Efeito da concentração de catalisador de ferro na redução de CQO, CBO ₅ e COT do efluente acidificado a pH 3,0	88
<i>Tabela 24.</i> Efeito do catalisador de ferro na redução de CQO, CBO ₅ , COT e pH final do efluente acidificado a pH 4,0 à temperatura de 150 °C	89
<i>Tabela 25.</i> Efeito do catalisador de ferro na redução de CQO, CBO ₅ e COT do efluente acidificado a pH 4,0 à temperatura de 125 °C	89
<i>Tabela B.26.</i> Concentração de CQO (mg/l) em função da absorvância	123
<i>Tabela D.27.</i> Altura do pico em função do Carbono Orgânico Total (mg/l)	132

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abs.	- Absorvância,
C	- Concentração,
CBO ₅	- Carência bioquímica de oxigénio,
COT	- Carbono orgânico total,
CQO	- Carência química de oxigénio,
CTC	- Centro Tecnológico do Calçado,
E	- Energia de activação,
E _i	- Energia de activação de reacção i,
estq.	- estequiométrica,
k ₀	- Constante de velocidade de reacção,
k _i	- Constante de velocidade de reacção i,
n	- n.º de moles,
OD	- Oxigénio dissolvido,
OSP	- Oxidação sob pressão,
P	- Pressão,
R	- Constante dos gases perfeitos,
SDT	- Sólidos dissolvidos totais,
SDV	- Sólidos dissolvidos voláteis,
SST	- Sólidos suspensos totais,
ST	- Sólidos totais,
T	- Temperatura,
t	- Tempo
V	- Volume de gás,
v	- Volume de líquido,
VLE	- Valor limite de emissão,
α	- Ponto de selectividade,
ΔP	- Diferença de pressão,
ΔV°	- Volume de activação.

1. INTRODUÇÃO

A utilização do ambiente como fonte de recursos naturais necessários às actividades económicas e como depósito de substâncias poluentes, sempre existiu desde que o homem começou a transformar as matérias primas e a fabricar os seus produtos. O que é novo, é que essas agressões têm vindo a gerar graves problemas ambientais, pois são efectuadas de forma incompatível com a capacidade do meio para receber e dispersar os efluentes nele descarregados.

Desta forma, a preocupação com o ambiente faz hoje parte do dia-a-dia das sociedades modernas. As empresas, sendo as principais fontes de poluição, compreenderam que a opinião pública está disposta a penalizá-las ou premiá-las em virtude do seu impacto ambiental. Paralelamente, as restrições crescentes impostas pela legislação têm vindo a penalizar os infractores, sensibilizando-os para a necessidade de adoptar outras formas de produção ambientalmente mais equilibradas e eficientes.

A primeira reacção por parte das empresas é a adopção de técnicas de tratamento dos efluentes gerados, de forma a garantir o cumprimento da legislação em vigor, assim como a minimização do impacto negativo da actividade industrial no meio que a envolve. Simultaneamente, para tornar esta operação adicional economicamente viável, é necessário encontrar alternativas de tratamento mais eficientes que valorizem de alguma forma o resíduo gerado.

A oxidação sob pressão (OSP), é uma técnica promissora de tratamento e minimização de resíduos, baseando-se na oxidação de poluentes orgânicos em compostos mais simples, como a água, dióxido de carbono e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular facilmente biodegradáveis. Durante a reacção de oxidação, que é um processo exotérmico, há a libertação de calor que pode ser reaproveitado na produção de energia, rentabilizando o processo de tratamento. Adicionalmente a oxidação sob

pressão apresenta vantagens tais como, redução significativa de volume, produção de um resíduo inócuo, isenção de emissões gasosas poluentes e um menor consumo energético, tendo já demonstrado em aplicações industriais a sua fiabilidade e eficiência.

Neste trabalho pretendeu-se verificar a aplicabilidade da técnica de OSP no tratamento dos efluentes líquidos gerados na indústria de curtumes e calçado, assim como encontrar as condições operatórias óptimas permitindo a sua aplicação industrial.

Estes são produzidos na etapa final de acabamento dos processos produtivos da indústria de curtumes e calçado. O acabamento é usualmente realizado numa cabine de pintura que possui uma cortina de água com o objectivo de absorver o excesso de produtos aplicados. Devido à sua natureza fortemente orgânica, o efluente apresenta elevada carência química de oxigénio (CQO), porém é dificilmente biodegradável o que inviabiliza o seu tratamento por um processo biológico.

Actualmente, as águas de cabine de pintura geradas são enviadas na sua maioria para estações de tratamento de águas residuais municipais, onde são diluídas juntamente com outros efluentes não lhe sendo feito qualquer tratamento específico, existindo ainda alguns casos em que a sua descarga é efectuada em fossas sépticas juntamente com os efluentes domésticos produzidos nas unidades industriais.

2. INDÚSTRIAS DE CURTUME E CALÇADO

2.1 PARTE HISTÓRICA

A produção de peles e couros é conhecida como sendo umas das actividades mais antigas da espécie humana. As peles eram removidas dos animais caçados e secas sobre o fogo, ou ao Sol, de forma a conservarem-se. As peles com pêlo assim obtidas serviam essencialmente para artigos de vestuário, de forma a proteger o homem contra as intempéries.

Com o decorrer dos anos descobriu-se acidentalmente que a utilização de certas pedras calcárias provocavam a queda do pêlo e que as peles frescas mergulhadas em águas que contivessem folhas e/ou pedaços de madeira, por um certo período de tempo, adquiriam uma tonalidade diferente e tornavam-se imputrescíveis, ficando simultaneamente mais macias que as secas sobre o fogo. Foi o início do curtume com taninos vegetais.

Com as migrações dos povos iniciou-se o intercâmbio de conhecimentos e as técnicas de curtume das peles foram-se aperfeiçoando, chegando à Idade Média como uma das mais avançadas actividades artesanais.

Nos tempos mais próximos e fruto de estudos mais científicos, experimentaram-se outros produtos naturais que permitiram uma contínua evolução técnica desta actividade. Com a industrialização deu-se início à criação e desenvolvimento de maquinaria que permitiu a transformação da pele em bruto em couro em série e de forma mais eficiente.

O avançar dos conhecimentos físico-químicos envolvidos nesta transformação, e as constantes exigências da sociedade actual, levaram ao desenvolvimento de um leque muito variado de produtos capazes de conferir ao couro um conjunto de características inimagináveis há poucas décadas atrás, podendo concluir-se que a pele evolui e acompanha o homem ao longo do seu processo de evolução reflectindo as suas exigências e conhecimentos em cada uma das suas etapas.

Nos nossos dias a produção do couro baseia-se essencialmente no aproveitamento das peles em bruto resultantes do abate dos animais criados na maioria das vezes para a produção de carne. Do ponto de vista ecológico é correcto afirmar-se que este aproveitamento evita a degradação de toneladas de peles em aterros, mais ou menos controlados, evitando a libertação na atmosfera de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) que contribuiria para o agravamento do aquecimento global do planeta Terra. O lado negativo desta actividade é que utiliza técnicas de fabrico muito tradicionais e pouco amigas do ambiente, provocando a contaminação dos efluentes, essencialmente líquidos, por compostos na maioria das vezes não biodegradáveis e nocivos para o ecossistema.

O produto final da indústria dos curtumes - a pele acabada - é uma das matérias primas fundamentais da indústria de calçado. As suas origens remontam há milhares de anos atrás, surgindo como resultado do processo evolutivo que a espécie humana sofreu. Com efeito, da mesma forma que o homem procurou proteger o seu corpo contra as agressões do meio também procurou preservar os seus pés.

Assim, os habitantes das zonas geladas do planeta envolveram os seus pés com peles de pêlo abundante e os caminhanes do deserto conceberam as sandálias feitas de papiro fresco, protegendo-se assim das areias quentes.

Os primeiros vestígios de calçado mais elaborado datam de há 2000 anos A.C. e tinham a forma da planta do pé, atavam-se a este por intermédio de tiras entrançadas que se colocavam entre os dois dedos, sendo enroladas no calcanhar, tornozelo ou perna. Este tipo de sandália foi utilizada pela civilização Egípcia.

As civilizações que deram mais importância ao calçado foram a Grega, Maya, Azteca e Romana, que o elaboravam de forma a cumprir a sua função básica de protecção e o adornavam de modo a constituir um artigo decorativo que completava o vestuário.

Os séculos XIV e XV foram por excelência séculos em que a excentricidade no calçado esteve no auge. O calçado feminino evoluiu durante o Renascimento, começando a tendência para aumentar a altura do salto.

Com o advento da Revolução Industrial nos finais do século XVIII, surgem as primeiras oficinas de calçado, e, conseqüentemente, a primeira máquina de coser. É ainda com a industrialização do sector do calçado que no século XIX e princípios do século XX se assiste a uma evolução no sector do design, aparecem novas formas de fabrico e novos materiais. A partir deste momento o calçado não tem parado de evoluir quer nas formas e utensílios, quer mesmo nos processos de fabrico.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS INDÚSTRIAS EM PORTUGAL

2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SECTOR DE CURTUMES

Como já foi referido, o objectivo principal da indústria de curtumes é transformar a pele em bruto retirada do animal num material resistente à putrefacção, capaz de seduzir o consumidor pela razão e pelos sentidos. Hoje em dia, apesar dos avanços tecnológicos existentes na produção de sintéticos, ainda não se conseguiu imitar os entrelaçados tridimensionais das fibras naturais do couro, responsáveis pela elevada porosidade da pele. Isso origina uma boa permeabilidade ao vapor de água e ao ar, uma excelente absorção e isolamento térmico, bem como uma fabulosa capacidade de se adaptar ao corpo, ou seja, um conjunto de características capazes de proporcionar ao utilizador um conforto superior na sua utilização.

A maioria das unidades de curtumes no nosso País dedica-se à transformação da pele de bovino em couro, que é posteriormente utilizado na indústria de calçado. No entanto, existem pequenas unidades especializadas na produção de couro para vestuário, estofos e marroquinaria.

No nosso País esta actividade económica compreende cerca de 120 unidades, ocupando aproximadamente 4000 trabalhadores.

No distrito de Santarém, mais propriamente no concelho de Alcanena, estão localizadas cerca de 75% das empresas de curtumes do País, as quais contribuem com cerca de 80% da produção do sector. Esta indústria é a principal actividade económica do concelho, constituindo a base do sistema produtivo local e a mais importante fonte de rendimentos da população residente, bem como da proveniente dos concelhos vizinhos.

Na região do Porto situa-se o segundo maior foco de concentração, estando as restantes empresas distribuídas por outros pontos do País como, por exemplo, Guimarães, Estarreja, Ovar e Seia.

Actualmente verifica-se uma tendência para manter ou reforçar a concentração geográfica desta indústria, permitindo assim economias de aglomeração ao nível da criação de infra-estruturas de tratamento dos efluentes comuns.

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SECTOR DE CALÇADO

A indústria do calçado assume actualmente uma posição de destaque no sector industrial nacional, devido ao número de empregos que gera e ao elevado volume de exportações. As exportações do calçado representam cerca de 8 % do total das exportações da indústria transformadora portuguesa. Portugal está entre os dez maiores exportadores mundiais e é o segundo exportador europeu de calçado de couro.

O sector do calçado é constituído por pequenas e médias empresas. As pequenas empresas produzem sobretudo para o mercado interno e a estas estão associados os produtos de média e alta qualidade. As médias empresas produzem essencialmente produtos para exportação, e, nos últimos anos como fruto da recessão do mercado têm procurado reforçar a sua posição no mercado interno.

Esta indústria emprega cerca de 55000 trabalhadores distribuídos por um universo de aproximadamente 1100 empresas.

A maioria destas empresas está situada no norte do País, sobretudo em St^a. Maria da Feira, S. João da Madeira, Oliveira de Azeméis, Felgueiras, Lousada e Guimarães.

2.3 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS

2.3.1 PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES

A transformação da pele em bruto até ao produto acabado – o *couro* - envolve um conjunto de operações físico-químicas das quais se destacam as seguintes:

- 1) **Armazenagem e recepção das peles em bruto.** As peles podem ser armazenadas em estado fresco, secas, congeladas ou conservadas em sal. Em Portugal, as peles após o abate são normalmente conservadas em sal, por isso esta etapa é conhecida dentro do meio por *salgadeira*. Durante a recepção da matéria-prima procede-se à aparação de determinadas zonas da pele sem interesse comercial, por exemplo das orelhas e cauda do animal.
 - 2) **Ribeira.** Esta fase consiste na limpeza, rehidratação, depilação e desencarnagem das peles, parte destas operações processa-se em meio aquoso dentro de fulões (tambores rotativos de madeira). Esta fase é subdividida em:
 - **Molho:** com esta operação pretende-se limpar a pele de sujidades (sangue, sal e excrementos) e proceder à rehidratação da pele atingindo-se o estado de inchamento natural.
 - **Caleiro:** um tratamento físico-químico para se obter fundamentalmente a total depilação da pele.
 - **Descarna mecânica:** a remoção mecânica do tecido subcutâneo e matérias gordas aderentes à pele, pelo lado da carne.
-

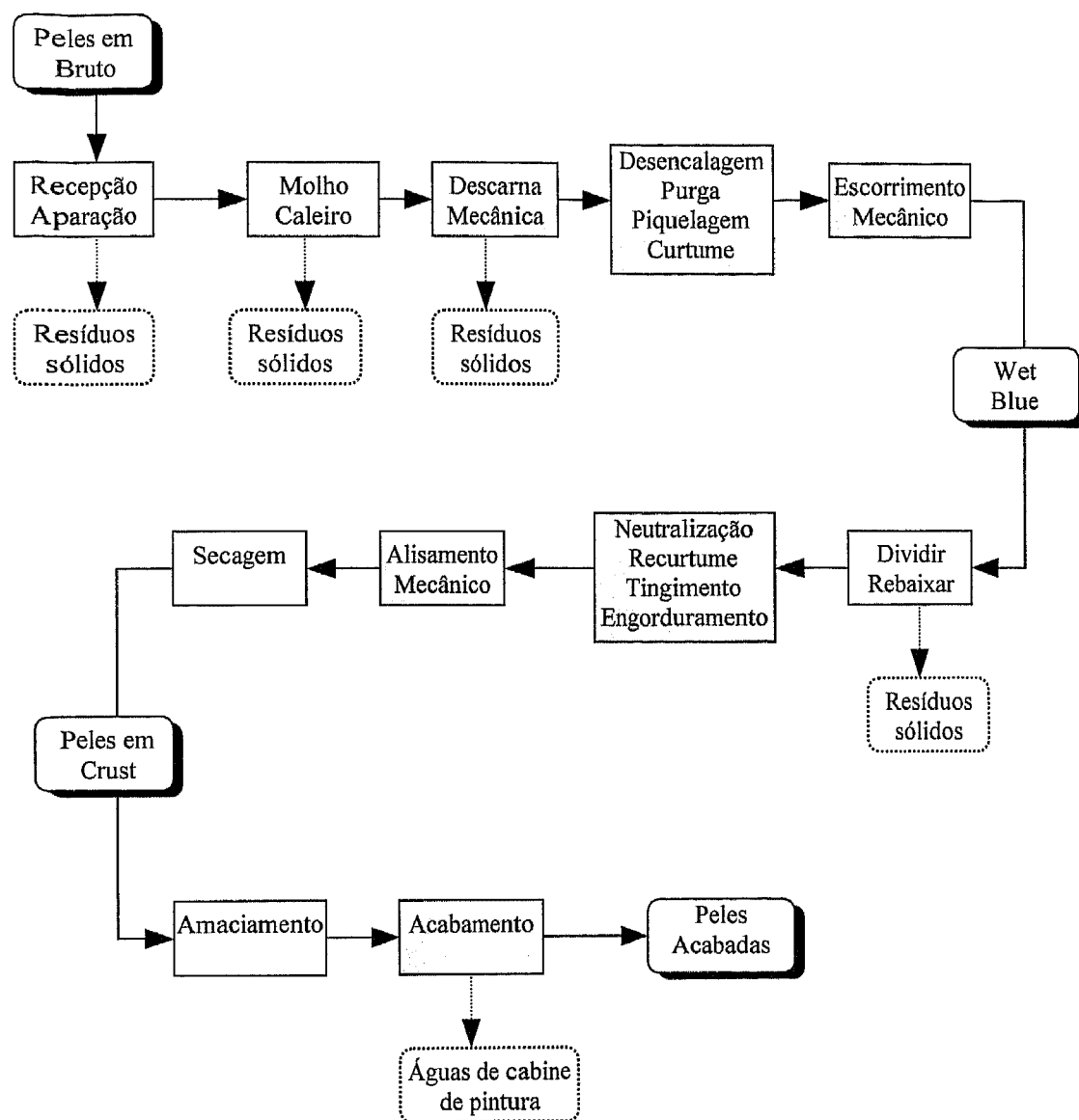
3) **Curtume.** As peles provenientes da fase anterior - *peles em tripa* - seguem para a fase de curtume, na qual são tratadas em meio aquoso, de modo a resistirem à putrefação e aumentar a sua estabilidade térmica. Esta fase é constituída por três etapas:

- **Desencalagem:** a eliminação da cal e produtos alcalinos absorvidos na estrutura fibrilar ou unidos quimicamente à pele.
- **Purga:** que consiste num tratamento enzimático que provoca o relaxamento da estrutura do colagénio, desinchamento das peles e dissociação das gorduras naturais.
- **Piquelagem:** que é um tratamento com cloreto de sódio e ácido, até $\text{pH} < 3$. A acidificação da pele irá permitir um melhor atravessamento do crómio na seguinte fase, evitando assim sobrecargas ao nível da flor.
- **Curtume:** que é uma estabilização irreversível da pele por intermédio de substâncias que se vão ligar ao colagénio, reticulando sem provocar alterações na estrutura das fibras naturais. Embora existam várias substâncias para curtir peles (ex. alumínio, zircónio, ferro, vegetal/sintéticos) a forma tradicional e mais utilizada mundialmente consiste na adição de sais de crómio. O curtume com sais de crómio para além conferir maior estabilidade térmica e resistência à putrefação, permite ter uma base (“Wet-Blue”) com a versatilidade necessária para na etapa seguinte de recurtume se obter o conjunto de propriedades desejadas para o produto final.

4) **Escorrimento mecânico do Wet-Blue.** A pele depois de descarregada dos fulões e após um descanso que permite escorrer parte do banho e aumentar o tempo de reacção, é escorrida entre dois filtros rotativos, para eliminar parte da humidade que contém. Esta operação tem como objectivo facilitar a manipulação da pele em todas as operações mecânicas que se seguem.

- 5) **Seleção do Wet-Blue.** A pele depois de escorrida é escolhida por controlo visual, de forma a classificá-la por espessuras e qualidade; quanto menos defeitos físicos forem visíveis no lado da flor melhor será a classificação da pele.
- 6) **Rebaixamento do Wet-Blue.** Nesta fase procede-se à regularização da pele para a espessura pretendida no produto final. Esta operação é efectuada em duas etapas:
- **Divisão:** a pele é dividida em duas partes, através de uma serra de fita. A parte superior da pele constituída pela flor é a zona mais nobre e a “croute”, a metade inferior da pele (“lado da carne”) que é parcialmente aproveitada, num material destinado principalmente ao forro dos sapatos.
 - **Rebaixamento:** a parte nobre da pele anteriormente dividida, não apresenta uma espessura uniforme ao longo da pele. Assim, tem que ser raspada pelo lado da carne, contra um rolo de lâminas, com o objectivo de aferir a espessura para o valor final pretendido.
- 7) **Recurtume.** Um tratamento posterior com um conjunto muito variado de produtos químicos, realizado em meio aquoso, de forma a obter-se o conjunto de características técnicas desejadas para o couro. Esta fase divide-se em:
- **Neutralização:** a eliminação do ácido livre contido na pele e elevação do pH para valores próximos do ponto isoeléctrico da pele (5 – 5,5), de forma a permitir que os produtos químicos adicionados atravessem a pele reagindo com todas as fibras da pele e não apenas na superfície.
 - **Recurtume:** a reacção de diversos produtos químicos, como por exemplo extractos vegetais, sintéticos, resinas, entre outros, com as fibras da pele de forma a conferir-lhe o carácter desejado.
 - **Tingimento:** a acção de corantes apropriados sobre a pele de modo a obter-se a cor pretendida.
-

- **Engorduramento:** que tem por objectivo incorporar na pele substâncias engordurantes entre os espaços das fibras para as lubrificar e assim conferir maior resistência e toque agradável à pele curtida.
- 8) **Alisamento mecânico.** Operação mecânica na qual a pele é espremida contra um rolo de feltro para eliminação de parte da água que contém, e, em seguida, contra um rolo de lâminas não afiadas para atenuação de rugas e outras irregularidades naturais da pele.
 - 9) **Secagem.** Como o próprio nome indica, consiste na eliminação da humidade da pele e é normalmente efectuada em duas fases: secagem num secador de vazio, seguida de uma secagem complementar no meio ambiente.
 - 10) **Amaciamento.** A pele depois de seca fica um pouco dura, pelo que para lhe conferir a suavidade desejada é necessário amaciá-la numa máquina apropriada.
 - 11) **Acabamento.** Os processos utilizados nesta etapa têm a função de conferir ao couro o seu aspecto final e transformam o couro num produto que possa ser utilizado e confeccionado pelas indústrias subsequentes. Nesta fase são aplicadas diversas substâncias sobre a pele e efectuados alguns tratamentos mecânicos com o objectivo de conferir à pele a cor, o brilho e uma película protectora contra a sujidade e humidade, gerando um efluente líquido denominado por águas de cabine de pintura.
 - 12) **Apartação.** No final de todo o processo produtivo a pele vai ser escolhida uma a uma, sendo removidas algumas partes não conformes com as características pretendidas.
-



Legenda:

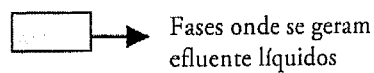


Figura 1. Representação esquemática das fases de fabrico da indústria de curtumes destacando-se os subprodutos obtidos.

2.3.2 PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DO CALÇADO

O sapato é constituído pelo corte, forro, palmilha de acabamento e pela sola ou rasto. O corte é o conjunto de peças e materiais que constituem a parte superior do sapato cobrindo o peito do pé, composto pela biqueira, gáspea, pala ou língua, canos e taloeira. O solado é o conjunto de materiais que constituem a parte inferior do sapato e que cobre a planta do pé, constituído pela palmilha de montagem, enfuste, reforço da palmilha, enchimento e sola.

O processo de fabrico de calçado comporta uma série de operações que é esquematizado no diagrama da figura 2, assim como os resíduos e efluentes originados em cada etapa.

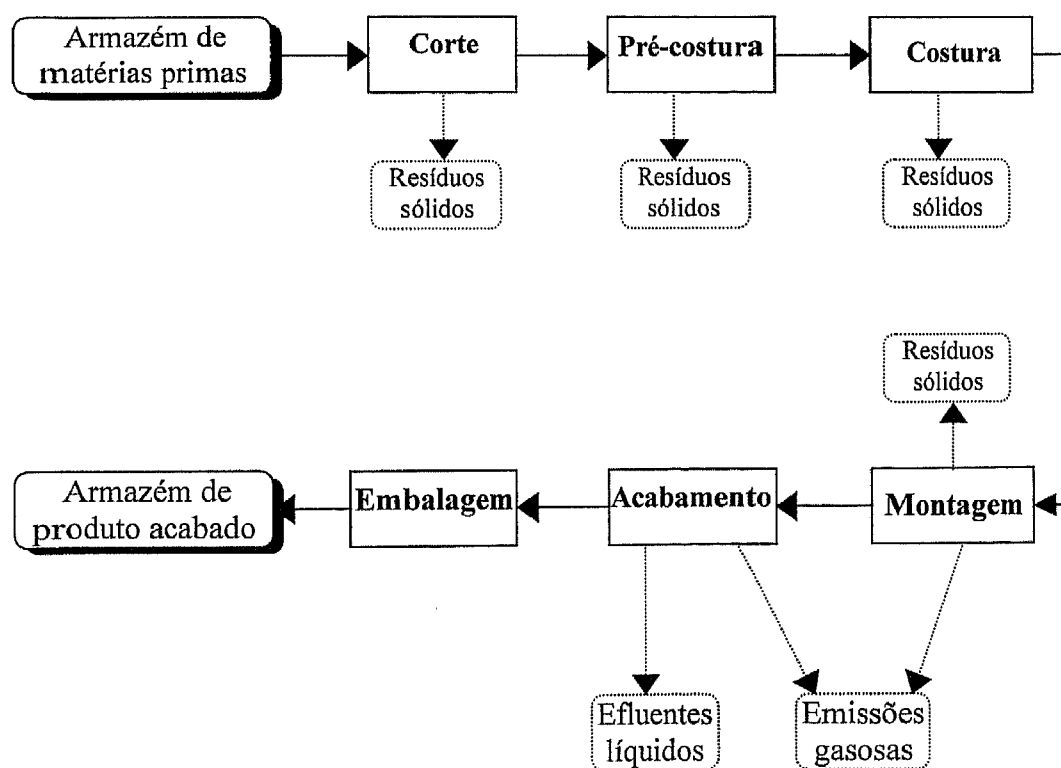


Figura 2. Representação esquemática das fases de fabrico do calçado e dos subprodutos gerados.

Os resíduos resultantes da produção de calçado apresentam uma grande variedade de materiais que vão desde os naturais aos sintéticos, dependendo das diversas fases do processo.

Assim os resíduos sólidos gerados durante as operações de corte, pré-costura e costura são:

- ↳ restos de pelaria exterior,
- ↳ restos de pelaria e sintéticos dos forros,
- ↳ restos de materiais utilizados no fabrico de palmilhas de montagem,
- ↳ restos e cones de linhas,
- ↳ embalagem de transporte das matérias-primas,
- ↳ restos de colas.

Nas operações de montagem, acabamento e embalagem são produzidos os seguintes resíduos sólidos, emissões e efluentes líquidos:

- ↳ pó de couro,
 - ↳ pó de solados,
 - ↳ restos de colas,
 - ↳ embalagem de transporte das colas e produtos de acabamento,
 - ↳ solventes orgânicos voláteis,
 - ↳ restos de produtos de acabamento de base aquosa,
 - ↳ águas das cabines de pintura.
-

2.4 SITUAÇÃO AMBIENTAL DO SECTOR

2.4.1 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

As empresas de curtumes, calçado, artigos de pele e seus sucedâneos estão obrigadas ao cumprimento da legislação ambiental em vigor específica para o seu sector de actividade, nomeadamente:

Emissões gasosas

- *Decreto-Lei 352/90*, de 9 de Novembro – Estabelece o regime de protecção e controlo da qualidade do ar e define normas técnicas para as emissões atmosféricas originadas por fontes fixas.
- *Portaria 286/93*, de 12 de Março – Fixa os valores limites de emissão, gerais e sectoriais, relativo às emissões na atmosfera de algumas substâncias e as cargas a partir das quais é exigido o seu controlo em contínuo.
- *Despacho 79/95* do Instituto de Meteorologia, de 12 de Janeiro de 1996 – Aprova a nota técnica acerca da regulamentação relativa ao envio para as entidades competentes dos resultados do auto-controlo das emissões industriais para a atmosfera, resultante de medições em contínuo.

Efluentes líquidos

- *Decreto-Lei 379/93*, de 5 de Novembro – Esta lei estabelece o regime de exploração e gestão dos sistemas multimunicipais e municipais de captação, tratamento e distribuição de água para consumo público, de recolha, tratamento e rejeição de efluentes e de recolha e tratamento de resíduos sólidos. No seu
-

ponto 4 do artigo 2º - Princípios gerais – define que os utilizadores dos sistemas municipais poderão ser qualquer pessoa singular ou colectiva, pública ou privada, pelo que se pode concluir que os industriais não podem, por definição, ser impedidos de utilizar este tipo de sistemas, salvo as excepções previstas.

- *Decreto-Lei 46/94*, de 22 de Fevereiro – Define o regime de licenciamento das utilizações do domínio hídrico sobre jurisdição do Instituto da Água (INAG). Assim, são sujeitas a tipo de utilização as diversas utilizações do domínio hídrico, incluindo a captação de águas e a rejeição de águas residuais.
- *Decreto-Lei 236/98*, de 1 de Agosto – Aprova as normas da qualidade da água de acordo com as suas principais utilizações, assim como as normas de descarga de águas residuais. Este diploma tem a particularidade de incluir a figura dos Contractos de Promoção Ambiental e de prever que o Ministério do Ambiente aceite os calendários estabelecidos para a fiscalização da actividade das instalações das empresas aderentes, no que respeita ao cumprimento das suas obrigações ambientais.

