

Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton

Evaluation of removal of pollutants from tannery wastewater treated by electro-Fenton and photo-Fenton process

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a eficiência dos processos eletro-Fenton e foto-Fenton na remoção dos parâmetros físico-químico da DQO, cor e turbidez, assim como o nível de toxicidade, no tratamento do efluente de curtume. O processo da eletro-Fenton apresentou eficiência de remoções de 75, 92 e 90%, da DQO, cor e turbidez, respectivamente. O processo foto-Fenton alcançou remoções de aproximadamente 100% da DQO, cor e turbidez. Para ambos os processos obteve-se uma redução da toxicidade do efluente tratado, apresentando em 45 min uma DL₅₀ 24 e 19% para a eletro-Fenton e foto-Fenton, respectivamente. Ambos os processos podem ser considerados eficientes, podendo ser desenvolvidos e aplicados em escalas industriais.

PALAVRAS-CHAVE: efluente de curtume, eletro-Fenton, foto-Fenton, toxicidade

ABSTRACT

In this work, the efficiency of electro-Fenton and photo-Fenton processes in the removal of COD, color, turbidity and decreasing toxicity level were evaluated, in the treatment of tannery wastewater. The electro-Fenton process removed 75, 92 and 90% of COD, color and turbidity, respectively. The photo-Fenton process reached approximately 100% removal of COD, color and turbidity. The toxicity decrease of 24 and 19% was obtained for the eletro-Fenton and foto-Fenton, respectively. This results were obtained in 45 min of treatment and LD₅₀. Therefore, both processes can be considered efficient and applied in industrial.

KEYWORDS: effluent tannery, electro-Fenton, photo-Fenton, toxicity

Fernando Henrique Borba
Engenheiro Ambiental. Doutor em Engenharia UEM. Professor da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) Cerro Largo, RS, Brasil
fernando.borba@uffs.edu.br

Aparecido Nivaldo Módenes
Doutor em Engenharia Química. Professor da UNIOESTE. Toledo, PR, Brasil
anmodenes@yahoo.com.br

Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones
Doutor em Física Nuclear pela USP. Pós-Doutor em Física Nuclear Aplicada na UEL. Professor da UNIOESTE. Toledo, PR, Brasil
f.espinoza@terra.com.br

Diego Ricieri Manenti
Engenheiro Ambiental. Doutor em Eng. Química pela (UEM). Toledo, PR, Brasil
diegomanenti@hotmail.com

Daniele Nogueira
Graduando em Engenharia Química pela UNIOESTE. Toledo, PR, Brasil
d_a_nogueira@hotmail.com

Rosângela Bergamasco
Doutora em Engenharia Química pela UNICAMP. Pós-Doutorada em Eng. Química pela Université Laval-Québec-Canadá. Professor da UEM. Maringá, PR, Brasil
ro.bergamasco@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Atualmente as regulamentações ambientais vêm se tornando cada vez mais restrita em relação às exigências dos padrões de descarte de águas residuárias em corpos receptores. Efluentes com altas concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos têm sido lançados de maneira inadequada nos corpos hídricos, comprometendo significativamente a flora e a fauna aquática (KURT *et al.*, 2007). Os processos convencionais físico-químicos e biológicos são na maioria das vezes ineficientes na remoção completa dos poluentes contidos em águas residuárias provenientes das indústrias de curtume (RAMASAMI, T e RAO, P. G, 1999).

Um grande número de produtos químicos, tais como surfactantes, ácidos, corantes, tânicos naturais e sintéticos, óleos sulfonados, são aplicados durante as diversas etapas do processo de curtimento do couro para transformar a pele animal em produto inalterável e imputrescível (DI IACONI *et al.*, 2002). Os efluentes líquidos gerados nos processos de curtimento do couro têm em suas principais características uma alta carga de matéria orgânica e inorgânica. Isto se deve às proteínas e gorduras eliminadas da pele do animal e o grande excesso de produtos químicos e de íons metálicos utilizados no processo. Os principais problemas ambientais referentes a este tipo de efluente se devem a elevadas concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio (DQO), sulfetos, pH alcalino, coloração esverdeada e leitosa, além da concentração elevada de íons cromo (KILIÇ *et al.*, 2011; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a).

Na busca pela descontaminação de efluentes industriais, pesquisadores (HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ *et al.*,

2014; KARCI *et al.*, 2014; MÓDENES *et al.*, 2012; RIVAS *et al.*, 2008) vêm avaliando a eficiência dos métodos de tratamento denominado Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes vêm se tornando processos alternativos para mineralizar e/ou degradar os poluentes tóxicos. Os POAs tem como finalidade a geração de radicais hidroxila (OH^\bullet), sendo estes, compostos altamente reativos, oxidante e pouco seletivo na desintegração e oxidação de moléculas orgânicas em solução. Embora radicais hidroxila degradem a matéria orgânica, eles são instáveis e necessitam de ser gerado continuamente *in situ* através de reações químicas ou fotoquímicas, envolvendo radiação UV associado com substâncias tais como H_2O_2 e materiais catalíticos, tais como TiO_2 , Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Em particular, dentre os POAs, o foto-Fenton vem se sendo bastante investigado no tratamento de efluentes industriais, este processo baseia-se na combinação dos reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ associado com a radiação UV, conforme apresentado nas Equações 1-4 (LUCAS E PEREZ, 2006).

