

Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton

Treatment of timber effluent by photo-Fenton process

Fernando Henrique Borba

Graduado em Engenharia Ambiental, pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná/ PUCPR.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade 645, Jardim La Salle, CEP: 85903-000, Toledo, PR, Brasil
fengambiental@hotmail.com

Patrícia Raquel da Silva Sottoriva

Dr.^a em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena /USP
Departamento de Engenharia Ambiental da PUCPR
CEP 80215-901, Curitiba, PR, Brasil
patricia.sottoriva@pucpr.br

Aparecido Nivaldo Módenes

Dr. Em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química/Unicamp
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade 645, Jardim La Salle, CEP: 85903-000, Toledo, PR, Brasil
modenes@unioeste.br

Resumo

Atualmente as indústrias madeiras vêm causando impacto no meio ambiente devido aos seus compostos tóxicos e não-biodegradáveis presentes em seus efluentes. Existe um estágio na conservação da madeira que gera efluentes compostos principalmente de pentaclorofenol e tribromofenol. Os processos físico-químicos convencionais são ineficientes no tratamento destes efluentes. Assim, neste trabalho foi realizado um estudo para aplicação do processo foto-Fenton, devido a sua capacidade de destruir compostos orgânicos, conduzindo-os à mineralização. Com o tratamento proposto obteve-se 96% de descoloração, uma redução de 96% na DBO e 88% na DQO e uma redução em torno de 91% dos sólidos totais voláteis. Testes ecotoxicológicos no efluente tratado mostraram diminuição de sua toxicidade.

Palavras-chave: indústria madeira, processo oxidativo avançado (POA), tratamento de efluente.

Abstract

Currently the timber industries are causing impact in the environment due to the biodegradable and non-toxic compounds contained in their effluents. There is a stage in the wood conservation that generates an effluent mainly composed of pentachlorophenol and tribromophenol. The conventional physico-chemical processes are inefficient for this effluent treatment, then a study was carried out on this work to apply the photo-Fenton process. Because it has high destructive power of organic compounds, leading the contaminants to mineralization. The treatment of the effluent produced as a final result, a discoloration of 96%, a reduction of 96% of the BOD, a reduction around 88% of the COD and a reduction of 91% in total volatile solids. The ecotoxicological tests of the treated effluent showed the reduction of its toxicity.

Key words the timber industry, Advanced Oxidative Processes (AOP), treatment of effluent.

1. Introdução

Nas últimas décadas, o aumento populacional propiciou o crescimento das atividades industriais, contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente no que se diz respeito à preservação de águas superficiais, subterrâneas e aquíferas. Aliado a estes fatos, a legislação vem se tornando cada vez mais restrita e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares ainda são frequentes, em todo o mundo (Souza, 2002).

A indústria madeireira além de gerar um efluente oriundo de seu processo industrial, como por exemplo, no cozimento de toras, também gera um efluente proveniente do banho de conservação de madeira serrada, que em sua composição contém substâncias que requerem cuidados, pois são altamente tóxicas e não biodegradáveis. A água utilizada no banho de conservação contém cerca de 5% de fungicidas do tipo TBP 90 (usado para o tratamento preventivo contra o ataque de fungos em madeiras), sendo a substância predominante o tribromofenol e cerca de 2% de Lindano 200 (preservante de madeira), cujo composto principal é o pentaclorofenol.

O efluente gerado neste tipo de indústria não pode ser descartado na rede pública, em corpos receptores e muito menos reutilizado. Em função da pouca eficiência e/ou alto custo dos processos convencionais biológicos e físico-químicos no tratamento deste tipo de efluente, novas tecnologias têm sido testadas nas últimas décadas. Dentre estas tecnologias destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), principalmente em função da sua elevada capacidade de degradação em tempos relativamente pequenos. Esta característica faz com que os POA apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental, proporcionando condições para o desenvolvimento sem agressões ao meio ambiente (Tiburtius, 2005; Kajitvichyanukul e Jamroensan, 2008) Neste trabalho foi estudada uma forma de tratar este efluente, para que o mesmo possa ser inertizado e/ou descartado, atendendo a resolução 357 do CONAMA (Brasil, 2005).

Os POA têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas (HO^*), que são reativos e não seletivos. Quando gerados, os radicais hidroxilas reagem rapidamente e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, este radical pode reagir com a matéria orgânica através de três mecanismos, indicados na Figura 1, que são: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar (Chamarro *et al.*, 2001; Sottoriva, 2006). Estes mecanismos resultam em radicais orgânicos que, menos estáveis, propiciam uma série de reações de degradação terminando nos produtos de mineralização, como CO_2 e H_2O (Tiburtius, 2005).