Resíduos sólidos

- *Decreto-Lei 239/97*, de 9 de Setembro – Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, nomeadamente a sua recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação, por forma a não constituir perigo ou causar prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente.
 - *Portaria 335/97*, de 16 de Maio – Fixa as regras a que fica sujeito o transporte de resíduos dentro do território nacional.
-

- *Portaria 792/98*, de 22 de Setembro – Aprova o mapa de registos de resíduos industriais.
- *Portaria 818/97*, de 5 de Setembro – Aprova o Catálogo Europeu de Resíduos.
- *Portaria 459/98*, 11 de Maio – Estabelece os requisitos a que deve obedecer o processo de autorização prévia das operações de armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos e outros tipos de resíduos.

2.4.2 DESCARGA DOS EFLUENTES LÍQUIDOS

Os efluentes líquidos existentes no sector do calçado resultam da actividade humana – efluentes domésticos e da actividade industrial – efluentes industriais. Estes últimos provêm essencialmente da cortina de água existente nas cabines de pintura.

Os efluentes do tipo doméstico, desde que devidamente separados dos restantes, não são preocupantes, pois podem ser descarregados para fossa séptica ou colector municipal, que garantem o seu tratamento adequado. Na tabela 1 apresentam-se os dados relativos ao destino final dos efluentes domésticos em 298 empresas, segundo informações obtidas junto do CTC.

Tabela 1. Destino dos efluentes domésticos

Destino	n.º	%
Fossa séptica	218	73,2
Colector Municipal	76	25,5
ETAR privada	4	1,3

No caso dos efluentes industriais é necessário que a sua descarga obedeça a um tratamento, ou pré-tratamento, de modo a cumprir as normas vigentes de descarga no meio receptor/colector específico impostos pela legislação em vigor, nomeadamente o estabelecido no *Decreto-Lei 236/98*, de 1 de Agosto.

Como os efluentes são na sua grande maioria descarregados 1 vez por semana, realizou-se a comparação dos valores para tempos de residência nas cabines de pintura entre 5 e 9 dias e os valores limites de emissão na descarga. A tabela 2 apresenta estes dados e permite concluir que os parâmetros físico-químicos deste efluente ultrapassam largamente os impostos na legislação.

Tabela 2. Comparação entre a composição das águas provenientes das cabines de pintura e dos limites impostos pelo Decreto-Lei 236/98

Parâmetro	5 – 9 dias	VLE
pH	4,41 – 5,70	6,0 – 9,0
SST (mg/l)	200 – 1420	60
CQO (mg O ₂ /l)	2700 – 7560	150
CBO ₅ (mg O ₂ /l)	360 – 3310	40
Cloro residual livre (mg Cl ₂ /l)	< 0,05 – 2,0	0,5
Cloro residual total (mg Cl ₂ /l)	< 0,05 – 2,0	1,0
Sulfuretos (mg S/l)	< 0,5	1,0
Sulfatos (mg SO ₄ /l)	16 – 170	2000
Azoto total (mg N/l)	< 1,0	15
Fósforo total (mg P/l)	< 0,13 – 1,0	10
Gordura e óleos (mg/l)	67 – 120	15
Ferro total (mg Fe/l)	< 0,05 – 150	2,0
Manganês total (mg Mn/l)	< 0,05 – 0,36	2,0

Algumas das empresas descarregam estes efluentes juntamente com os efluentes domésticos para fossas sépticas, procedimento que é proibido, pois os efluentes contêm poluentes que se infiltram facilmente nos solos, lençóis freáticos e linhas de água adjacentes, poluindo desta forma este bem escasso. Assim, é imperioso assegurar a gestão adequada destas águas, que devido à sua composição e quantidade, passa sobretudo pela utilização de sistemas de tratamento colectivos.

Actualmente existe a colaboração de entidades públicas e privadas detentoras de sistemas adequados de tratamento de efluentes resultantes das cabines de pintura, nomeadamente:

- Colector Municipal de S. João da Madeira, para empresas ligadas ao colector deste concelho;
- Empresas privadas - *AUTO-VILA*, reciclagem de resíduos industriais Lda.;
- *SIDVA* – Sistema de Despoluição do Vale do Ave, na região do Vale do Ave;

No caso de não existir ligação directa ao colector municipal, as águas de cabine de pintura são armazenadas temporariamente em bidões de 200, 1000 ou mais litros. Estes bidões depois de cheios são transportados para a ETAR Municipal ou recolhidos pela empresa de tratamento de efluentes.

A tabela 3 mostra o destino final dado por 177 empresas que actualmente geram este tipo de efluentes industriais.

Tabela 3. Destino dos efluentes industriais

Destino	n.º	%
Bidões – TRATAVE	146	82,5
Colector – SIDVA	3	1,7
Colector Municipal	23	12,9
Empresa privada	3	1,7
ETAR privada	2	1,2

Como se constata pela análise da tabela 3, a grande maioria das empresas opta por realizar a recolha dos efluentes gerados nas cabines de pintura em bidões que são posteriormente recolhidos e tratados pela empresa Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A. (TRATAVE).

No caso específico das águas de cabine de pintura provenientes do sector de curtumes, verifica-se que estes efluentes não são separados dos restantes efluentes industriais, pois representam uma parcela muito reduzida, aproximadamente <0,5 %, do volume total de efluentes líquidos gerados durante o processo produtivo. O encaminhamento destes efluentes é realizado para ETAR privada ou colector municipal.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE CABINE DE PINTURA

Este efluente é produzido na etapa final de acabamento dos processos produtivos da indústria de curtumes e do calçado. O acabamento é usualmente realizado numa cabine de pintura onde os produtos de acabamento são pulverizados sobre a pele ou sapato, de modo a conseguir-se o aspecto, nomeadamente brilho, tacto e cor desejado para o artigo final. No fundo dessa cabine de pintura existe uma cortina de água com o objectivo de absorver o excesso de produtos de acabamento aplicados, basicamente constituídos por tintas e ceras.

A água é mantida num tanque sendo continuamente reintroduzida no processo durante um período que pode ser superior a uma semana. Após esta fase o sistema efectua a descarga do efluente para tratamento adequado e introduz água fresca.

A tabela 4 apresenta os parâmetros físico-químicos do efluente proveniente das águas de cabine de pintura em função do tempo de residência.

A caracterização deste efluente foi baseada em amostras de 30 empresas do sector de calçado, de acordo com o tempo de residência na cabine de pintura, que depende da frequência de uso e tipo de produtos usados no acabamento dos sapatos.

A selecção dos parâmetros analisados foi efectuada considerando o seguinte critério:

- legislação portuguesa,
- composição dos produtos de acabamento usados.

Dentre a grande variedade de parâmetros físico-químicos escolheram-se aqueles que se consideraram como mais problemáticos, isto é, a turvação, pH, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos voláteis (SDV), carbono orgânico total (COT), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), dureza, cloretos, cloro residual livre e total, sulfuretos, sulfatos, azoto, fósforo, óleos e gorduras, sódio, magnésio, cálcio, potássio, ferro e manganês.

Na determinação destes parâmetros foram utilizados os métodos descritos em “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”.

Tabela 4. Caracterização das águas de cabine de pintura em função do tempo de residência

Parâmetro	1 – 4 dias	5 – 9 dias	10 – 12 dias
Turvação (NTU)	30 – 390	1 – 220	*
pH	4,73 – 5,53	4,41 – 5,70	5,25 – 6,74
ST (mg/l)	490 – 2200	1220 – 5820	4470 – 17600
SST (mg/l)	60 – 1600	200 – 1420	580 – 13140
SDT (mg/l)	430 – 1420	960 – 4400	2460 – 4460
SDV (mg/l)	60 – 440	180 – 3220	2120 – 3780
COT (mg C/l)	22 – 1300	160 – 1710	350 – 6540
CQO (mg O ₂ /l)	135 – 6630	2700 – 7560	11800 – 61000
CBO ₅ (mg O ₂ /l)	54 – 1520	360 – 3310	1520 – 7840
Dureza (mg CaCO ₃ /l)	14 – 120	78 – 200	262 – 443
Cloretos (mg Cl/l)	28 – 326	21 – 103	1060 – 2130
Cloro residual livre (mg Cl ₂ /l)	< 0,05 – 1,0	< 0,05 – 2,0	< 1,0 – 5,0
Cloro residual total (mg Cl ₂ /l)	< 0,05 – 1,0	< 0,05 – 2,0	< 2,0 – 5,0
S ²⁻ (mg/l)	< 0,5	< 0,5	< 0,5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1,6 – 190	16 – 170	< 40 – 3310
N (mg/l)	< 1,0 – 1,2	< 1,0	1,2 – 10
P (mg/l)	< 0,05 – 0,1	< 0,13 – 1,0	< 0,20 – 4,0
Gordura e óleos (mg/l)	10 – 160	67 – 120	790 – 3090
Na (mg/l)	13 – 18	17 – 81	31 – 160
Mg (mg/l)	1,9 – 2,0	1,1 – 9,2	1,4 – 5,5
Ca (mg/l)	4,0 – 28	16 – 64	19 – 122
K (mg/l)	1,1 – 4,2	3,2 – 35	3,5 – 42
Fe (mg/l)	< 0,10 – 1,3	< 0,05 – 150	1,0 – 174
Mn (mg/l)	< 0,05 – 0,25	< 0,05 – 0,36	< 0,10 – 0,37

(*) Foi impossível determinar a turvação devido à intensa cor da amostra.

O volume de efluente residual resultante das cabines de pintura pode ser estimado considerando que se geram cerca de 100 litros de efluente por semana numa empresa que produz 1000 pares de sapatos por dia, segundo dados recolhidos junto do Centro Tecnológico do Calçado (CTC). Considerando que a produção anual nacional é aproximadamente de $110 \cdot 10^6$ pares de sapatos, estima-se que a quantidade de água de cabine de pintura produzida pelas indústrias de calçado em Portugal é de cerca 2200 m³ por ano.

3. OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO

3.1 INTRODUÇÃO

A oxidação sob pressão (OSP) consiste na oxidação de substâncias orgânicas em meio aquoso na presença de um oxidante, tal como oxigénio, ar, ozono ou peróxido de hidrogénio. Esta técnica é adequada para o tratamento de efluentes residuais ricos em matéria orgânica, perigosos, tóxicos e não biodegradáveis, e sempre que os tratamentos convencionais aeróbios ou anaeróbios se mostram ineficazes. Dependendo dos objectivos finais pretendidos, da composição e concentração dos poluentes existentes no efluente a tratar, o processo pode ocorrer sob condições subcríticas (150 a 370 °C) ou supercríticas (>374 °C) e com pressões na ordem dos 5-30 MPa.

A oxidação é favorecida pela maior solubilidade do oxigénio em soluções aquosas a elevadas pressões e temperaturas. As elevadas pressões são também necessárias para manter a água no estado líquido, de modo a efectuar o transporte dos sólidos e solutos. A água funciona, assim, como agente moderador do processo, meio de transferência de calor e remove o excesso de calor por evaporação.

O grau de oxidação é função da temperatura, da pressão parcial do oxigénio, do tempo de residência e da oxidabilidade dos poluentes.

A OSP baseia-se na oxidação de compostos orgânicos em compostos mais simples. O carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogénio em água, o azoto em amónia, nitrato ou em azoto elementar, o enxofre em sulfatos e os halogéneos são transformados em halogenetos inorgânicos.

As condições de oxidação requeridas no tratamento dependem das características pretendidas para o efluente final. Por exemplo, utilizando condições de oxidação suaves consegue-se reduzir a carência química de oxigénio (CQO) das lamas activadas de 5 a 15%, tornando-as estéreis, biologicamente estáveis e com boa sedimentação. No caso

dos licores de lavagem de gases, para se obter uma destruição dos compostos de 99,9% é necessário operar em condições severas de temperatura e pressão.

Os efluentes residuais contendo cianetos e sulfuretos inorgânicos e orgânicos são facilmente oxidados em condições operatórias suaves, obtendo-se uma percentagem de destruição igual ou superior a 99% quando a temperatura e pressão de trabalho são inferiores a 250 °C e a 13,8 MPa. Efluentes ricos em compostos aromáticos halogenados com pelo menos um grupo funcional não halogenado (ex. pentaclorofenol ou 2,4,6-tricloroanilina) são tratados por oxidação na gama de temperaturas de 250 a 320 °C e pressões que vão de 13,8 a 20,7 MPa. No entanto, há compostos aromáticos halogenados mais resistentes (por ex., hexaclorobenzeno, diclorobenzeno e PCB's) que exigem condições operatórias mais severas, isto é, temperaturas e pressões superiores a 320 °C e 20,7 MPa, respectivamente (Copa et al., 1998).

A OSP ocorre normalmente num reactor de fluxo contínuo, embora em alguns casos seja utilizado um sistema de fluxo descontínuo. Os equipamentos comercializados baseiam-se em três configurações distintas:

- sistema com reactor na forma de coluna vertical (acima do solo);
- sistema com reactor na forma de tanque;
- sistema com reactor na forma de tubo vertical (abaixo do solo).

Uma instalação simples de oxidação sob pressão é constituída pelos seguintes elementos:

- bomba de alta pressão para a alimentação do efluente;
 - fonte de oxigénio (compressor de ar ou oxigénio líquido vaporizado);
 - reactor;
 - permutador de calor;
 - separador gás – líquido;
 - controlador do sistema.
-

O efluente a tratar é bombado para o reactor pressurizado usando uma bomba de alta pressão e o ar é injectado recorrendo a um compressor. A mistura efluente-ar, antes de dar entrada no reactor, passa por um permutador de calor em contracorrente com o efluente oxidado onde é aquecida até à temperatura de trabalho. O calor libertado pela oxidação é assim reaproveitado no aquecimento do efluente a tratar. Uma vez optimizadas as condições operatórias dentro do reactor, os compostos orgânicos do efluente são oxidados em compostos mais simples, durante um tempo de residência previamente estabelecido. Quando se atingir o grau de conversão pretendido, o efluente oxidado sai do reactor e entra num separador de fases onde é dividido na corrente gasosa e líquida.

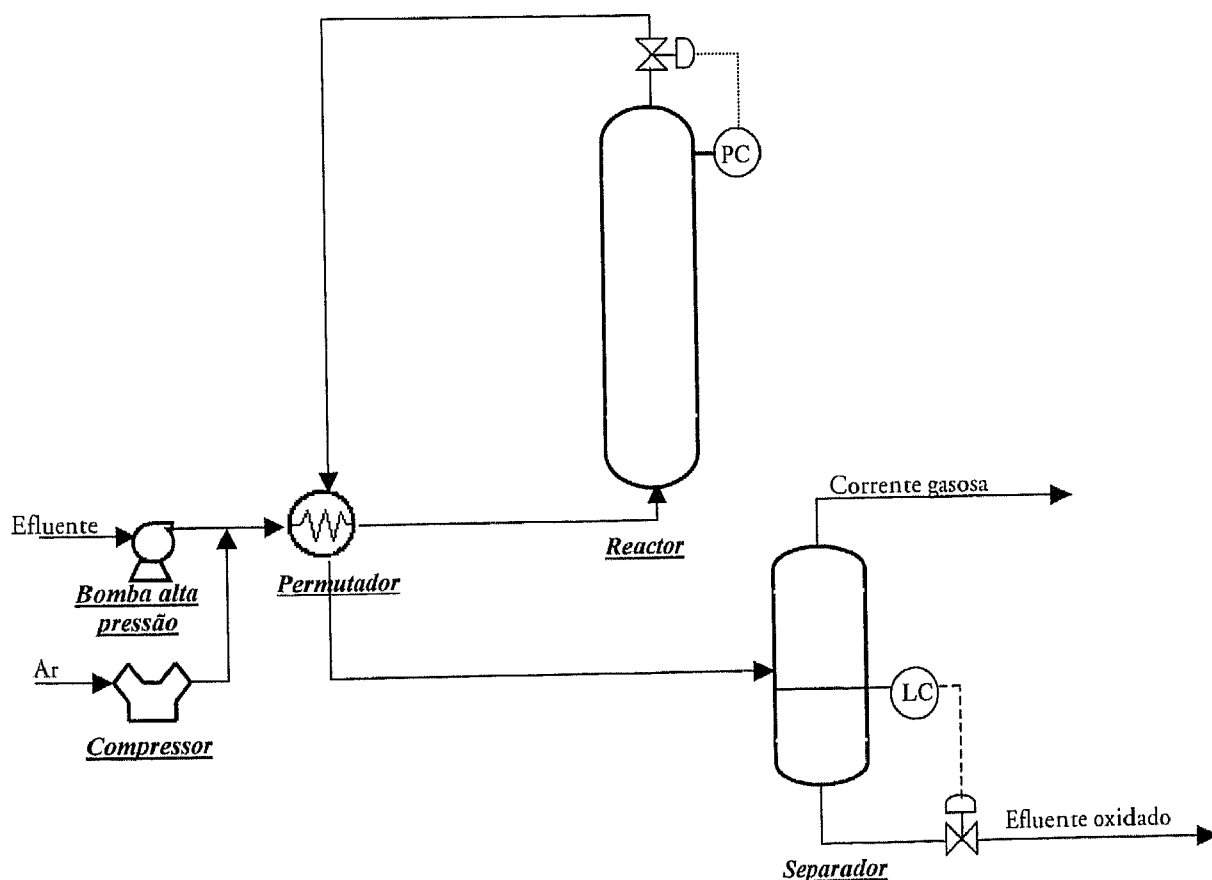


Figura 3. Diagrama processual de uma instalação de oxidação sob pressão.

No tratamento dos efluentes residuais por oxidação sob pressão há a considerar a existência de duas correntes de saída: uma gasosa e outra líquida. Caso o efluente a tratar apresente uma concentração elevada de metais ou sais dissolvidos que precipitam durante a oxidação, na corrente líquida pode coexistir uma fase sólida.

O efluente resultante do processo de oxidação nem sempre é constituído por dióxido de carbono e água, pois há também formação de subprodutos provenientes de reacções incompletas, tais como compostos orgânicos de baixo peso molecular, principalmente ácidos carboxílicos. Estes compostos, devido à sua biodegradibilidade, podem ser tratados por um processo biológico, ou este combinado com um processo físico-químico, produzindo desta forma um efluente que obedeça aos parâmetros estabelecidos pela legislação em vigor, podendo ser descarregado directamente num colector.

A fase sólida constituída geralmente por óxidos de metais e sais insolúveis, tais como sulfatos, fosfatos e silicatos, pode ser tratada juntamente com a fase líquida por um processo biológico, ou separada desta, e após desidratação ser depositada em aterro.

Os compostos orgânicos voláteis, tais como acetona, metanol, acetaldeído e ácido acético, encontram-se distribuídos entre as correntes gasosa e líquida, dependendo a sua concentração na fase gasosa do tipo de efluente a tratar e da concentração na alimentação e na fase líquida oxidada. As concentrações normais destes compostos na fase gasosa são da ordem dos 10 a 1000 mg/l de hidrocarbonetos totais expressos como metano. Os compostos orgânicos emitidos pela corrente gasosa podem ser facilmente controlados por processos usualmente utilizados no tratamento de gases, nomeadamente adsorção em carvão activado, oxidação térmica e torres de lavagem.

Na maioria das aplicações a oxidação sob pressão não é usada como um método de tratamento completo, mas sim como uma etapa de pré-tratamento que reduz a toxicidade e a CQO produzindo assim um efluente com elevado grau de biodegradabilidade que pode ser tratado numa unidade de tratamento biológico.

Para além de aumentar a biodegradabilidade dos efluentes, a OSP possibilita ainda a recuperação de substâncias químicas inorgânicas dos efluentes residuais. Um exemplo deste processo é uma fábrica de pasta de papel situada na Austrália que consegue recuperar 99,9% de produtos químicos.

Ao longo dos anos a oxidação sob pressão tem vindo a aumentar a sua aplicação no tratamento de diversos efluentes residuais com êxitos assinaláveis. A primeira patente de OSP surgiu em 1911 na Suíça, por Strehlenert, e era aplicada no tratamento de licores de sulfito provenientes de efluentes da indústria do papel. E em 1927, Hanglin e Stauf recorreram a este tratamento para purificar soluções contendo sais metálicos e impurezas orgânicas. No entanto, as aplicações industriais só começam verdadeiramente quando são concedidas as patentes às companhias Stora Kopparbergs BA (Sueca) e Sterling Drug Inc. (Americana).

A primeira unidade industrial é instalada por Borregaard em 1958 na Noruega e é usada no tratamento de licores de sulfito, embora mais tarde encerre devido a inviabilidade económica. E em 1960 o processo torna-se viável quando a Zimpro, uma divisão da Sterling Drug Inc, constrói unidades de oxidação sob pressão para o tratamento de lamas activadas provenientes de estações de tratamento de águas residuais e para recuperação de compostos químicos dos efluentes produzidos na indústria da pasta de papel.

Com base no tratamento das lamas foram descobertas novas aplicações para a OSP, tais como condicionamento das lamas para facilitar a sua sedimentação, redução de volume e desidratação e regeneração de carvão activado.

Somente na década de 70 é que surgem com carácter comercial as unidades industriais aplicadas ao tratamento de efluentes perigosos. Actualmente existem mais de 200 unidades de oxidação sob pressão destinadas ao tratamento de uma grande variedade de efluentes, nomeadamente na regeneração do carvão activado, dessulfuração do carvão, produção de energia, tratamento de efluentes da indústria da pasta de papel, tratamento de efluentes da destilação de álcool a partir da cana do açúcar, tratamento de efluentes

da produção de etileno em refinarias e tratamento de lamas activadas, sendo este último o maior campo de aplicação.

São vários os autores que ao longo dos anos se dedicaram ao estudo da oxidação sob pressão. Zimmermann (1958) estudou as condições operatórias da oxidação, aplicações do tratamento e a recuperação de compostos químicos de efluentes provenientes da indústria da pasta de papel.

Teletzke (1964) descreveu os princípios básicos da OSP, efeito da temperatura e pressão na oxidação de diversas substâncias, bem como as aplicações industriais para o tratamento de efluentes gerados na indústria da pasta de papel, lamas activadas e aproveitamento energético.

Pradt (1972) publicou um estudo sobre aperfeiçoamentos da técnica de tratamento de efluentes residuais por oxidação sob pressão, destacando o seu potencial face às técnicas convencionais.

Wilhelmi e Knopp (1979) descreveram o processo de oxidação sob pressão, os aspectos relacionados com o projecto das instalações e os respectivos custos, fazendo a comparação com os da incineração.

Perkow et al. (1981) publicaram uma exímia revisão cobrindo todos os aspectos da oxidação sob pressão, nomeadamente aplicações do tratamento, evolução histórica, escolha do tipo de material para construção do equipamento, utilização de catalisadores e comparação de custos com outros processos de tratamento.

Schaefer (1981) estudou as aplicações do tratamento e produção de energia por oxidação sob pressão de efluentes residuais e custos associados ao processo.

Bailod et al. (1985) apresentaram o custo de investimento previsível num processo de OSP, respectivos custos de operação e proveitos gerados.

Copa et al. (1998) publicaram uma revisão completa abrangendo o estado de desenvolvimento actual da tecnologia, limitações processuais, impacto ambiental, parâmetros críticos de operação e requisitos energéticos.

Chowdhury e Copa (1991) desenvolveram um processo de tratamento de vários efluentes contendo substâncias tóxicas e perigosas à escala piloto e industrial.

Li et al. (1991) compilaram os parâmetros cinéticos da oxidação sob pressão de vários compostos orgânicos em condições subcríticas e supercríticas, propondo um modelo geral de cinética de oxidação de compostos orgânicos.

Mishra et al. (1995) publicaram uma excelente revisão sobre a OSP destacando o mecanismo e a cinética de oxidação dos ácidos carboxílicos, fenóis, cianetos e nitrilos, aplicações industriais incluindo o tratamento de lamas activadas, efluentes da produção de pasta de papel, efluentes da produção de álcool a partir da cana do açúcar, águas residuais contendo cianetos e nitrilos, dessulfuração do carvão, regeneração do carvão activado e produção de energia. Também se referiram ao estudo da OSP em condições supercríticas e aspectos relacionados com a utilização de catalisadores e agentes oxidantes.

Este processo de tratamento e valorização de efluentes residuais apresenta ainda, porém, um elevado potencial de desenvolvimento, pelo que o aperfeiçoamento desta técnica e novas aplicações surgem como uma alternativa promissora e economicamente viável aos processos tradicionais.

3.2 MECANISMOS DE REACÇÃO

A compreensão dos mecanismos envolvidos na reacção de oxidação sobre pressão, é fundamental para o desenvolvimento dos modelos cinéticos da reacção. Os mecanismos de reacção podem ser influenciados pelo tipo de oxidante utilizado, sendo os mais usados o oxigénio e o peróxido de hidrogénio.

Vários estudos têm sido realizados sobre os mecanismos de reacção da oxidação sob pressão de compostos orgânicos em condições subcríticas.

Day et al. (1973) e Williams et al. (1973) concluíram que os mecanismos de radical livre estão envolvidos na oxidação dos ácidos propiónico e butírico, e que o ataque do α - carbono pelo oxigénio é a etapa chave deste mecanismo.

Charest e Chornet (1976) estudaram a oxidação sobre pressão do carvão activado e concluíram que os mecanismos desta reacção envolvem radicais livres.

Lee (1990) propõe uma série de reacções envolvidas na oxidação do ácido acético e da acetamida na presença de peróxido de hidrogénio. O radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) é considerado como a espécie oxidante dominante.

As reacções em fase aquosa envolvendo o radical hidroxilo podem ser classificadas segundo três mecanismos:

- a) Adição do radical hidroxilo,
- b) Abstracção de hidrogénio,
- c) Transferência de electrões.

O mecanismo segundo o qual ocorre a reacção de oxidação depende essencialmente do tipo de composto orgânico e das condições operatórias. Para as gamas de temperaturas usualmente utilizadas na OSP, o mecanismo envolvido é a abstracção do hidrogénio nas etapas iniciais da reacção de oxidação.

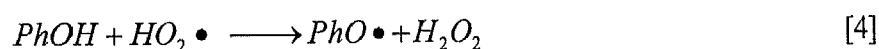
Os mecanismos de reacção de radical são responsáveis pela oxidação sob pressão dos compostos orgânicos em condições subcríticas e supercríticas. A mudança da concentração iónica que ocorre na água em condições supercríticas não parece influenciar a formação do radical hidroxilo e as reacções subsequentes. Esta teoria é suportada pelas reacções de formação do radical livre, geralmente associadas à oxidação sob pressão dos compostos orgânicos.

Na ausência de agentes iniciadores, os radicais livres ($R\bullet$) formam-se pela reacção do oxigénio com a ligação mais fraca $C-H$ dos compostos orgânicos oxidados, como se mostra nas seguintes expressões (1 e 2)



em que R representa o grupo orgânico funcional.

No caso da oxidação sob pressão do fenol em condições subcríticas, verifica-se que o mecanismo envolvido nas etapas iniciais é a reacção entre o oxigénio e a ligação $O-H$, como representado nas seguintes reacções 3 e 4:



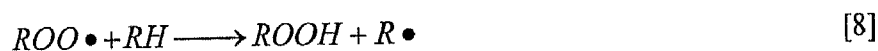
O peróxido de hidrogénio formado nas reacções 2 e 4 é decomposto posteriormente em radicais hidroxilos ($HO\bullet$) através da seguinte reacção:



O radical hidroxilo formado na reacção 5 reage com os compostos orgânicos do efluente residual, formando o radical orgânico ($R\bullet$), o qual reage com o oxigénio originando o radical orgânico peróxi ($ROO\bullet$), como apresentado seguidamente:



O radical $ROO\bullet$ reage com o átomo de hidrogénio do composto orgânico produzindo o composto orgânico hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical orgânico:

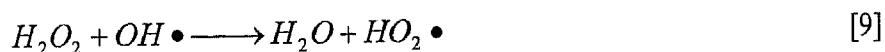


Como o hidroperóxido é instável, decompõe-se facilmente em compostos orgânicos de baixo peso molecular, em reacções sucessivas até à formação de compostos estáveis, tais como o ácido acético e fórmico. Caso as condições operatórias no reactor sejam as necessárias para a oxidação completa dos compostos orgânicos, estes ácidos são convertidos em dióxido de carbono e água.

Os mecanismos de reacção por radical livre consistem na reacção dos radicais peróxi com as ligações α - carbono dos compostos orgânicos de elevado peso molecular, existindo porém outros tipos de mecanismo de ruptura da ligação C-C, por exemplo β - carbono ou γ - carbono.

Utilizando como oxidantes o oxigénio e o peróxido de hidrogénio é possível encontrar dois tipos de mecanismos que iniciam as reacções em cadeia de radicais livres. No caso do oxigénio, este reage directamente com o composto orgânico produzindo radicais orgânicos e radicais hidroxilos (eq. 1). Usando peróxido de hidrogénio verifica-se a existência de duas etapas na reacção de oxidação: inicialmente o peróxido de hidrogénio decompõe-se em radicais hidroxilos, os quais posteriormente reagem com o composto orgânico (eq. 5 e 6). Este facto explica o efeito positivo que tem a adição de peróxido de hidrogénio nos sistemas de oxidação sob pressão, originando um aumento da velocidade de reacção e consequente incremento das taxas de conversão dos compostos orgânicos num curto espaço de tempo.

