

VIABILIDADE NO TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE REAGENTE DE FENTON E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Feasibility in industrial wastewater treatment through the fenton reagent of use and heterogeneous photocatalysis

Ravila Pinheiro Valverde¹, Ana Carolina Martins de Moraes², Leonardo Rodrigues Caixeta³, Gabriel Tenaglia Carneiro⁴

Recebido em 6 de maio de 2015; recebido para revisão em 13 de julho de 2015; aceito em 28 de setembro de 2015; disponível on-line em 2 de fevereiro de 2016.



PALAVRAS CHAVE:

*Tratamento de efluente;
Reagente de Fenton;
Fotocatálise heterogênea;
Radicais hidroxila.*

KEYWORDS:

*Wastewater treatment;
Fenton's reagent;
Heterogeneous
photocatalysis;
Hydroxyl radicals.*

RESUMO: O crescente processo de urbanização e industrialização tem transformado o cenário urbano e conseqüentemente o meio ambiente, tornando-se necessária a adoção de práticas sustentáveis. O presente trabalho tem por objetivo mostrar uma alternativa de tratamento de efluentes industriais que visa juntamente com os parâmetros das legislações, o tratamento para que possam ser descartados ou reutilizados os efluentes gerados, sem causar nenhum tipo de dano à saúde das pessoas, nem alteração dos demais ecossistemas. O experimento consiste na utilização de Reagente de Fenton onde ocorre uma reação que é formada pela decomposição de H_2O_2 catalisado por Fe^{2+} obtendo assim radicais hidroxila e íon hidroxila em meio ácido e a Fotocatálise heterogênea, definido como um processo oxidativo avançado (POA), que é baseado na irradiação de um foto semicondutor, onde se utiliza um fotocatalisador que é ativado por luz solar ou artificial. Neste processo o semicondutor absorve energia dos fótons da radiação ultravioleta, gerando radicais hidroxila (OH^*) altamente reativos e capazes de mineralizar a matéria orgânica. Uma vez que a matéria orgânica é mineralizada o então efluente tratado poderá ser reutilizado ou descartado no corpo hídrico inicial, tornando o método de tratamento viável e eficaz.

ABSTRACT: The growing process of urbanization and industrialization has transformed the urban landscape and consequently the environment, making it necessary to adopt sustainable practices. This paper aims to show an alternative treatment of industrial effluents which aims along with the parameters of the laws, treatment so they can be discarded or reused effluents generated without causing any damage to people's health or change in other ecosystems. The experiment consists of the use of Fenton's Reagent which is a reaction which is formed by the decomposition of H_2O_2 catalyzed by Fe^{2+} thereby obtaining hydroxyl and hydroxyl ion radical in an acid medium and heterogeneous photocatalysis, which is defined as an advanced oxidation process (AOP), which is based on the irradiation of a semiconductor photo, which uses a photocatalyst that is activated by sunlight or artificial light. In this process the semiconductor absorbs the photon energy of ultraviolet radiation, generating hydroxyl radicals (OH^*) highly reactive and able to mineralize organic matter. Once the organic material is mineralized then treated wastewater can be reused or discarded in the initial water body, making feasible and effective method of treatment.

* Contato com os autores:

¹e-mail : ravila.valverde@gmail.com (R. P. Valverde)

Técnico em Química Industrial/Bacharel em Biomedicina, Discente, Faculdade Católica de Anápolis.

²e-mail : anamartinsmoraes@gmail.com (A. C. M. de Moraes)

Técnico em Química Industrial/Bacharel em Biomedicina, Discente, Faculdade Católica de Anápolis.

³e-mail : leonardo.senaigo@gmail.com (L. R. Caixeta)

Bacharel em Química Industrial, Mestre em Eng. de Produção, Docente, Faculdade de Tec. SENAI Roberto Mange e Sec. de Educação do Estado de Goiás.

⁴e-mail : gabrieltenaglia@hotmail.com (G. T. Carneiro)

Bacharel em Biologia, Doutor em Ciências Ambientais, Docente, Faculdade Católica de Anápolis.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente por resíduos industriais, devido ao crescente número de indústrias, tem sido uma das maiores preocupações da sociedade moderna, já que, em sua maioria, estes resíduos não são tratados antes de serem descartados no meio ambiente (Missiaggia, 2002).