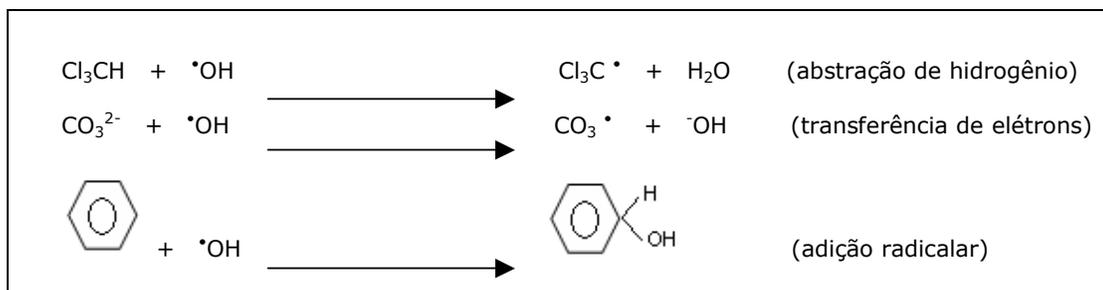
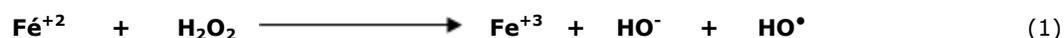
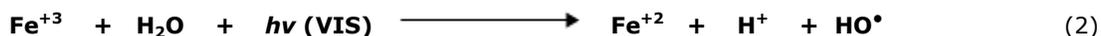


Figura 1: Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila (fonte: Chamarro et al., 2001; Sottoriva, 2006).

Dentre os POA, o sistema Fenton têm se destacado nos últimos anos, pela simplicidade de aplicação, rapidez e eficiência na degradação de diversos compostos. A possibilidade de reutilizar o reagente é outro fator relevante. Este processo caracteriza-se essencialmente pela geração de radical hidroxila devido à reação entre o Fe^{+2} e H_2O_2 (De Leo'n et al., 2008), conforme indicado na Equação 1.



Fechando o ciclo catalítico da produção de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) o sistema, através da radiação visível e em meio aquoso, promove a regeneração das espécies Fe^{+2} , (De Leo'n et al., 2008), conforme indicado na Equação 2.



O sistema Fenton degrada rapidamente diversos compostos, mas a mineralização não é superior a 50%, pois algumas espécies, que são produtos típicos da fragmentação de moléculas, mostram-se resistentes, dentre elas destacam-se alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano) e ácidos de cadeia curta (maleico, oxálico, acético, malônico), (Arslan et al., 2000; Arslan e Balcioglu, 1999; Sun et al., 2008). O sistema foto-Fenton, por sua vez é muito mais eficiente, promovendo mineralizações superior a 90% a diversos compostos. Monteagudo et al. (2008) obtiveram redução de 80% do COT (Carbono Orgânico Total) e 100% na DQO (Demanda Química de Oxigênio) em efluente de Corante Orange II. Kajitvichyanukul et al. (2008) obteve remoção de 94% do formoldeido e 78% do metanol em 80 min de reação. Xu et al. (2007) obteve redução de 94% do COT, com pH 3.5 em 180 min de reação em efluente papeleiro.

A eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton, 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+}) (Tamimi et al., 2007).

2. Materiais e Métodos

2.1. Procedimento Experimental

O processo foto-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) utilizando luz natural tem como objetivo obter o menor consumo de reagentes na degradação dos contaminantes existentes no efluente. O efluente gerado na etapa do banho da conservação de madeira foi isolado de forma que o volume de amostragem retirado para os estudos fosse representativo.

Foram levadas ao Laboratório de Análises Químicas Ambientais amostras contendo 1300 mL do efluente bruto para que houvesse a caracterização inicial do mesmo, sendo quantificadas nesta etapa as concentrações iniciais de Cor, DQO, DBO, Ferro e Sólidas Totais Voláteis, a metodologia utilizada nas análises é a do *Standard Methods* (APHA, 1998), conforme indicado na Tabela 1.

Na segunda etapa foram realizados estudos preliminares, onde adicionou-se 300 mL do efluente bruto em um Becker com agitação constante (MA-085 Agitador Magnético), na seqüência, adicionou-se as soluções de Sulfato Ferroso hepta-hidratado (10.000 mg.L^{-1}) e Peróxido de Hidrogênio (33% v/v). Após um tempo de reação de 5 minutos, a amostra foi analisada por colorimetria (Colorímetro Foto-Elétrico C-200) no comprimento de onda de 660 nm. Este procedimento foi repetido por seis vezes, alterando apenas as concentrações dos reagentes.