Rivas et al. (1998) observaram que uma quantidade significativa de peróxido de hidrogénio é usada ineficientemente, sendo removida por equações paralelas (eq. 5, 9 e 10) que não contribuem para a oxidação do composto a tratar. Este facto deve-se à elevada concentração local do peróxido de hidrogénio que é injectada no reactor na fase inicial da oxidação



As energias de activação envolvidas nos dois tipos de radicais formados nas reacções são similares e da ordem dos 200 KJ/mol. Ambos os radicais $HO\bullet$ e $HO_2\bullet$ participam inicialmente nas cadeias de reacção através dos mecanismos de abstracção de hidrogénio.

A velocidade de formação dos radicais é maior que a constante de propagação, sendo a abstracção do hidrogénio a etapa limitadora no processo de oxidação sob pressão, devido à baixa concentração de radicais $HO\bullet$ e $HO_2\bullet$ quando comparadas com a das moléculas de oxigénio e peróxido de hidrogénio.

A eficiência da utilização do oxigénio e do peróxido de hidrogénio num sistema de oxidação sob pressão é cineticamente comparável e explica-se pelo facto de um sistema que contém inicialmente apenas oxigénio produzir peróxido de hidrogénio através das reacções de propagação, enquanto um sistema constituído por peróxido de hidrogénio gera oxigénio através de reacções térmicas de decomposição.

3.3 CINÉTICA DE REACÇÃO

O conhecimento dos parâmetros cinéticos duma reacção de oxidação é uma fase importante na optimização das condições operatórias de um processo de tratamento de efluentes residuais, permitindo o desenvolvimento do projecto mais adequado às necessidades, com a consequente redução dos custos operatórios.

Existem vários estudos sobre cinética e mecanismos das reacções que ocorrem durante o processo de oxidação sob pressão, seja com compostos puros, seja com efluentes contendo substâncias tóxicas e perigosas. Dada a sua importância foram estudadas com maior detalhe as cinéticas de reacção em soluções aquosas contendo ácidos carboxílicos, fenóis, cianetos e nitrilos.

A oxidação sob pressão dos compostos orgânicos nem sempre é completa, originando a formação de dióxido de carbono e água, podendo também ocorrer a formação de alguns

compostos orgânicos de baixo peso molecular, nomeadamente ácidos carboxílicos. Estes compostos intermédios são bastantes resistentes à oxidação, pois para a sua destruição exigem condições operatórias severas, isto é, temperaturas superiores a 300 °C.

A baixa velocidade com que ocorre esta reacção é a maior limitação no processo de oxidação, pelo que há necessidade de desenvolver estudos específicos para a determinação dos parâmetros cinéticos das reacções envolvendo os compostos orgânicos intermédios.

Usando ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (mono- e dicarboxílicos, C1 a C6) realizaram-se ensaios na gama de temperaturas de 230 a 290 °C e pressões parciais de oxigénio de 0,35 a 12,8 MPa. Devido à baixa velocidade de reacção empregaram-se vários catalisadores homogéneos e heterogéneos. Os resultados destes estudos mostraram que a ordem da reacção encontra-se entre 1 e 1,5 em relação aos ácidos carboxílicos, respectivamente em reacções com ou sem catalisadores. A ordem de reacção em relação ao oxigénio é de 1 para a oxidação do ácido fórmico e 1,5 para o ácido acético na presença catalisadores (Levec e Smith, 1976), embora na sua ausência diminua para valores de 0,31 a 0,46. A ordem da reacção em relação ao oxigénio é muito próxima de zero (0,1-0,2) quando não se usam catalisadores na oxidação dos ácidos carboxílicos, como foi demonstrado em alguns trabalhos experimentais (Mishra et al., 1995).

A velocidade de oxidação aumenta com o aumento do peso molecular dos compostos orgânicos, quer a reacção ocorra em presença ou não de catalisador, sendo o ácido fórmico o mais facilmente oxidado no conjunto dos ácidos carboxílicos. As moléculas de elevado peso molecular são oxidadas a moléculas mais simples de baixo peso molecular, o ácido acético é na maioria dos casos o produto final da reacção. Porém a acetona, 2-butanona e acetaldeído são compostos precursores da formação do ácido acético a partir dos compostos de elevado peso molecular.

Estudos de oxidação sob pressão de cianetos e nitrilos a temperaturas de 100 – 250 °C e pressões de 0 - 1,5 MPa, demonstraram que a reacção é de 1ª ordem em relação a estes compostos e 0 a 1,0 em relação ao oxigénio. Conclusão semelhante obteve-se em relação à ordem da reacção de oxidação dos fenóis à temperatura de 130 – 340 °C e pressões de 0,3 – 15,2 MPa. Em relação ao oxigénio a ordem de reacção varia entre 0 e 1,5 (Mishra et al., 1995).

Estes estudos demonstram a existência de um período de indução durante a oxidação do fenol, o qual depende da concentração do oxigénio, temperatura, concentração do catalisador e do tipo de fenol. Neste período a velocidade de reacção é muito baixa, seguindo-se uma etapa na qual se verifica o aumento rápido da velocidade de oxidação, atingindo-se a máxima oxidação.

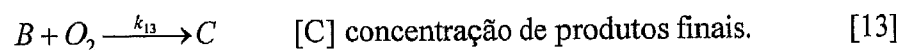
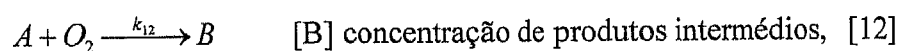
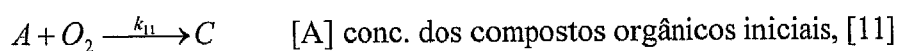
Mishra et al. (1994) mostraram que em determinadas condições de temperatura pode existir uma terceira fase na qual a oxidação diminui, devido à resistência dos compostos de baixo peso molecular, principalmente ácidos carboxílicos formados durante a oxidação das etapas anteriores.

A formação de compostos intermédios no decorrer da reacção de oxidação de compostos orgânicos, tais como ácidos carboxílicos, leva à sua acumulação durante o processo. Em consequência, verifica-se o aparecimento de sucessivas fases de abrandamento da reacção, quando esta é seguida através de parâmetros não específicos como a CQO, havendo, assim, duas ou mais constantes de velocidades de reacção ($k_1, k_2, \dots, k_n$) de valores inferiores à constante inicial.

O modelo geral proposto por Li et al. (1991) para a cinética da reacção sob pressão é baseado num esquema simplificado de reacções envolvendo a formação e destruição de compostos intermédios. Alguns dos compostos orgânicos são oxidados a produtos finais durante a reacção, enquanto outros são transformados em compostos intermédios estáveis.

Assim, nas correntes líquida e gasosa resultantes do tratamento do efluente residual, podem existir três grupos de compostos orgânicos que são classificados consoante o seu grau de oxidação. O grupo A agrega os compostos iniciais e intermédios instáveis, o

grupo *B* corresponde aos compostos intermédios refractários, por exemplo o ácido acético, e, por último, o grupo *C* é constituído pelos produtos finais. As reacções que ocorrem durante a oxidação podem ser representadas pelas seguintes equações:



A velocidade global da oxidação depende da velocidade de formação dos produtos finais, bem como da velocidade de formação e destruição dos compostos intermédios estáveis, como o ácido acético, acetaldeído, metanol e etanol.

A relação entre a formação de ácido acético e a formação de produtos finais é definida por Li et al. (1991) como ponto de selectividade, α ,

$$\alpha = \frac{\text{velocidade de formação do ácido acético}}{\text{velocidade de formação do dióxido de carbono}} \quad [14]$$

cujo valor varia entre 0 e 1. Para águas residuais com elevada concentração de compostos orgânicos de cadeia curta, incluindo os compostos com apenas dois átomos de carbono, como o etanol, o valor de α aproxima-se de 1.

No caso particular do fenol e 2-clorofenol, Li et al. (1991) determinaram os valores do ponto de selectividade como sendo 0,15 e 0,37 – 0,96, respectivamente. A variação do valor de α para o 2-clorofenol está associada à influência da temperatura na oxidação, a qual origina diferentes tipos de reacções intermédias na destruição deste composto.

O ponto de selectividade pode ser utilizado para caracterizar a resistência do efluente residual ao processo de oxidação.

As energias de activação dos compostos intermédios estáveis são mais elevadas do que as dos compostos orgânicos de elevado peso molecular. Assim, a velocidade de formação e destruição destes compostos intermédios estáveis deve ser incluída na expressão da velocidade global da reacção.

Com base em estudos realizados com compostos orgânicos e efluentes residuais, Li et al. (1991) propõem que a cinética da reacção de oxidação sob pressão pode ser representada por uma reacção de 1ª ordem em relação a $[A]$ ou $[B]$ e de ordem n em relação ao oxigénio, sendo na maioria dos casos de ordem zero.

As concentrações dos grupos A e B podem ser expressas em termos de carbono orgânico total (COT), carência química de oxigénio (CQO) ou carência total de oxigénio (CTO).

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times C \quad [15]$$

sendo C a concentração de compostos oxidáveis, k_0 a constante de velocidade da reacção (s^{-1}), E a energia de activação (KJ/mol), R a constante dos gases perfeitos (J/mol K), T a temperatura (K) e t o tempo de oxidação (s).

Nesta teoria é assumido que a pressão parcial de oxigénio e a mistura gás-líquido são suficientes para fornecer o oxigénio de forma ilimitada à fase líquida.

Este modelo generalizado é adaptado a uma grande variedade de compostos orgânicos, efluentes residuais e lamas activadas em condições subcríticas e supercríticas.

A cinética da reacção de oxidação de compostos orgânicos utilizando como oxidantes o oxigénio ou o peróxido de hidrogénio pode ser comparável, embora a velocidade inicial em condições subcríticas seja menor no caso do primeiro, devido a limitações da transferência de massa do oxigénio entre a fase gasosa e líquida. Em condições supercríticas a transferência de massa do oxigénio não é um factor limitante da reacção, sendo, por isso, a velocidade de oxidação independente da concentração do oxigénio.

A determinação dos valores da constante de velocidade da reacção [11], k_{11} , pode ser efectuada através da equação da velocidade inicial de reacção, que se encontra descrita na literatura. O valor da constante de velocidade da reacção [13], k_{13} , pode ser determinado pela equação de velocidade de Foussard para o ácido acético em condições subcríticas de temperatura. Para temperaturas supercríticas, no caso de ser utilizado o oxigénio como oxidante, este valor pode ser determinado pela equação de Wightman. Se for utilizado o peróxido de hidrogénio a constante de velocidade recomendada é a do ácido acético (Lee, 1990). O valor da constante de velocidade da reacção [12], k_{12} , pode ser obtido experimentalmente.

Se k_{12} for muito menor do que k_{11} conclui-se que os compostos orgânicos existentes nos efluentes podem ser facilmente oxidados a dióxido de carbono e água. Caso k_{12} apresente um valor elevado é de esperar que a oxidação não seja completa, implicando a formação de produtos intermédios como o ácido acético.

Para a maior parte dos efluentes o valor da energia de activação para a reacção [12], E_{12} , é aproximadamente igual à energia de activação da reacção [11], E_{11} , desde que os grupos *B* e *C* representem produtos de degradação de reacções similares. Se a energia de activação da reacção [13], E_{13} , for maior do que E_{11} e E_{12} , isso significa que a energia limitante de oxidação do ácido acético é maior, sendo este um composto intermédio relativamente estável.

Para maioria dos compostos orgânicos consegue-se uma percentagem de destruição de 99% destes trabalhando a temperaturas na ordem dos 200 – 280 °C e com tempos de residência de 15 a 60 minutos. Este resultado é conseguido na fase inicial de elevada velocidade de reacção com constantes de velocidades, k_0 , de 0,08 a 0,3 min⁻¹ (Copa et al., 1998).

Para acelerar a velocidade de reacção de alguns compostos mais resistentes é possível ajustar o pH para valores mais baixos e utilizar catalisadores.

Os efeitos da concentração da água e da pressão deveriam ser considerados no modelo da cinética global, uma vez que a água está envolvida nas etapas intermédias da

oxidação assim como nas reacções de hidrólise. No entanto, como em condições subcríticas a quantidade de água disponível na oxidação é muito elevada, a sua concentração é constante durante a oxidação podendo ser desprezada a sua influência no cálculo da velocidade de reacção.

O efeito da pressão também não é considerado na determinação da velocidade de reacção em condições subcríticas de oxidação, desde que se opere a uma pressão tal que mantenha a água no estado líquido.

A velocidade da reacção é mais sensível à temperatura do que à pressão, desde que seja fornecida a quantidade estequiométrica de oxigénio e a pressão seja a necessária para controlar a evaporação da água.

Em condições supercríticas a pressão desempenha um papel importante, devido à densidade da água variar de forma significativa com a pressão a temperatura determinada.

O efeito da pressão na constante de velocidade de reacção é expressa pela seguinte equação [16]:

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = - \Delta V^\circ / RT \quad [16]$$

- onde, k - constante de velocidade,
 ΔV° - volume de activação (dm^3/mol),
 R - constante dos gases perfeitos ($\text{atm} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$),
 T - temperatura (K),
 P - pressão (atm)

O volume de activação é a medida da influência da pressão na constante de velocidade, do mesmo modo que a energia de activação é a medida da influência da temperatura na constante de velocidade.

A determinação dos parâmetros cinéticos da oxidação do fenol em condições supercríticas tem sido objecto de vários estudos, nomeadamente por Krajnc e Levec (1996) e Koo et al. (1997). Este interesse deve-se fundamentalmente a três factores, respectivamente a sua não biodegradabilidade, toxicidade e possibilidade de ser facilmente encontrado em águas residuais. Thornton e Savage (1992) estudaram a cinética de oxidação do fenol em condições próximas das supercríticas e também supercríticas, isto é, temperaturas de 300 a 420 °C e pressões de 18,8 a 27,8 MPa.

Com base nesses estudos estimaram a seguinte expressão para a velocidade de reacção:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \times \exp^{-E/RT} [Ph]^1 \times [O_2]^{0,5} \times [H_2O]^{0,7} \quad [17]$$

onde [Ph] representa a concentração de fenol, $[O_2]$ a concentração de oxigénio e $[H_2O]$ a concentração da água.

A concentração da água foi referenciada na expressão da velocidade porque em condições supercríticas é um factor importante na oxidação, devido ao facto da densidade da água variar grandemente com a pressão nestas condições operatórias.

De acordo com os estudos efectuados por Koo et al. (1997) a velocidade de reacção é dependente da temperatura, concentração de oxigénio, água e fenol. Para concentrações de oxigénio superiores a 300% das estequiométricas, a sua variação não afecta a velocidade de reacção, podendo-se desprezar o termo relativo à concentração de oxigénio na determinação da velocidade global da reacção.

3.4 UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES

A adição de catalisadores no processo de oxidação pode ser uma solução para reduzir as condições de severidade requeridas na destruição de compostos mais resistentes, sem pôr em causa a eficiência do tratamento por oxidação sob pressão do efluente residual.

A utilização de temperaturas e pressões baixas diminui os problemas de corrosão do equipamento e consequentemente reduz os custos de operação.

Praticamente todos os metais de transição que mudam de valência facilmente são utilizados como catalisadores nas reacções de oxidação em fase aquosa. Os catalisadores podem ser homogéneos, como os sais de metais, ou heterogéneos, isto é, impregnados num suporte.

Os catalisadores de sais de cobre apresentam uma elevada actividade independentemente da concentração utilizada, sendo o mais activo dos catalisadores homogéneos. Outro catalisador homogéneo com elevada actividade é o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. A acção dos catalisadores é bastante melhorada por adição de radicais livres como peróxido de hidrogénio. Alguns destes catalisadores apresentam como desvantagem a sua toxicidade no efluente oxidado, pelo que é necessário efectuar a sua precipitação e remoção do efluente final.

O uso de catalisadores heterogéneos tem surgido como uma alternativa aos catalisadores homogéneos apresentando em alguns casos uma apreciável melhoria na acção catalítica. Na utilização destes catalisadores há a ter em conta a sua estabilidade e que não sejam lixiviados para o efluente final por reagirem com ácidos presentes.

A preparação deste tipo de catalisadores envolve uma coprecipitação dos hidróxidos de metais seguido de uma calcinação a 560 °C.

Os catalisadores heterogéneos mais activos utilizados na oxidação sob pressão são o Cu/Mn/Fe. Mishra et al. (1995) descrevem a utilização de metais suportados em Ti-Zr ou óxidos de titânio como catalisadores na oxidação de efluentes residuais. Em 1992 é obtida a patente para sistemas de catalisadores constituídos por óxido de Fe, Ti, Si e Zr, e um elemento entre o Co, Ni, Ce e metais nobres.

De entre os catalisadores heterogéneos utilizados para melhorar a oxidação de efluentes em fase aquosa, o composto de óxidos de Mn/Ce apresenta maior actividade em relação aos catalisadores homogéneos de cobre. Estudos efectuados sobre a oxidação do fenol e outros compostos poluentes na presença de catalisadores com metais nobres, tais como Pt, Ru, Rh, Ir e Pd, demonstraram que a actividade do Ru, Pt e Rh é maior do que a do

catalisador de cobre, e o Rh superior à dos outros dois. O Ru pode ser usado como promotor do catalisador de Mn/Ce, obtendo uma remoção de COT de cerca de 94,8% na oxidação de soluções aquosas de fenol usando catalisador de Ru/Ce.

Hamoundi et al. (1999) estudaram o efeito da utilização do catalisador de Mn/CeO₂ na oxidação do fenol. Krajnc e Levec (1997) usaram catalisadores de CuO/ZnO/CoO em condições supercríticas. Outros investigadores estudaram a oxidação sob pressão de soluções aquosas de fenol utilizando como catalisadores Fe₂O₃, Cu-Fe-Bi-K, Cu/C, 5% de Pt/Al₂O₃.

Em estudos efectuados na oxidação dos ácidos carboxílicos foram utilizados catalisadores homogêneos de sulfato e nitrato de cobre e catalisadores heterogêneos de Cu, Pd, CoO/ZnO, cromato de cobre, óxido de ferro, óxidos complexos de Co/Bi, Ru/Ce e Mn/Ce. Levec e Smith (1976) estudaram o efeito da adição de catalisadores de CuO/MnO/LaO suportados em ZnO e Al₂O₃ na OSP do ácido acético. O catalisador heterogêneo mais activo foi o Co/Bi, devendo-se a sua actividade à presença de locais básicos à superfície onde o ácido acético é adsorvido, seguindo-se uma reacção redox entre o catalisador e o ácido adsorvido que induz a sua destruição. A utilização do catalisador Mn/Ce na oxidação de ácidos carboxílicos resulta numa completa destruição do ácido acético a 200 °C.

Durante a oxidação do azoto de compostos nitrogenados este é convertido em amónia que é muito resistente à oxidação. Assim, é necessário desenvolver catalisadores capazes de oxidar este composto em condições moderadas de oxidação. Para o tratamento de efluentes com este tipo de compostos foram sugeridos os catalisadores de Fe, Co, Pd, Ir, Pt, Cu, Mn, Ni e Ru ou seus sais solúveis.

Em efluentes residuais contendo aminas, amidas e aminoácidos, o catalisador de ferro apresenta uma boa actividade.

A adição de Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Ca²⁺ ou outros iões metálicos estáveis, seguida da oxidação num reactor contendo catalisadores sólidos tem sido sugerida para tratamento de efluentes contendo compostos de fósforo e de enxofre.

O uso de sulfato de cobre como catalisador na OSP de efluentes contendo acrilonitrilos melhora substancialmente a remoção de CQO, atingindo-se os 95-98%.

No tratamento de efluentes da destilação de álcool por OSP a utilização dos catalisadores Fe^{3+} ou Cu^{2+} e a adição de peróxido de hidrogénio tem demonstrado bons resultados.

De entre os vários catalisadores, tais como CuO , MnO_2 , ZnO , SeO_2 utilizados na OSP do efluente proveniente da produção de pasta de papel, o óxido de selénio, SeO_2 , mostrou uma substancial eficiência.

Em suma, os catalisadores heterogéneos de Ru suportado em alumina, óxidos de Mn/Ce, óxidos de cobre suportados e os óxidos de Co/Bi são sistemas muito promissores.

3.5 ASPECTOS ECONÓMICOS

O investimento num processo de tratamento de efluentes por oxidação sob pressão é elevado e depende de uma série de factores, tais como caudal a tratar, teor de CQO do efluente, severidade das condições de operação e material de construção do sistema. São estas variáveis que determinam o volume do equipamento e o tipo de materiais aplicáveis na construção de uma unidade de tratamento por OSP.

Na escolha do material de construção do equipamento é essencial conhecer as condições operatórias de pressão e temperatura, assim como a composição química do efluente a tratar, nomeadamente o seu teor em cloretos. O conhecimento destes factores é importante na prevenção de eventuais problemas de corrosão do equipamento. Se o efluente não tiver de cloretos, o material a utilizar na construção do sistema pode ser aço inoxidável; caso a concentração em cloretos seja elevada ter-se-á que optar por um material resistente e dispendioso, tal como o titânio.

No projecto de uma instalação que opere com esta técnica, cerca de 50 % do custo total do investimento deve-se ao custo do reactor. Uma das possibilidades de minimizar esta parcela é reduzir a pressão de trabalho dentro do reactor, o que permite optar por reactores de paredes mais finas, portanto mais económicos.

A redução da pressão consegue-se à custa do aumento da temperatura do efluente à entrada do reactor. Contudo, esta opção de elevar a temperatura implica o aumento da área do permutador e tem como consequência o aumento do custo deste. Torna-se, por isso, fundamental encontrar o ponto óptimo de temperatura versus custo do permutador de calor, de forma a minimizar o custo de investimento.

Os custos de operação de uma unidade de oxidação sob pressão são função da sua capacidade operatória e devem-se maioritariamente à energia gasta pelo compressor na injeção de ar no sistema e pela bomba de alta pressão requerida para alimentar o efluente ao reactor. Para minimizar estes gastos deve-se optar por utilizar oxigénio puro em vez de ar.

Comparativamente com outros processos de oxidação térmica, como a incineração, a oxidação sob pressão apresenta custos de operação cerca de 70 % inferiores, facto que se deve à menor quantidade de energia requerida durante o processo. A única energia necessária no tratamento do efluente é a diferença de entalpias entre a corrente de entrada e saída. No caso da incineração há que acrescentar a energia gasta para a completa evaporação da água.

Contrariamente ao menor custo de operação, o capital investido neste tratamento é aproximadamente 50% superior ao do investido na incineração (Wilhelmi e Knopp, 1979).

Na destruição de 1 g/l de CQO do efluente por oxidação sob pressão obtém-se um gradiente de temperatura de 3,2 K. Assim, se a alimentação apresentar uma carência química de oxigénio (CQO) superior a 10000 - 20000 mg/l, a oxidação sob pressão torna-se um processo auto-sustentável energeticamente e pode ser potencial produtor de energia. A energia gerada pode recuperar-se sob a forma de vapor, água quente ou após conversão em energia eléctrica (Perkow et al., 1981).

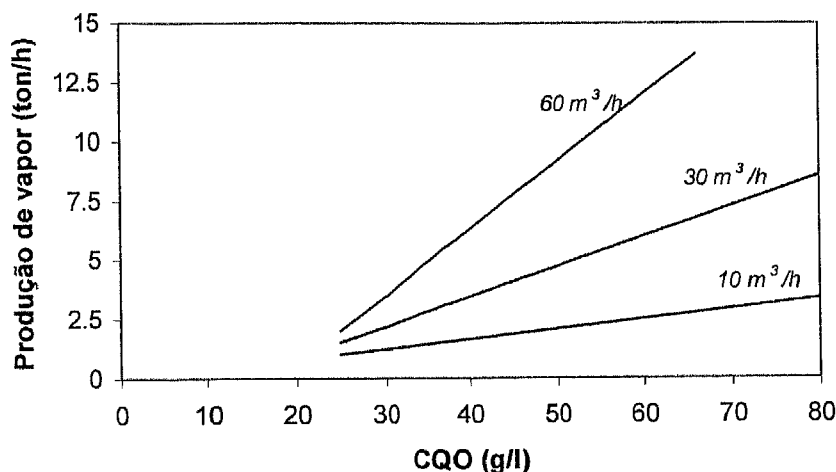


Figura 4. Produção de vapor em função do teor de CQO de um efluente residual durante um processo de oxidação sob pressão (Perkow et al., 1981).

A figura 4 representa a produção de vapor em função da carência química de oxigénio de um efluente, a diferentes caudais volumétricos de alimentação. Este estudo baseou-se na destruição de 90% da CQO de um efluente residual, quando oxidado à temperatura de 300 °C e 25 MPa.

Considerando que a produção de vapor num processo de oxidação sob pressão só é economicamente viável quando é produzido um caudal superior a 2 ton/h, pela análise da figura 4 verifica-se que só para valores superiores a 25-30 g/l de CQO é que se torna rentável a recuperação de energia sobre a forma de vapor de água. Desta forma, pode-se concluir que os custos energéticos diminuem à medida que aumenta o teor da CQO do efluente a tratar, o que se explica pelo facto da produção de vapor aumentar mais significativamente que a energia gasta pelo compressor. No entanto, para oxidar correntes com elevados teores de CQO são necessárias maiores quantidades de oxigénio, portanto compressores e sistemas de geração de vapor de maiores dimensões, o que origina o aumento do capital investido.

A figura 5 representa a evolução dos custos relativos em função do teor em CQO do efluente residual, observando-se que a parcela relativa ao investimento inicial é aquela que tem maior peso no custo total do processo de tratamento, tornando-se por isso o sistema muito sensível a alterações nesta parcela. No entanto, é visível a redução de custos totais com o aumento de CQO devido à rentabilização energética do processo de oxidação sob pressão.

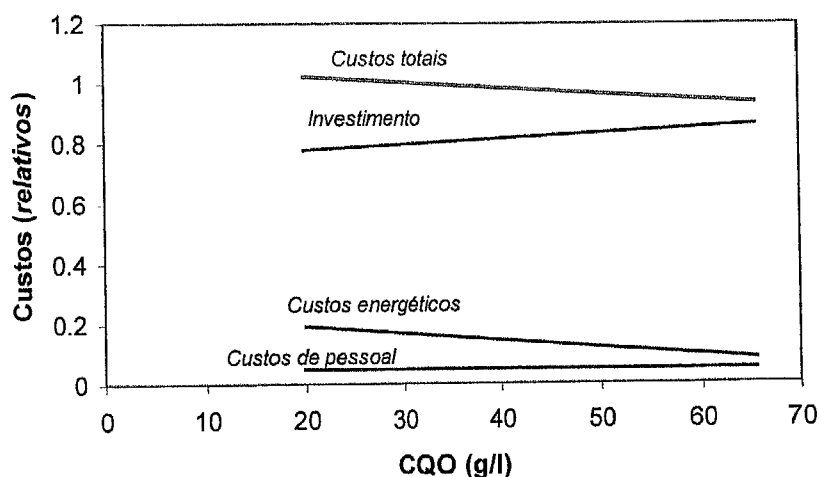


Figura 5. Custos relativos de uma unidade de oxidação sob pressão com um caudal de efluente de 60 m³/h. Condições de operação: 300 °C, 25 MPa (Perkow et al., 1981).

A oxidação sob pressão apresenta como desvantagens os elevados custos de capital e de operação, consumo energético e dificuldades de manutenção. A maioria destes problemas surge em resultado das elevadas pressões operatórias necessárias para manter a água no estado líquido, permitindo a destruição dos poluentes.

A utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos (Cu²⁺, Fe²⁺, CuO/ZnO, etc.) pode ser uma solução para baixar a pressão e a temperatura, conseguindo-se, assim, trabalhar em condições moderadas de reacção, e, consequentemente, reduzir os custos de operação.

3.6 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

3.6.1 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO NO TRATAMENTO DE LAMAS ACTIVADAS

À medida que o número de estações de tratamento de águas residuais aumenta, bem como a sua eficácia, acentua-se o problema da deposição das lamas activadas que são geradas em cada vez maior quantidade. Por outro lado, o aumento das restrições ambientais, bem como a opinião pública desfavorável quanto à aplicação deste produto na agricultura, deposição a céu aberto e incineração, impõem que se encontre outras alternativas para o destino final.

A oxidação sob pressão tem sido bem sucedida no tratamento de lamas activadas, pois mais de 50% das instalações existentes destinam-se a este propósito.

As condições normais de oxidação de um processo de OSP para o tratamento de lamas activadas são temperaturas na ordem dos 200 °C e pressões que variam entre 3-4 MPa. Porém, com estas condições apenas se consegue uma redução de 5-15 % do valor inicial da CQO. Na verdade, o principal objectivo deste tratamento é tornar as lamas estéreis, biologicamente estáveis, fáceis de sedimentar e com boa compactação, resultando assim uma substancial redução de volume e custos de deposição.