O processo de tratamento de efluentes usados nas indústrias se resume basicamente em tratar o efluente e devolvê-lo para sua origem, sem pensar em reutilização do mesmo. Os efluentes são na sua maioria correntes líquidas podendo vir acompanhadas de águas pluviais contaminadas e até mesmo esgoto sanitário, com essas características é impossível seu reaproveitamento e até mesmo o descarte direto no meio ambiente, antes que isso ocorra o efluente precisa ser tratado em níveis definidos em conformidade com padrões sanitários, ambientais (Martins, 2011).

Em virtude dos processos realizados nas indústrias, independentemente do produto final, geram efluentes do tipo orgânico e sólidos em suspensão, de nível moderado a elevado, sendo os resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas os maiores causadores de impactos ambientais (ARAÚJO et al., 2009).

Os efluentes líquidos são gerados principalmente nas etapas de lavagem de linhas e equipamentos, e sua composição é influenciada pelo tipo de produto fabricado, qualidade de filtração, aditivos acrescentados e eficiência dos processos de limpeza de equipamentos. Sua composição é variada devido aos processos utilizados desde a produção até a lavagem, sendo caracterizados por pH alcalino, advindos das soluções de limpeza utilizada, e a elevada carga orgânica, derivada dos açúcares de aditivos e alguns extratos vegetais empregados nas formulações (Santos e Ribeiro, 2005).

O efluente industrial é tratado principalmente por processo físico-químico e biológico e mesmo após seu tratamento ainda apresenta traços de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos dissolvidos totais, entre outros, sendo necessário o uso de uma etapa de

tratamento complementar a fim de torná-lo adequado para reuso como água de abastecimento (Moraes, 2003).

A utilização de processos oxidativos avançados (POA) no tratamento destes efluentes tem se mostrado promissor, sendo que estes processos são de natureza química, capazes de oxidar poluentes baseando-se na geração de radicais livres, especificamente radicais hidroxilas que, possuem alto potencial eletroquímico de oxidação. O reagente de Fenton e a fotocatalise são exemplos destes processos, sendo que, na fotocatalise heterogênea há o envolvimento de radiação ultravioleta (Pereira, 2006). Este processo é considerado promissor por possibilitar a reutilização da água para variados fins de acordo com os parâmetros da resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA.

Diante do crescimento industrial tem sido necessária a procura de novos métodos a fim de, minimizar os impactos negativos ao meio ambiente recorrentes do não tratamento adequado dos efluentes produzidos por estas indústrias. A grande maioria das indústrias instaladas no Distrito Agro Industrial de Anápolis (DAIA) realiza o tratamento de efluentes apenas para a devolução da água ao meio ambiente não visando a sua reutilização dentro da própria indústria. Portanto tem-se aumentado a necessidade de novos processos para o tratamento destes resíduos, e o seu possível reaproveitamento na própria indústria, proporcionando assim uma redução de gastos.

2. OBJETIVO

Mediante o uso de alternativas sustentáveis, o presente trabalho tem como propósito quantificar analiticamente os possíveis métodos de tratamento complementar do efluente gerado em indústrias alimentícias, utilizando de reagente de Fenton e/ou Reator por Fotocatalise heterogênea, que possibilitará a reutilização do efluente tratado uma vez que os resultados estejam dentro dos padrões de reutilização e/ou devolução ao corpo hídrico inicial.

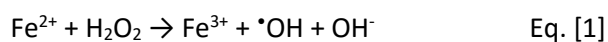
3. REFERENCIAL TEÓRICO

Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados na indústria são os tratamentos biológicos, principalmente lagoas aeradas e lodos ativados, que são muito eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante. Nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover matéria orgânica recalcitrante, dentre as quais é possível destacar os processos oxidativos avançados (POA's) (ARAÚJO et al., 2009).

Os POA's se destacam devido ao seu poder de mineralização de componentes tóxicos, uma vez que transformam as moléculas orgânicas poluentes, evitando assim a utilização de outras técnicas para tratamento de efluentes (Andrade, 2010). Podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, entre eles podemos citar a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio com presença de irradiação UV (fotocatálise heterogênea) (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

