



Aplicação do processo foto-Fenton com radiação solar no tratamento do efluente de curtume

Fernando Henrique Borba^{1,2}, Diego Ricieri Manenti¹, Aparecido Nivaldo Módenes¹, Nora Diaz Mora², Soraya Moreno Palácio¹

¹Programa de pós-graduação em Engenharia Química. NBQ - Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – CECE – UNIOESTE/Toledo-PR

²Laboratório de materiais – LAMAT – Universidade Estadual de Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus* de Foz do Iguaçu PR – Brasil

(fengambiental@hotmail.com)

Resumo

A indústria de curtume gera um efluente com características não toleráveis ao meio ambiente. Em função da baixa eficiência e/ou alto custo dos processos convencionais no tratamento deste tipo de efluente, novas tecnologias têm sido testadas nas últimas décadas. Desta forma, este trabalho tem por objetivo estudar as variáveis (concentração de Fe^{2+} / H_2O_2 e pH) do processo foto-Fenton com radiação solar, através do planejamento fatorial 2^3 para a obtenção das melhores condições experimentais e eficiência do processo para o tratamento de efluente de curtume, avaliando a remoção quantitativa dos parâmetros, DQO, íons cromo e absorvância. Após a otimização do processo foto-Fenton, realizou-se o tratamento do efluente com as concentrações e pH estabelecidos pelo experimento P1 ($7,7 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} ; $1,1 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH 3,5). Após a caracterização do efluente tratado, obteve-se como resultado uma redução de 93% da DQO, 98% da absorvância e 83% de íons Cromo.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado. Radiação Solar. Mineralização.

Área Temática: Águas Residuárias.

1 Introdução

As indústrias de curtumes representam uma demanda significativa no consumo de água, gerando desta forma um uso abusivo das águas de superfície e subterrâneas, diante da situação de escassez deste recurso natural tão vital, devolvê-lo apenas em condição de manter a integridade dos ecossistemas naturais não resolverá tal problema. Assim sendo, o estudo da viabilidade de redução da carga poluidora do efluente da indústria de curtume surge como uma alternativa para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte de efluentes não tratados em mananciais (MIGLIORINI, 2006).

Os principais problemas referentes a esse tipo de efluente são: elevado pH, presença de cal, sulfetos, cromo, que é mais resistente aos processos convencionais de tratamento de matéria orgânica, elevado teor de sólidos em suspensão, matéria orgânica (sangue, soro e produtos da decomposição de proteínas), coloração leitosa ou esverdeada, dureza das águas de lavagem, elevada salinidade e elevada concentração da DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Cada etapa da produção é responsável por parte dos problemas citados que variam muito de um curtume para outro, em função de modificações no processo industrial e/ou medidas internas para minimização da carga poluidora (PASCOAL, 2007).



Em função da baixa eficiência e/ou alto custo dos processos convencionais no tratamento deste tipo de efluente, novas tecnologias têm sido testadas nas últimas décadas. Pesquisadores (DE LEO'N et al., 2008, RODRIGUES et al., 2008, SILVA et al., 2007.) têm concentrado esforços para um grupo de processos que tem demonstrado elevada eficiência na degradação de diversos poluentes tóxicos, conhecidos como “Processos Oxidativos Avançados” (POAs). Estes se destacam como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais pelo fato de consistir em um tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas, transformando muitas substâncias tóxicas e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis, apresentando como produtos finais do tratamento o CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. (KAJITVICHYANUKUL e JAMROENSAN, 2008, PRIMO et al., 2008, RIVAS et al., 2008).

Os POAs são caracterizados por um suporte comum que reside na formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), um agente com elevado poder oxidante ($E^\circ = 2,3 \text{ V}$), extremamente reativo e de reduzida seletividade, capaz de atuar sobre uma grande diversidade de poluentes orgânicos. Esses radicais são formados pela estimulação de oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3) (KNITTEL e SHOLLMAYER, 2008, RIVAS et al., 2008). As diversas variantes dos POAs distinguem-se pelo oxidante empregado e pelos processos utilizados para a sua ativação. Para estimular a formação de radicais, utilizam-se principalmente agentes ativadores, catalisadores e efeitos fotoinduzidos (MAKHOTKINA et al., 2008, PRIMO et al., 2008, RIVAS et al., 2008).