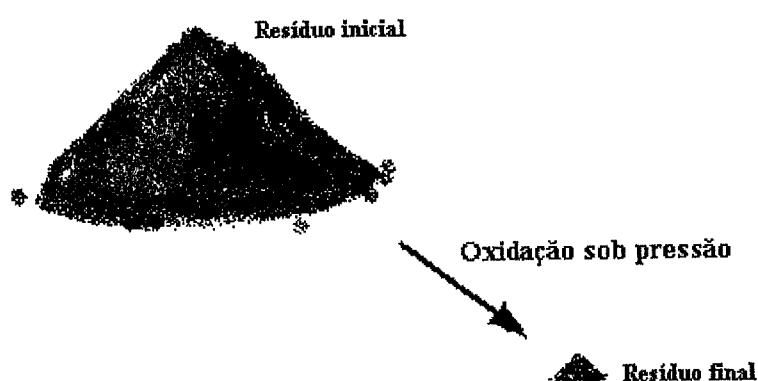


Figura 6. Esquema simplificado da redução de volume obtido após tratamento por oxidação sob pressão.

Diversos investigadores, nomeadamente Zimmermann (1958) e Khan et al. (1999), entre outros, concluíram que a temperatura e a pressão são as variáveis com maior influência na oxidação das lamas activadas. Para temperaturas inferiores a 200 °C os lípidos são mais resistentes à degradação do que as proteínas e as fibras; porém, acima de 200 °C os lípidos são facilmente degradáveis. Embora na composição inicial das lamas não se encontrem açúcares, estes surgem em pequenas quantidades quando a oxidação se efectua a temperaturas na ordem de 150-175 °C, em resultado da hidrólise dos polissacarídeos. Este facto indica a tendência que as grandes moléculas têm para se hidrolisar em monómeros a baixas temperaturas de oxidação.

O grau de oxidação obtido depende das dimensões da instalação de tratamento, da área disponível para a deposição final do resíduo e dos custos energéticos associados. Um grau de oxidação baixo significa um maior volume de sólidos residuais para deposição em aterro.

Estudos efectuados por Teletzke (1966) mostraram que utilizando baixas pressões a maior parte do enxofre é oxidado a sulfato que se solubiliza na solução, eliminando assim possíveis odores desagradáveis das lamas. Por seu lado, o fósforo é precipitado no bolo ficando o efluente isento de fosfatos e o azoto orgânico é convertido em aminoácidos solúveis e em amónia que surgem no filtrado. No entanto, é também possível reter uma parte significativa destes compostos no resíduo sólido, bastando operar a baixas temperaturas; mesmo assim o grau de oxidação é suficiente para obter um resíduo filtrável que pode ser separado por sedimentação, filtração em leito de areia, filtração em vácuo e centrifugação. O resíduo desidratado pode ser posteriormente depositado em aterro. O efluente obtido após a oxidação apresenta CQO elevada e razão de CBO/CQO alta, sendo facilmente tratado por um processo biológico aeróbio. Os gases gerados durante o processo de oxidação são constituídos por azoto, dióxido de carbono, oxigénio e hidrocarbonetos (menos de 0,02% em volume) não causando assim graves problemas de poluição ambiental.

Estudos de OSP em lamas provenientes do tratamento de digestão anaeróbia mostram que estas não são fáceis de degradar quando comparadas com as lamas provenientes do

tratamento por digestão aeróbia e contêm resíduos orgânicos que favorecem a sua degradação biológica. Os produtos finais resultantes da oxidação sob pressão de lamas de digestão anaeróbia são ácidos orgânicos de cadeia curta (principalmente ácido acético), amónia, nitratos, nitritos, azoto orgânico e dióxido de carbono. De entre os metais contidos nas lamas só o cobre foi encontrado no efluente de oxidação sob pressão, ficando todos os restantes no resíduo, pelo que é necessário efectuar a sua estabilização antes da deposição final (Mishra et al., 1995).

A possibilidade de produzir metano por oxidação sob pressão utilizando como substrato as lamas activadas tem sido alvo de alguns estudos. A condição fundamental para a aplicabilidade deste processo é que toda a matéria orgânica contida nas lamas esteja sob a forma de sólidos suspensos voláteis, de modo a que a primeira fase da geração de metano seja a destruição destes sólidos por OSP. Para o sucesso deste processo é determinante que as condições operatórias utilizadas evitem a formação de compostos tóxicos e/ou inibidores que possam influenciar a produção de metano no tratamento anaeróbio subsequente. As temperaturas consideradas ideais para a minimização simultânea da formação de formaldeído e resíduos contendo nitrogénio são de cerca de 230 °C, verificando-se a destruição de 66% dos sólidos suspensos voláteis sob estas condições (Mishra et al., 1995).

De forma a melhor compreender o desempenho das reacções de oxidação que ocorrem durante o processo de tratamento de lamas activadas por OSP foram elaborados diferentes modelos.

Ploos Van Amstel e Rietema (1973), propuseram um modelo onde identificaram três grupos de componentes: compostos facilmente oxidáveis, difíceis de oxidar e não oxidáveis a temperaturas inferiores a 287 °C. Neste último grupo encontram-se os ácidos de baixo peso molecular formado durante a oxidação, como por exemplo o ácido acético, que devido à sua resistência à oxidação é um factor limitante na reacção.

O modelo de cinética proposto por Li et al. (1991), foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos na oxidação sob pressão de lamas activadas, tendo

determinado o ponto de selectividade, α , como sendo 0,15 o que significa que o efluente final apresenta uma concentração elevada de compostos de baixo peso molecular. O valor obtido para o ponto de selectividade por Li et al. (1991), não é consensual, pois é contrário ao determinado por outros investigadores que observaram a presença de quantidades apreciáveis de ácido acético no efluente final (Foussard et al., 1989). A explicação para esta contradição deve-se a diferentes técnicas de monitorização do grau de oxidação: Li et al (1991) analisaram a carência química de oxigénio em oposição a Foussard et al. (1989) que recorreram à análise da carência total de oxigénio. A existência de ácido acético influencia as determinações de CQO, originando valores inferiores aos reais e em consequência maior eficiência de destruição.

Algumas experiências realizadas em autoclave à escala piloto tiveram por objectivo estudar os mecanismos, a cinética de reacção de oxidação sob pressão em lamas activadas e verificar a influência do tempo de residência, pH, temperatura, pressão e adição de catalisadores na optimização das condições de reacção.

A composição do efluente e dos sólidos residuais foi analisada na perspectiva da biodegradabilidade e do impacto do seu tratamento numa ETAR, pelo que foram efectuadas determinações de CQO e COT durante o processo de oxidação.

Com base nos conhecimentos adquiridos nestas experiências foi construída uma unidade semi-industrial na estação de tratamento de águas residuais de Basileia, Suíça. Esta estação de tratamento tem a capacidade de 1 m³/h e opera a uma temperatura de 230 °C e 4 MPa. O filtrado e a água de lavagem da etapa de drenagem são realimentados ao tanque de arejamento da unidade de tratamento. Os resíduos gerados são de difícil lixiviação de metais e apresentam baixo peso. A quantidade total de lamas residuais produzidas no sistema de tratamento é reduzida cerca de 85%.

A primeira instalação a estudar o tratamento de lamas activadas por OSP data de 1957 em West-South-West em Metropolitan Sanitary District de Chicago sendo projectada para tratar 2 ton/dia. Como resultado desta experiência em 1959 são construídos 4 reactores para a oxidar 50 ton/dia que iniciaram a operar de modo regular a partir de

1961 (Teletzke, 1964). Actualmente já existem diversas unidades industriais de OSP para o tratamento das lamas activas. Por exemplo, a instalação actual de Chicago tem capacidade para o tratamento de 300 ton/dia de lamas activadas com CQO inicial de 40 g/l e teor de 3% de lamas, cujas condições operatórias são de 270 °C e 12 MPa. A redução de CQO conseguida nesta instalação é de 75% do valor de CQO inicial (Perkow et al., 1981).

3.6.2 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL

O efluente líquido gerado na produção da pasta de papel, o chamado “licor negro”, apresenta elevadas quantidades de matéria orgânica sob a forma de sólidos suspensos, colóides, compostos de enxofre, ácidos orgânicos e ácidos gordos insaturados. Na produção de 1 tonelada de pasta de papel geram-se aproximadamente 300 m³ de águas residuais ricas em produtos químicos e energia passíveis de serem reaproveitados. A recuperação de elevadas quantidades de produtos químicos e de energia que o licor possui é imprescindível para a rentabilização económica da unidade produtiva e para minimização dos impactos negativos da descarga do efluente.

O método convencional utilizado na recuperação dos produtos químicos e energia envolve a evaporação do efluente seguido de incineração em fornalha do resíduo formado. Os produtos químicos são extraídos sob a forma de sais e a energia sob forma de vapor.

Porém este tratamento não é totalmente satisfatório, pois uma parte significativa dos produtos químicos é arrastada pela corrente gasosa que tem de ser expelida a uma temperatura superior à temperatura de condensação para evitar os problemas de corrosão associados, o que impede o total aproveitamento do seu potencial energético. A oxidação sob pressão surge assim como uma alternativa promissora no tratamento do licor negro. Segundo Flynn (1976), quando aplicada nas condições óptimas obtêm-se

eficiências de recuperação dos produtos químicos próximas dos 100 % com eficiências energéticas na ordem dos 80%.

A primeira patente de OSP de efluentes surgiu em 1911 e foi utilizada no tratamento de licores de sulfito provenientes da produção de pasta de papel num autoclave com ar comprimido a 180 °C.

A primeira unidade industrial conhecida foi construída apenas em 1958, na Noruega, tendo sido posteriormente encerrada devido a problemas económicos.

Na Austrália existe uma unidade de produção de pasta de papel que trata os seus efluentes residuais, desde 1966, por oxidação sob pressão. Esta unidade está dimensionada para o tratamento de um caudal de efluente de 380 m³/dia com teores de CQO da ordem das 130 g/l. Operando a 300 °C e 22 MPa obtém-se uma recuperação superior a 99,9% de produtos químicos e de energia sob forma de vapor de alta pressão. O sal sódico de linhina presente no efluente é convertido em Na₂CO₃, a soda é recuperada na forma de uma solução de 10% de Na₂CO₃ isenta de compostos orgânicos e o enxofre é recuperado sob a forma de um sal inorgânico. Devido ao elevado poder calorífico que o efluente resultante do processo de tratamento por OSP apresenta, ainda é possível efectuar a recuperação energética, produzindo cerca de 216 ton/dia de vapor, ou seja, a energia equivalente à necessária para operar os compressores de ar comprimido (Perkow et al., 1981).

Na literatura encontram-se vários estudos realizados por diferentes investigadores sobre a aplicação da oxidação sob pressão no tratamento de efluentes residuais resultantes da produção de pasta de papel, abordando a possibilidade de recuperação de produtos químicos e energia a partir destes efluentes, a utilização de diferentes oxidantes, assim como a respectiva cinética de reacção.

A necessidade de reduzir a severidade das condições operatórias requeridas para a oxidação dos efluentes da produção da pasta de papel, isto é, temperatura de 120–317 °C, levou alguns investigadores ao estudo da possibilidade da utilização de diversos catalisadores, como por exemplo Ru/Ce, Co/Bi e Co.

Com base nos trabalhos efectuados demonstraram que a utilização dos catalisadores é bastante promissora na oxidação dos ácidos carboxílicos, nomeadamente do ácido acético que é um composto limitante da OSP do efluente residual da produção da pasta do papel.

3.6.3 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO DE EFLUENTES DA DESTILAÇÃO DO ÁLCOOL A PARTIR DA CANA DE AÇÚCAR

A matéria prima utilizada na produção do álcool etílico é o melaço, gerado na produção de açúcar a partir da cana de açúcar. O melaço após diluição apropriada é fermentado, resultando uma solução que contém 6-12% de álcool etílico que é posteriormente recuperado por destilação.

O efluente residual resultante da destilação representa cerca de 6 a 15 vezes o volume de álcool obtido, contém teores de CQO da ordem de 60-200 kg/m³ e elevada quantidade de sulfatos (devido ao SO₂ usado no branqueamento do açúcar) que inviabiliza o seu tratamento por um processo biológico.

Dos estudos efectuados sobre a possibilidade de tratamento destes efluentes por oxidação sob pressão, é de salientar o estudo realizado por Daga et al. (1986) sobre a cinética da reacção, os quais submeteram os efluentes provenientes da destilação do álcool a temperaturas da ordem dos 150-230 °C e pressões de oxigénio de 0-2,5 MPa. A reacção de oxidação mostrou duas etapas idênticas a outras reacções de OSP. Nestas condições operatórias demonstraram que a ordem da reacção em relação ao CQO é de 1 e em relação ao oxigénio é de zero para pressões parciais de oxigénio superiores a 1 MPa à temperatura de 190 °C. Operando a pressões inferiores a 1 MPa a ordem da reacção em relação ao oxigénio é de 0,3 a 150 °C e 0,6 a 200 °C.

Durante o processo de oxidação ocorrem duas fases similares a outros processos de tratamento por OSP: na primeira etapa a velocidade de oxidação é muito rápida,

ocorrendo neste período a oxidação máxima com a formação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular; na segunda fase são oxidados os ácidos formados na etapa anterior a uma velocidade de reacção baixa, esta diminuição da velocidade deve-se à elevada resistência destes compostos à oxidação.

Na sequência destes trabalhos concluíram ainda que quando o resíduo de destilaria é sujeito a um tratamento térmico superior a 150 °C na ausência de oxigénio há formação de uma substância com propriedades semelhantes ao carvão (em termos de teor de carbono e poder calorífico). A separação do resíduo sólido da fase líquida resulta numa redução significativa do valor de CQO do efluente residual. No entanto, este valor continua a ser superior ao estabelecido para efectuar a descarga, portanto é necessário submeter o efluente a um tratamento biológico adicional.

O maior custo operatório da utilização da OSP no tratamento dos efluentes da produção de álcool provém da energia gasta pelo compressor para trabalhar a altas pressões. A minimização deste custo pode ser efectuada à custa da redução da pressão do sistema utilizando para tal catalisadores, que apresentam ainda a vantagem de aumentar a eficiência de destruição de compostos orgânicos.

Para este tipo de efluente é necessário efectuar uma escolha adequada do material utilizado na construção do sistema, de forma a evitar problemas de corrosão do equipamento provocados pelas elevadas concentrações de cloretos que este apresenta, chegando a atingir valores superiores a 6,4 kg/m³.

3.6.4 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO NA DESSULFURAÇÃO DO CARVÃO

O carvão é uma das fontes energéticas mundiais mais importantes encontrando-se em elevada quantidade nas reservas naturais. Contudo, com as tecnologias mineiras actualmente empregues só é possível remover cerca de um décimo das reservas existentes para manter o processo de extracção rentável.

O carvão extraído apresenta um teor de enxofre que varia numa gama de 0,2-14%, sendo este o maior impedimento para a utilização mais intensiva do carvão. O enxofre pode assumir três formas distintas: pirite, enxofre orgânico e sulfatos.

Cerca de 45% do carvão extraído é utilizado como combustível para a produção de vapor, mas a presença de enxofre no carvão causa problemas ambientais e de corrosão nos ebulidores devido à formação de óxidos. Na produção de aço a presença de enxofre também provoca dificuldades e aumento do custo de produção, sendo assim imperioso efectuar a sua remoção.

Na dessulfuração do carvão por oxidação sob pressão, considerado actualmente o processo químico de obtenção de carvão isento de enxofre mais promissor, o enxofre é removido por uma reacção de oxidação em meio aquoso.

O carvão é fragmentado e suspenso em meio aquoso apropriado através do qual circula uma corrente gasosa de oxigénio ou ar, o oxigénio dissolvido reage com a pirite, enxofre orgânico e com a matriz orgânica do carvão.

Na literatura encontram-se descritos vários meios aquosos que podem ser utilizados nesta técnica: soluções alcalinas de carbonato de sódio, hidróxido de sódio, amoníaco, hidróxido de cálcio e soluções ácidas de sulfato de ferro. As condições operatórias de temperatura e pressão, bem como o tempo de reacção dependem fortemente do meio usado. Contudo, quando o meio utilizado é água pura esta adquire um carácter ácido devido à produção de ácido sulfúrico resultante da reacção, tornando-se um factor limitante no processo. As gamas de temperatura e pressão normalmente usadas são de 150-220 °C e 1,5 a 10,2 MPa respectivamente. Uma das desvantagens deste processo são as elevadas perdas de carbono que ocorrem a temperaturas na ordem de 190-210 °C. Para minimizar estas perdas garantindo assim a viabilidade económica do processo é necessário trabalhar a temperaturas próximas de 150 °C (Mishra et al., 1995).

O conhecimento da cinética da reacção de OSP na dessulfuração do carvão é fundamental para o correcto dimensionamento da instalação industrial. Existem vários estudos efectuados sobre este tema, dos quais se destacam os realizados por Sareen et al. (1977), que estudaram o efeito da temperatura e pressão parcial do oxigénio na oxidação

da pirite. Lagonik et al. (1981), observaram que a velocidade de reacção é de 2ª ordem em relação à pirite. A cinética da reacção de oxidação do enxofre orgânico depende do grupo orgânico funcional presente no carvão, podendo ser de 1ª ou 2ª ordem em relação ao enxofre orgânico consoante o tipo de carvão utilizado.

Joshi et al. (1982) determinaram o efeito do pH na remoção da pirite do carvão e concluíram que a velocidade de oxidação da pirite é mínima em condições neutras. Em condições básicas a velocidade de reacção é superior à verificada sob condições ácidas. Este fenómeno é explicado por reacções electroquímicas que ocorrem com maior velocidade em meios de carácter básico. Estabeleceram ainda que a etapa controladora da velocidade de oxidação da pirite é uma reacção química intrínseca entre o oxigénio dissolvido e a pirite.

Joshi e Shah (1981) estudaram o efeito do pH na taxa de remoção do enxofre orgânico do carvão e concluíram que sob condições ácidas não é conseguida a remoção do enxofre para valores de pressões e temperaturas baixas ou moderadas, sendo mais fácil sob condições neutras ou alcalinas. A taxa de remoção do enxofre aumenta com o aumento do pH do meio.

3.6.5 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO NA REGENERAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO

A adsorção com carvão activado é um processo de separação muito utilizado na remoção de substâncias de correntes líquidas e gasosas. Como exemplos de campos de aplicação destacam-se a desodorização do ar, recuperação de solventes, tratamento de águas potáveis e residuais e descoloração de óleos vegetais. No entanto, para tornar estes tratamentos atractivos sob ponto de vista económico, é necessário assegurar a correcta e eficaz regeneração do carvão esgotado.

Para esse processo existem vários métodos, tais como biotratamento, extracção por solventes, regeneração térmica, regeneração por vapor e tratamentos ácido-base.

Cada uma destas técnicas, apesar das vantagens inerentes, apresenta certas limitações que podem impedir e/ou limitar a sua eficiência. Por exemplo, não é possível utilizar

tratamento biológico na regeneração do carvão quando existem poluentes em concentrações tóxicas para as lamas activadas, ou quando estes não são biodegradáveis. A regeneração por extracção com solventes só é economicamente viável quando os componentes adsorvidos possam ser recuperados e tenham valor comercial elevado que justifique essa operação. Esta última técnica, assim como a regeneração com vapor, apresenta ainda dificuldades de remoção das substâncias que estão ligadas quimicamente à superfície do carvão.

A desadsorção de um poluente da superfície de um carvão activado é um processo exotérmico, sendo este facto uma forte vantagem para a utilização de técnicas como a regeneração térmica e a regeneração por oxidação sob pressão. A utilização de altas temperaturas consegue diminuir consideravelmente a capacidade de adsorção do carvão, regenerando-o e destruindo simultaneamente os poluentes adsorvidos.

A principal desvantagem da utilização da regeneração térmica surge quando se trabalha com gases oxidantes a temperaturas na ordem dos 650-1000 °C, que podem originar problemas de corrosão do equipamento se se pretender regenerar carvões contendo enxofre e cloro, bem como perdas de carbono que podem atingir valores de 10-60%. A regeneração por oxidação sob pressão é uma técnica alternativa às anteriores apresentando vantagens atractivas, tais como a regeneração directa do material sem secagem prévia, ausência de emissões de partículas, perdas de carbono inferiores a 7% e custos de operação menores que os do processo de regeneração térmica.

A combinação da adsorção com carvão activado seguido de um tratamento biológico pode tratar os resíduos industriais que se encontram demasiado diluídos para serem tratados de forma económica num processo de regeneração directa. O carvão esgotado e as lamas activadas são posteriormente regenerados por OSP, as substâncias adsorvidas e a biomassa são destruídas enquanto o carvão regenerado é reutilizado no sistema de tratamento das águas residuais. O efluente resultante destes tratamentos apresenta uma qualidade equiparável à obtida num tratamento terciário.

As condições operatórias utilizadas na regeneração do carvão activado por oxidação sob pressão envolvem temperaturas na ordem dos 130-250 °C e pressões parciais de

oxigénio de 0,1-1,0 MPa (Mishra et al., 1995). Desta forma recuperam-se eficazmente todas as propriedades e estrutura capilar do carvão, excluindo apenas os poros de diâmetro inferior a 10 Å. Contudo, estes poros não são fundamentais no tratamento de águas residuais, pois mesmo utilizando carvão virgem os compostos C1 a C4 não são adsorvidos por esses poros. No entanto, como estes compostos são facilmente biodegradáveis podem ser removidos por tratamento biológico.

As condições operatórias utilizadas na oxidação influenciam directamente as propriedades de adsorção do carvão activado regenerado. Para melhor compreender este efeito é necessário avaliar o comportamento do carvão activado por si só quando oxidado nas condições utilizadas durante o processo de OSP. As propriedades de adsorção do carvão activado podem ser alteradas devido a modificações na estrutura dos poros e dos grupos funcionais contendo oxigénio na superfície adsorvente no carvão regenerado.

Segundo Charest e Cornet (1976), a cinética da reacção de oxidação sob pressão em carvão activado desenvolve-se mais rapidamente a temperaturas superiores a 200 °C e pressão parcial de oxigénio de 3 MPa. Nestas condições a ordem de reacção em relação ao carbono e ao oxigénio são zero e um respectivamente. A energia de activação obtida por estes autores apresenta um valor baixo, de 33,49 kJ/mol, o que sugere que a reacção de oxidação provém de mecanismos de radical livre, similares aos verificados na oxidação de hidrocarbonetos em fase gasosa.

Estudos efectuados por Gitchel (1980) mostraram que o carvão activado regenerado por OSP apresenta elevado teor de compostos inorgânicos, maior teor de oxigénio orgânico, hidrogénio e azoto, maior volume e área superficial dos poros com diâmetros superiores a 37 Å, menor diâmetro de partículas e maior densidade real comparada com carvões virgens.

Mundale et al. (1991) estudaram as etapas envolvidas no tratamento de regeneração do carvão esgotado por um processo de oxidação sob pressão. Os estudos foram realizados

numa gama de temperaturas de 150-240 °C e pressões parciais de oxigénio da ordem de 0,2-1,0 MPa. Durante este tratamento verificaram a existência das seguintes fases: desadsorção das espécies adsorvidas na superfície do carvão activado; transferência de massa do interior para a superfície do carvão; transferência de massa da superfície para o seio do líquido; transferências de oxigénio do seio do gás para a fase líquida. A etapa controladora da velocidade à temperatura de regeneração é a reacção homogénea entre o oxigénio dissolvido e o adsorvente. Concluíram ainda que a perda de actividade do carvão activado regenerado por OSP é desprezável utilizando temperaturas inferiores a 150 °C e pressões parciais de oxigénio menores que 1,0 MPa, pelo que estas serão as condições óptimas para realizar a regeneração.

3.6.6 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE ETILENO EM REFINARIAS

As refinarias que recorrem à oxidação sob pressão para tratamento dos efluentes gerados durante a produção de etileno são diversas. Estes apresentam elevadas quantidades de carbonato de sódio, sulfureto de sódio, mercaptanos e fenóis. Durante o processo de oxidação os sulfuretos inorgânicos são convertidos em sulfatos e tiosulfatos, os mercaptanos e os outros constituintes orgânicos são oxidados a carbonatos, água e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. A destruição dos sulfuretos, mercaptanos e outros compostos reduz significativamente a emissão de odores característicos destas substâncias.

A utilização da OSP no tratamento dos efluentes permite atingir valores elevados de eficiência de destruição dos compostos responsáveis pela CQO e sulfuretos, podendo o efluente oxidado seguir para uma unidade de tratamento biológico após se efectuar uma neutralização e diluição prévia.

DeAngelo e Wilhelmi (1983) demonstraram também o sucesso da aplicação da OSP em efluentes provenientes de refinarias contendo licores cáusticos.

Actualmente há várias refinarias a usarem oxidação sob pressão no tratamento dos efluentes gerados na produção de etileno, nomeadamente a *Phillips Petroleum* no Texas, Estados Unidos, que se encontra em funcionamento desde 1993. Esta unidade possui uma capacidade máxima de tratamento de 246 l/min, opera a 150°C e 1 MPa. Com estas condições operatórias consegue-se um efluente com uma concentração em sulfuretos inferior a 10 mg/l, o que representa uma destruição de 99,9 % (Copa et al., 1998).

Uma unidade similar localizada na Tailândia, a *Chinese Petroleum Corporation*, opera continuamente desde 1990. É constituída por três unidades de OSP, cada uma com capacidade para oxidar 94,6 l/min à temperatura de 200 °C e pressão máxima de 2,7 MPa. Nestas condições a remoção de sulfuretos, mercaptanos e fenóis é de 100 %, 99,99 % e 98,2 %, respectivamente (Copa et al., 1998).

3.6.7 PRODUÇÃO DE ENERGIA E OUTRAS APLICAÇÕES DA OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO

A oxidação sob pressão tem sido útil no campo da produção de energia e de produtos químicos a partir da biomassa. A recuperação do calor gerado por oxidação sob pressão é efectuada utilizando matéria orgânica como carvão com alto teor de enxofre, carvão de petróleo e outras fontes de baixo poder combustível. A OSP do carvão é praticamente completa quando se opera a 260 °C e 6,8 MPa. O calor libertado durante a oxidação é absorvido pela evaporação da água no interior do reactor, produzindo vapor à pressão máxima de 5,5 MPa, sendo a energia recuperada sob a forma de energia eléctrica e/ou mecânica recorrendo a um sistema convencional similar aos utilizados na produção de energia por fontes orgânicas (Mishra et al., 1995).

A oxidação sob pressão permite uma eficiência de recuperação energética superior à obtida pelos métodos clássicos, com as vantagens de utilizar materiais de baixo custo como combustível, não gerar emissões gasosas que contêm óxidos de azoto e enxofre, evitando assim problemas de poluição ambiental.

A possibilidade de adicionar lamas activadas e licores com pouco valor energético aos “combustíveis” da oxidação sob pressão, permite a sua eliminação com a correspondente recuperação do seu valor energético sob a forma de vapor, aquecimento de água, ou mesmo geração de energia mecânica ou eléctrica a partir da expansão do efluente gasoso numa turbina. Contudo, a recuperação da energia libertada durante o processo sob a forma de calor é mais eficiente.

Flynn (1979), demonstrou que a OSP de correntes residuais diluídas permite a recuperação de energia sob a forma de calor com eficiências que excedem os 90%, ou sob a forma de energia mecânica ou eléctrica com recuperações inferiores a 80% e 70% respectivamente.

A OSP tem sido também utilizada no tratamento de turfa com mais de 90% de humidade. Os processos convencionais de secagem térmica, apresentam a desvantagem de elevados gastos energéticos, e devido à sua natureza coloidal a secagem mecânica pode não ser praticável. A oxidação sob pressão surge assim como alternativa de tratamento de turfa, permitindo obter uma substancial melhoria da sua capacidade de desidratação, facilitando a sua secagem e posterior queima. A turfa pode ainda ser completamente oxidada num sistema de OSP para produção de energia na forma de vapor.

A descontaminação de licores de lavagem de gases de fornos da queima de coque por um processo de oxidação sob pressão tem sido utilizada com sucesso, possibilitando ainda a recuperação de produtos da corrente tratada. Os licores de lavagem são constituídos essencialmente por cianetos, fenóis, tiocianatos e tiosulfatos. Na OSP os cianetos são convertidos em dióxido de carbono e amónia, os tiocianatos em sulfatos e amónia e os tiosulfatos em sulfatos. Este processo de tratamento apresenta uma elevada eficiência de destruição de CQO, tiocianatos e tiosulfatos.

A *Dofasco, Inc.* em Hamilton, Canadá, tem em funcionamento uma unidade de OSP para o tratamento de licores de lavagem de gases de forno da queima de coque. Esta unidade trata um caudal de 32-42 l/min e opera a uma temperatura máxima de 280 °C e pressão de 9 MPa. Nestas condições consegue-se uma destruição de 97% de CQO e

99,8% de tiocianatos e tiosulfatos. O líquido oxidado contém aproximadamente 35% de sulfato de amónio e um excesso de ácido sulfúrico, os cristais de sulfato são posteriormente recuperados e comercializados como fertilizantes (Copa et al., 1998).