Na terceira etapa, para avaliar a significância das variáveis e indicar condições ótimas para obtenção dos melhores resultados, realizou-se o planejamento fatorial, utilizando o mesmo procedimento experimental da segunda etapa. As concentrações dos reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, obtidas na segunda etapa, foram utilizadas no planejamento fatorial para a obtenção dos melhores resultados para a descoloração.

Determinada a concentração ideal dos reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, inicia-se o tratamento final do efluente. Nesta etapa, adicionou-se 1400 mL do efluente bruto em um Becker de 2000 mL. Em seguida, foram adicionados, em ordem, os reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} . O sistema foi mantido sob agitação constante por um período de 100 minutos. Ao término do tratamento foto-Fenton, foram retirados 1300 mL do efluente tratado, e levados para o Laboratório de Análises Químicas Ambientais para a determinação das concentrações finais de Cor, DQO, DBO, Ferro e Sólidas Totais Voláteis, a metodologia utilizada nas análises é a do *Standard Methods* (APHA, 1998), conforme indicado na Tabela 1.

2.2. Metodologia Analítica

O efluente tratado via processo foto-Fenton foi enviado para a determinação dos parâmetros físico-químicos (Cor, DQO, $\text{DBO}_{5/20}$, Ferro e Sólidos Voláteis). As metodologias utilizadas nas análises encontram-se no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998), conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Metodologia das análises utilizadas em laboratório para a determinação dos parâmetros.
(Fonte: APHA, 1998).

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Referência
Cor	Absorvância	Método do Colorimétrico	SM ₂₀ 2120
DQO	Mg.L ⁻¹ O ₂	Método do Inoculo	SM ₂₀ pg. 5-13, 5220
DBO _{5, 20}	Mg.L ⁻¹ O ₂	Método Digestivo Refluxo Aberto	SM ₂₀ pg. 5-2, 5210
Ferro	mg.L ⁻¹	Método do Espectrofotometro Absorção Atômica	SM ₂₀ pg. 3-76, 3500-Fe B
Sólidos Voláteis	mg.L ⁻¹	Método Gravimétrico	SM ₂₀ pg. 2-58 2540E

3. Resultados e Discussão

O efluente antes do tratamento apresentou forte coloração com o valor de absorvância de 1,29 no comprimento de onda de 660nm. O efluente bruto, apresentou valores de DQO de 7957 mg.L⁻¹, DBO de 611 mg.L⁻¹ e um valor de 6075 mg.L⁻¹ para os Sólidos Totais Voláteis C conforme Tabela 2.

A biodegradabilidade do efluente foi avaliada conforme a metodologia descrita por Jardim e Canela (2004) a razão DBO₅/DQO inferior a 0,2 indicou que grande parte da matéria orgânica presente no efluente bruto é resistente à oxidação biológica. Estudos ecotoxicológicos com bioindicadores *Euruca sativa*, *Lactuca sativa* e *Alluim cepa*, conforme metodologia apresentada por Sobrero e Ronco (2004) demonstraram, em testes de toxicidade, que no efluente bruto não houve germinação das sementes, nem crescimento de raízes, confirmando a elevada toxicidade do efluente. Todos os parâmetros analisados estão acima dos valores permitidos pela legislação CONAMA 357/05 (Brasil, 2005), sugerindo, portanto, a necessidade de empregar processos de pré-tratamentos para remover os compostos tóxicos, ou promover sua degradação parcial a fim de aumentar a biodegradabilidade dos compostos remanescentes.

Nos estudos preliminares foram determinadas as faixas de concentrações de 470 a 810 mg. L⁻¹ de Fe²⁺ e 3330 a 5650 mg.L⁻¹ de H₂O₂, para se trabalhar no planejamento fatorial, como indicado na Tabela 3.

Nos resultados apresentados no planejamento fatorial 2², observou-se que a concentração de Fe²⁺ assumiu um valor expressivo nos experimentos 2 e 4. A Tabela 3 indica que a concentração de H₂O₂ influenciou pouco na descoloração do efluente, pois quando se passou da concentração menor (3328 mg.L⁻¹) (experimento 2) para a concentração maior (5646 mg.L⁻¹) (experimento 4) a redução de cor não passou de 5%. Os resultados apresentados na Tabela 2 são melhor visualizados na Figura 2.

Tabela 2: Resultado do Planejamento fatorial 2² para a otimização do sistema foto -Fenton para o efluente madeireiro.

