

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**MESTRADO EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**



**REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PELO PROCESSO  
FOTO-FENTON**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Mestrando: Álvaro Cezar Ferreira Silva**

**Orientadora: Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo**

**Co-Orientadora: Profa. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva**

**Álvaro Cezar Ferreira Silva**

**REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PELO PROCESSO  
FOTO-FENTON**

Dissertação submetida ao programa de Pós Graduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo

Co-Orientadora: Profa. Dra. Milady R. A. da Silva

Abril/2011

Itajubá-MG

C229a

Silva, Álvaro Cezar Ferreira  
Redução do cromo hexavalente pelo processo foto-Fenton / Álvaro  
Cezar Ferreira Silva. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2011.  
54. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Dr<sup>a</sup> Márcia Matiko Kondo.  
Coorientadora: Profa. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Cromo hexavalente. 2. Indústria de cromação . 3. Foto-Fenton.  
4. Irradiação solar. I. Kondo, Márcia Matiko, orient. II. Silva, Milady  
Renata Apolinário da, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá.  
IV. Título.

## Agradecimentos

A Deus por tudo.

A professora Dra. Márcia Matiko Kondo, por acreditar em mim, pelo apoio, pela orientação.

A professora Dra. Milady Renata Apolinário da Silva, pela atenção dispensada em todos os momentos.

À professora Dra. Herlane Costa Calheiros pela participação na banca do exame de qualificação e suas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Felipe Silva pela sua participação na banca do exame de qualificação e suas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

A minha esposa Patrícia, minhas filhas Yollanda e Yara, pelo incentivo e pela compreensão das horas ausentes.

Ao Colega Thiago Mattos, pelo apoio e ajuda e ao técnico de laboratório João que ajudou no desenvolvimento deste trabalho.

A secretária do Estado da Educação de Minas Gerais, pelo concedimento da licença para frequentar o curso de mestrado.

A Professora Dra Raquel Pupo Nogueira, pelo laboratório, para análises químicas.

À Indústria MAHLE de Itajubá, pelas visitas, e pelo efluente concedido.

Aos professores do MEMARH e a UNIFEI pelo suporte.

A todos que direta ou indiretamente participaram e contribuíram com minha vida acadêmica.

A CAPES, CNPQ, Secretária do Estado da Educação de Minas Gerais pela ajuda financeira.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vi
RESUMO.....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	7
3.1.1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	8
3.1.2 REAÇÃO DE FENTON .....	10
3.1.3 PROCESSO FOTO-FENTON .....	12
3.1.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON .....	15
3.1.4.1 Concentração de íons ferro.....	15
3.1.4.2 Concentração de peróxido de hidrogênio.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 Solução sintética de efluente de cromo(VI) .....	17
4.2 Instrumentação.....	17
4.3 Coleta e preservação do efluente de uma indústria de cromação .....	17
4.4 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT).....	18
4.5 Quantificação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	18
4.6 Determinação do Cr(VI).....	18
4.7 Determinação do cromo total.....	19
4.8 Processo Fenton .....	19
4.9 Processo Foto-Fenton .....	20
4.10 Redução do cromo hexavalente pelo processo foto-Fenton Solar (FFS) .....	23
4.11 Redução do cromo hexavalente pelos íons Fe <sup>2+</sup> em meio ácido.....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	24
5.1 Redução do cromo hexavalente pelos íons Fe <sup>2+</sup> em meio ácido .....	26
5.2 Resultados dos Estudos individuais dos reagentes .....	28
5.3 Resultados dos POA na redução do Cr(VI).....	31
5.4 Redução do Cr(VI) em presença de ácido cítrico .....	33
5.5 Influência do pH inicial.....	35
5.6 Estudo da concentração de Fe <sup>3+</sup> e de ácido cítrico em valor de pH igual 6.....	38
5.7 Foto Fenton Solar.....	40
5.8 Resultados da determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
5.9 Resultados da determinação de COT.....	42
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	43
7. CONCLUSÕES .....	43
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Foto reator com a lâmpada ( $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ ) no interior da jaqueta durante o processo foto-Fenton.....	21
Figura 2-Fluxograma do experimento de redução do cromo hexavalente utilizando o processo foto-Fenton.....	22
Figura 3-Esquema geral do tratamento de efluentes de uma indústria de cromação.....	25
Figura 4-Foto ilustrativa do lodo formado na reação de redução do cromo hexavalente com íons ferroso.....	27
Figura 5-Resultado da redução do cromo hexavalente, nos estudos individuais.....	29
Figura 6-Resultados da redução do cromo hexavalente utilizando reagentes combinados.....	32
Figura 7-Resultados da redução do cromo hexavalente, com concentrações variadas de ácido cítrico e somente ácido cítrico/UV.....	34
Figura 8-Resultados da influência do pH na redução do cromo hexavalente...	37
Figura 9-Aumento da porcentagem de redução do cromo hexavalente, em função da concentração de $\text{Fe}^{3+}$ e ácido cítrico.....	39
Figura 10-Resultado da redução do $\text{Cr(VI)}$ pelos processos FF e FFS.....	41