Existem diversos sistemas que podem ser utilizados para o tratamento de efluente de curtume, dentre os quais os mais conhecidos estão indicados na Tabela 1, nos quais são divididos em dois sistemas, os homogêneos e os heterogêneos divididos em sistemas com radiação e sem radiação, como podemos observar o sistema foto-Fenton é um processo homogêneo com radiação.

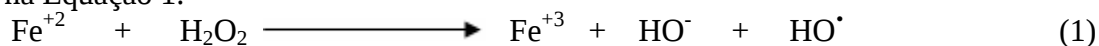
Tabela 1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados para tratamento de efluente de curtume.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
UV/ H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	UV/ TiO_2	Eletro-fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{O}_3/\text{OH}^\bullet$	UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	
UV/ O_3		Fotoeletrocatalise	
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)			

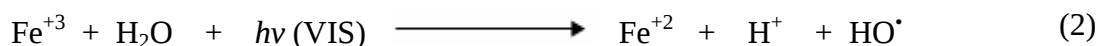
Fonte: SOTTORIVA, 2006

O processo Foto-Fenton vem se destacando pela sua simplicidade na aplicação. A eficiência do processo, estão diretamente relacionadas com a interação de diversos parâmetros experimentais, onde se destacam: pH, concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e concentração de ferro (Fe^{2+}) (TAMINI et al., 2007).

O processo caracteriza-se essencialmente pela geração de radical hidroxila devido à reação entre o $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (GOZZO, 2001, PACHECO, 2004, MORAIS, 2005.), conforme indicado na Equação 1.



Fechando o ciclo catalítico da produção de radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) o sistema, através da radiação visível e em meio aquoso, promove a regeneração das espécies $[\text{Fe}^{+2}]$, (MORAIS, 2005) conforme indicado na Equação 2.



O processo foto-Fenton, promove mineralizações superior a 90% em diversos compostos em um curto intervalo de tempo. Monteagudo et al. (2008), obtiveram redução de 80% do COT e 100% na DQO em efluente de corante Orange II. Kajitvichyanuku et al. (2008), obtiveram remoção de 94% do formoldeído e 78% do metanol em 80 minutos de reação. Xu et al. (2007) obtiveram redução de 94% do COT, com pH 3,5 em 180 minutos de reação em efluente papaleiro.

Esta pesquisa teve como objetivo estudar as variáveis (concentração de $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e pH) do processo foto-Fenton com radiação solar, para a obtenção das melhores condições experimentais e eficiência do processo para o tratamento de efluente de curtume, avaliando a remoção quantitativa dos parâmetros de íons cromo, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e absorvância.

2 Materiais e métodos

O efluente bruto foi submetido a análises laboratoriais para a caracterização inicial dos parâmetros, DQO, absorvância, pH e cromo, a metodologia utilizada nas análises é a do *Standard Methods* (1998), conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2. Metodologias utilizadas nas análises laboratoriais

Parâmetros	Unidade	Metodologia
DQO	mg L ⁻¹	Digestivo Refluxo Fechado
Absorvância	nm	Espectrofotômetro
pH		pH metro
Cromo	mg L ⁻¹	Absorção Atômica

(Fonte: APHA, 1998)

Testes preliminares foram realizados, mantendo a razão $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] = 1/7$, em intervalos de concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,1 à 2,0 g L⁻¹ e $[\text{Fe}^{2+}]$: 0,7 à 14,0 g L⁻¹ em valores de pH 3.5, 4.2, 5.0. Em cada experimento foram adicionados 300 mL do efluente bruto em um becker com agitação constante (MA-085 Agitador Magnético), posteriormente houve a adição dos reagentes Sulfato Ferroso hepta-hidratado (10.000 mg L⁻¹) e Peróxido de Hidrogênio (30% v/v). O tempo de reação para cada experimento foi de 60 minutos. Posteriormente à amostra foi colocada em repouso para análise da DQO.

O planejamento fatorial 2³ foi elaborado de acordo com a metodologia descrita por BARROS NETO et al., 2007. Para que fosse possível avaliar a significância das variáveis e indicar condições ótimas para obtenção dos melhores resultados.

Após determinadas as concentrações ideais dos reagentes $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, e o melhor valor de pH, iniciou-se o tratamento final do efluente. Nesta etapa, adicionou-se novamente 300 mL do efluente bruto em um becker, em seguida, houve à adição em ordem dos reagentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$. O sistema foi mantido sob agitação constante por um período de 60 minutos.