O processo foto-Fenton vem sendo utilizado na degradação de efluentes, têxtil, (MÓDENES *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2010; TRYBA *et al.*, 2009), corantes (DEVI, *et al.*, 2011; SOON, *et al.*, 2011), fármacos (MASOMBOON *et al.*, 2010; PASPALTSIS *et al.*, 2009), madeireiro (BORBA, SOTTORIVA e MÓDENES, 2008) e pesticidas (NAVARRO *et al.*, 2011; MARTÍN *et al.*, 2009). Este processo tem se apresentado com uma técnica promissora na mineralização de compostos tóxicos e bioresistentes em compostos inofensivos, transformado em CO_2 , H_2O e íons

inorgânicos (PRIMO *et al.*, 2008; RIVAS *et al.*, 2008).

Técnicas eletroquímicas também vêm sendo investigadas na descontaminação de diversos efluentes, principalmente na remoção de íons metálicos. O processo da eletro-floculação tem sido utilizado no tratamento de efluentes de curtume (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009b), indústrias têxtil (PALÁCIO *et al.*, 2009), emulsão de óleos (BENSADOK *et al.*, 2008), subprodutos avícolas (BORBA *et al.*, 2010), metais pesados (KOBYA *et al.*, 2008; HEIDMANN *et al.*, 2008).

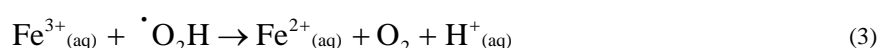
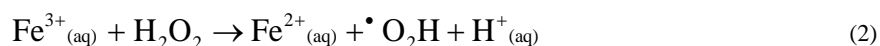
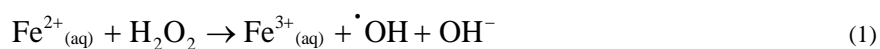
A aplicação simultânea dos processos foto-Fenton e eletro-floculação denomina-se o processo eletro-Fenton, fazendo uso de uma célula eletrolítica, com ânodo de ferro como fonte de íons ferrosos, e a adição externa de peróxido de hidrogênio no reator que em conjunto farão o tratamento simultâneo do efluente (SENGIL *et al.*, 2006; KURT *et al.*, 2007).

Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência dos processos eletro-Fenton e foto-Fenton no tratamento do efluente industrial de curtume (EIC), avaliando a remoção dos parâmetros físico-químico DQO, cor e turbidez, assim como, a toxicidade final deste. O bioindicador utilizado para avaliar a toxicidade final do EIC foi a *Lactuca Sativa* (semente de alface).

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e Preparação das Amostras

O efluente industrial de curtume (EIC) utilizado neste



trabalho foi coletado no tanque de equalização antes do tratamento físico-químico de uma indústria, localizada na região de Toledo no estado do Paraná. A preservação do EIC e das amostras tratadas submetidas às análises foram realizadas de acordo com as metodologias padrão recomendadas pelo *American Public Health Association* (APHA, 2005). As soluções peróxido de hidrogênio (30% v/v) e o sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Os produtos químicos (HCl e NaOH) utilizados para ajustar o pH do EIC apresentaram grau de pureza analítica.

Reatores eletro-Fenton e foto-Fenton

Para a realização do tratamento do EIC pelo processo eletro-Fenton foi utilizado um reator em sistema batelada, composto por um béquer de 1000 mL com agitação magnética (350 rpm) e fonte de irradiação solar constante durante o processo de tratamento. Nestas condições, os experimentos foram realizados entre dezembro/2010 a março/2011 no período das 11:00 h às 16:00 h, com uma intensidade de irradiação média diária de aproximadamente $13,6 \text{ MJ m}^{-2}$, de acordo com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O reator operou em sistema batelada em volume de 800 mL, o sistema foi composto por um par de eletrodos de ferro com altura de 12,2 cm, largura de 7,5 cm e espessura de 0,17 cm com área efetiva entre placas de $56,25 \text{ cm}^2$, os eletrodos foram mantidos a uma distância fixa entre placas de 4 cm. Na parte superior do reator foi acoplada uma pipeta dosadora para fazer a injeção do reagente H_2O_2 no processo. Para circular uma corrente elétrica pelo meio aquoso foi aplicado uma tensão elétrica por meio de uma fonte de alimentação de corrente contínua (Instrutemp DC Power Supply – FA 1030, com

intensidade máxima de 10 A), a cada 45 min foi realizado a inversão de polaridade dos eletrodos (cátodo e ânodo).

O reator do processo foto-Fenton foi constituído por três béqueres de 500 mL, três agitadores magnéticos e coletores de alíquotas, montados na forma que a solução fique a aproximadamente 30 cm de distância das fontes de irradiação (três lâmpadas de alta pressão de mercúrio, Philips – 250 W). As lâmpadas são fixadas verticalmente na parte superior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm). Três ventiladores foram posicionados em diferentes posições com o propósito de minimizar os efeitos da temperatura das lâmpadas. As paredes internas da caixa foram revestidas com papel alumínio evitando perdas de irradiação e mantendo a temperatura interna de $28 \pm 2^\circ\text{C}$ durante o processo de tratamento do EIC.