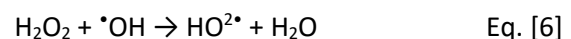
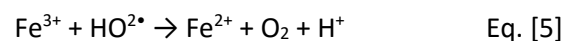
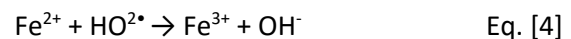
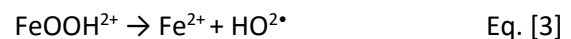
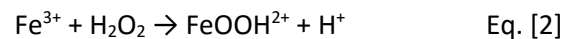
Segundo Teixeira e Jardim (2004) há mais de um século, H.J.H. Fenton descobriu que usando um catalisador de ferro e peróxido de hidrogênio muitas moléculas orgânicas poderiam ser facilmente oxidadas, em equipamento simples a pressão e temperatura normal (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A reação de Fenton (Equação 1) é formada através da decomposição de H_2O_2 catalisado por Fe^{2+} gerando assim radicais hidroxila e íon hidroxila em meio ácido, sendo então o pH passo chave na formação destes radicais (Melo et al., 2009). Uma vez que em pH ácido (na faixa de 2,5 - 3,5) o efeito dos capturadores de radicais, especialmente o de íons como carbonatos e bicarbonatos, é anulado (CAVALCANTE, 2005).



Conforme relatos de Melo et al., (2009) o potencial padrão de redução do radical hidroxila é igual a 2,73V, muito superior ao dos oxidantes convencionais, isso faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias. Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo (MELLO et al., 2009).

O radical OH^\cdot pode atuar como eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando as moléculas pela abstração de hidrogênio ou acoplado-se em duplas ligações e anéis aromáticos. Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH, conforme as equações 2-6, formando íons ferrosos e radicais: (LUSTOSA e NETO, 2011).



De acordo com Arruda e Jardim (2007), o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, além de ser relativamente barato e não tóxico o que torna parte essencial na reação de Fenton. O par redox formado pelo ferro metálico em seu estado elementar, Fe^0 , e a forma aquosa dissolvida, Fe^{2+} (Equação 7), apresenta potencial padrão de redução igual a $-0,440$ V. Isto faz do ferro elementar um poderoso agente redutor para uma variedade de substâncias, entre elas, íons hidrogênio, carbonato, sulfato, nitrato e oxigênio (ARRUDA e JARDIM, 2007).



A similaridade entre os mecanismos de destruição dos POA's mostra que a combinação destes processos apresentam melhores resultados quando comparados às técnicas usadas individualmente (PEREIRA, 2006).

A fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de setenta quando começaram a desenvolver pesquisas com células fotoeletroquímicas a fim de produzir combustíveis

a partir de materiais mais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio, e a partir desta época iniciaram-se muitas pesquisas envolvendo a oxidação de água e íons inorgânicos. A possibilidade do uso da fotocatalise na descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983) onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

O termo fotocatalise (fotoquímica + catalise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado baseado na irradiação de um fotocatalisador (também chamado de semicondutor), no qual utiliza-se um semicondutor que é ativado por luz solar ou artificial (lâmpadas U.V., de halogênio ou fluorescente) (Macedo et al., 2006). Neste processo o semicondutor absorve energia dos fótons da radiação ultravioleta, gerando radicais hidroxila (OH^*) altamente reativos e capazes de mineralizar a matéria orgânica (PASCOAL et al., 2007).

O uso da fotocatalise heterogênea tem se destacado no tratamento de efluentes por apresentar as seguintes características: a oxidação de substâncias é completa; o oxigênio necessário na reação é obtido da atmosfera; a redução dos metais dissolvidos na água pode ocorrer ao mesmo tempo em que se dá a oxidação de contaminantes orgânicos; o catalisador é barato, e pode ser reutilizado; pouca ou nenhuma seletividade do processo fotocatalítico permite tratar contaminantes perigosos que podem estar presentes em uma mistura complexa de outros compostos orgânicos (FERREIRA, 2005).

Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), e a região energética entre elas é conhecida por “band gap”. O uso do semicondutor é justificado pela energia de “band gap”, onde existe uma descontinuidade de energia entre as

bandas, porém os elétrons podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+), e com isso apresentam condutividade elétrica (Teixeira e Jardim, 2004). Os metais condutores não apresentam separação entre a BV e a BC, com isso os níveis de energia são contínuos. Já os metais não condutores possuem energia de “band gap” muito elevada devido à descontinuidade de energia entre as bandas sendo impossível a promoção eletrônica (FRANÇA, 2011).

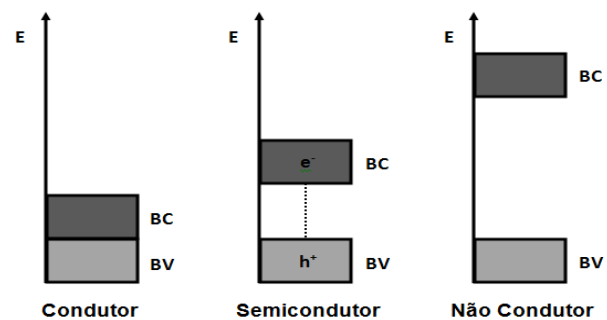


FIGURA 1: Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores.