Ao término do tratamento, o efluente tratado foi submetido a análises laboratoriais para a caracterização final dos parâmetros, DQO, absorvância, pH e cromo, conforme indicado na Tabela 1.

3 Resultados e discussões

A caracterização inicial do efluente bruto apresentou uma concentração inicial de 52 mg L⁻¹ de íons cromo, DQO de 6071 mg L⁻¹ e pH 8,3.



Com a realização dos estudos preliminares foram determinadas as faixas de concentração de 1,1 à 1,6 g L⁻¹ de [H₂O₂] e 7,7 à 11,2 g L⁻¹ de [Fe²⁺] com pH no valor de 3,5 e 5,0 para a execução do planejamento fatorial. Conforme indicados na Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento Fatorial 2³ do processo foto-Fenton com radiação solar

Efluente de Curtume			
Variável	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	1,1	1,35	1,6
Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	7,7	9,45	11,2
pH	3,5	4,2	5,0
Experimentos	Variáveis		
	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	pH
P1	-	-	-
P2	+	-	+
P3	-	+	-
P4	+	+	+
P5	-	-	+
P6	+	-	-
P7	-	+	+
P8	+	+	-
P9	•	•	•
P10	•	•	•
P11	•	•	•

Analisando a Tabela 3, verifica-se que os melhores resultados, forma obtidos nos experimentos P1 e P8 ambos com pH 3,5. No experimento P8 ([Fe²⁺: 11,2 g L⁻¹]; [H₂O₂: 1,6 g L⁻¹]; [pH 3,5]) obteve-se a melhor eficiência (95%) na redução da DQO. O experimento P1 ([Fe²⁺: 7,7 g L⁻¹]; [H₂O₂: 1,1 g L⁻¹]; [pH 3,5]) apresentou remoção de 93% da DQO, diminuindo em 30% o consumo dos reagentes utilizados no P8, justificando-se assim o tratamento final do efluente com as condições descritas pelo experimento P1 do planejamento fatorial. Os experimentos realizados nos pontos centrais do planejamento obtiveram redução de aproximadamente 83% da DQO.

Os experimentos realizados com pH 3,5 apresentaram as melhores eficiências na redução da DQO, pois segundo relatos da literatura (UTSET et al., 2000, TEEL e WATTS, 2002, NEYENS e BAEYENS, 2003.) a melhor faixa de pH para se trabalhar no processo foto-Fenton com radiação solar está entre 3,0 e 3,5.

Após a otimização do processo foto-Fenton, realizou-se o tratamento do efluente com as concentrações e pH estabelecidos pelo P1 ([Fe²⁺: 7,7 g L⁻¹]; [H₂O₂: 1,1 g L⁻¹]; [pH 3,5]). Após a caracterização final do efluente tratado, obteve-se como resultado uma redução de 93% da DQO, 98% da absorvância e 83% de íons Cromo. Como indicados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos na análise do efluente tratado e eficiência de redução

Parâmetro Analisados	Concentrações		
	Inicial	Final	% Redução
DQO (mgL ⁻¹)	6071	424	93%
Absorvância	4,0	0,1	98%



pH	8,3	5,2	---
Cromo (mgL ⁻¹)	52	9	83%

A análise de absorvância demonstrou uma redução de 98%. Conforme mostrado na Figura 1. Desta forma, as concentrações de $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e o pH no valor de 3,5 otimizados para o processo de tratamento, atenderam as condições dos processos de oxidação, que removem a absorvância de efluentes industriais pela quebra das ligações dos compostos orgânicos policíclicos que alternam simples e duplas ligações, abrindo assim a molécula para clarificar a água (HUANG et al., 2008, MAKHOTKINA et al., 2008). A visualização da redução de absorvância é apresentada na Figura 2.