Testes experimentais dos processos eletro-Fenton e foto-Fenton

Na realização dos experimentos o pH inicial foi ajustado utilizando as soluções padrões de NaOH (6 M) e HCl (3 M). Nos processos eletro-Fenton e foto-Fenton foram investigadas as variáveis de pH inicial de 2,5 - 9,0 e tempo de irradiação de 5 - 420 min. No processo eletro-Fenton foi avaliada a concentração de Fe^{2+} de 0 - $0,2 \text{ g L}^{-1}$, H_2O_2 de 0 - 18 g L^{-1} e intensidade de corrente de 0 - 6 A. No processo foto-Fenton as concentrações avaliadas foram de Fe^{2+} de 0 - $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e H_2O_2 de 0 - 80 g L^{-1} . Posteriormente alíquotas tratadas foram retiradas para respectivas análises dos parâmetros de DQO, cor e turbidez.

Determinações analíticas

A determinação da concentração da DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a temperaturas elevadas e em meio ácido. Em frascos de digestão (16 x 100 mm) foram adicionado 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica. A mistura foi aquecida à temperatura de $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 120 min. Após esfriar os frascos à temperatura ambiente, o material orgânico oxidável foi analisado no HACH (DR 2010) em absorvância a um comprimento de onda de 600 nm. A concentração de O_2 da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração e os resultados expressos em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. A partir de uma solução padrão com concentração de $15000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ foram preparados os padrões de biftalato de potássio, com valores da DQO de 100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 9000, 11000, 12000 e $15000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Para verificar a metodologia aplicada na determinação da DQO foram realizadas análises de uma solução padrão (Comcheck 20) com $750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em quintuplicata. Baseado na análise da solução padrão de DQO com a metodologia empregada, obteve-se uma recuperação de 98,2% da concentração inicial referenciada ($750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), conferindo confiabilidade a todos os outros resultados da DQO.

A determinação da cor foi realizada através do método Platina-Cobalto, utilizando o espectrofotômetro HACH (DR 2010), foram obtidas as absorvâncias no comprimento de onda 430 nm. As determinações de turbidez foram obtidas utilizando o aparelho turbidímetro, marca Tecnal modelo TB1000 e o método nefelométrico. Os resultados foram expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). Padrões diluídos a partir de uma solução de formazina de 4000 NTU, equivalentes a 10, 50, 100, 500 e 1000 NTU foram

analisados paralelamente às amostras dos efluentes. As determinações analíticas da DQO, cor e turbidez foram realizadas seguindo as metodologias previstas no Standard Methods (APHA, 2005). Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados pelo método espectrofotométrico, baseado na formação do cátion peroxovanádio após reação com metavanadato (NH_4VO_3) em meio ácido. Uma alíquota de 1 mL de amostra foi adicionada em cubeta de vidro com 2 mL de metavanadato em meio ácido e foi mantida sob agitação constante. Após 2 minutos de repouso foi realizada a leitura da absorvância a 450 nm no espectrofotômetro U-2000 Hitachi. A concentração de H_2O_2 da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com a solução-padrão de H_2O_2 . Foram preparados soluções-padrão de H_2O_2 com concentrações de 1 a 3000 mg L^{-1} . Em caso de amostras com concentrações superiores a 3000 mg L^{-1} , foram utilizadas alíquotas diluídas.

Análise da Toxicidade

Para avaliar a toxicidade do EIC tratado e não-tratado foram realizados bioensaios com sementes de alface (*Lactuca Sativa*), de acordo com a metodologia descrita por Sobrero & Ronco (2004). Primeiramente as amostras do EIC foram diluídas para 1, 3, 10, 30 e 100% em água dura reconstituída (APHA, 2005), e um branco com água pura. Os ensaios foram realizados utilizando um disco de papel filtro (Whatman nº3 com 90 mm de diâmetro) sobre uma placa de Petri (100 mm de diâmetro). Com o objetivo de acompanhar o crescimento das raízes, o papel foi saturado com 2,5 mL da amostra diluída, onde foram distribuídas de forma equidistantes, 20 sementes de alface – *Lactuca sativa*. Para evitar perdas de umidade, as placas foram tampadas e colocadas em

sacos plásticos. Após, foram incubadas por 5 dias (120 h) a uma temperatura de 22 ± 2 °C. Os ensaios foram realizados em triplicatas. A avaliação da fitotoxicidade foi realizada comparando os efeitos das amostras tratadas, não tratadas, diluídas e a ausência da amostra (exposto a água dura) na germinação dos organismos. Após o período de exposição, quantificou-se a dose letal média (DL_{50}), ou seja, a quantidade de amostra que provoca a morte de 50% dos organismos do ensaio, o efeito na germinação e no crescimento das raízes e radículas. A DL_{50} e seus limites de confiança são derivados de análises estatísticas. Os valores da DL_{50} são estimados através do programa Trimmed Spearman-Kärber Method®, versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1978).

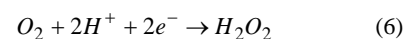
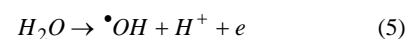
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Processo eletro-Fenton

O EIC apresentou em sua caracterização inicial uma concentração da DQO de 14875 ± 873 mg L^{-1} , Cor de 3400 ± 284 PtCo e turbidez de 8200 ± 562 NTU.