Fonte: Adaptado de França, 2011.

Geralmente os semicondutores mais usados são os óxidos de metais em transição, tais como Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS e TiO_2 . Entre estes, o dióxido de titânio é o mais utilizado por apresentar as seguintes propriedades: natureza não tóxica, resistência à corrosão, preço acessível, insolúvel em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, normalmente utilizado à temperatura e pressão ambientes, banda de passagem (“band gap”) ideal para utilização com radiação UV e luz solar (PASCOAL et al., 2007).

Na banda de valência os elétrons não possuem movimento livre, já na banda de condução os elétrons estão livres para se moverem, e este movimento ocorre devido à energia de “band gap” (Teixeira e Jardim, 2004). O valor inicial da energia de “band gap” do dióxido de titânio (TiO_2) é de 3,2 eV, sendo que este valor representa a quantidade mínima de energia necessária para que ocorra a migração de um elétron da camada de valência para a camada de condução. Com a absorção de energia na forma de fótons, o TiO_2 terá elétrons da banda de valência migrando para a banda de condução. Na banda de valência haverá a

formação de lacunas, chamadas de “positive hole” (h^+), que possuem potencial suficientemente positivo (+2,0 a +3,5 V) capaz de gerar radical hidroxila (OH^*), e estes permitem a oxidação de qualquer composto orgânico (PASCOAL et al., 2007).

São os íons hidroxilas e as moléculas de água adsorvidas à superfície da molécula de TiO_2 que dão origem aos radicais hidroxilas, e estes cedem elétrons para a banda de valência. Com isso, o elétron fornecido pelo OH^* e/ou H_2O adsorvidos na superfície do semiconductor, permitem que o TiO_2 volte ao seu estado de equilíbrio anterior à adsorção, garantindo a eletro-neutralidade do semiconductor (Pascoal et al., 2007). Os elétrons que migram para a banda de condução são os responsáveis pelas reações de redução, devido aos potenciais de 0 a -1V, portanto esta é a banda responsável pela redução dos elementos inorgânicos (PASCOAL et al., 2007).

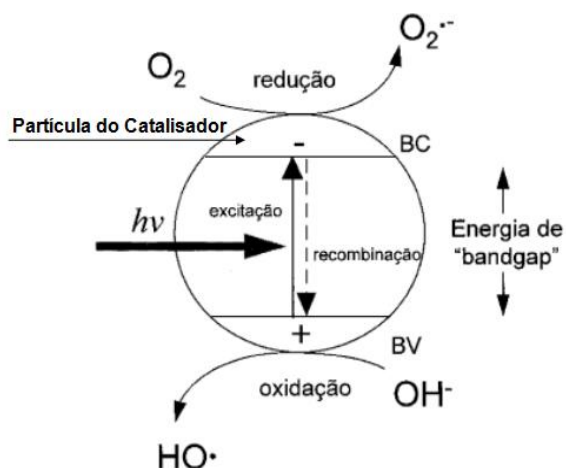


FIGURA 2: Mecanismo simplificado da fotoativação do catalisador TiO_2 . Fonte: Adaptado de Montagner et al., 2005.

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea, na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Além de contaminantes orgânicos, há compostos inorgânicos passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com melhor eficiência se comparados aos métodos convencionais de oxidação (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. COLETA DO EFLUENTE

Foram coletados 4 litros de efluente bruto em recipiente plástico estéril e hermeticamente fechado, envelopado com papel alumínio para garantir a integridade físico-química da amostra, deixando um espaço de 2,5 cm para agitação da mesma. A amostra deve ser conservada sobre refrigeração até a realização das análises e demais procedimentos, tendo um prazo de utilização de 25 dias (BRANDÃO et al., 2011).