Efluente Madeireiro			
Variável	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
Fe ²⁺ (mg. L ⁻¹)	471	645	812
H ₂ O ₂ (mg. L ⁻¹)	3328	4513	5646
Variáveis			
Experimentos	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	% Descoloração (660 nm)
1	-	-	20,93
2	+	-	92,94
3	-	+	20,93
4	+	+	97,59
5	•	•	48,06
6	•	•	47,28

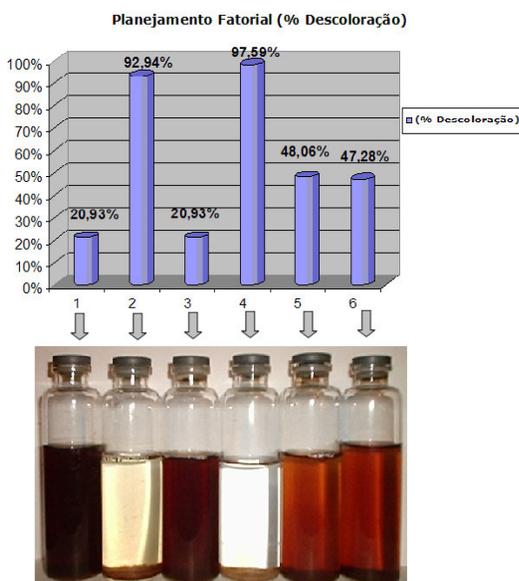


Figura 2: Resultado do planejamento fatorial 2² para a otimização do sistema foto - Fenton.

Na Figura 2 observa-se que o experimento 4 apresentou maior descoloração (97,59%), enquanto que no experimento 2 verifica-se uma descoloração semelhante (92,94%), no entanto com um aumento de aproximadamente 52% na geração de lodo. No experimento 4 a geração de lodo foi menor devido a maior concentração de Peróxido de hidrogênio, assim os contaminantes que foram adsorvidos sofreram maior degradação, chegando até a mineralização, ou seja, se transformando em CO₂ e H₂O. Os resultados obtidos na redução de matéria orgânica quantificadas pelas análises de DQO e Sólidos Totais Voláteis apresentados na caracterização final do efluente (Tabela 3), colaboraram para este indicativo.

Após a realização dos testes preliminares e planejamento fatorial, inicializou-se o tratamento do

efluente. Foram tratados aproximadamente 1400 mL do efluente bruto, adicionando uma concentração de 5646 mgL^{-1} de peróxido de hidrogênio, logo após feita a adição de 812 mgL^{-1} de Fe^{2+} , deixando a reação acontecer em um período de 100 min. Em cinco minutos de tratamento, conforme apresentado na Figura 3, verifica-se uma descoloração superior a 96%, ou seja, através do método colorimétrico obteve-se uma redução de 1,29 nm para 0,05 nm. Na adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2 33% v/v) não se observou nenhuma reação visível, no entanto quando se adicionou o sulfato ferroso (Fe^{2+} 10.000 mgL^{-1}), imediatamente ocorreu à formação de pequenos flocos, e a coloração que era preta, passou a ficar marrom. A interação do $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ no tratamento foto-Fenton tem sua importância direcionada para a degradação dos contaminantes, devido à formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)

Segundo traz a literatura, a melhor faixa de pH para se obter a maior taxa de degradação dos contaminantes é de $\text{pH} < 3,5$. Porém esse valor não foi incluído neste estudo, sendo adotado o pH inicial do efluente (pH 8,5), pois na reação de Ferro/Peróxido ocorre a liberação do H^+ (equação 2), no qual este, reduz naturalmente o pH do efluente durante o tratamento, chegando ao pH final de 6,8.

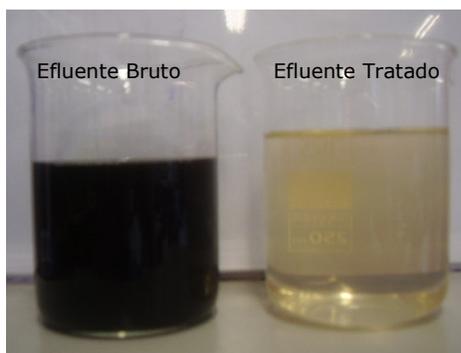


Figura 3: Comparação do Efluente bruto com o Efluente tratado por foto-Fenton (Fe^{2+} 812 mg. L^{-1} / H_2O_2 5646 mg. L^{-1}) com radiação natural, em tempo de reação de 100 min.