Qualquer efluente com CQO, incluindo correntes inorgânicas, pode ser oxidado por OSP. Podem encontrar-se inúmeros campos aplicação, nomeadamente recuperação de compostos inorgânicos, por exemplo o crómio existente nas lamas activadas resultantes do tratamento dos efluentes provenientes da produção de colas, prata dos filmes fotográficos e compostos inertes reutilizáveis oriundos das lamas da produção de pasta papel. Bem como, na produção e recuperação de produtos químicos, tais como glucose, etanol, manose, xilose a partir de biomassa gerada na agricultura e resíduos municipais. A oxidação sob pressão permite aumentar a recuperação de óleos através da injeção de vapor e gases produzidos durante a oxidação de hidrocarbonetos de reduzido valor nos reservatórios de óleos pesados, originado o aumento da temperatura e o arrastamento dos compostos leves passíveis de ser valorizados.

A OSP é ainda utilizada na dessulfuração de minérios convertendo os sulfuretos em sulfatos, dessa forma eliminando as emissões gasosas características da indústria mineira. Também é usada na destruição de forma segura de compostos explosivos como a nitrocelulose, na remoção completa da cor negra do ácido fosfórico produzido a partir de minério de fosfato não calcinado em meio aquoso e no tratamento de efluentes residuais gerados na produção de acrilonitrilo, reduzindo a concentração deste bem como a CQO no efluente tratado.

A unidade mais compacta para o tratamento de efluentes industriais utilizando oxidação sob pressão foi produzida pela Zimpro e está dimensionada para o tratamento de um efluente com caudal aproximado de 11 m³/dia que após a oxidação sob pressão é enviado a uma unidade de tratamento biológico (Copa et al., 1998).

A figura 7 apresenta uma visão do conjunto dessa instalação.

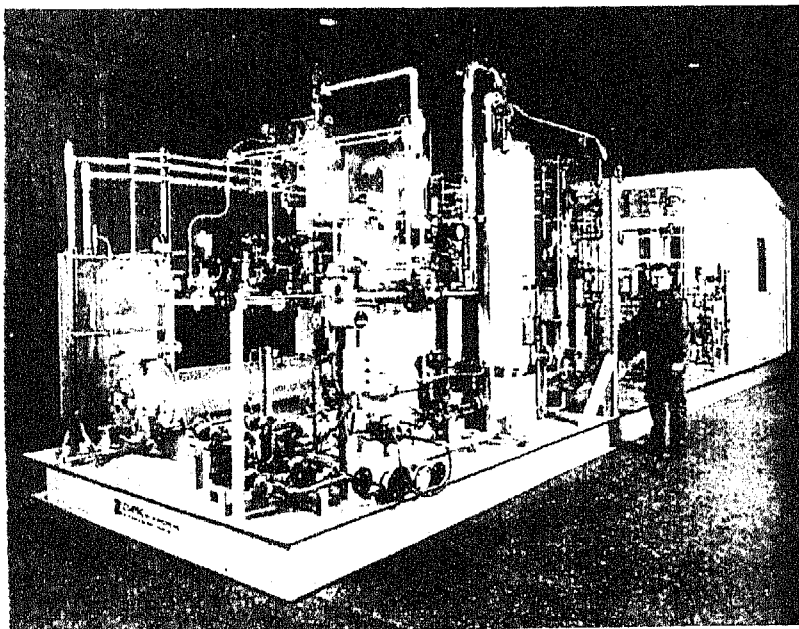


Figura 7. Unidade de oxidação sob pressão comercializada pela Zimpro.

3.6.8 OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

A oxidação sob pressão em condições supercríticas é um processo seguro e económico na destruição dos compostos orgânicos em efluentes residuais. Este processo de tratamento de efluentes surgiu nos anos 70, mas o seu estudo teve maior incremento nos anos 80. Actualmente algumas instalações piloto e poucas à escala comercial usam este tipo de tratamento de efluentes nos EUA e na Europa.

A oxidação sob pressão em condições supercríticas faz uso das propriedades da água a temperaturas e pressões acima do seu ponto crítico (374 °C e 22 MPa). Sob estas condições muitos dos compostos orgânicos são totalmente miscíveis na água e podem ser facilmente destruídos por oxidação.

A água em condições supercríticas é completamente miscível com o oxigénio, ar, hélio e dióxido de carbono, e exibe elevada difusividade e baixa viscosidade.

Na presença de oxigénio ou ar a eficiência de destruição é da ordem dos 99 - 99,9 % a 400 – 500 °C com um tempo de residência entre 1–5 minutos, excedendo os 99,99% a temperaturas da ordem dos 650 °C durante alguns segundos (Modell, 1989).

O efluente líquido gerado neste processo é constituído essencialmente por água e livre de compostos orgânicos, isto é $COT < 1$ ppm, podendo conter sais dissolvidos ou ácidos e partículas inertes. O efluente resultante é de tal modo inócuo que não necessita de nenhum tratamento antes de se efectuar a descarga. O efluente gasoso é uma mistura de nitrogénio, dióxido de carbono, oxigénio e pequenas quantidades de monóxido de carbono. Como a temperatura de oxidação é muito baixa comparativamente com a utilizada na incineração, não se formam óxidos de azoto.

Porém, este método apresenta algumas desvantagens, tais como as elevadas temperaturas e pressões utilizadas e a ineficiência da destruição dos compostos inorgânicos e halogenados.

A severidade das condições operatórias requeridas tornam este processo de OSP altamente corrosivo, pelo que é conveniente uma escolha adequada do material de construção do reactor. Os reactores utilizados nestas condições são construídos de Hastelloy C-276 e Inconel 625, material que exibe uma excelente resistência à corrosão, bem como uma adequada resistência mecânica a elevadas temperaturas.

A água no ponto crítico é um bom solvente para os compostos orgânicos e substâncias oleosas, que são normalmente hidrofóbicas, e é praticamente miscível com gases como o oxigénio, azoto, e dióxido de carbono. À medida que a temperatura aumenta a constante dielétrica da água diminui, assim como a densidade e a viscosidade, ao mesmo tempo que a difusividade cresce. Nestas condições a água é um forte solvente dos compostos orgânicos, mas péssimo para os sais inorgânicos. Os compostos inorgânicos são precipitados podendo tornar-se um obstáculo no reactor e nas tubagens. Os compostos halogenados também são um problema na oxidação sob condições

supercríticas, pois convertem-se em ácidos altamente corrosivos. No caso destes se encontrarem em elevadas concentrações é necessário efectuar uma neutralização com hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio. A neutralização também pode ser problemática se originar sais insolúveis na fase supercrítica.

Para resolver o problema dos compostos insolúveis inorgânicos, a *Modell Environmental Corporation* (MODEC) construiu um sistema tubular dividido em duas partes, respectivamente o reactor e os permutadores de calor. O reactor opera como um oleoduto sem zonas mortas onde os sólidos se possam depositar e com velocidades de transporte elevadas, de modo a não permitir a paragem dos sólidos no seu interior.

Este sistema de oxidação supercrítica opera numa instalação à escala piloto, com uma capacidade de 2000 l/dia, e trata efluentes da indústria farmacêutica, pasta do papel e águas residuais municipais (Svensson, 1995).

A informação relativa à cinética e produtos secundários da oxidação de poluentes aquosos em condições supercríticas é essencial para o dimensionamento do projecto, optimização, controlo e custos de uma instalação de OSP.

Neste sentido têm sido efectuados vários estudos sobre a cinética e mecanismos de oxidação que ocorrem em condições supercríticas, sendo a maioria deles realizados com compostos relativamente simples. Os compostos fenólicos são os mais estudados, pois a sua elevada solubilidade na água origina que sejam predominantes numa vasta variedade de efluentes residuais industriais. O fenol é o poluente mais estudado quer na cinética e mecanismos de oxidação, quer no que respeita aos produtos intermédios e finais em OSP em condições supercríticas. Modell (1989) promoveu uma discussão completa sobre a tecnologia e delineou as vantagens adicionais deste processo. Li et al.(1991) fizeram uma revisão dos estudos cinéticos em condições subcríticas e supercríticas. Thornton e Savage (1992) estudaram a cinética de oxidação de fenol em condições próximas das críticas e supercríticas e mostraram que a reacção é de 1ª ordem em relação ao fenol e de 1/2 em relação ao oxigénio. Concluíram ainda que a reacção é influenciada pela pressão total, o que origina que a equação da cinética apresente um termo referente à água, cuja ordem de reacção é de 0,7. Li et al. (1993) estudaram a cinética de oxidação e produtos de reacção do composto 2-clorofenol. A cinética global

do 2-clorofenol foi descrita como sendo de 0,88 em relação ao clorofenol, 0,41 em relação ao oxigénio e 0,34 em relação à água. Os produtos encontrados na oxidação do 2-clorofenol foram CO, CO₂, HCl, fenóis, ciclodionas, hidroxibenzaldeídos e hidroxifeniletanona, dibenzodioxinas e dibenzofuranos e diclorobifenóis.

Gopalan e Savage (1995), Krajnc e Levec (1996) e Koo et al. (1997) estudaram a cinética de oxidação do fenol em condições supercríticas. Martino e Savage (1997) estudaram a decomposição, cinética e produtos de CH₃-, CHO-, NO₂- e OH- dos substituintes do fenol.

Para obter uma conversão completa dos orgânicos a temperaturas baixas e com tempos de residência curta podem empregar-se catalisadores, reduzindo assim os custos do processo. Existem vários trabalhos que reportam o efeito de diferentes catalisadores na oxidação de OSP em condições supercríticas. Krajnc e Levec (1997) estudaram o efeito da utilização de catalisadores na oxidação supercrítica do fenol. Mostraram que a presença de catalisadores, tais como CuO/ZnO/CoO, aumenta substancialmente o grau de oxidação do fenol em tempos relativamente curtos comparados com a oxidação não catalítica.

No ponto de vista económico a OSP em condições supercríticas é mais atractiva do que a incineração para o tratamento efluentes residuais, podendo a oxidação ser autosuficiente, sem recurso à adição de combustível, se o efluente apresentar um poder calorífico na ordem dos $4,07 \cdot 10^6$ J/kg ou 10-15 % em peso de orgânicos, enquanto que a incineração requer 30 % em peso de orgânicos para ser auto-sustentável (Modell, 1989).

A primeira unidade de OSP em condições supercríticas comercializada foi construída por *Eco Waste Technologies* e encontra-se em funcionamento em Austin, no Texas. Esta unidade trata 25 l/min de efluentes residuais contendo 10 % de compostos orgânicos e o grau de purificação obtido excede os 99,5% (Svensson, 1995).

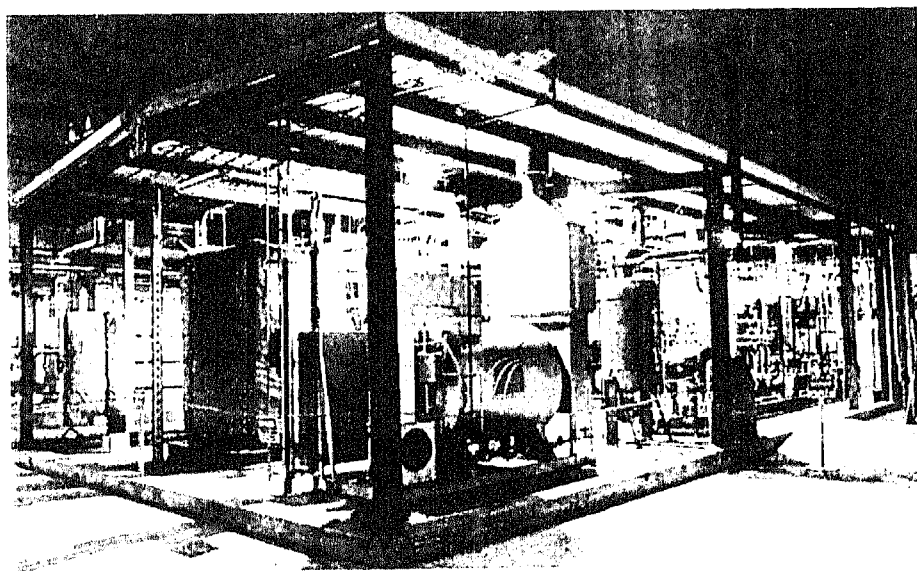


Figura 8. Primeira unidade comercializada mundialmente de OSP em condições supercríticas (Austin, Texas).

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados referem-se a ensaios de oxidação sob pressão de efluentes provenientes de águas de cabine de pintura da indústria de calçado.

Na execução dos ensaios experimentais utilizou-se o seguinte equipamento:

- * reactor em titânio agitado, modelo 4560 da Parr, com uma capacidade de 450 ml, consoante a figura 9;
- * controlador de temperatura modelo 4841 da Parr;
- * medidor de pH Metrohm 632;
- * termoreactor Merck TR 300 para a determinação de carência química de oxigénio (CQO) ilustrado na figura 10;
- * espectrofotómetro UV-Vis Philips PU 8620 representado na figura 11;
- * medidor de carbono orgânico total (COT) Ionics 1258, com registador Linseis L 6512;
- * medidor de carência bioquímica de oxigénio (CBO), Orion 850 e demais acessórios, incluindo estufa termostaticada.

Na determinação dos parâmetros CQO, CBO₅ e COT seguiram-se os métodos expostos em “*Standard Methods of Examination of Waters and Wastewaters*”, anexo B, C e D.

Os ensaios de oxidação sob pressão das águas de cabine de pintura foram realizados com dois tipos de oxidantes:

- * oxigénio e
- * peróxido de hidrogénio.

Em ambos os casos estudou-se a influência das variáveis:

- * tempo de oxidação,
 - * temperatura,
 - * pH.
-

No caso da utilização de *oxigénio* como oxidante estudou-se a influência de:

- * pressão parcial de oxigénio,
- * pressão total,
- * catalisador de cobre (concentração, pH do meio, tempo de residência).

Nos ensaios realizados com o *peróxido de hidrogénio* analisou-se o efeito das seguintes variáveis:

- * concentração de H_2O_2 ,
- * catalisador de ferro (variando a concentração, pH do meio, temperatura).

As seguintes figuras mostram os equipamentos e instalações utilizadas na execução dos ensaios experimentais.

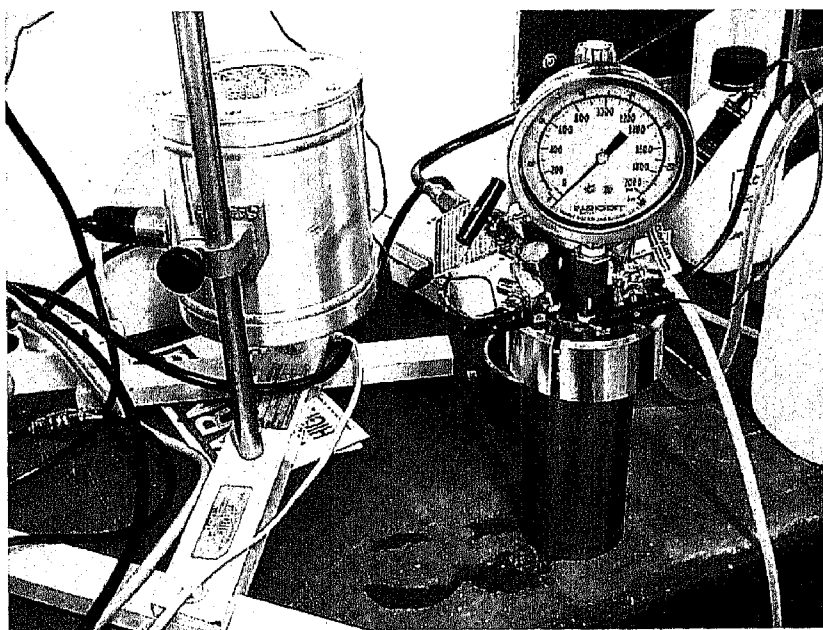


Figura 9. Reactor, suporte e aquecimento utilizado nos ensaios de OSP.

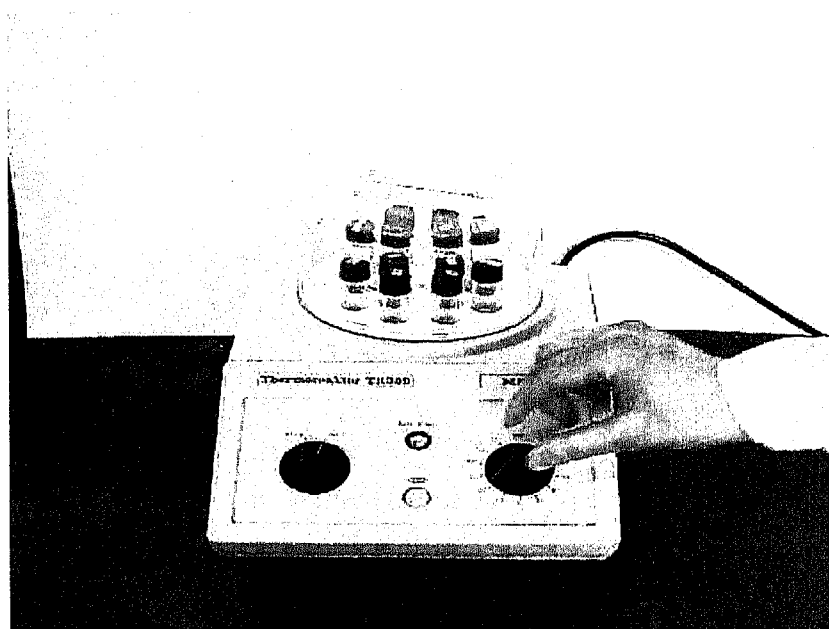


Figura 10. Termoreactor usado na digestão de amostras para a determinação de CQO.

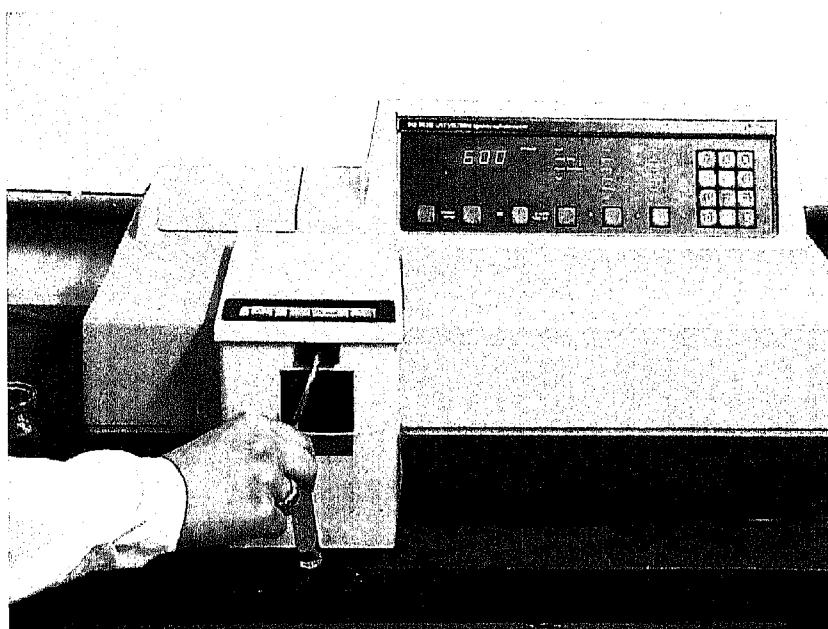


Figura 11. Espectrofotômetro UV-vis utilizado na determinação de CQO.

Ao longo do período experimental recolheram-se diversas amostras de efluente de cabine de pintura que foram preservadas a $\text{pH} \leq 2$ e refrigeradas. Estas águas são uma suspensão de partículas de calibre muito fino que apresentam uma tonalidade azul escuro e a sua análise permitiu concluir que se tratam de efluentes bastantes heterogéneos, apresentando composição compreendida entre :

<i>CQO inicial</i>	-	1155 a 22000 mg/l
<i>CBO₅</i>	-	356 a 487 mg/l
<i>COT</i>	-	225 a 344 mg/l
<i>pH</i>	-	5,35 a 7,58

A determinação da *CBO₅* e *COT* foram efectuadas apenas para os efluentes com valores de *CQO* compreendidos entre 1155 e 1667 mg/l. Inicialmente, na execução dos ensaios experimentais usaram-se sub-amostras das recolhidas, após prévia homogeneização, de modo a obter-se uma mistura representativa e assegurar uma boa reprodutibilidade das amostras submetidas a oxidação sob pressão.

Devido à heterogeneidade do efluente em estudo, optou-se por efectuar os ensaios de oxidação sob pressão em duplicado ou triplicado em iguais condições experimentais, pelo que os valores apresentados são a respectiva média aritmética.

Com o decorrer dos ensaios verificou-se uma grande variabilidade nos valores de *COT* determinados, devido ao elevado número de partículas em suspensão que o efluente apresenta. Desta forma optou-se a certa altura do trabalho experimental por adoptar uma etapa de filtração prévia da amostra de cada efluente recolhido. A filtração efectuada destinou-se a remover do efluente recolhido as partículas de calibre superior a 0,45 μm , seguidamente retiraram-se as sub-amostras necessárias aos ensaios de OSP. Este procedimento melhorou a reprodutibilidade dos resultados obtidos nos ensaios realizados sob condições similares.

4.1 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O OXIGÉNIO

Nesta série de ensaios com os efluentes de cabine de pintura injectou-se o oxigénio no reactor a partir de uma garrafa de alta pressão, após atingida a temperatura de trabalho e respectiva pressão de vapor.

O oxigénio estequiométrico para a oxidação do efluente é o correspondente ao valor de CQO determinado na respectiva amostra. O oxigénio adicionado ao reactor foi doseado através da alteração de pressão provocada pela sua adição a partir da garrafa de oxigénio à pressão de cerca de 200 atm. A adição foi efectuada controlando manualmente a válvula de alimentação, acompanhada da leitura no manómetro acoplado. Uma vez terminada a adição fechou-se a válvula de entrada do gás no reactor e seguidamente a válvula de alimentação.

A quantidade de oxigénio adicionada foi calculada segundo a equação dos gases perfeitos, isto é,

$$PV = nRT \quad [18]$$

onde,

P – pressão (atm)

V – volume (dm³)

n – n.º de moles

R – constantes dos gases perfeitos (0,082 atm*dm³*(mol* °K)⁻¹)

T – temperatura de trabalho (°K)

Admitiu-se que a quantidade de oxigénio existente no interior do reactor antes da injeção é a que corresponde ao existente no ar encerrado no reactor no momento do fecho, portanto praticamente desprezável, isto é, $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ mole de O₂ para cerca de 300 ml de ar.

Nos ensaios realizados para estudar a influência do tempo de residência na OSP de um efluente proveniente de cabine de pintura, adicionaram-se ao reactor quantidades de oxigénio inferior e superior à quantidade estequiométrica necessária, isto é, as correspondentes a 1,36 MPa e 4,08 MPa, respectivamente. Os resultados encontram-se na tabela 5.

Na primeira série de ensaios utilizaram-se as seguintes condições experimentais:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigénio = 1,36 MPa e 4,08 MPa,
- pressão total = 2,58 e 5,30 MPa,
- volume de efluente = 100 ml,
- CQO inicial do efluente = 22000 mg/l.

Tabela 5. Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação e da quantidade de oxigénio

Tempo (min)	ΔP 1,36 MPa		ΔP 4,08 MPa	
	CQO (mg/l)	% remoção	CQO (mg/l)	% remoção
30	7204	67,2	7268	67,0
60	6908	68,6	4405	80,0
120	5480	75,1	3602	83,6

Na tabela 6 apresentam-se os valores de CQO do efluente resultante de ensaios nos quais se variou a temperatura da reacção, mantendo-se constantes a pressão parcial de oxigénio e o tempo de oxidação. A quantidade de oxigénio adicionada ao reactor foi superior à estequiométrica.

Utilizaram-se as seguintes condições experimentais:

- pressão parcial de oxigénio = 0,95 MPa,
- pressão total = 1,50 (a 175 °C) a 4,49 MPa (a 250 °C),
- volume de efluente = 150 ml,
- tempo de oxidação = 120 min,
- CQO inicial do efluente = 11900 mg/l.

Tabela 6. Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função da temperatura

Temperatura (°C)	CQO (mg/l)	% remoção
175	8346	29,9
200	4669	60,7
225	4698	60,5
250	3799	68,1

Na tabela 7 apresentam-se os resultados de carência química de oxigénio obtidos em função da pressão parcial de O₂ e pressão total no interior do reactor. A pressão parcial utilizada variou de 0,11 a 0,87 MPa, o que corresponde, respectivamente, a metade do valor estequiométrico e estequiométrico. A pressão total resulta da soma da pressão de equilíbrio do vapor, a qual a 200 °C é de cerca de 1,22 MPa, com a do oxigénio alimentado ao reactor. Para a determinação da pressão total variou-se o volume de efluente alimentado ao reactor de 50, 100 e 150 ml. O tempo de residência e a temperatura mantiveram-se constantes durante os ensaios.

As condições operatórias utilizadas no ensaio foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigénio = 0,11 MPa a 0,87 MPa,
- pressão total = 1,33 a 2,09 MPa,
- volume de efluente = 50 a 150 ml,
- tempo de oxidação = 120 min,
- CQO inicial do efluente = 14334 mg/l.

Tabela 7. Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial do oxigénio e da pressão total

ΔP (MPa)	Pressão total (MPa)	Qtd. estq	Volume do efluente, ml					
			50		100		150	
			CQO (mg/l)	% remoção	CQO (mg/l)	% remoção	CQO (mg/l)	% remoção
0,11	1,33	½	5519	61,5				
0,22	1,44	1	6460	54,9				
0,25	1,47	½			6632	53,7		
0,50	1,72	1			6151	57,1		
0,43	1,65	½					7173	50,0
0,87	2,09	1					4669	67,4

A tabela 8 apresenta a CQO e a percentagem de remoção obtidos nos ensaios efectuados para estudar a influência da pressão parcial de oxigénio utilizando quantidades estequiométricas, duas vezes e quatro vezes superiores às estequiométricas.

As condições de oxidação foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigénio = 0,41 MPa a 1,64 MPa,
- pressão total = 1,63 a 2,86 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- tempo de oxidação = 120 min,
- CQO inicial do efluente = 7183 mg/l.

Tabela 8. Carência química de oxigénio e percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio

ΔP (MPa)	CQO (mg/l)	% remoção
0,41	4158	42,1
0,82	3111	56,7
1,64	3465	51,8

Para avaliar o efeito da variação do pH na redução do valor de CQO no efluente residual, realizaram-se ensaios a pH de 2,0, 4,0, 7,0 e 10,0 cujos valores estão representados na tabela 9. O ajuste do valor de pH do efluente foi efectuado recorrendo à adição de soluções de H_2SO_4 10% v/v e NaOH 20% m/v. A pressão de oxigénio no reactor é duas vezes maior que a correspondente à estequiometria necessária à oxidação deste efluente. As condições experimentais utilizadas nos ensaios foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
 - pressão parcial de oxigénio = 0,82 MPa,
 - pressão total = 2,04 MPa
 - volume de efluente = 150 ml,
 - tempo de oxidação = 120 min,
 - CQO inicial do efluente = 7183 mg/l.
-

Tabela 9. Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do pH inicial do efluente

pH inicial	pH final	CQO (mg/l)	% remoção
2,0	1,9	2550	64,5
4,0	2,9	3944	45,1
7,0	3,5	4133	42,5
10,0	3,8	4457	37,9

Com o objectivo de melhorar a eficiência de redução de CQO do efluente residual proveniente das águas de cabine de pintura, realizaram-se ensaios de OSP com catalisador de cobre sob a forma de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. da *Merck*.

Nesta série de ensaios foi estudado o efeito da concentração do catalisador de cobre de 250, 125 e 25 mg/l e do tempo de oxidação a pH de 2,0. Numa segunda série de ensaios a pH 4,0 estudou-se o efeito do tempo de residência usando 250 mg/l de cobre.

O efluente foi acidificado com uma solução de ácido sulfúrico de 10 % v/v a pH 2,0 e 4,0. A quantidade de O_2 adicionada foi o dobro da estequiométrica. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 10 e 11. As condições experimentais utilizadas nestes ensaios foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigénio = 0,95 MPa,
- pressão total = 2,17 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 7687 mg/l,
- pH do efluente = 2,0 e 4,0
- concentração de Cu^{2+} = 25, 125 e 250 mg/l.

Tabela 10. Carência química de oxigênio e percentagem de remoção em função do tempo de residência e da concentração do catalisador de cobre a pH 2,0

Tempo (min)	[Cu ²⁺]					
	250 (mg/l)		125 (mg/l)		25 (mg/l)	
	CQO (mg/l)	% remoção	CQO (mg/l)	% remoção	CQO (mg/l)	% remoção
30	2257	70,6	2173	71,7	2673	65,2
60	2257	70,6	2407	68,7	2707	64,8
120	2207	71,3	2240	70,9	3773	50,9

Nesta série de ensaios a pH 2,0 não se registaram alterações do valor de pH no efluente após a oxidação.