4.2. CONSTRUÇÃO DO REATOR

O fotoreator foi construído a partir de um recipiente quadrado em aço inoxidável de 36x25 cm de altura e comprimento, envolto de compartimento de madeira quadrado de 45x30 cm de altura e comprimento. Na tampa do recipiente, foi fixado um soquete para lâmpadas de 30 mm, onde colocou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio com o bulbo de proteção. Na mesma tampa, foram feitos dois orifícios para a passagem dos cabos elétricos. Esta tampa permite a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W. A lâmpada de vapor de mercúrio tem capacidade para atingir temperaturas de aproximadamente 300 °C. Para a diminuição da temperatura do reator foi colocado três ventiladores de 12 V e 0.15 A, acondicionados nas laterais do compartimento de madeira. Foram confeccionados diversos orifícios ao redor do sistema para a refrigeração do reator. Na base (64 cm x 10,5 cm) do reator foi colocada uma chapa aquecedora com agitação magnética para homogeneizar a solução durante o experimento (Procedimento Experimental).



FIGURA 3: Reator para Fotocatalise Heterogênea.

Fonte: Elaboração própria.

4.3 REAGENTE DE FENTON

4.3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SULFATO FERROSO (FeSO_4) 6×10^{-3} mol/L

Preparação conforme Morita; ASSUNÇÃO, (2007).

4.3.2 APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON

Utilizou-se dois litros da amostra bruta dividida em duas cubas de vidro, adicionou-se 150 ml de sulfato ferroso $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L em cada cuba, corrigiu-se o pH para 3,5, utilizando aproximadamente 40 ml de Ácido Acético P.A. em cada cuba. Após ajuste de pH acrescentou-se 50 ml de Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2) 35% P.A. em cada cuba. Logo após, as cubas contendo as amostras com o reagente de Fenton foram envoltas em papel alumínio para evitar a incidência de luz sobre elas e acondicionadas em armário fechado, onde uma amostra permaneceu por 5 dias, tempo necessário para leitura pós-reação de Fenton e a outra por apenas 3 dias para utilização de fotocatalise heterogênea (Procedimento Experimental).

4.3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Foi utilizado um litro da amostra reservada por três dias com adição do reagente de Fenton, dividiu-se a mesma em dois béqueres, adicionando 0,5 g de dióxido de titânio em cada béquer, os mesmos foram colocados separadamente no fotoreator, onde permaneceram por uma hora e meia, sofrendo incidência de luz U.V. e constante agitação, logo após efetuou-se a filtragem da amostra para realização dos testes (Procedimento Experimental).

5. ANÁLISES REALIZADAS

5.1. ABSORBÂNCIA

Medição realizada utilizando espectrofotômetro da marca HACH modelo SP-33 com comprimento de onda 450nm, definido a partir de padrões dos principais constituintes do efluente oriundo da indústria alimentícia (Barbosa, 2014).

5.2. ALCALINIDADE

Realizado com aplicação da técnica de

titulação com solução indicadora de alaranjado de metila, solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02N, volume igual a 25 ml do efluente e pHmetro (CETESB, 2011).

5.3. CLORETO

Utilizou-se espectrofotômetro/UV marca HACH modelo DR2010, comprimento de onda 455nm, água destilada para realização do teste branco, solução de Tiocianato de Mercúrio [$\text{Hg}(\text{SCN})_2$], solução Íon Férrico (Fe^{3+}) e amostra de efluente (CETESB, 2011).

5.4. CLORO

Utilizou-se kit Microquant (Merck) – Teste de Cloro (MUELLER, 2012).

5.5. CONDUTIVIDADE

Utilizou-se condutivímetro marca Logen modelo LS300HH e amostra de efluente.

5.6. DBO

Utilizou-se o dispositivo para teste de DBO BODTRAK, marca HACH, sachê de nutriente para DBO e amostra de efluente.

5.7. DQO

Utilizou-se espectrofotômetro/UV marca Harch modelo DR2010, comprimento de onda 420nm, solução digestora (ácido sulfúrico P.A., dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) P.A. e sulfato de mercúrio (HgSO_4) P.A.), solução catalítica (ácido sulfúrico P.A. e sulfato de prata [$(\text{Ag})_2\text{SO}_4$] P.A.) e amostra de efluente.

5.8. DUREZA

Utilizou-se espectrofotômetro/UV marca HACH modelo DR2010, comprimento de onda 522nm, água destilada para realização do teste branco, solução alcalina para teste de cálcio e magnésio, solução indicadora cálcio e magnésio e amostra de efluente.

5.9. DUREZA TOTAL

Utilizou-se solução indicadora negro de eriocromo T 0,3 mol/L e solução titulante de EDTA 0,1 mol/L e kit Aquamerck – Teste de Dureza Total.

5.10. FERRO

Utilizou-se kit Microquant (Merck) – Teste de Ferro.