Após o tratamento do efluente via processo oxidativo avançado - foto-Fenton, pode-se observar que resultados importantes foram obtidos como indicado na Tabela 3, descoloração do efluente e redução da DBO superior a 96%, e a DQO teve redução de 88%. A razão DBO_5/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (Sottoriva, 2006). Assim verificou-se uma razão DBO_5/DQO em torno de 0,02, indicando que o efluente continua apresentando compostos não-biodegradáveis. Porém, os testes ecotoxicológicos do efluente tratado mostraram que a toxicidade foi reduzida, quando comparada ao efluente bruto. Pois, verificou-se uma taxa de germinação de cerca de 50 % .

Apesar do efluente inicial ter uma alta concentração de ferro, e o tratamento foto-Fenton ser a base de ferro, após o tratamento houve uma redução de 95% de ferro em solução, atendendo, a CONAMA 357/05. Isto indica que o ferro residual ficou no lodo gerado e, este pode ser reutilizado no processo.

Tabela 3: Resultado das análises de Cor, DQO, DBO_{5,20}, Ferro e ST do efluente tratado, oriundo do banho de madeira serrada.

Parâmetro	Efluente Tratado	Unidade
Cor	0,05	Absorvância (660nm)
DQO	970	mg.L ⁻¹ O ₂
DBO _{5,20}	22,2	mg.L ⁻¹ O ₂
Ferro	2,42	mg.L ⁻¹
Sólidos Totais Voláteis	481	mg.L ⁻¹

4. Conclusão

Através das análises realizadas com a aplicação do processo foto-Fenton em efluente madeireiro, verificou-se que na reação dos reagentes Fe²⁺/H₂O₂ ocorre à liberação de H⁺, levando a uma redução do pH do efluente durante o tratamento. Durante o processo foto-Fenton, o peróxido de hidrogênio interferiu de maneira benéfica na mineralização dos contaminantes, pois quando houve um aumento na concentração de H₂O₂ observou-se redução de aproximadamente 50% na geração do lodo.

O processo foto-Fenton, estudado neste trabalho, demonstrou alta eficiência na redução dos contaminantes contidos no efluente, pois os parâmetros físico-químicos (Cor, DBO_{5,20}, Ferro e Sólidos Totais Voláteis) analisados após o tratamento atenderam a legislação CONAMA 357-05 (Brasil, 2005). Através de testes ecotoxicológicos, pode-se afirmar que a toxicidade do efluente tratado foi reduzida, quando comparada ao efluente bruto.

Referências

- APHA (American Public Health Association) 1998. Standard methods for examination of water and wastewater. 20^a ed., Washington, American Public Health Association, 1368 p.
- ARSLAN, I. e BALCIOGLU, I. A. 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, **43**(2):95-108.
- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I. A. e BAHNEMANN, D.W. 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A process. *Dyes and Pigments*, **47**(3):207-218.
- BRASIL. 2005. Resolução CONAMA n.º 357 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes

- ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil de 17 de Maio de 2005.
- CHAMARRO, E., MARCO, A. e ESPLUGAS, S. 2001. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, **35**(4):1047-1051.
- DE LEO´N, M. A.; CASTIGLIONI, J.; BUSSI, J. e SERGIO, M. 2008. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catalysis Today*, **133**:600-605.
- JARDIN, W. F. e CANELA, M. C. 2004. Caderno Temático: Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. IQ/Unicamp, UENF/RJ.
- KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. e JAMROENSAN, A. 2008. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. *Journal of Environmental Management*, **86**:545-553.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A. e LOPEZ ALMODO, C. 2008. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. *Applied Catalysis*, [in press].
- SOBRERO, M. S. e RONCO, A. 2004. Ensayo de Toxicidad aguda com semillas de lechuga. In: G.C. MORALES (ed.), *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluacion de Calidad de Águas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. Ottawa, IDRC, p. 71-79.
- SOTTORIVA, P. R. S. 2006. *Remedição de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados*. Lorena, SP. Tese de Doutorado. USP, p. 192.
- SOUZA, E. R. 2002. *Manejo integrado de bacias hidrográficas*. Belo Horizonte, EMATER/MG, 20 p.
- SUN, H. J.; SUN, M. H.; HUI, Q. G.; YI-FAN, L. e RUI-XIA, S. 2008. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, **153**:187-193.
- TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A. e AIT-ICHOU, Y. 2007. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology*, [in press].
- TIBURTIUS, E. 2005. Degradação de Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX) via Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*, **28**:61-64.
- XU, M.; WANG, Q. e HAO, Y. 2007. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, **148**(1-2):103-109.

Submissão: 11/01/2008
Aceite: 16/04/2008