Para avaliar a eficiência do processo eletro-Fenton no tratamento do EIC foram realizados testes experimentais, onde foi verificado a significância das variáveis do pH inicial, tempo de tratamento, intensidade de corrente e concentração de peróxido de hidrogênio. Os experimentos realizados no processo eletro-Fenton ocorreram nas condições operacionais do reator de intensidade de corrente de 2 A; concentração de H_2O_2 de 6 g L^{-1} , pH inicial de 4 e tempo de tratamento de 120 minutos. Os resultados dos testes experimentais estão apresentados na Figura 1. Observa-se na Fig. 1a que os melhores resultados foram alcançado em pH inicial em meio ácido (pH 4), obtendo uma remoção de 74, 80 e 77% dos parâmetros da DQO, cor e turbidez, respectivamente. Para o processo eletro-Fenton o pH inicial é

um parâmetro de grande significância a ser avaliado, pois a eletrogeração de H_2O_2 depende diretamente do meio ácido da solução em tratamento (WANG *et al.*, 2010). Em processos Fenton tradicionais, as espécies de ferro começam a precipitar como hidróxidos férricos em pH mais elevados. Por outro lado as espécies de ferro formam complexos estáveis com o H_2O_2 em valores mais baixos de pH. No aspecto de produção de H_2O_2 no processo eletro-Fenton a reação é favorecida em meio ácido, pois a conversão de oxigênio dissolvido à peróxido de hidrogênio consome prótons em solução ácida (Eq. 5 - 6).



Observa-se na Fig. 1b que em tempo de tratamento de 120 min o processo obteve remoção significativa dos parâmetros analisados. A DQO atingiu índice de remoção 75% à cor de 90% e turbidez de 86%. Apresentado que em tempos de tratamento superiores a 120 min o processo não apresentou eficiência considerável na remoção destes parâmetros avaliados, sugerindo, com isso, se aplicar este tempo ao processo de tratamento. Verifica-se que, quando não foi aplicada intensidade de corrente no processo eletro-Fenton a eficiência de remoção do processo foi limitada, atingindo apenas 26, 38 e 40% de remoção da DQO, cor e turbidez, respectivamente (ver Fig. 1c).

No entanto, quando variado a intensidade de corrente de 2 – 6A, notou-se que a eficiência do processo permaneceu praticamente constante, sugerindo com isso aplicar a intensidade de corrente de 2A. Nestas condições obteve-se uma remoção da DQO, cor e turbidez de 70, 80 e 75%, respectivamente (ver Fig. 1c). Quando avaliada a

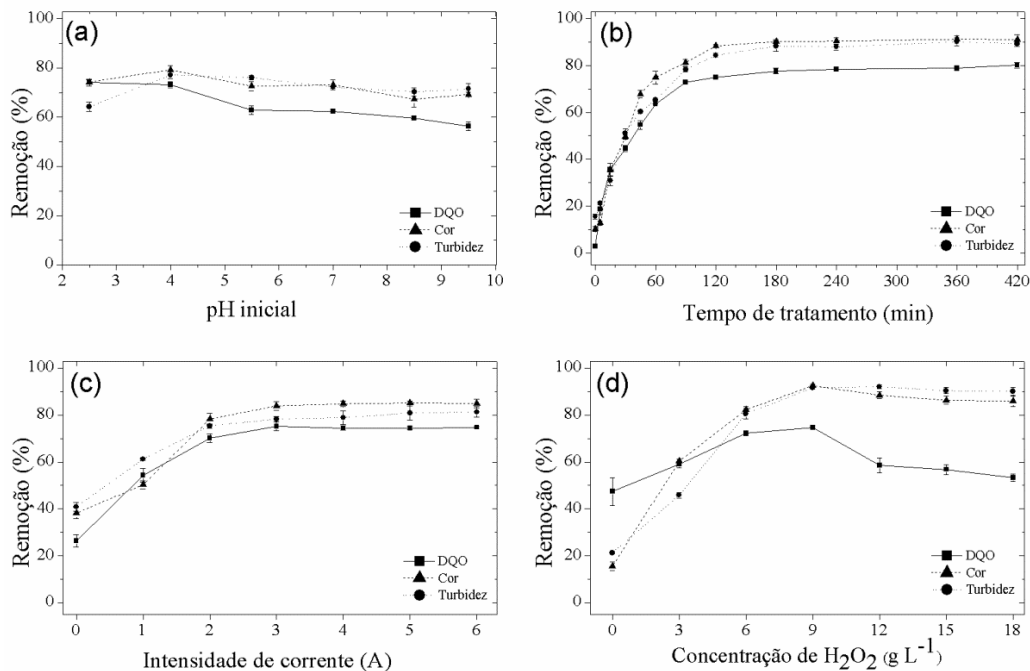


Figura 1 – Testes experimentais do processo eletro-Fenton aplicados no tratamento do EIC para a remoção da DQO.

concentração inicial de H₂O₂ adicionada no processo, pode-se notar que a remoção dos parâmetros analisados obteve melhores resultados em concentrações de 6 – 9 g L⁻¹ de H₂O₂, variando a remoção de 72-74, 82-92 e 80-90%, da DQO, cor e turbidez, respectivamente (ver Fig. 1d).