Tabela 11. Carência química de oxigênio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência para uma concentração de cobre de 250 mg/l a pH 4,0

Tempo(min)	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}
30	2057	73,2	2,9
60	1957	74,5	3,0
120	1790	76,7	3,0

Na tabela 12 apresentam-se os valores de CQO obtidos, respectiva percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência em ensaios realizados com duas concentrações de catalisador de cobre de, respectivamente, 250 e 125 mg/l. O efluente foi acidificado a pH = 4,0 e a quantidade de O₂ adicionada ao reactor é duas vezes superior à estequiometria.

As condições experimentais foram, por isso, as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigénio = 0,69 MPa,
- pressão total = 1,91 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 5720 mg/l,
- pH do efluente = 4,0,
- concentração de Cu²⁺ = 125 e 250 mg/l

Tabela 12. Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e concentração de cobre a pH 4,0

Tempo (min)	[Cu ²⁺]					
	250 (mg/l)			125 (mg/l)		
	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}
30	2973	48,0	2,9	3540	38,1	3,0
60	3057	46,6	3,1	3440	39,9	3,1
120	2823	50,6	3,0	3340	41,6	3,0

A tabela 13 apresenta os resultados correspondentes à repetição de ensaios com 250 mg/l de cobre com o mesmo efluente, mas a pH 2,0.

As condições dos ensaios foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigênio = 0,69 MPa,
- pressão total = 1,91 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 5720 mg/l,
- pH do efluente = 2,0,
- concentração de Cu^{2+} = 250 mg/l.

Tabela 13. Carência química de oxigênio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência para uma concentração de cobre de 250 mg/l a pH 2,0

Tempo(min)	CQO (mg/l)	% remoção	pH final
30	2973	48,0	2,0
60	3290	42,5	2,0
120	2957	48,3	2,0

O mesmo efluente ainda permitiu realizar ensaios sem adição de catalisador, de modo a estudar a influência da variação do pH. As condições experimentais foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigênio = 0,69 MPa,
- pressão total = 1,91 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 5720 mg/l,
- pH do efluente = 2,0 e 4,0.

Tabela 14. Carência química de oxigênio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e pH do efluente

Tempo (min)	PH = 2,0			pH = 4,0		
	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}
30	3290	42,5	2,0	3473	39,3	3,1
120	3323	41,9	2,0	3507	38,7	2,9

Com o objectivo de reduzir a variabilidade do efluente, optou-se por realizar um tratamento prévio de centrifugação seguido de uma filtração sob vácuo a 0,45 μm , antes da oxidação sob pressão. Devido à eliminação das partículas de maior diâmetro o valor de CQO do efluente diminui de 5447 mg/l para 4041 mg/l.

Para verificar a influência destas partículas realizaram-se ensaios comparativos sob condições operatórias similares. Na tabela 15 e 16 encontram-se os valores de CQO, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência. Os ensaios realizaram-se sem catalisador e com uma concentração de catalisador de cobre de 125 mg/l a pH 2,0.

As condições experimentais correspondentes são as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- pressão parcial de oxigênio = 0,66 MPa,
- pressão total = 1,88 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 5447 mg/l,
- CQO após filtração = 4041 mg/l,
- pH do efluente = 2,0.

Tabela 15. Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e da utilização de catalisador de cobre, com o efluente tal como é recolhido

Tempo (min)	Sem catalisador			Com catalisador		
	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}
30	2333	57,2	2,0	2717	50,1	2,0
120	2333	57,2	2,0	2350	56,9	2,0

Tabela 16. Carência química de oxigénio, percentagem de remoção e pH final em função do tempo de residência e da utilização de catalisador de cobre, com o efluente filtrado

Tempo (min)	Sem catalisador			Com catalisador		
	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}	CQO (mg/l)	% remoção	pH _{final}
30	1873	53,6	2,0	2007	50,3	2,0
120	1907	52,8	2,0	1807	55,3	2,0

A tabela 17 apresenta os valores de CQO, CBO₅ e COT, após oxidação do efluente filtrado, este ensaio teve como objectivo estudar a variação da biodegradabilidade do efluente com a temperatura.

As condições experimentais correspondentes foram:

- temperatura = 200 e 250 °C,
- pressão parcial de oxigénio = 0,16 MPa,
- pressão total = 1,38 e 3,71 MPa,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 1328 mg/l,
- CBO₅ inicial do efluente = 356 mg/l,
- COT inicial do efluente = 225 mg/l,
- tempo de oxidação = 30 minutos,
- pH do efluente = 2,0.

Tabela 17. Efeito da temperatura na redução de CQO, CBO₅, COT com o efluente acidificado a pH 2,0

Temperatura (°C)	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção
200	695	47,7	227	36,2	194	13,8
250	564	57,5	210	41,0	164	27,1

4.2 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Nos ensaios realizados com o peróxido de hidrogénio estudou-se o efeito da sua concentração e pH na redução de CQO, CBO₅ e COT do efluente proveniente das águas de cabine de pintura. A água residual foi sempre submetida a tratamento prévio de centrifugação e filtração sob vácuo com filtro de 0,45 µm .

O peróxido de hidrogénio foi adicionado ao reactor à temperatura ambiente através duma solução de 30 % m/m p.a. da *Riedel-deHaën*. As quantidades adicionadas foram a estequiométrica, duas, três e seis vezes superiores à estequiométrica.

A gama de pH estudado foi de 5,3, correspondente ao pH do efluente, 4,0 e 2,0, nestes 2 casos após acidificação com uma solução de 10 % v/v de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos nas 3 primeiras séries de ensaios encontram-se nas tabelas 18, 19 e 20.

As condições experimentais utilizadas foram as seguintes:

- temperatura = 200 °C,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 1155 mg/l,
- COT inicial do efluente = 255 mg/l,
- CBO₅ inicial do efluente = 474 mg/l,
- pH do efluente = 2,0, 4,0 e 5,3,
- tempo de residência = 30 min.
- pressão total = 1,22 MPa.

Tabela 18. Efeito da adição de H₂O₂ na redução de CQO, CBO₅, COT e pH final com o efluente acidificado a pH 2,0

Quantidade H ₂ O ₂	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção	pH _{final}
1*estq.	530	54,1	217	54,2	152	40,4	2,0
2*estq.	501	56,6	230	51,5	124	51,4	2,0
3*estq.	350	69,7	170	64,1	98	61,6	1,8
6*estq.(*)	298	70,0	106	66,0	89	63,2	---

Na tabela 18 o ensaio assinalado por (*) representa a água de cabine com valor de CQO de 993 mg/l, CBO₅ de 312 mg/l e COT de 242 mg/l, embora se trate do mesmo efluente os valores são inferiores aos iniciais. A redução verificada nos parâmetros deve-se ao longo tempo de armazenagem do efluente.

Tabela 19. Efeito da adição de H₂O₂ na redução de CQO, CBO₅ e COT com o efluente acidificado a pH 4,0

Quantidade adicionada.	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção
2*estq.	534	53,8	259	45,3	138	45,9
3*estq. (*)	319	61,3	127	59,3	97	51,6

(*) Neste ensaio devido ao longo período de armazenagem verificou-se a redução dos parâmetros CQO e COT.

Tabela 20. Efeito da adição de H₂O₂ na redução de CQO, CBO₅ e COT a pH 5,3

Quantidade adicionada.	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção
2*estq.	598	48,2	272	42,6	142	44,3
3*estq.	432	62,6	203	57,2	109	57,3

O estudo da influência do tempo de oxidação foi realizado com as seguintes condições experimentais:

- temperatura = 200 °C,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 1155 mg/l,
- COT inicial do efluente = 255 mg/l,
- CBO₅ inicial de efluente = 474 mg/l,
- pH do efluente = 2,0,
- quantidade de H₂O₂ = 3*estq,
- pressão total = 1,22 MPa.

Tabela 21. Efeito do tempo de oxidação na redução de CQO, CBO₅, COT e pH final do efluente acidificado a pH 2,0

Tempo (min)	CQO (mg /l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg /l)	% remoção	pH _{final}
5 (*)	298	66,9	139	70,7	82	62,9	---
15	347	69,9	152	67,9	99	61,2	1,9
30	350	69,7	170	64,1	98	61,6	1,8

(*) O efluente utilizado neste ensaio reduziu o valor de CQO e COT em relação ao valor inicial.

Para determinar o efeito da temperatura na oxidação das águas de cabine foram realizados ensaios a 150 e 200 °C utilizando as seguintes condições operatórias:

- temperatura = 150 e 200 °C,
- volume de efluente = 150 ml,
- CQO inicial do efluente = 1155 mg/l,
- COT inicial do efluente = 255 mg/l,
- CBO₅ inicial de efluente = 474 mg/l,

- pH do efluente = 2,0,
- quantidade de H_2O_2 = 3*estequiométrica,
- tempo de oxidação = 30 min,
- pressão total = 0,27 (a 150 °C) e 1,22 MPa (a 200 °C).

Tabela 22. Efeito da temperatura, na redução de CQO, CBO₅, COT e pH final do efluente acidificado a pH 2,0

Temperatura (°C)	CQO (mg /l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção	pH _{final}
150	387	66,5	162	65,8	102	60,0	1,9
200	350	69,7	170	64,1	98	61,6	1,8

De modo a melhorar a eficiência de remoção de CQO recorreu-se à utilização de um catalisador de ferro sob a forma de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a. da *Riedel-deHaën*. O ferro existente no efluente oxidado foi removido por precipitação a pH 9,0 através da adição de uma solução NaOH a 20% m/v. Este procedimento teve como objectivo a eliminação de possíveis interferências do Fe^{2+} na determinação da CQO. O efeito da adição do catalisador de ferro na OSP das águas de cabine de pintura foi estudado mediante diversos ensaios cujas condições operatórias foram as seguintes:

- temperatura = 150 °C,
- tempo de residência = 30 min,
- pH = 3,0,
- CQO inicial do efluente = 1492 mg/l,
- COT inicial do efluente = 319 mg/l,
- CBO₅ inicial do efluente = 423 mg/l,
- quantidade de H_2O_2 = 3 * estq.,
- concentração de Fe^{2+} = 0 - 2000 mg/l,
- pressão total = 0,27 MPa.

Tabela 23. Efeito da concentração de catalisador de ferro na redução de CQO, CBO₅ e COT do efluente acidificado a pH 3,0

[Fe ²⁺] (mg/l)	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção
0	269	82,0	149	64,8	82	72,8
50	312	79,1	170	59,8	89	72,1
100	317	78,7	175	58,6	95	70,2
250	231	84,5	145	65,7	79	75,2
500	225	84,9	132	68,8	73	77,1
1000	236	84,2	142	66,4	89	72,1
2000	228	84,7	136	67,8	83	74,0

Recorrendo ao mesmo efluente estudou-se o efeito da adição de catalisador de ferro a pH 4,0 à temperatura de 125 e 150 °C, os resultados encontram-se nas tabelas 24 e 25. As condições operatórias utilizadas foram as seguintes :

- temperatura = 150 °C,
- tempo de residência = 30 min,
- pH = 4,0,
- CQO inicial do efluente = 1492 mg/l,
- COT inicial do efluente = 319 mg/l,
- CBO₅ inicial do efluente = 423 mg/l,
- quantidade de H₂O₂ = 3 * estq.,
- concentração de Fe²⁺ = 0 e 250 mg/l,
- pressão total = 0,27 MPa.

Tabela 24. Efeito do catalisador de ferro na redução de CQO, CBO₅, COT e pH final do efluente acidificado a pH 4,0 à temperatura de 150 °C

[Fe ²⁺] (mg/l)	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção	pH _{final}
0	303	79,7	139	67,1	81	69,9	3,2
250	269	82,0	145	65,7	82	74,3	2,5

As condições operatórias utilizadas nos ensaios a 125°C, foram as seguintes :

- temperatura = 125 °C,
- tempo de residência = 30 min,
- pH = 4,0,
- CQO inicial do efluente = 1667 mg/l,
- COT inicial do efluente = 344 mg/l,
- CBO₅ inicial do efluente = 487 mg/l,
- quantidade de H₂O₂ = 3 * estq.
- concentração de Fe²⁺ = 0 e 250 mg/l

Tabela 25. Efeito do catalisador de ferro na redução de CQO, CBO₅ e COT do efluente acidificado a pH 4,0 à temperatura de 125 °C

[Fe ²⁺] (mg/l)	CQO (mg/l)	% remoção	CBO ₅ (mg/l)	% remoção	COT (mg/l)	% remoção	pH _{final}
0	506	69,6	223	54,2	142	58,7	3,4
250	329	80,3	174	64,3	107	68,9	3,1

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Com o objectivo de obter as condições operatórias ideais de oxidação sob pressão para o efluente proveniente das águas de cabine de pintura, realizaram-se diversos ensaios de optimização dos parâmetros mais relevantes.

5.1 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O OXIGÉNIO

Influência do tempo de oxidação

Pela análise da figura 12 constata-se que a percentagem de remoção de CQO aumenta claramente com o tempo de oxidação.

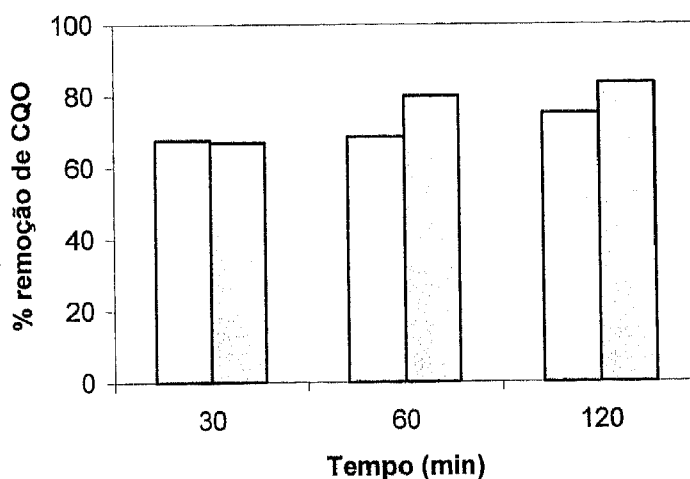


Figura 12. Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação e da quantidade de oxigénio para ΔP 1,36 MPa ($\square$) e ΔP 4,08 MPa ($\square$).

Parece evidente que 30 minutos de reacção é insuficiente na oxidação do efluente, atingindo-se a maior percentagem de destruição aos 120 minutos para ambas as

quantidades de oxigénio. Ao fim de 120 minutos consegue-se uma redução da CQO 25% superior relativamente aos 30 minutos.

Os ensaios realizados com quantidades de oxigénio sub-estequiométricas conduzem a menor remoção de substâncias responsáveis pela CQO que a conseguida com dosagens sobre-estequiométricas de oxigénio. Contudo, a eficiência de remoção é comparativamente elevada em ambos os casos.

Influência da temperatura

Parece inequívoco que 175 °C não é uma temperatura adequada para a OSP deste efluente, como é demonstrado na figura 13. Entre 200 e 250 °C conseguem-se resultados similares e a melhoria de remoção obtida a 250 °C não parece justificar o emprego de tal temperatura, pois implica trabalhar a pressões elevadas (acréscimo na ordem dos 3,5 MPa). Sendo assim, parece que 200 °C é uma temperatura adequada para a OSP deste tipo de efluente. Note-se que os resultados obtidos na figura 13 são inferiores aos da figura 12, obtidos com um efluente diferente.

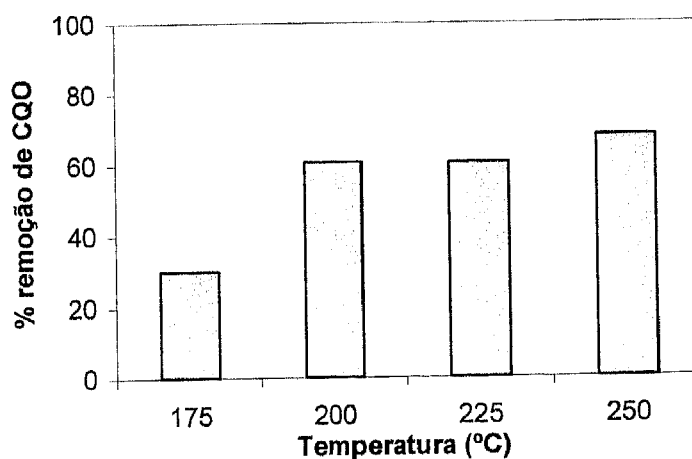


Figura 13. Percentagem de remoção de CQO em função da temperatura.

Influência da pressão

Os resultados de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio e pressão total no interior do reactor, referentes à tabela 7, são discrepantes. Esta discrepância de remoção de CQO obtida nos ensaios realizados com 50 ml de água de cabine de pintura pode ser originado pela deficiente agitação verificada com este volume de líquido, provocando limitações de transferência de massa de oxigénio entre a fase gasosa e a líquida. Os resultados obtidos assinalam que não há marcadas influências da pressão total na redução de CQO neste efluente realizando a OSP nesta gama de condições experimentais. As maiores percentagens de remoção de CQO são conseguidas para quantidades de oxigénio correspondentes à estequiométrica, o que indica que a adição de 50% do valor estequiométrico é insuficiente para oxidar toda a matéria orgânica existente no efluente, como se constata na figura 14.

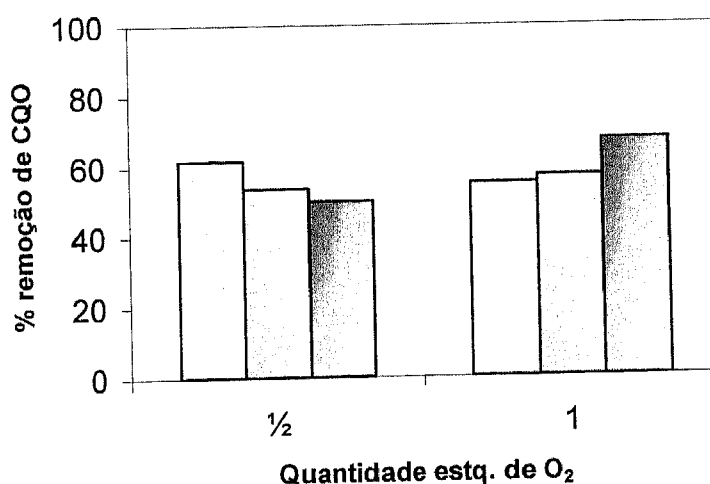


Figura 14. Percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio e pressão total para 50 (□), 100(▨) e 150 ml (■).

A figura 15 representa a percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio. Estes 3 valores comparados parecem indicar a vantagem de utilizar

quantidades de oxigénio sobre-estequiométricas. A OSP deste efluente nas actuais condições operatórias evidencia a tendência para estabilizar a percentagem de redução de CQO quando se fornece oxigénio para além da estequiometria. Porém, a quantidade de oxigénio duas vezes a estequiométrica é a que corresponde à oxidação máxima do efluente.

Estes valores obtidos com um novo efluente são inferiores aos obtidos anteriormente com outros efluentes, como se verifica pela análise dos gráficos anteriores.

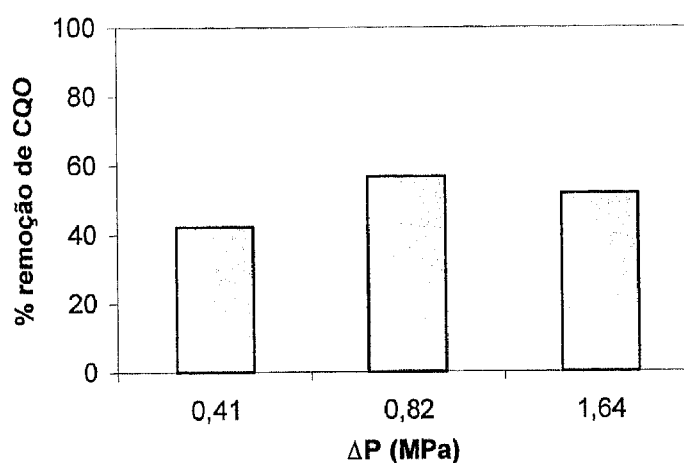


Figura 15. Percentagem de remoção de CQO em função da pressão parcial de oxigénio.

Influência do pH

Os ensaios realizados permitem concluir que a melhoria de oxidação conseguida a pH 2,0 é clara, deixando transparecer que nestas proximidades se encontra o pH mais indicado para realizar a OSP. As diferenças de eficiência entre os resultados obtidos a pH 4,0, 7,0 e 10,0 não são muito significativas, como se pode verificar pela figura 16.

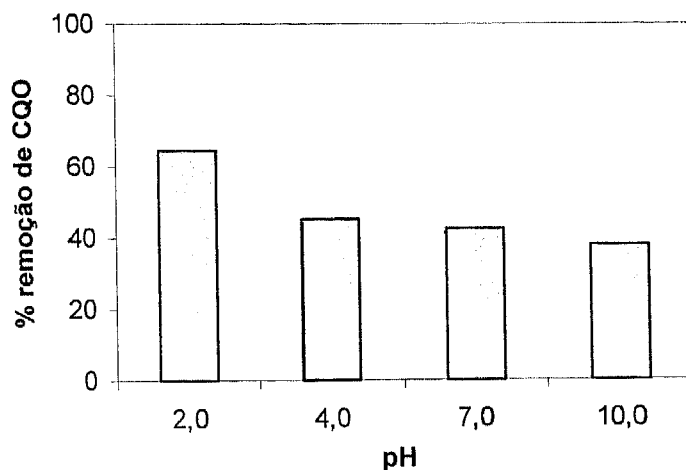


Figura 16. Percentagem de remoção de CQO em função do pH.

Nesta série de ensaios, representados na tabela 9, observa-se que o pH final do efluente oxidado apresenta uma redução bastante acentuada sempre que o pH inicial é superior a 2,0. A acidificação verificada durante a OSP pode ser explicada pela oxidação dos compostos orgânicos presentes no efluente em ácidos carboxílicos, tais como, ácido acético e fórmico.

Influência do tempo de oxidação e da concentração de catalisador de cobre

A figura 17 apresenta a percentagem de remoção de CQO em função da concentração de catalisador e tempo de residência. Pode-se concluir que a utilização de 25 mg/l de catalisador provoca menor redução de CQO que 125 ou 250 mg/l. No entanto, entre os resultados obtidos com estes 2 últimos valores parece não haver diferenças significativas, o que permite concluir que nestas condições é preferível utilizar apenas 125 mg/l.

A análise da figura 17 também permite concluir que a influência do tempo de residência não é apreciável no intervalo de 30 a 120 minutos, embora as eficiências de remoção demonstrem uma ligeira tendência a crescer ao longo do tempo de oxidação. Contudo,

os resultados obtidos com 25 mg/l de cobre contrariam a tendência esperada e verificada com as concentrações de catalisador superiores. Porém, a diferença de remoção não justifica o recurso a tempos de reacção tão elevados, sendo por isso aconselhável utilizar somente 30 minutos.

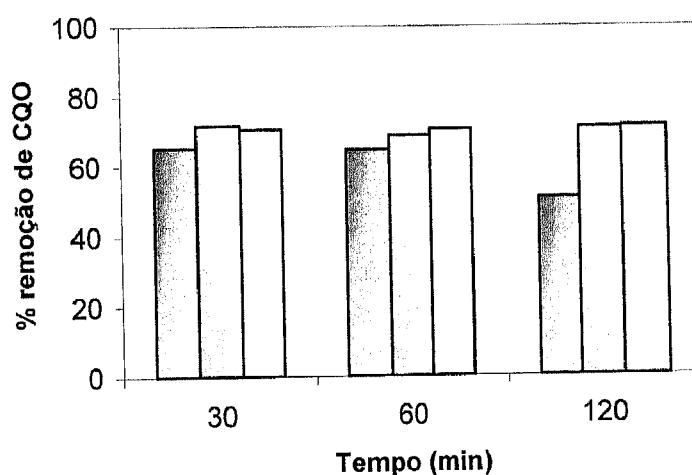


Figura 17. Percentagem de remoção em função do tempo de residência e da concentração de cobre para 250 (▨), 125(□) e 25 mg/l (□) a pH 2,0.

A figura 18 apresenta os resultados de redução de CQO obtidos em função do tempo e da concentração de catalisador de cobre a pH 4,0. Estes ensaios demonstram a vantagem do emprego de 250 mg/l de catalisador face a metade dessa quantidade para este valor de pH. O efeito do tempo de residência também não se afigura surpreendente, mas o seu acréscimo garante melhoria na redução de CQO.

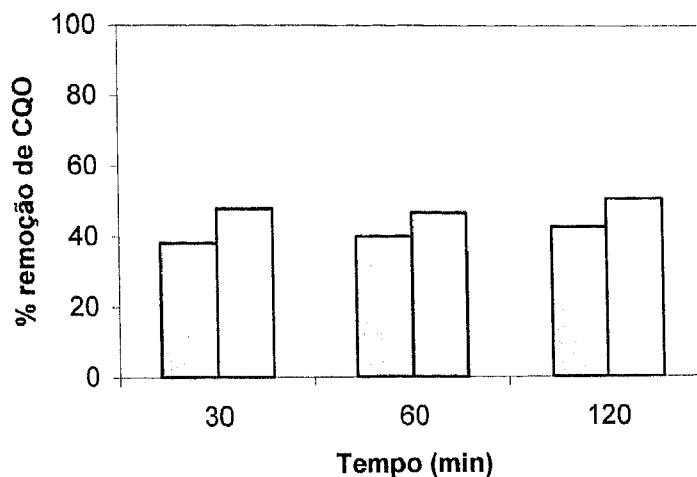


Figura 18. Percentagem de remoção em função do tempo de residência e da concentração de cobre para 250 (□) e 125 mg/l (■) a pH 4,0.

Influência do pH com a adição de catalisador de cobre

Nos ensaios efectuados com concentração de cobre de 250 mg/l a pH 2,0 e 4,0 utilizaram-se dois efluentes com as seguintes características :

Efluente A
CQO inicial = 7687 mg/l

Efluente B
CQO inicial = 5720 mg/l

A análise da figura 19 demonstra que o catalisador funciona melhor a pH 4,0 nos dois efluentes *A* e *B*, embora as diferenças de remoção de CQO não sejam significativas para ambos os valores de pH. O aumento da eficiência de remoção de CQO ao longo do tempo é pouco significativo para ambos os valores de pH e nos dois efluentes. O efluente *B* apresenta uma remoção de CQO bastante inferior ao efluente *A*, de cerca de 26,1 %, sob condições de ensaio similares.

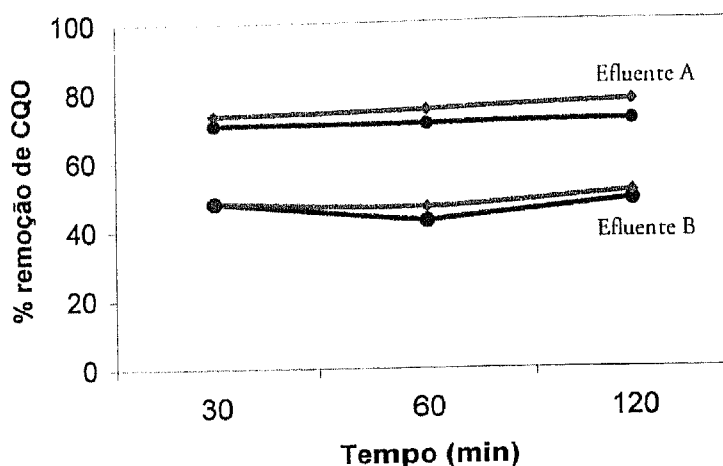


Figura 19. Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação na presença de uma concentração de cobre de 250 mg/l a pH 2,0 (●) e pH 4,0 (◆) para dois efluentes diferentes.

Como se demonstra na figura 20 a utilização de catalisador melhora a redução de CQO do efluente de águas de cabine de pintura nos dois valores de pH estudados. A diferença é pouco significativa a pH 2,0, aproximadamente de 6%. A pH 4,0 é notável a influência da adição de catalisador, obtendo-se percentagens de remoção superiores a 10-12 % na gama de tempo estudada.

Nos ensaios efectuados na presença de catalisador não se encontram diferenças assinaláveis com a variação do pH. Em oposição, os resultados de remoção de CQO sem adição de catalisador indicam que a pH 2,0 se atingem reduções superiores às alcançadas a pH 4,0, pelo que estes dados confirmam os da figura 16.