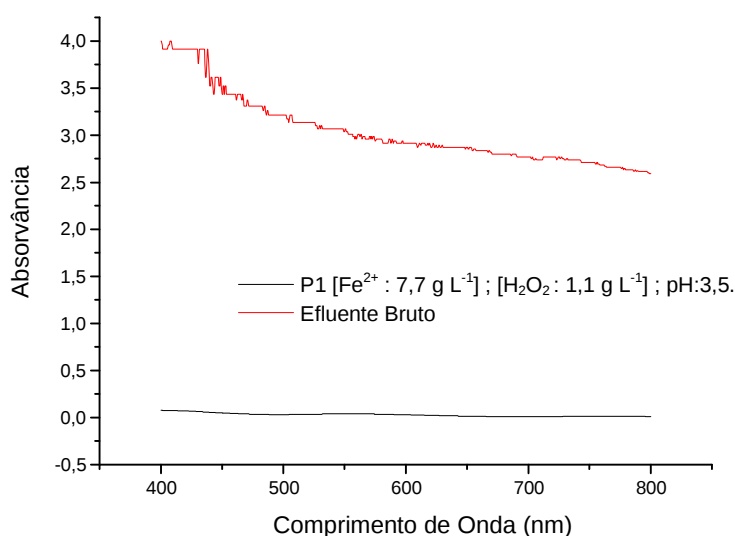


Figura 1 - Análise comparativa da redução da absorvância entre o efluente tratado e não tratado utilizando o pH e as concentrações dos reagentes ideais



Figura 2 - Comparação do efluente tratado com o efluente bruto pelo processo foto-Fenton com radiação solar, em tempo de reação de 60 minutos.

4 Conclusão

O processo de tratamento apresentou alta eficiência na oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos contido no efluente de curtume.



Através do planejamento experimental foi possível determinar o melhor conjunto de parâmetros para a redução da DQO. Com a otimização do processo obteve-se resultados eficientes, com o menor consumo dos reagentes (Sulfato Ferroso e Peróxido de hidrogênio) utilizados no tratamento.

O pH influenciou diretamente no processo, pois quando se utilizou o pH 3,5, obteve-se os melhores resultados na redução da DQO.

Neste processo não há custos com energia, diferenciando assim dos demais processos oxidativos.

5 Agradecimentos

À Fundação Parque Tecnológico de Itaipu (FPTI), pelo apoio financeiro.

6 Referências

APHA (American Public Health Association) 1998. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20ª ed., Washington, 1368 p.

DE LEO'N, M. A.; CASTIGLIONI, J.; BUSSI, J. e SERGIO, M. **Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process**. *Catalysis Today*, v. 133, 2008, pg. 600–605.

GOZZO, F. **Radical and non-radical chemistry of fenton like systems in presence of organic substances**. *Journal of Molecular Catálisis A: Chemical*. v. 171, 2001, pg. 1-22.

HUANG, Y. H.; YI-FONG, H.; CHANG, P. S.; CHEN, C. Y. **Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 154, 2008. pg. 655-662.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; JAMROENSAN, A. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process**. *Journal of Environmental Management*, v. 86, 2008, pg. 545-553.

KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. **Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, 2008, pg 83-91.

MAKHOTKINA, O. S.; PREIS, S.V.; PARKHOMCHUK, E. V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, 2008, pg. 134-140.

MIGLIORINI, R. B. **Assessment of the final disposal of solid residuos from tenneries as a source of alteration of groundwater quality**. *Águas Subterrâneas*, v.20, 2006, pg. 83-96.

MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A.; LOPEZ ALMODO, C. **Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions**. *Applied Catalysis*, 2008, [in press].

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados,**



isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Tese de Doutorado em Química, UFPR, Curitiba, 2005, 227p.

NETO, B.B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 3º Ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007, 480 p.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic fenton's peroxidation as na advanced oxidation technique.** *Journal Hazardous Materials*, v. 98, 2003, pg. 33-50.

PACHECO, J. R. **Estudos de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolato de aterro sanitário.** Dissertação de Mestrado em Química, UFPR, Curitiba, 2004, 183p.

PASCOAL, S. A. **Application of articial and solar UV radiation in the photocatalytic treatment of tannery effluent.** *Química Nova*, v. 30, 2007, pg. 1082-1087.

PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, 2008, pg. 834-842.

RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 15, 2008, pg. 407-414.

RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R.; XAVIER, J. L. N.; STREIT, K. F. **Application of photoelectrochemical e electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents.** *Journal of Cleaner Production*, v. 16, 2008, pg. 605-611.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral Ph.** *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 191, 2007, pg. 187-192.

TAMINI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo Fenton system.** *Separation and Purification Technology*, 2007, [in press].

TEEL, A.L.; WATTS, R.J. **Degradation of carbon tetrachloride by modified fenton's reagent.** *Journal Hazardous Materials*, v. 94, 2002, pg. 179-189.

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. **Replacement of H₂O₂ by O₂ in fenton and photo- fenton reactions.** *Chemosphere*, v. 41, 2000, pg. 1187-1192.

XU, M.; HAO, Y. **Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, 2007, pg. 103-109.