5.11. FOSFATO

Utilizou-se espectrofotômetro/UV marca HACH modelo DR2010, comprimento de onda 430nm, água destilada para realização do teste branco, solução de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ e amostra de efluente.

5.12. GÁS CARBÔNICO

Utilizou-se indicador de fenolftaleína, solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,02N e amostra em titulação de neutralização.

5.13. ÓLEO E GRAXAS

Utilizou-se pHmetro, estufa de secagem, balança semi-analítica, aparelho de destilação, banho-maria, bomba de vácuo, aparelho extrator de gordura, solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1N, sulfato de sódio $[(\text{Na})_2\text{SO}_4]$ P.A., ácido clorídrico P.A., éter de petróleo P.A., hexano (C_6H_6) P.A., metanol (CH_3OH) P.A., cloreto de sódio (NaCl) P.A., sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) monohidratado e água destilada.

5.14. OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Utilizou-se medidor de oxigênio marca Mettler Toledo, modelo SG e amostra de efluente.

5.15. pH

Utilizou-se pHmetro marca Micronal modelo B474, padrões de calibração a solução tampão 4, solução tampão 7 e amostra de efluente.

5.16. SÍLICA

Utilizou-se kit Microquant (Merck) - Teste de Silicato.

5.17. SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS

Utilizou-se Cone Imhoff e amostra de efluente.

5.18. SULFITO

Utilizou-se kit Aquamerck (Merck) - teste de Sulfito.

5.19. TRANSMITÂNCIA

Utilizou-se espectrofotômetro marca HACH modelo SP-33, com comprimento de onda 450nm e amostra de efluente.

5.20. TURBIDEZ

Utilizou-se turbidímetro marca Logen Scientific modelo 2200N, padrões para calibração e amostra de efluente.

A aplicação de todos os métodos e técnicas no presente trabalho determinou os parâmetros físico-químicos do efluente bruto, tratado com métodos oxidativos do tipo Fenton e Fotocatálise Heterogênea.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 relaciona os resultados físico-químicos do efluente bruto, do efluente tratado com Reagente de Fenton e do Efluente tratado com Reagente de Fenton e Fotocatálise Heterogênea da amostra em estudo.

Observa-se que os valores da absorvância diminuíram devido à redução de corpos sólidos que causam interferência na leitura da amostra.

A alcalinidade apresentou valor elevado na amostra bruta, devido a presença de íons carbonatos e bicarbonatos. Após degradação por Fenton e/ou Fotocatálise heterogênea não é possível mensurar os valores de alcalinidade, pois o pH apresentou-se ácido (3,5) devido adição de ácido acético glacial P.A. durante os procedimentos. Mesmo com a elevação do pH do meio o mesmo não poderia ser mensurado pois resultaria num falso-positivo devido a presença de hidróxidos utilizados para a elevação do pH da amostra.

O cloreto presente na amostra bruta ao adicionar o reagente de Fenton vai a cloro, que após fotocatalise heterogênea retorna parcialmente ao seu estado fundamental cloreto.

TABELA 1: Resultados das análises realizadas utilizando as amostras em estudo.

Análises	Efluente Bruto	Efluente tratado com Fenton	Efluente tratado com Fenton e Fotocatálise Heterogênea
Absorbância	-----	0.26%	0%
Alcalinidade	712,84 mg/L	-----	-----
Cloreto	100,5 mg/L	56,0 mg/L	67,5 mg/L
Cloro	0,0 mg/L	0,4 mg/L	0,2 mg/L
Condutividade	170,0 μ s	121,3 μ s	114,6 μ s
DBO	90,0 mg/L	25,6 mg/L	0,0 mg/L
DQO	290 mg/L	0,87 mg/L	0,03 mg/L
Dureza	7,2 mg/L	0,0 mg/L	0,0 mg/L
Dureza Total	6,42 mg/L	0,0 mg/L	0,0 mg/L
Ferro	0,4 mg/L	1,2 mg/L	1,2 mg/L
Fosfato	65,5 mg/L	171,0 mg/L	167,0 mg/L
Gás Carbônico	0 mg/L	22,44 mg/L	1,32 mg/L
Óleos e Graxas	2,30 mg/L	0,02 mg/L	0,0 mg/L
Oxigênio Dissolvido	4,07 mg/L	5,12 mg/L	3,0 mg/L
pH	9,7	3,5	3,5
Sílica	7,0 mg/L	0,0 mg/L	0,0 mg/L
Sólidos Totais Dissolvidos	319,0 mg/L	0,9 mg/L	0,0 mg/L
Sulfito	3,17 mg/L	0,0 mg/L	0,0 mg/L
Transmitância	-----	94.2%	100%
Turbidez	65.47 Ntu	3.72 Ntu	4.29 Ntu

O cloro presente na amostra bruta quando se adiciona o reagente de Fenton vai a cloreto, que após fotocatalise heterogênea retorna parcialmente ao seu estado fundamental cloro.