Processo foto-Fenton

Para avaliar a eficiência do processo foto-Fenton na remoção dos poluentes do EIC, foi verificada a influência do pH inicial, tempo de irradiação e concentração de íons de ferro e peróxido de hidrogênio. Os parâmetros avaliados na remoção destes experimentos foram a DQO, cor e turbidez. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2. Na Figura 2a, foi avaliado o efeito do pH inicial na remoção dos parâmetros determinados. Nestes experimentos manteve-se constante o tempo de irradiação de 120 min e concentração de íons de ferro de 0,5g L⁻¹ e H₂O₂ de 30 g L⁻¹. Verificou-

se que o pH inicial interferiu significativamente na eficiência do processo na remoção dos poluentes, indicando melhores resultados em pH entre 2,5 e 4,5. Nesta faixa de pH, ocorreu variações de remoção de 98-94, 98-91, 72-66 da DQO, cor e turbidez respectivamente. Precisamente verifica-se na Figura 2b uma remoção de 99% da DQO, cor e turbidez em tempo de irradiação de 120 min. Verificou-se que em tempo de tratamento acima de 120 min o processo não apresenta aumento de remoção significativa dos parâmetros físico-químicos avaliados.

As concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ também foram monitoradas durante os experimentos do processo foto-Fenton, a combinação de ambos, são considerados os principais responsáveis pela formação do radical hidroxila (*OH) que por sua vez, degrada e/ou mineraliza os poluentes, transformando em subprodutos de CO₂ e H₂O e íons inorgânicos.

Mantendo-se constante o tempo de tratamento de 120 min,

pH inicial de 3 e H₂O₂ de 30 g L⁻¹ avaliou-se a remoção dos parâmetros físico-químico (DQO, cor e turbidez), em uma faixa de concentração de Fe²⁺ de 0,0 - 1,0 g L⁻¹. Verifica-se que em concentrações de Fe²⁺ abaixo de 0,2 g L⁻¹ a eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos atingiram índices de 78, 88, 89% da DQO, cor e turbidez, respectivamente. Em concentrações de Fe²⁺ variando de 0,4 - 0,5 g L⁻¹ obteve-se melhores resultados na remoção dos parâmetros respostas avaliados neste trabalho. Estes resultados se devem ao fato de que em concentrações superiores de Fe²⁺ (0,4 - 1,0 g L⁻¹) ocorre uma maior formação dos radicais hidroxilas (*OH), de acordo com a reação clássica do reagente Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), (ver Eq.1). Em concentrações de Fe²⁺ de 0,5 g L⁻¹ a degradação dos poluentes foi observada mediante a remoção de aproximadamente 100% da DQO, cor e turbidez, respectivamente, conforme apresentado na Figura 2c. Em tempo de irradiação de 120 min,

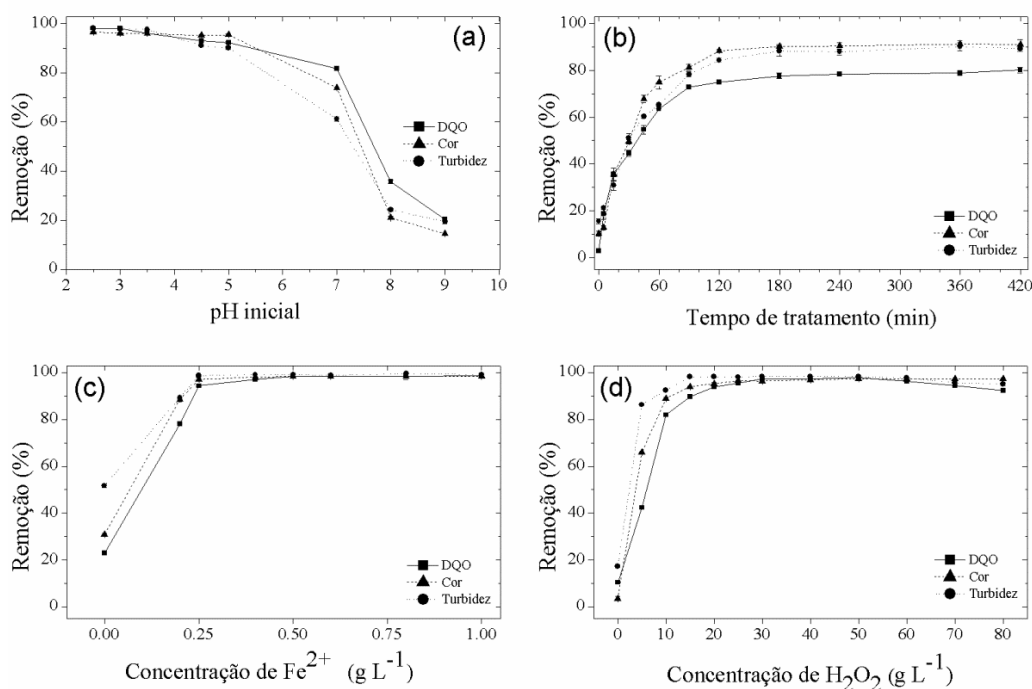
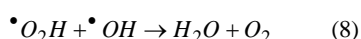
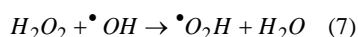