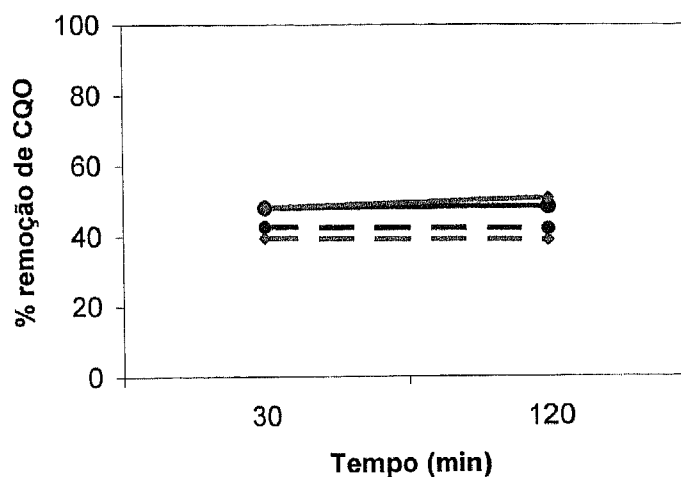


Figura 20. Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação com uma concentração de cobre de 250 mg/l (—) e sem catalisador (- - -) a pH 2,0 (●) e pH 4,0 (◆).

Influência da filtração do efluente

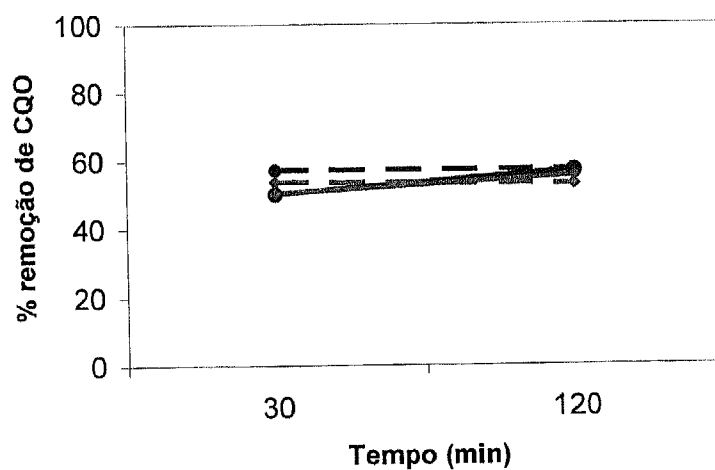


Figura 21. Percentagem de remoção de CQO em função do tempo de oxidação com uma concentração de cobre de 125 mg/l (—) e sem catalisador (- - -) a pH 2,0 com o efluente tal como é recolhido (●) e com o efluente filtrado (◆).

Os dados apresentados na figura 21 referem-se ao efluente, tal como é recolhido e filtrado sob vácuo a 0,45 μm para assegurar a eliminação das partículas de maior calibre. Os ensaios foram efectuados com e sem catalisador de cobre a pH 2,0, não se tendo observado reduções significativas de CQO com a utilização do catalisador. Conclui-se ainda que a maior parte da redução ocorre nos primeiros 30 minutos da reacção de OSP.

A filtração do efluente conduziu a percentagens de remoção de CQO ligeiramente inferiores às obtidas com o efluente tal-qual. As diferenças obtidas são de 4,4 e 1,6 % de remoção de CQO na ausência e na presença de catalisador, respectivamente. Como a redução da percentagem de remoção de CQO é pouco significativa, este procedimento é recomendável pois assegura a diminuição da variabilidade do efluente a tratar.

5.2 ENSAIOS DE OSP UTILIZANDO COMO OXIDANTE O PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Influência da quantidade de peróxido de hidrogénio

Como se demonstra na figura 22, à medida que aumenta a quantidade de peróxido de hidrogénio aumentam significativamente as remoções de CQO, CBO_5 e COT. Assim, o aumento da dose de peróxido de hidrogénio origina benefícios visíveis no resultado da OSP. A maior remoção de CQO foi atingida para a quantidade de peróxido de hidrogénio equivalente a 6 vezes a estequiometria, porém a diferença de remoção conseguida com 3 vezes a estequiometria não é significativa, sendo inferior a 2 %. Conclui-se, assim, que a dose estequiométrica parece ser insuficiente.

A redução conseguida no carbono orgânico total é inferior à da carência química de oxigénio, significando haver lugar a oxidações de parcelas não orgânicas existentes no efluente e a refractariedade de alguns compostos orgânicos perante estas condições de tratamento.

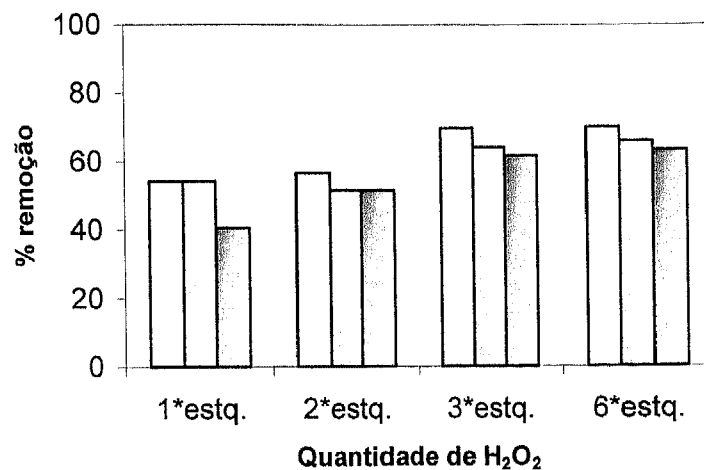


Figura 22. Percentagem de remoção de CQO (□), CBO₅ (▒) e COT (■) em função da quantidade de H_2O_2 com o efluente acidificado a pH 2,0.

Influência do pH

As figuras 23, 24 e 25 mostram a remoção de CQO, CBO₅ e COT com a variação do pH inicial do efluente.

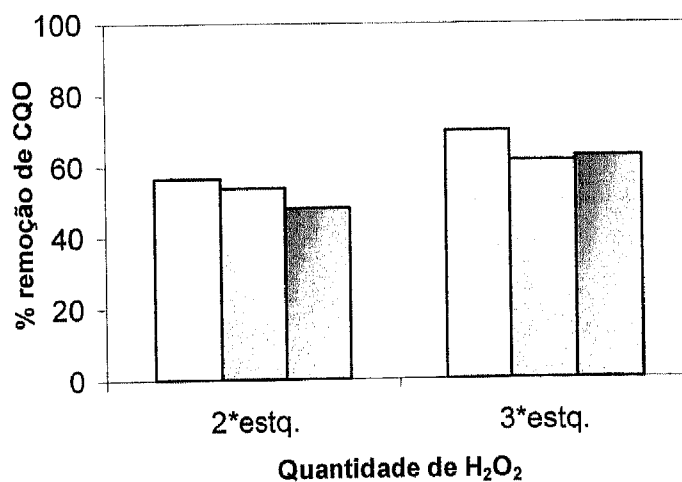


Figura 23. Percentagem de remoção de CQO em função da quantidade de H_2O_2 com o efluente acidificado a pH 2,0 (□), 4,0 (▒) e 5,3 (■).

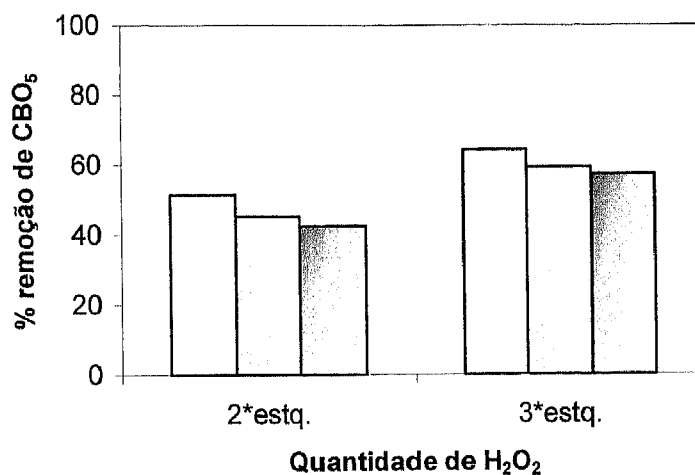


Figura 24. Percentagem de remoção de CBO₅ em função da quantidade de H₂O₂ com o efluente acidificado a pH 2,0 (□), 4,0 (▒) e 5,3 (■).

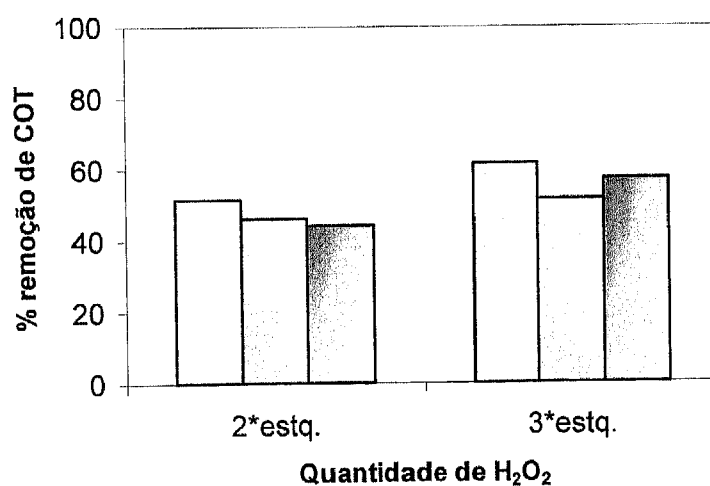


Figura 25. Percentagem de remoção de COT em função da quantidade de H₂O₂ com o efluente acidificado a pH 2,0 (□), 4,0 (▒) e 5,3 (■).

Estes resultados corroboram os anteriores, isto é, a redução de COT na oxidação sob pressão é inferior à de CQO e a eficiência de ambas melhora nas soluções acidificadas a

pH 2,0. Realizar a oxidação sob pressão de águas de cabine de pintura a pH 4,0 ou 5,3 não acarreta diferenças acentuadas, ou seja, perante os resultados obtidos não há evidência para optar por uma destas duas condições de acidez. É notório que o aumento da dose de peróxido de hidrogénio até 3 vezes a estequiometria induz melhoria na oxidação do efluente.

Influência do tempo de oxidação

Parece notório que nestas condições a evolução da oxidação entre 15 e 30 minutos de tempo de residência não é apreciável, ocorrendo nos primeiros 5 minutos a maior parte da oxidação. A redução de CQO é superior à do COT confirmando os resultados anteriores, como se mostra na figura 26.

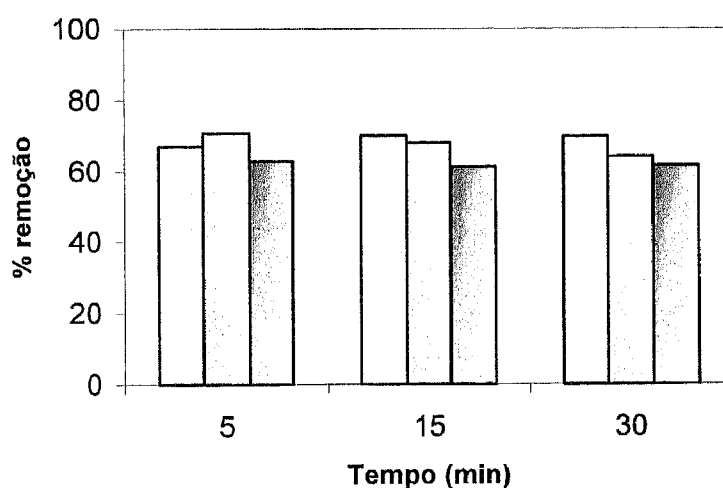


Figura 26. Percentagem de remoção de CQO (□), CBO₅ (▒) e COT (■) em função do tempo de oxidação com o efluente acidificado a pH 2,0.

Influência da temperatura

A OSP a 200 °C reduz a CQO e COT em maior grau do que a 150 °C, como se verifica pela análise da figura 27. No entanto, como a diferença entre os valores alcançados não anda longe dos 3%, tal valor pode não justificar o acréscimo de 50 °C na temperatura do efluente. Por outro lado, esta diferença prenuncia poder obter-se igual eficiência de destruição a 150 °C com tempo de OSP superior aos 30 minutos de residência testado nestes ensaios.

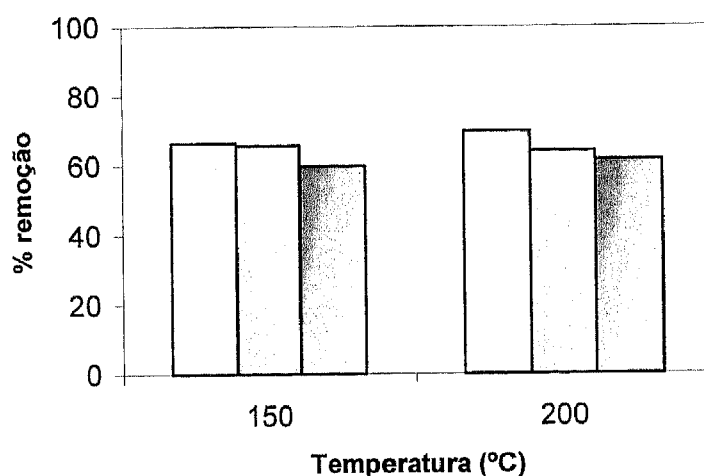


Figura 27. Percentagem de remoção de CQO (□), CBO₅ (□) e COT (▨) em função da temperatura de oxidação com o efluente acidificado a pH 2,0.

Influência da concentração de catalisador de ferro

A figura 28 ilustra bem a relação já anteriormente assinalada entre os valores de CQO, COT e CBO₅, isto é, a eficácia da redução do COT é inferior à de CQO, porém com diferenças aproximadamente constantes.

A adição de ferro incrementa a destruição dos compostos responsáveis pela CQO e COT, mas não há vantagem em adicionar mais de 250 mg/l. Mesmo com doses inferiores, ou sem a adição de catalisador de ferro, conseguem-se bons resultados na

oxidação sob pressão deste efluente na presença de peróxido de hidrogénio. A diferença de remoção obtida entre não utilizar catalisador e a adição de 2000 mg/l não excede os 3%, o que não justifica o seu emprego, pois implica uma etapa posterior de precipitação e remoção do catalisador do efluente final.

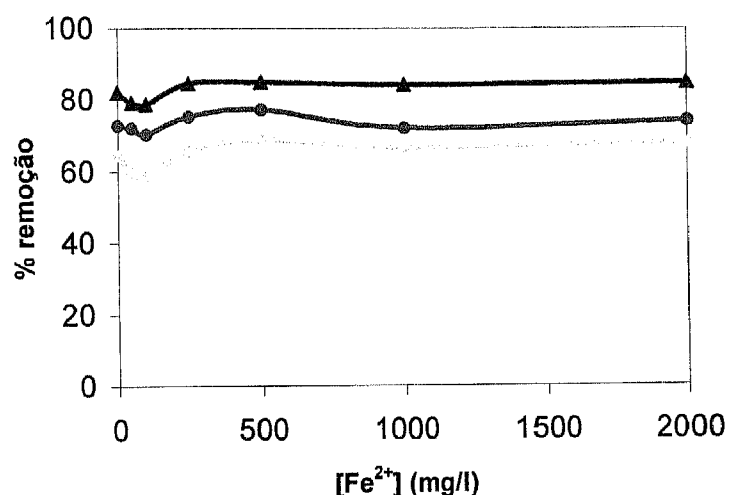


Figura 28. Percentagem de remoção de CQO ($\blacktriangle$), CBO₅ ($\odot$) e COT ($\bullet$) em função da concentração do catalisador de ferro com o efluente acidificado a pH 3,0.

Influência do pH com a adição de catalisador de ferro

A figura 29 apresenta as remoções de CQO, CBO₅ e COT obtidas em ensaios efectuados sem catalisador e na presença de 250 mg/l de Fe²⁺ a pH 3,0 e 4,0.

Pela sua análise conclui-se que não existem diferenças significativas nas remoções alcançadas nos parâmetros anteriormente referidos para ambos os valores de pH, independentemente da utilização de catalisador. Desta forma pode-se afirmar que não existem vantagens aparentes na utilização do catalisador na oxidação sob pressão de efluentes de água de cabine de pintura nestas condições operatórias.

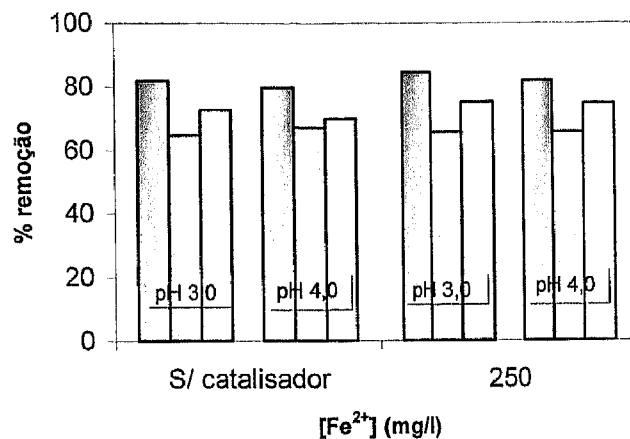


Figura 29. Percentagem de remoção de CQO (▨), CBO₅ (□) e COT (□) em função da concentração do catalisador de ferro e do pH do efluente.

Influência da temperatura com a adição de catalisador de ferro

A influência da adição de catalisador de ferro não é significativa na remoção de CQO, CBO₅ e COT à temperatura de 150 °C, em oposição quando se opera a 125 °C registam-se remoções na ordem dos 10% superiores nos parâmetros testados, como se verifica na figura 30. Na presença de 250 mg de Fe²⁺ a variação da temperatura não provoca alterações expressivas nas percentagens de remoção.

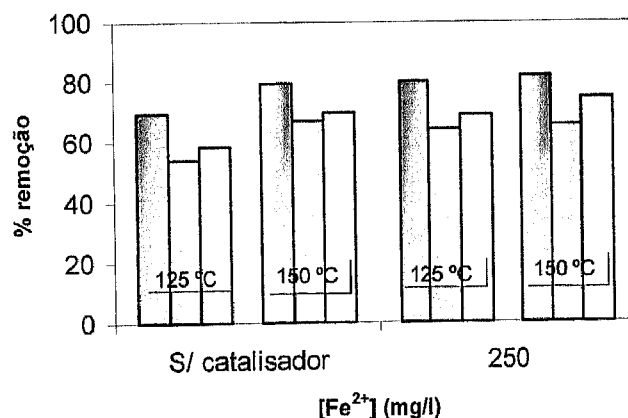


Figura 30. Percentagem de remoção de CQO (▨), CBO₅ (□) e COT (□) em função da concentração do catalisador de ferro e da temperatura.

5.3 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS OXIDANTES

Os ensaios comparativos foram realizados em condições operatórias similares sob o mesmo efluente. A utilização de peróxido de hidrogénio como oxidante origina acentuadas melhorias nas remoções de CQO, CBO₅ e COT, bem como o aumento da biodegradabilidade do efluente oxidado. Verifica-se pela análise da figura 31 que o desempenho deste oxidante a 200 °C é superior ao de oxigénio à mesma temperatura e mesmo a 250 °C.

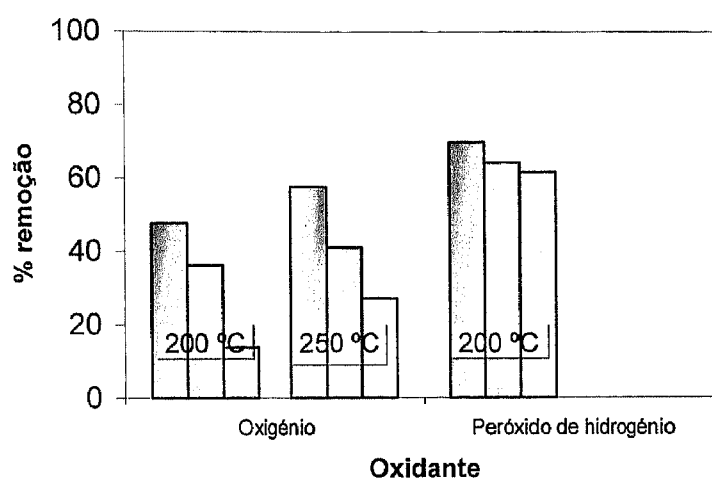


Figura 31. Percentagem de remoção de CQO (▨), CBO₅ (□) e COT (▤) em função do oxidante.

6. CONCLUSÕES

A oxidação sob pressão dos efluentes provenientes das cabines de pintura da indústria do calçado, demonstrou ser uma técnica válida no tratamento deste tipo de água residual, pois reduz significativamente a CQO, assim como aumenta a biodegradabilidade. Um dos obstáculos encontrados no tratamento deste efluente é a elevada variabilidade de composição que estes apresentam. Este facto prejudica a robustez de algumas conclusões, pelo que teria sido desejável realizar todo o trabalho com um efluente de constituição mais uniforme. As partículas em suspensão introduziram um factor adicional de variabilidade, apesar dos cuidados postos na agitação das amostras antes da recolha da fracção de teste, o que explica alguma discrepância de resultados obtidos sob condições operatórias similares. Porém, esta é a realidade com que se deve contar no tratamento destes efluentes.

Apesar destas limitações pode-se concluir através dos ensaios experimentais realizados utilizando oxigénio como oxidante, que 30 minutos de tempo de reacção é insuficiente na oxidação do efluente, atingindo-se a maior percentagem de destruição aos 120 minutos.

Relativamente à temperatura parece inequívoco que 175 °C não é uma temperatura adequada para a OSP deste efluente. Entre 200 e 250 °C conseguem-se resultados similares, pelo que a ligeira melhoria de remoção obtida a 250 °C não justifica o emprego de tal temperatura. Parece que 200 °C é a temperatura adequada para a OSP deste tipo de efluente.

Os ensaios efectuados indicam que não há marcadas influências da pressão total na redução de CQO do efluente na gama de condições operatórias utilizadas. As quantidades de oxigénio sub-estequiométricas conduzem a menor redução de CQO que a conseguida com dosagens sobre-estequiométricas. A quantidade de oxigénio igual a duas vezes a estequiométrica é a que corresponde à oxidação máxima.

A pH 2,0 é clara a melhoria verificada na oxidação da água residual. No entanto as diferenças de eficiência entre os resultados obtidos a pH 4,0, 7,0 e 10,0 não são muito

significativas. O pH final do efluente oxidado apresenta uma redução bastante acentuada sempre que o pH inicial é superior a 2,0. A acidificação verificada durante a OSP pode ser explicada pela oxidação dos compostos orgânicos presentes nas águas de cabine de pintura em ácidos carboxílicos, tais como, ácido acético e fórmico.

Nos ensaios realizados na presença de catalisador de cobre conclui-se que este funciona melhor a pH 4,0 do que a pH 2,0, embora as diferenças de remoção de CQO não sejam significativas entre os dois valores. A utilização de catalisador a pH 2,0 provoca uma ligeira melhoria na redução de CQO, aproximadamente de 6% superior comparativamente aos ensaios realizados sem catalisador. Como este aumento de remoção de CQO é pouco significativo não é aconselhável o recurso ao catalisador nesta gama de pH.

O efluente acidificado a pH 4,0 na presença de catalisador apresenta uma remoção de CQO superior a 10-12 % relativamente aos valores obtidos na sua ausência. Os resultados de remoção de CQO a pH 4,0 na presença de catalisador de cobre são equivalentes aos obtidos a pH 2,0 sem a utilização de catalisador. Assim sendo não é conveniente a utilização de catalisador de cobre nestas condições operatórias, pois a sua adição origina o aumento de custo associado à oxidação sob pressão e dificuldades adicionais na depuração do efluente.

Nos ensaios realizados com peróxido de hidrogénio na OSP de águas de cabine de pintura, verifica-se que à medida que aumenta a quantidade de peróxido de hidrogénio aumenta significativamente a remoção de CQO, CBO₅ e COT. A dose estequiométrica de peróxido de hidrogénio parece ser insuficiente, atingindo-se bons resultados utilizando a quantidade equivalente a 3 vezes a estequiometria.

A redução conseguida no carbono orgânico total é inferior à da carência química de oxigénio, significando haver lugar a oxidações de parcelas não orgânicas existentes no efluente e a refractariedade de alguns compostos orgânicos perante estas condições de tratamento.

Na gama de pH estudada entre 2,0 e 5,3 verifica-se que a eficiência de redução de CQO, CBO₅ e COT melhora nas soluções acidificadas a pH 2,0.

Nas condições operatórias utilizadas a evolução da oxidação entre 15 e 30 minutos de tempo de residência não é apreciável, ocorrendo nos primeiros 5 minutos a maior parte da oxidação.

A OSP a 200 °C reduz a CQO e COT em maior grau do que a 150 °C, mas como a diferença entre os valores alcançados não anda longe dos 3%, tal facto não justifica o acréscimo de 50 °C na temperatura do efluente. De modo a obter-se igual eficiência de destruição a 150 °C pode-se prolongar o tempo de oxidação para além dos 30 minutos.

A adição de catalisador de ferro aumenta a destruição de CQO, CBO₅ e COT, mas não há vantagem em adicionar mais de 250 mg/l, pois mesmo com doses inferiores, ou sem a adição de catalisador de ferro, conseguem-se bons resultados na oxidação sob pressão deste efluente na presença de peróxido de hidrogénio. A diferença de remoção obtida entre não utilizar catalisador e a adição de 2000 mg/l não excede os 3%, o que não justifica o seu emprego, pois implica uma etapa posterior de precipitação e remoção do catalisador do efluente final.

A variação do pH do efluente entre 3,0 e 4,0 não provoca alterações significativas nas remoções alcançadas de CQO, CBO₅ e COT, independentemente da utilização ou não de catalisador de ferro. Assim, é válido concluir não existirem vantagens aparentes na utilização de catalisador de ferro na oxidação sob pressão de efluentes de água de cabine de pintura nestas condições operatórias.

A adição de catalisador de ferro à temperatura de 150 °C não acarreta vantagens na remoção de CQO, CBO₅ e COT. Por outro lado, quando se opera a 125 °C na presença de 250 mg/l de Fe²⁺ registam-se remoções na ordem dos 10% superiores relativamente à OSP sob condições similares sem catalisador.

A variabilidade de composição das águas de cabine de pintura é uma das conclusões mais evidentes deste trabalho, o que dificulta a definição clara das condições operatórias óptimas na OSP deste efluente. Porém, é possível definir as seguintes tendências:

OSP usando oxigénio

- ❖ quantidade de oxidante $\geq 2^*$ estequiométrica,
- ❖ temperatura $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- ❖ tempo $> 30\text{ min}$,
- ❖ pH = 2,0,
- ❖ catalisador de cobre não aconselhável.

OSP usando peróxido de hidrogénio

- ❖ quantidade de oxidante $\geq 3^*$ estequiométrica,
- ❖ temperatura $\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- ❖ tempo $> 5\text{ min}$,
- ❖ pH = 2,0,
- ❖ catalisador de ferro só aconselhável 250 mg Fe^{2+}/l a pH = 4,0 e $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Em todos os ensaios experimentais efectuados o valor de CQO do efluente oxidado foi substancialmente reduzido. Mesmo nos ensaios realizados nas condições operatórias mais próximas das óptimas, as remoções máximas obtidas foram da ordem dos 80%. Porém o valor de CQO do efluente tratado ainda é superior ao valor limite de descarga de águas residuais definido no Decreto-Lei 236/98. A diferença acentua-se com o aumento da CQO inicial das águas de cabine de pintura.

As maiores reduções de CQO, CBO_5 e COT, bem como o aumento da biodegradabilidade dos efluentes foram obtidas na OSP com peróxido de hidrogénio. Desta forma, é possível encaminhar o efluente resultante para um tratamento biológico que remove a parcela biodegradável, e, conseqüentemente, reduz o valor de CQO para valores inferiores aos impostos pela legislação em vigor. Nos casos em que o tratamento biológico não seja totalmente eficaz, devido à reduzida biodegradabilidade do efluente,

pode-se optar por efectuar um tratamento posterior à OSP que diminua o valor de CQO até aos limites exigidos, como por exemplo adsorção com carvão activado.

Outra possibilidade é a reutilização do efluente oxidado nas cabines de pintura, pois devido ao seu aspecto incolor e inodoro possui as características adequadas a este fim e neste caso não é necessário satisfazer qualquer limitação imposta por legislação.

Este trabalho deverá prolongar-se com a OSP das águas de cabine de pintura sem recorrer à filtração, utilizando desde logo as condições operatórias definidas para o efluente filtrado. Desta forma pretende solucionar-se conjuntamente o problema dos sólidos para o qual se necessitaria sempre de uma alternativa correcta de encaminhamento. No mínimo reduzir-se-á bastante o volume por eles ocupado.

A utilização de catalisador de ferro na OSP das águas de cabine de pintura usando o oxigénio é também estudo que merece algumas experimentação.

Além disso, no sentido de comprovar as vantagens de OSP, é essencial realizar alguns ensaios de oxidação dos efluentes da cabine de pintura usando peróxido de hidrogénio e catalisador de ferro em condições próximas da PTN, tal como se aplica no chamado reagente de Fenton.