A condutividade apresentou diminuição após o processo Fenton e/ou Fotocatálise Heterogênea devido à desmineralização dos componentes presentes na amostra.

Notou-se redução de DQO e DBO após o processo Fenton e/ou Fotocatálise Heterogênea, já que a matéria orgânica presente na amostra foi degradada.

A diminuição dos valores de dureza deu-se devido a degradação dos íons de cálcio e magnésio presentes na amostra antes do tratamento. Assim como os valores de dureza total diminuíram devido à degradação dos íons e cátions presentes na amostra antes do tratamento.

A alteração dos níveis de ferro encontrados na amostra ocorreu devido a adição do Sulfato Ferroso (FeSO_4) parte fundamental na reação de Fenton, por se tratar do catalisador da reação, o mesmo, não sofre degradação com isso os valores continuam constantes após os procedimentos.

O aumento do fosfato é observado devido a transformação de matéria orgânica em matéria inorgânica.

Houve aumento dos valores de gás carbônico após a reação de Fenton devido a adição de peróxido de hidrogênio na amostra, acarretando diminuição dos valores após a Fotocatálise Heterogênea, pois o mesmo pode ser consumido, liberado ou degradado durante as reações, devido agitação e elevação da temperatura do meio.

Constatou-se diminuição dos valores de óleos e graxas devido a degradação da matéria orgânica, constituinte principal dos óleos e graxas.

Houve aumento dos valores de oxigênio dissolvido após reação de Fenton devido a adição de peróxido de hidrogênio na amostra, ocorrendo diminuição dos valores após Fotocatálise Heterogênea, pois o mesmo pode ser consumido ou liberado durante as reações, devido agitação e elevação da temperatura do meio.

A mudança de pH se deu devido a adição de ácido acético glacial P.A. para que a amostra se adequasse ao procedimento de degradação por reagente de Fenton, trata-se de um ácido fraco e a interação do mesmo com a amostra não interfere de forma considerável nos resultados, por exemplo a formação e precipitados. Após degradação e conclusão dos procedimentos o pH deve ser elevado para que se enquadre nas legislações

(CONAMA) de devolução de efluentes ao meio ambiente.

Os níveis de sílica sofreram diminuição devido ao poder de degradação do tratamento.

Os valores de sólidos totais dissolvidos apresentaram elevação dos valores iniciais devido a uma grande quantidade de sólidos em suspensão oriundos do processo produtivo da empresa. Tendo como comprovação da eficácia do processo Fenton e/ou Fotocatálise Heterogênea o desaparecimento dos corpos de fundo, inicialmente encontrados na amostra.

Sendo o sulfito um excelente sequestrador de oxigênio, é fundamental quantificá-lo para garantir que o mesmo não venha influenciar ou atrapalhar as reações de degradação, segundo nossos testes o mesmo foi degradado junto à amostra.

Houve aumento nos valores de transmitância devido a redução de corpos sólidos que causam interferência na leitura da amostra.

A análise de turbidez apresentou elevação dos valores iniciais devido a uma grande quantidade de sólidos em suspensão oriundos do processo produtivo da empresa. Tendo como comprovação da eficácia do processo Fenton a diminuição de valores devido à degradação da matéria orgânica. Já no processo Fotocatálise Heterogênea, ocorre elevação devido a presença de resquícios do semicondutor TiO_2 insolúvel, que mesmo filtrado ainda gera interferentes na turbidez.

7. CONCLUSÃO

Durante as pesquisas observou-se o grande valor de degradação do sistema POA utilizando o reagente de Fenton e a Fotocatálise heterogênea. Ambos mostraram-se eficazes quanto à degradação de matéria orgânica, sendo comprovada através de seus resultados, a eficiência da utilização desse tipo de processo. Através do comparativo dos resultados das análises iniciais e finais foi demonstrado que o processo é eficiente, pois os valores encontrados estão dentro dos valores determinadas pelo CONAMA nas resoluções 357 e 430. Embora, economicamente,

não seja viável para as empresas que já tenham instaladas em seu espaço físico outro tipo de tratamento de efluentes, para as empresas que não possuem ou necessitam de ampliação de suas instalações é preciso uma infraestrutura compatível com a quantidade de efluente produzido, construção de tanques para que o efluente possa ficar em repouso pelos dias necessários para degradação e a construção de reatores movidos à energia U.V.