Figura 2 – Testes experimentais do processo foto-Fenton aplicados no tratamento do EIC para a remoção da DQO, cor e turbidez

pH inicial de 3 e concentração de Fe^{2+} de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, foi avaliado a interferência da concentração do H_2O_2 em um intervalo de $0 - 80 \text{ g L}^{-1}$. Em tempo de tratamento de 120 min, pH inicial de 3 e concentração de Fe^{2+} de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, foi avaliado a interferência da concentração do H_2O_2 em um intervalo de $0 - 80 \text{ g L}^{-1}$. Observa-se que sem adição de H_2O_2 (0 g L^{-1}) no processo foto-Fenton o sistema apresenta baixa eficiência na remoção dos poluentes contidos no EIC, apresentando remoções de apenas 10% para a DQO, 3% para a cor e 16% para a turbidez. Variando as concentrações de H_2O_2 ($20 - 30 \text{ g L}^{-1}$) no processo de tratamento do EIC obteve-se remoções de 97% da DQO, cor e turbidez. Pode-se notar que em concentrações de H_2O_2 entre $60 - 80 \text{ g L}^{-1}$ verificou-se um decréscimo na eficiência do processo, reduzindo a taxa de remoção da DQO de 97 - 92% e turbidez de 98 - 94% (ver Figura 2d). Essa perda da eficiência é explicada pelo aumento da concentração de H_2O_2 adicionada no processo de tratamento, devido ao fato que o excesso de H_2O_2 acaba ocasionando

a geração descontrolado do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), produzindo com isso um elemento ineficiente na degradação dos poluentes, sendo este elemento os radicais hidroperóxil (ver Eq. 7 - 8) (PARK *et al.*, 2006).



Avaliação do residual de H_2O_2

Após a realização dos testes experimentais realizados pelos processos eletro-Fenton e foto-Fenton no tratamento do EIC, foram realizados novos experimentos para verificar o residual da concentração de H_2O_2 nos tempos de tratamento de 5 - 420 min. No processo eletro-Fenton foram monitorados as concentrações iniciais de H_2O_2 de 9, 6 e 3 g L^{-1} . Em todos os experimentos (Figura 3a) manteve-se constante o pH inicial de 4 e intensidade de corrente de 2A. Em 15 min verificou-se que nas concentrações iniciais de 9 e 6 g L^{-1}

de H_2O_2 ocorreu um consumo do H_2O_2 alcançando concentrações de 7,3 e $5,1 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Nota-se que em no intervalo de tempo de 60 - 120 min a concentração do H_2O_2 é superior à concentração inicial (9 e 6 g L^{-1}), este fato se explica devido a redução de O_2 que ocorre no cátodo, ocasionando assim a geração eletroquímica do H_2O_2 no processo (Eq. 5 - 6) (DO e CHEN, 1994; OTURAN, 2000). Após 120 min de tratamento verifica-se o decréscimo da concentração inicial do H_2O_2 , alcançando em 420 min uma concentração de 5,0 e $3,1 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 . Quando avaliada o comportamento da concentração inicial de H_2O_2 em 3 g L^{-1} verifica-se que a concentração durante o tratamento permanece praticamente constante (Figura 3a). Nos experimentos realizados pelo processo foto-Fenton (Figura 3b), foram monitoradas as concentrações iniciais de H_2O_2 de 30, 20 e 15 g L^{-1} . O pH inicial de 3 e a concentração de Fe^{2+} de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ foram mantidas constante na realização dos experimentos.

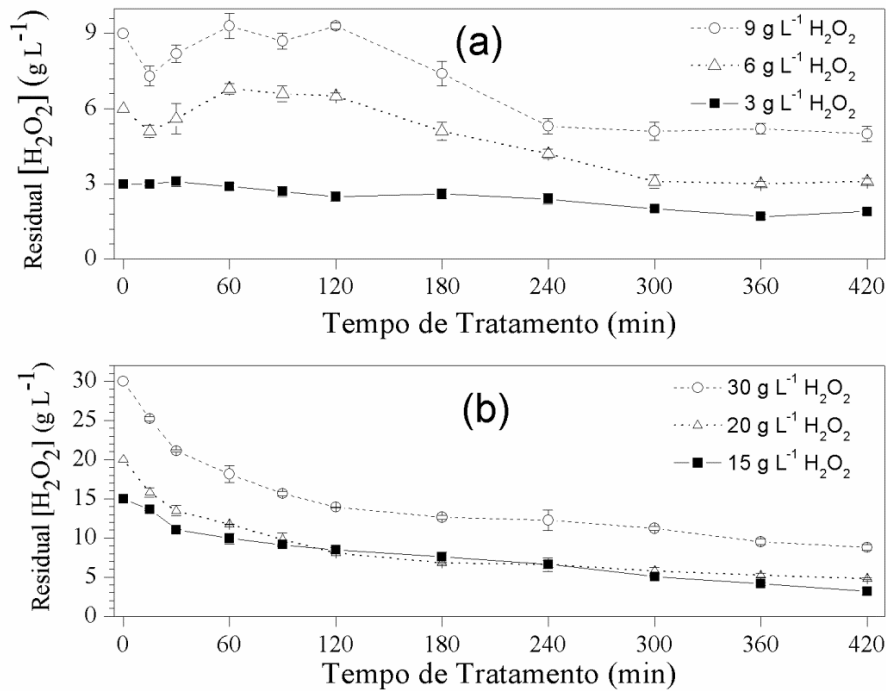


Figura 3 – Monitoramento do residual de H₂O₂ no tratamento do EIC pelos processos eletro-Fenton (a) e foto-Fenton (b)

Verifica-se que nas concentrações iniciais de H₂O₂ monitorada, à medida que se aumenta o tempo de tratamento pelo processo foto-Fenton o H₂O₂ vai sendo consumido pela reação Fenton.