REFERÊNCIAS

1. APHA, AWWA, WPCF, “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 16th edition, APHA, Washington DC, 1985.
 2. Baillod, C. R.; Lamparter, R. A.; Barna, B. A. “Wet Oxidation for Industrial Waste Treatment.”, *Chem. Eng. Prog.*, 1985, March, 52-56.
 3. Charest, F.; Chornet, E. “Wet Oxidation of Active Carbon.”, *Can. J. Chem. Eng.*, 1976, 54, 190-196.
 4. Chowdhury, A. K.; Copa, W. C., “Wet Air Oxidation of Toxic and Hazardous Organics in Industrial Wastewater.”, *Ind. Chem. Eng.*, 1986, 28, 3-10.
 5. Copa, W. M.; Momont, J. A. “Wet Oxidation.”, *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, Freeman, H. M., Ed., McGraw-Hill: New York, 1998, Section 8.6.
 6. Daga, N. S.; Prasad, C. V. S.; Joshi, J. B., “Kinetics of Hydrolysis and Wet Air Oxidation of Alcohol Distillery Waste.”, *Ind. Chem. Eng.*, 1986, 28, 22-31.
 7. Day, D. C.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., “Oxidation of Propionic Acid Solutions.”, *Can. J. Chem. Eng.*, 1973, 51, 733-740.
 8. DeAngelo, D. J.; Wilhelmi, A. R. “Wet Air Oxidation of Spent Caustic Liquors.”, *Chem. Eng. Prog.*, 1983, 79, 68-73.
 9. Flynn, B. L. “Wet Air Oxidation for Black Liquor Recovery.”, *Chem. Eng. Prog.*, 1976, May, 72, 66-68.
 10. Flynn, B. L.; Flemington, W. V., “Wet Air Oxidation of Waste Streams.”, *Chem. Eng. Prog.*, 1979, 75, 66-68.
 11. Foussard, J. N.; Debellefontaine, H.; Besombes, V. J., “Efficient Elimination of Organic Liquid Wastes: Wet Air Oxidation.”, *J. Environ. Eng.*, 1989, 115, 367-385.
 12. Gopalan, S.; Savage, P. E. “A Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water.”, *AIChE J.*, 1995, August, 41, 8, 1864-1873.
-

13. Gitchel, W. B.; Meidl, J. A.; Berndt, C. L. "Characteristics of Active Carbon Regenerated by Wet Oxidation.", *AIChE Symp. Ser.*, 1980, 76, 51-59.
 14. Joshi, J. B.; Shah, Y. T.; "Kinetics of Organic Sulfur Removal From Coal by Oxydesulfurization.", *Fuel*, 1981, 60, 612.
 15. Joshi, J. B.; Shah, Y. T.; Albal, R. S.; Ritz, H. J., "Effect of pH on the Removal of Pyritic Sulfur from Coal by Oxydesulfurization.", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1982, 21, 594.
 16. Khan, Y.; Anderson, G. K.; Elliott, D. J., "Wet Oxidation of Activated Sludge.", *Wat. Res.*, 1999, 33, 7, 1681-1687.
 17. Koo, M.; Lee, W. K.; Lee, C. H. "New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction.", *Chem. Eng. Science*, 1997, 52, 7, 1201-1214.
 18. Krajnc, M.; Levec, J. "On the Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water.", *AIChE J.*, 1996, July, 42, 7, 1977-1996.
 19. Krajnc, M.; Levec, J. "Oxidation of Phenol over a Transition-Metal Oxide Catalyst in Supercritical Water.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 3439-3445.
 20. Lagonit, F. E.; Shah, Y. T.; Albal, R. S.; Joshi, J. B.; Brainard, A. J., "Kinetics of Oxydesulfurization of Minshall, Indiana Coal.", *Chem. Eng. Commun.*, 1981, 11, 201-218.
 21. Lee, D. S.; Gloyna, E.T.; Li, L., "Efficiency of Hydrogen Peroxide and Oxygen in Supercritical Water Oxidation of 2,4- Dichlorophenol and Acetic Acid.", *J. Supercrit. Fluids*, 1990, 3, 249-255.
 22. Levec, J.; Smith, J. M., "Oxidation of Acetic Acid Solution in a Trickle-Bed Reactor.", *AIChE J.*, 1976, January, 22, 1, 159-168.
 23. Levec, J.; Herskowitz, M.; Smith, J. M. "An Active Catalyst for the Oxidation of Acetic Acid Solutions.", *AIChE J.*, 1976, September, 22, 5, 919-920.
 24. Li, L.; Chen, P.; Gloyna, E. F. "Generalized kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds.", *AIChE J.*, 1991, 37, 11, 1687-1697.
-

25. Li, R.; Savage, P. E.; Szmukler, D. "2-Chlorophenol Oxidation in Supercritical Water: Global kinetics and Reaction Products.", *AIChE J.*, 1993, January, 39, 1, 178-187.
 26. Martino, C. J.; Savage, P. E. " Supercritical Water Oxidation Kinetics, Products, and Pathways for CH₃- and CHO-Substituted Phenols.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997a, 36, 1391-1400.
 27. Martino, C. J.; Savage, P. E. " Thermal Decomposition of Substituted Phenols in Supercritical Water.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997b, 36, 1385-1390.
 28. Mishra, V. S.; Mahajani, V. V.; Joshi, J. B., " Kinetics of Wet Air Oxidation of Diethanolamine and Morpholine.", *Water Res.*, 1994, 28, 1601-1608.
 29. Mishra, V. S.; Mahajani, V. V.; Joshi, J. B., "Reviews - Wet Air Oxidation.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 2-48.
 30. Modell, M. "Supercritical Water Oxidation.", in *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H. M. Freeman, ed., McGraw-Hill, New York, 1989, Sec.8.11.
 31. Mundale, V. D.; Joglekar, H. S.; Kalam, A.; Joshi, J. B. " Regeneration of Spent Activated Carbon by Wet Air Oxidation.", *Can. J. Chem. Eng.*, 1991, October, 69, 1149-1159.
 32. Perkow, H.; Steiner, R.; Vollmuller, H. " Wet Air Oxidation - A Review.", *Ger. Chem. Eng.* 1981, 4, 193-201.
 33. Ploos Van Amstel, J. J. A.; Rietema, K., "Wet Air Oxidation of Sewage Sludge." *Chem. Eng. Tech.*, 1973, 45, 1205.
 34. Pradt, L. A. "Developments in Wet Air Oxidation.", *Chem. Eng. Prog.*, 1972, December, 68, 72-77.
 35. Pruden, B. B.; Le, H., " Wet Air Oxidation of Soluble Components In Waste Water.", *Can. J. Chem. Eng.*, 1976, 54, 319-325.
 36. Rivas, F. J.; Kolaczowski, S. T.; Beltrán, F. J.; McLurgh, D. B. "Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism.", *Chem. Eng. Science*, 1998, 53, 14, 2575-2586.
-

37. Sareen, S. S.; Giberti, R. A.; Irminger, P. F.; Petrovic, L. J., "The Use of Oxygen/Water for Removal of Sulfur From Coal.", *AIChE Symp. Ser.*, 1977, 165.
 38. Schaefer, P. T. "Consider Wet Oxidation.", *Hydrocarbon Process*, 1981, 60, 100-104.
 39. Svensson, P. "Look, No Stack: Supercritical Water Destroys Organic Wastes.", *Chem. Tech. Europe*, 1995, January/February.
 40. Teletzke, G. H., "Wet Air Oxidation.", *Chem. Eng. Prog.*, 1964, 60, 33-38.
 41. Thornton, T. D.; Savage, P. E. "Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water.", *AIChE J.*, 1992, 38, 3, 321-327.
 42. Wilhelmi, A. R.; Knopp, P. V. "Wet Air Oxidation - An Alternative to Incineration.", *Chem. Eng. Prog.*, 1979, Aug., 46-52.
 43. Williams, P.E. L.; Day, D. C.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., "Wet Air Oxidation of Low Molecular Weight Organic Acids.", *Water Pollut. Res. Can.*, 1973, 8, 224.
 44. Zimmermann, F. J., "New Waste Disposal Process.", *Chem. Eng.*, 1958, 56, 117-120.
-

ANEXO A
EXEMPLO DE CÁLCULO

1. Determinação da quantidade de oxigénio estequiométrica

- Admite-se que a quantidade de oxigénio existente no interior do reactor no momento do fecho é desprezável e este se comporta como um gás ideal nas condições utilizadas,
- Admite-se que a oxidação é completa conduzindo à formação de dióxido de carbono e água,
- A quantidade de oxigénio necessária para a oxidação é dada pelo valor do CQO inicial do efluente.

A quantidade de oxigénio estequiométrico no reactor é calculada através da equação dos gases perfeitos,

$$PV = nRT \quad [A.18]$$

Para :	Volume do reactor	.	.	.	450 ml
	Volume de solução	.	.	.	- <u>150 ml</u>
	Volume disponível para o gás	.		.	300 ml
	Temperatura de oxidação	.	.	.	200 °C
	CQO inicial do efluente	.	.	.	14334 mg/l

Determinação do n.º de moles de oxigénio,

Peso molecular de O ₂	.	.	.	32 g* ⁻¹ mol
----------------------------------	---	---	---	-------------------------

$$\frac{14,334 * 150}{1000 * 32} = 0,067 \text{ moles de } O_2$$

Determinação da pressão de oxigénio adicionada ao reactor,

$$P = \frac{0,067 * 0,082 * (200 + 273)}{0,3} = 8,66 \text{ atm}$$

$$P = \frac{8,66 * 1 * 10^5}{1 * 10^6} = 0,87 \text{ MPa}$$

2. Determinação da quantidade estequiométrica de H_2O_2

- Admite-se que toda a quantidade de peróxido de hidrogénio se converte em oxigénio e água, de acordo com a seguinte equação,



- Admite-se que a oxidação é completa conduzindo à formação de dióxido de carbono e água,
- A quantidade de oxigénio necessária para a oxidação é dada pelo valor do CQO inicial do efluente.

Para :	Volume de solução	.	.	.	150 ml
	CQO inicial do efluente	.	.	.	1155 mg/l

Determinação do n.º de moles de oxigénio,

Peso molecular de O_2	.	.	.	32 g* mol^{-1}
-------------------------	---	---	---	------------------

$$\frac{1,140 * 150}{1000 * 32} = 5,34 * 10^{-3} \text{ moles de } O_2$$

Determinação do n.º de moles de peróxido de hidrogénio,

Pela equação A.19 verifica-se que por cada mole de oxigénio produzido são necessárias duas moles de peróxido de hidrogénio, assim,

$$n.º \text{ de moles de } H_2O_2 = 5,4 * 10^{-3} * 2 = 0,0108 \text{ moles de } H_2O_2$$

Determinação da massa de peróxido de hidrogénio,

$$\text{Peso molecular de } H_2O_2 \quad . \quad . \quad 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{massa de } H_2O_2 = 34,01 * 0,0108 = 0,367 \text{ g de } H_2O_2$$

- utilizou-se uma solução de peróxido de hidrogénio 30% m/m.
Assim,

$$\frac{0,367 * 100}{30} = 1,22 \text{ g } H_2O_2$$

Determinação do volume de peróxido de hidrogénio,

- Como a solução de peróxido de hidrogénio 30% m/m apresentava uma densidade de 1,11 kg/l,

$$v = \frac{1,22 * 1000}{1110} = 1,1 \text{ ml de } H_2O_2$$

3. Determinação da quantidade de catalisador de sulfato de cobre

Peso molecular de Cu^{2+}	.	.	.	.	63,55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Peso molecular de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	.	.	.	.	249,67 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume de solução	.	.	.	.	150 ml

Para $[\text{Cu}^{2+}] = 250 \text{ mg/l}$

$$\frac{250 \cdot 150}{1000} = 37,5 \text{ mg } \text{Cu}^{2+}$$

$$\frac{37,5 \cdot 249,67}{63,55} = 147,3 \text{ mg } \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

4. Determinação da quantidade de catalisador de sulfato de ferro

Peso molecular de Fe^{2+}	.	.	.	.	55,84 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Peso molecular de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	.	.	.	.	278,02 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume de solução	.	.	.	.	150 ml

Para $[\text{Fe}^{2+}] = 2000 \text{ mg/l}$

$$\frac{2000 \cdot 150}{1000} = 300,0 \text{ mg } \text{Fe}^{2+}$$

$$\frac{300,0 \cdot 278,02}{55,84} = 1494 \text{ mg } \text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

ANEXO B

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (CQO)

Método adotado: método colorimétrico 508 C após refluxo fechado do “*Standard Methods of Examination of Waters and Wastewaters*”.

Procedimento

A maioria da matéria orgânica é oxidada por uma mistura de ácido sulfúrico e crômio em ebulição. O dicromato de potássio oxida a matéria orgânica existente na amostra e reduz-se a Cr (III). A variação de cor, e, conseqüentemente, o consumo de oxigênio é medido num espectrofotômetro a 600 nm contra a solução padrão.

Reagentes utilizados

- ❖ *Solução de digestão*, adicionar cerca de 500 ml de água destilada a 10,216 g $K_2Cr_2O_7$, previamente seco durante 2 horas a 103 °C, com 167 ml de H_2SO_4 e 33,3 g $HgSO_4$. Dissolver, arrefecer até temperatura ambiente e diluir até 1000 ml.
 - ❖ *Reagente de ácido sulfúrico*, adicionar Ag_2SO_4 em pó ou cristais a ácido sulfúrico concentrado na razão de 5,5 g de Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4 . Aguardar de 1 a 2 dias até dissolução completa do Ag_2SO_4 .
 - ❖ *Solução padrão de hidrogenoftalato de potássio*, moer e secar a 120 °C até peso constante $HOOC_6H_4COOK$, dissolver 425 mg em água destilada e diluir a 1000 ml. Este composto tem um teor de CQO de 1,176 mg O_2 /mg, a solução tem uma CQO teórica de 500 μg O_2 /ml. Esta solução é estável quando refrigerada durante 3 meses sem crescimento biológico visível.
-

Procedimento

1. *Tratamento da amostra*, adicionar aos tubos de cultura de 16*100 mm 2,5 ml de amostra, 1,5 ml de solução de digestão e 3,5 ml de reagente de ácido sulfúrico. Homogeneizar a solução obtida até assegurar a mistura completa. Colocar os tubos durante 2 horas no termoreactor pré-aquecido a 150 °C. Arrefecer até temperatura ambiente, homogeneizar novamente a solução e deixar repousar até sedimentação completa dos sólidos. Ler a absorvância a 600 nm num espectrofotómetro ultravioleta/visível.
2. *Curva de calibração*, preparar no mínimo 5 padrões de hidrogenoftalato de potássio com CQO equivalentes de 20 a 900 µg O₂/ml. Utilizar tubos e procedimento semelhante ao executado na determinação das amostras. Ler a absorvância a 600 nm num espectrofotómetro ultravioleta/visível e traçar a respectiva curva de calibração.

Curva de calibração

Tabela B.26. Concentração de CQO (mg/l) em função da absorvância

CQO (mg/l)	Abs
0	0,001
100	0,033
250	0,081
400	0,129
650	0,208
800	0,259
900	0,288

Curva de ajuste linear $\rightarrow y = 0,0003x + 9,70 \cdot 10^{-4}$

Coeficiente de correlação $\rightarrow R^2 = 0,9999$

Cálculo da incerteza associada à ordenada na origem e ao declive da recta de calibração

Para o cálculo dos limites de confiança da ordenada da origem e declive utilizou-se a incerteza residual dada pela seguinte expressão:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad [\text{B.20}]$$

y_i – leituras fornecidas pelo equipamento para os padrões de calibração

$\hat{y}_i$ – leituras teóricas para os padrões de calibração ($\hat{y}_i = bx_i + a$)

n – numero de padrões utilizados no traçado da recta

A incerteza do declive é dado por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad [\text{B.21}]$$

A incerteza da ordenada da origem é dada por:

$$S_a = S_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad [\text{B.22}]$$

x_i – concentração dos padrões de calibração

$\bar{x}$ - valor médio das concentrações dos padrões de calibração

Os limites de confiança da ordenada na origem e do declive são dados pelas seguintes expressões:

$$a \pm t * S_a \quad [B.23]$$

$$b \pm t * S_b \quad [B.24]$$

a – ordenada na origem

b – declive da recta

t – t de student para um nível de confiança de 95%, com $n-2$ graus de confiança = 2,571

Assim, a equação da curva de calibração da CQO e respectiva banda de confiança é representada por:

$$y = (0,0003 \pm 3,93 * 10^{-5})x + (9,70 * 10^{-4} \pm 2,49 * 10^{-3}) \quad [B.25]$$

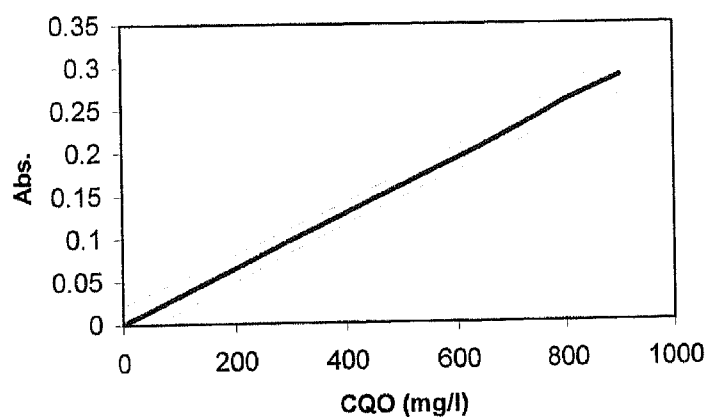


Figura B.32. Curva de calibração da CQO e respectiva banda de confiança.

Cálculo da incerteza associada a uma concentração

A incerteza associada ao valor da concentração de CQO obtida através da recta de calibração é dada por:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad [\text{B.26}]$$

N – n.º de leituras efectuadas na amostra

As leituras de CQO foram efectuadas em duplicado, logo N=2, substituindo as variáveis na equação B.26 obtém-se:

$$S_{x_0} = 43,557 \left[0,643 + \frac{(y_0 - 0,143)^2}{0,0659} \right]^{1/2} \quad [\text{B.27}]$$

onde, y_0 – valor médio das leituras fornecidas pelo equipamento para cada ensaio

O intervalo de confiança para o valor de CQO é:

$$CQO \pm t \times S_{x_0} \quad [\text{B.28}]$$

ANEXO C

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (CBO₅)

Método adotado: método das diluições com sementeira descrito em “*Standard Methods of Examination of Waters and Wastewaters*”.

Princípio do método

O método mais frequentemente usado para esta determinação é o método das diluições. Baseia-se na determinação da quantidade de oxigénio dissolvido contido na água antes e depois de um período de incubação de 5 dias à temperatura de 20°C. Designa-se por isso, frequentemente por CBO₅. A diferença encontrada entre as duas determinações indica a carência bioquímica de oxigénio da água em análise.

Interferências

A amostra a analisar deve ter um valor de pH compreendido entre 6,5 e 8,5. Caso contrário deve proceder-se à sua correcção.

A presença de cloro residual interfere no crescimento microbiológico devendo ser removido.

Quando as águas contêm sulfuretos, sulfitos e iões ferrosos existe uma carência imediata de oxigénio, sendo necessário distinguir esta carência da verdadeira CBO.

Reagentes utilizados

- ❖ *Água destilada*, a água destilada para a preparação de soluções e diluições tem de ser de boa qualidade, contendo menos de 0,01 mg/l de cobre e isenta de cloro, matéria orgânica e ácidos.
 - ❖ *Solução tampão de fosfatos*, dissolver 8,5 g de di-hidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), 21,75 g de hidrogenofosfato de potássio (K₂HPO₄), 33,4 g de
-

hidrogenofosfato de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 1,7 g de cloreto de amónio (NH_4Cl) em 500 ml de água destilada e diluir a 1000 ml. Esta solução tampão deve ter um valor de pH 7,2.

- ❖ *Solução de sulfato de magnésio*, dissolver 22,5 g de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e completar o volume de 1000 ml.
- ❖ *Solução de cloreto de cálcio*, dissolver 27,5 g de cloreto de cálcio (CaCl_2) em água destilada e completar o volume de 1000 ml.
- ❖ *Solução de cloreto férrico*, dissolver 0,25 g de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e completar o volume de 1000 ml.
- ❖ *Soluções ácida e alcalina (1N)*, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio respectivamente.
- ❖ *Sementeira*, no caso da amostra ser estéril é necessário proceder a uma sementeira adequada introduzindo na amostra uma população biológica adequada à biodegradação da matéria orgânica presente. Sempre que os microrganismos indispensáveis se encontrem presentes, como acontece nas águas superficiais ou nos esgotos domésticos, a sementeira é desnecessária.

Preparação da amostra

A água a analisar deve ter um valor aproximado de pH 7,0 procedendo-se, caso seja necessário, à sua neutralização com a adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio.

Preparação de água de diluição

Colocar a água destilada num frasco à temperatura próxima de 20 °C.

Adicionar 1 ml por litro de cada uma das seguintes soluções: solução tampão de fosfatos, solução de sulfato de magnésio, solução de cloreto de cálcio e solução de cloreto férrico.

Preparação da sementeira

A água de diluição é inoculada com uma fonte de microrganismos. Normalmente é suficiente a adição de 2 ml de esgoto doméstico por litro de água de diluição. A água de diluição com sementeira deve ser usada no dia em que é preparada.

Método de diluição com sementeira

Por meio de um sifão transferir cuidadosamente a água de diluição para provetas graduadas enchendo-as até meio. Proceder a pelo menos 3 diluições da água em análise, medindo os volumes respectivos e completando o volume das provetas com água de diluição. Com cada uma das diluições preparadas encher completamente 2 frascos de Winkler: um para determinação do oxigénio dissolvido e outro para a determinação da carência bioquímica de oxigénio após a incubação de 5 dias.

ANEXO D

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Método adotado: método de oxidação catalítica-absorvância no infravermelho em “*Standard Methods of Examination of Waters and Wastewaters*”.

Procedimento

Após oxidação catalítica do carbono orgânico a 900 °C, o dióxido de carbono produzido é detectado por espectrometria de infravermelho não dispersiva (NDIR), o carbono inorgânico é previamente removido da amostra por adição de forma automática de uma solução HCl 2 N.

O valor de COT é determinado a partir da média das alturas de 3 picos obtidos num registador acoplado ao analisador e da respectiva curva de calibração.

Curva de calibração

Tabela D.27. Altura do pico em função do Carbono Orgânico Total (mg/l)

Altura do pico	COT (mg/l)
2,8	0
16,2	20
29,4	40
43,3	60
55,9	80
69,2	100

Curva de ajuste linear → $y = 0,6643x + 2,919$

Coeficiente de correlação → $R^2=0,9999$

Cálculo da incerteza associada à ordenada na origem e ao declive da recta de calibração

Para o cálculo dos limites de confiança da ordenada da origem e declive utilizou-se a incerteza residual dada pela equação B.20. A incerteza do declive e da ordenada na origem foi calculada através das equações B.21 e B.22.

Para a determinação dos limites de confiança da ordenada na origem e do declive recorreu-se às seguintes expressões:

$$a \pm t * S_a \quad [D.29]$$

$$b \pm t * S_b \quad [D.30]$$

t – t de student para um nível de confiança de 95%, com $n-2$ graus de confiança = 2,776

Assim, a equação da curva de calibração da CQO e respectiva banda de confiança é representada por:

$$y = (0,6643 \pm 9,74 + 10^{-3})x + (0,2125 \pm 0,5898) \quad [D.31]$$

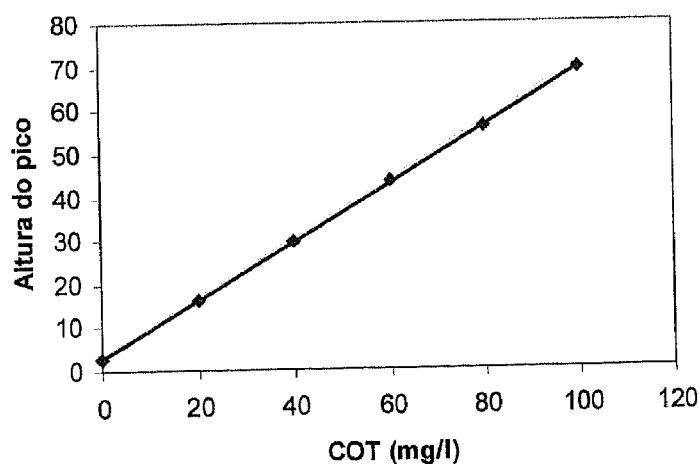


Figura D.33. Curva de calibração do COT e respectiva banda de confiança.

Cálculo da incerteza associada a uma concentração

A incerteza associada ao valor da concentração de COT obtida através da recta de calibração é dada pela expressão B.26.

As leituras de COT foram efectuadas em triplicado, logo $N=3$, substituindo as variáveis na equação B.26 obtém-se:

$$S_{x_0} = 0,4419 \left[0,50 + \frac{(y_0 - 36,134)^2}{3089,1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [D.32]$$

onde, y_0 – valor médio das leituras fornecidas pelo equipamento para cada ensaio

O intervalo de confiança para o valor de COT é:

$$COT \pm t \times S_{x_0} \quad [D.33]$$

Exemplo de registo de COT

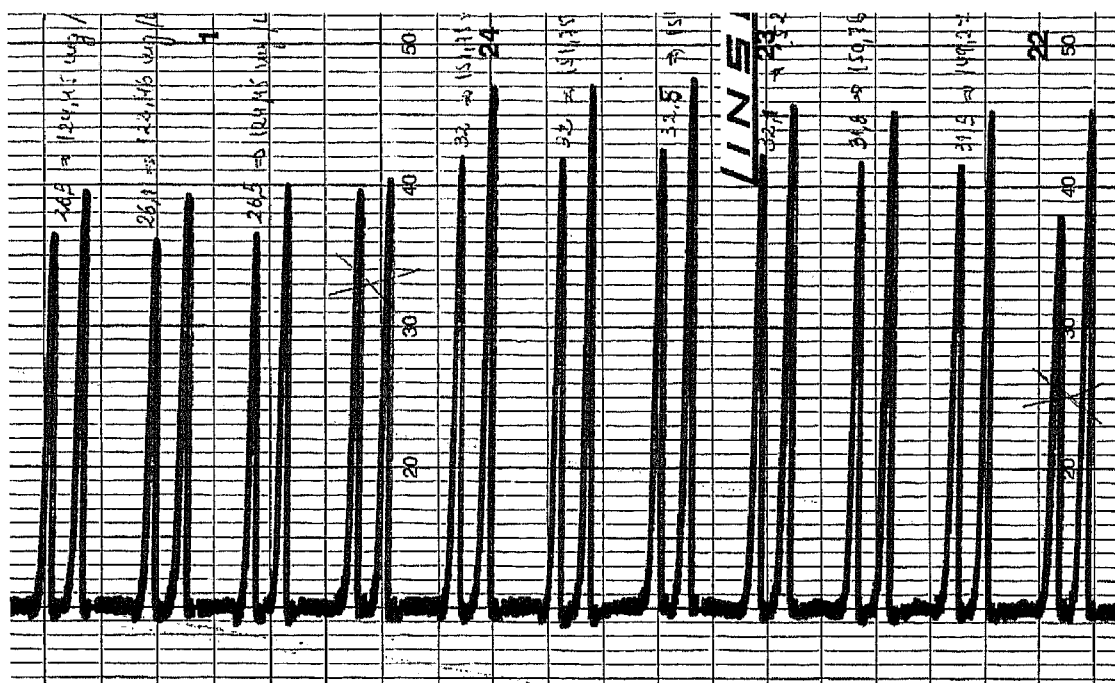


Figura D.34. Exemplo de um registo para a determinação do COT.

ANEXO E

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Bigda, R. J., "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", *Chem. Eng. Progress*, December, 1995, 62-66.
2. CTC, "O processo produtivo de calçado, materiais e controlo de qualidade", *Centro Tecnológico do Calçado*, Fevereiro de 1999.
3. CTC, "Sapato em Revista", *Centro Tecnológico do Calçado*, n.º 18, Abril-Junho, 1999.
4. CTC, "Sapato em Revista", *Centro Tecnológico do Calçado*, n.º 23, Julho-Setembro, 2000.
5. Hamoudi, S.; Belkacemi, K.; Larachi, F., "Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics.", *Chem. Eng. Science*, 1999, 54, 3569-3576.
6. Mahajani, S. M.; Sharma, M. M.; Sridhar, T. "Uncatalysed oxidation of cyclohexene.", *Chem. Eng. Science*, 1999, 54, 3967-3976.
7. Sims, A. F. E., "Industrial effluent treatment with hydrogen peroxide", *Chemistry and Industry*, 1983, 555-558.
8. Skaates, J. M.; Briggs, B. A.; Lamparter, R. A.; Baillod, C. R. "Wet Oxidation of Glucose.", *Can. J. Chem. Eng.*, 1981, 59, 517-521.
9. Sousa, M. J. P. F., "Uma contribuição para a gestão dos resíduos de couro curtido ao crómio", Dissertação para Mestrado, Universidade do Minho, 1996.
10. www.esemag.com/0796/oxidatio.html
11. www.H2O2.com
12. www.ivuk.ethz.ch/abstracts/RA_harf.html
13. www.ivuk.ethz.ch/abstracts/RA_vogel.html
14. www.ivuk.ethz.ch/staff/harf/harf.html