Constatamos que o mesmo poderá ser considerado um tratamento ecologicamente correto, pois consegue mineralizar o efluente para uma possível reutilização a níveis de maquinário industrial e correto descarte ao meio ambiente, gerando assim menos gastos a indústria, que a um longo prazo acabará tornando-se financeiramente viável, além de se adequarem aos parâmetros legais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, F.V. **Preparação, Caracterização e Aplicação de um Material Catalisador para os Processos Fenton Heterogêneo e Fotocatálise Heterogênea**. 2010. 80f. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.
- ARAÚJO, A.L.P; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G. **Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton**. *Scientia Plena*, v.5, n.7, p.1-9, 2009.
- ARRUDA, T.L.; JARDIM, W.F. **Tratamento de Água Subterrânea Contaminada com Compostos Organoclorados Usando Ferro Elementar e o Reagente de Fenton**. *Química Nova*, v.30, n.7, p.1628-1632, 2007.
- BARBOSA, G.P. **Química Analítica – Uma Abordagem Qualitativa e Quantitativa**. Editora Érica, ed.1ª, 2014.
- BRANDÃO, C.J. [et al.] **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, Água, Sedimento, Comunidades aquáticas e Efluentes Líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; CETESB; Brasília, ANA, 2011.
- CAVALCANTE, A.M. **Técnicas Oxidativas para a Remoção de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo**. 2005. 145f. Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. 2005. 187f. Dissertação de Doutorado em Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2005.
- FRANÇA, M.D. **Degradação de Paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatálise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 2011. 122f. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; NETO, J.M.M. **Utilização da Reação de Fenton no Tratamento de Efluente da Indústria Têxtil de Teresina**. Disponível em <<http://www.ufpi.br/19sic/Documentos/RESUMOS/PIBITI>>. Acessado em: 2014.
- MACEDO, L.C.; PAULI, E.D.; MANECHINI, B.P.; ZAIA, D.A.M.; SANTANA, H. **Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatálise eletroquímica**. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*, v.27, n.1, p.11-21. Jan/Jun. 2006.
- MARTINS, L.M.; **Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reuso**. 2011. 109f. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.
- MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. **Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados**. *Química Nova*, v.32, n.1, p.188-197, 2009.
- MISSIAGGIA, R.R.; **Gestão de Resíduos Sólidos Industriais – Caso Springer Carrier**. 2002. 120f. Dissertação de Mestrado em Administração – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- MONTAGNER, C.C.; PASCHOALINO, M.P.; JARDIM, W.F. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar**. *Caderno Temático, Campinas*, v.4, p.1-17, 2005.
- MORAES, J.E.F. **Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação de Efluentes Industriais Contendo Poluentes Orgânicos**. 2003. 161f. Tese de Doutorado em Engenharia – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MORITA, T.; ASSUNÇÃO, R.M.V. **Manual de Soluções, Reagente e Solventes**, p.128, 2007.

MUELLER, H.; SOUZA, D. **Química Analítica Qualitativa Clássica**, editora Edifurb, ed.2ª, 2012.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A **Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental**. Química Nova, v.21, n.1, p.69-72. 1998.

PARRON, L.M.; MUNIZ, D.H.F.; PEREIRA, C.M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Embrapa Florestas, Colombo, 2011.

PASCOAL, S.A.; LIMA, C.A.P.; SOUSA, J.T.; LIMA, G.G.; VIEIRA, F.F. **Aplicação de Radiação UV Artificial e Solar no Tratamento Fotocatalítico de Efluentes de Curtume**. Química Nova, v.30, n.5, p.1082-1087, 2007.

PEREIRA, L.C.O. A **Utilização do Reativo de Fenton na Desinfecção de Esgotos Domésticos com Fins de Reuso na Irrigação de Culturas**. 2006. 140f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, M.S.; RIBEIRO, F.M. **Cervejas e refrigerantes. Série P+L**, 58p, CETESB, 2005.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. Caderno Temático, Campinas, v.3, p.1-83, 2004.

VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**, editora Mestre Jou, ed.1ª, 1981.