Para ambas as concentrações (30, 20, e 15 g L⁻¹ de H₂O₂) verifica-se que em 120 min de reação foram consumidos mais de 50% do H₂O₂. A partir deste tempo a taxa de consumo do H₂O₂ foi decrescendo lentamente, alcançando após 420 min uma redução de 73, 75 e 80% das concentrações iniciais de 30, 20 e 15 g L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente (ver

Figura 3b).

Avaliação da toxicidade (DL₅₀)

Para a avaliação da toxicidade do EIC foram realizados experimentos aplicando o processo eletro-Fenton nas condições experimentais de pH inicial de 4, concentração de H₂O₂ de 6 g L⁻¹ e intensidade de corrente de 2A. No processo foto-Fenton as condições foram de pH inicial de 3 e concentrações de H₂O₂ de 30 g L⁻¹ e Fe²⁺ de 0,5 g L⁻¹. Para ambos os processos os tempos de tratamento investigados em relação à toxicidade foi de 5 – 240 min. Quando avaliado

o EIC não-tratado verificou-se que o mesmo apresenta uma elevada toxicidade, apresentando com isso efeitos nocivos aos organismos vivos, apresentando uma DL₅₀ de aproximadamente 5% (Figura 4), caracterizando com isso a necessidade de tratamento do EIC por processos eficientes na mineralização e/ou degradação destes compostos tóxicos. Os processos de tratamento proposto neste trabalho apresentaram boa eficiência na redução da toxicidade do EIC tratado pelos processos eletro-Fenton e foto-Fenton. Observou-se que em tempo de

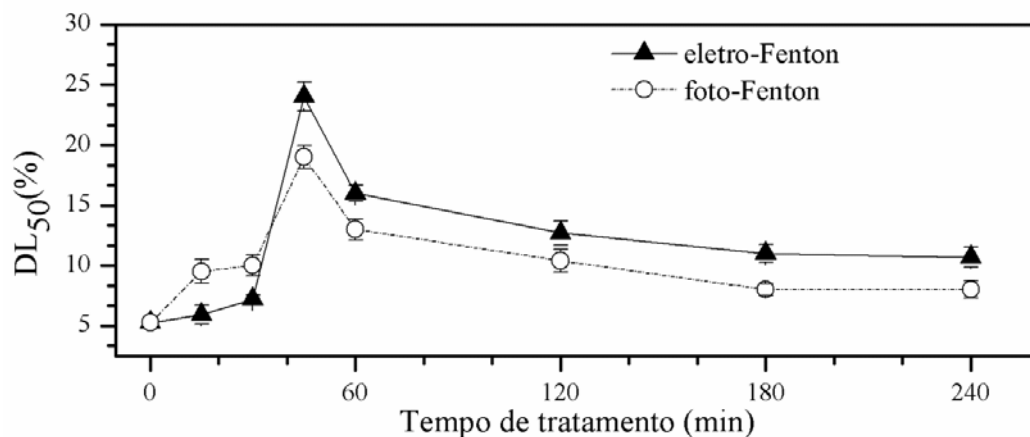


Figura 4 – Avaliação da toxicidade (DL₅₀) do EIC tratado pelos processos eletro-Fenton e foto-Fenton.

tratamento de 45 min ambos os processos apresentaram melhores reduções da toxicidade (DL50%). Neste tempo de tratamento (45 min) os processos eletro-Fenton e foto-Fenton alcançaram uma DL₅₀ de 24 e 19%, respectivamente (Figura 4). Verifica-se que em tempo superiores à 45 min a toxicidade do EIC começa a aumentar.

PALÁCIO *et al.*, 2009 utilizaram sementes de *Lactuca Sativa* para avaliar os efeitos tóxicos de efluentes de indústria têxtil tratado pelo processo da eletrocoagulação. Os resultados observados pelos autores foram semelhantes aos verificados neste estudo, apresentando níveis de toxicidade elevados após 30 min de tratamento.

O aumento da toxicidade pode estar relacionado com a formação de compostos recalcitrantes e/ou refratários, que são compostos mais tóxicos que os compostos de partida e/ou inicial. Considerando estatisticamente (desvio padrão) os resultados das análises da DL₅₀ observa-se que em intervalos de 180 – 240 min à toxicidade se mantiveram constante, sendo assim inferior ao nível de toxicidade encontrada no EIC não-tratado (Figura 4).

CONCLUSÕES

Os processos de tratamento do EIC da eletro-Fenton e foto-Fenton avaliados neste trabalho se mostraram eficientes na remoção dos poluentes. A eletro-Fenton operando nas condições ideais de seu processo (pH inicial = 4; [H₂O₂] = 6 g L⁻¹; intensidade de corrente de 2A e tempo de tratamento de 120 min) conseguiu atingir remoções de 75, 92 e 90%, da DQO, cor e turbidez, respectivamente. É relevante salientar que neste processo não foi necessário a adição externa de concentração de ferro, pois os eletrodos (cátodo e ânodo) fizeram esta função, liberando ferro em solução, ativando com isso a reação Fenton, já que o ferro é o

principal catalisador da reação. O processo foto-Fenton em suas condições operacionais ótimas (pH inicial = 3; [H₂O₂] = 30 g L⁻¹; [Fe²⁺] = 0,5 g L⁻¹ e tempo de tratamento de 120 min) conseguiu obter uma remoção de aproximadamente 100% da DQO, cor e turbidez. Além da remoção significativa dos parâmetros físico-químicos avaliados neste estudo, os processos eletro-Fenton e foto-Fenton apresentaram ótima redução da toxicidade do EIC não-tratado. Em tempos de tratamento superiores a 45 min a toxicidade começa a aumentar. Este aumento pode estar relacionado com a elevada degradação de matéria orgânica contida no EIC pelos processos eletro-Fenton e foto-Fenton surgindo com isso à formação de compostos tóxicos, recalcitrantes e/ou refratários. No entanto ambas as técnicas podem ser consideradas sistemas de tratamento de EIC promissoras, podendo ser desenvolvidas e aplicadas em escalas industriais, auxiliando com isso as indústrias de curtume no tratamento de seus efluentes, minimizando assim seus impactos ambientais significativos nos recursos hídricos.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WPCF. (2005) **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. (2008) Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p. 423–430.

BORBA, F. H.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; MORA, D. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PÁLACIO, S. M.; YASSUE, P.; NASCIMENTO, R. (2010) Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, p. 36-47.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; SOTTORIVA, P. R. S. (2008) Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 12-20.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. (2011) Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo-Fenton degradation of amaranth dye. **Desalination**, v. 270, p. 31-39.

DI IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; PINTO, A. C.; PASSINO, R. (2002) Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by periodic submerged filter (SBBR). **Water Research**, v. 36, p. 2205-2214.

DO, J. S.; CHEN, C. P. (1994) In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. **Journal. Applied. Electrochemical**, v. 24, p. 936–942.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SILVA, F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D. E. G. (2009a) Pollutant removal from tannery effluent by Electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 59-65.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D.

- (2009b) Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes. **Water Science & Technology**, v. 60, p. 2173-2185.
- HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. (1978) Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays. **Environmental Science Technology**, v. 7, p. 714-719.
- HEIDMANN, I.; CALMANO, W. (2008) Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminum electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 934-941.
- HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M.J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J.M.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O.M.; ZERBANI, D.; PÉREZ PEÑA, J. (2014). Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. **Journal of Environmental Engineering**, v.2, p.163-171.
- KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; BEKBOLET, M.; OZHAN, G.; ALPERTUNGA, B. (2014) H₂O₂/UV – C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. **Chemical Engineering Journal**, v.241, p. 43-51
- KILIÇ, E.; FONT, J.; PUIG, R.; OLAK, S. C.; ELIK, D. C. (2011) Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 456-462.
- KOBYA, M.; CIFTCI, C.; BAYRAMOĞLU, M.; SENSOY, M. T. (2008) Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 60, p. 285-291.
- KURT, U.; APAYDIN, O. M.; GONULLU, M. T. (2007) Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 33-40.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. (2006) Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236- 244.
- MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PÁLACIO, S. M. (2010) Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engvista**, v. 12, p. 22-32.
- MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ S. M. (2009) Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water Research**, v. 43, p. 653-660.
- MASOMBOON, N.; CHEN, C. W.; ANOTAI, J.; LU, M. C. (2010) A statistical experimental design to determine *o*-toluidine degradation by the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, p. 116-122.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PÁLACIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 1-8, 2012.
- NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. (2011) Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 42-49.
- OTURAN, M. A. (2000) An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. **Journal Applied Electrochemical**, v. 30, p. 475-482.
- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA, F. G. (2009) Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 330-337.
- PARK, J. H.; CHO, I. H.; CHANG, S. W. (2006). Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p.109-120.
- PASPALTSIS, I.; BERBERIDOU, C.; POULIOS, I.; SKLAVIADIS, T. (2009) Photocatalytic degradation of prions using the photo-Fenton reagent. **Journal of Hospital Infection**, v.71, p. 149-156.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. (2008) Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 834-842.
- RAMASAMI, T.; RAO, P.G. (1999) **International consultation meeting on technology and environmental upgradation in leather sector**. New Delhi, p. T1-1 – T1-30.

RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. (2008) Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 407-414.

SENGIL, I. A.; KULAÇ, S.; OZACAR, M. (2009) Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 940-946.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. (2004) **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca Sativa)**. In: **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas**. ed. Castillo (Ed.), Ottawa, Canadá, p. 71-79.

SONN, A. N.; HAMEED, B. H. (2011) Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1-16.

TRYBA, B.; GRZMIL, P. B.; PATTEK-JANCZYK, M. A. W. (2009) Photodecomposition of dyes on Fe-C-TiO₂ photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 111-119.

WANG, C. T.; CHOU, W. L.; CHUNG, M. H.; KUO, Y. M. (2010) COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. **Desalination**, v. 253, p. 129-134.

Recebido em: mai/2012

Aprovado em: mar/2014