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

COT	Carbono Orgânico Total
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
$\cdot\text{OH}$	Radical Hidroxila
$\cdot\text{HO}_2$	Hidroperoxila
V	Volt
MTBE	Éter metil terc-butil
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
FF	Foto-Fenton
FFS	Foto-Fenton Solar
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra acético
DFC	Difenilcarbazida
AA	Ácido ascórbico
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio

## RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm-se destacado pela sua alta eficiência e baixo custo no tratamento de efluentes. Os POAs caracterizam-se pela geração de radicais hidroxilas, altamente reativos, e têm sido usados como processos alternativos nos tratamentos de resíduos. Normalmente os POAs são usados na degradação de poluentes orgânicos, mas neste trabalho o processo foto-Fenton, foi usado para a redução de cromo hexavalente, concomitante com a oxidação da matéria orgânica. Para tanto foi escolhido um efluente de uma indústria de cromação, o qual tem como principal componente o cromo hexavalente. Os estudos foram realizados em presença de irradiação UV artificial de comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ ) e solar. Foi usado ácido cítrico como substância de sacrifício. Efluentes contendo  $220 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$  foram tratados com  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em valor de pH igual a 2,5 e concentração de ácido cítrico igual a  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; nestas condições obteve-se 99% de redução de cromo hexavalente para cromo trivalente, em 60 minutos de irradiação. Sob irradiação solar, a mesma porcentagem de redução de Cr(VI) foi obtida, porém com um tempo de irradiação de 180 minutos.

**Palavras chaves:** Cromo hexavalente, indústria de cromação, foto-Fenton, irradiação solar

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e as atividades industriais acarretam a geração de resíduos sólidos e/ou líquidos em alguns casos altamente tóxicos que necessitam de tratamento. Atualmente, é crescente a preocupação mundial com a conservação do meio ambiente. Embora a importância da atividade industrial seja indiscutível, ela é umas das grandes responsáveis pela contaminação ambiental.

A indústria de galvanoplastia é um setor de grande importância para a economia brasileira, e sob o ponto de vista ambiental, um dos maiores impactos produzidos por esta atividade industrial abrange a geração de efluentes com alta concentração de metais pesados, sendo no processo de cromação, o cromo hexavalente, o principal deles.

O cromo é um metal crítico entre os metais pesados, devido a sua excessiva produção e a pluralidade de etapas existentes em seu tratamento. O tratamento mais frequente é o uso de redutores em meio ácido. O metabissulfito de sódio é o redutor mais usado devido a seu elevado rendimento e seu baixo custo (Pimentel, 2007).

É crescente a busca por processos mais eficientes e de custo reduzido para o tratamento de efluentes. Vários pesquisadores vêm investigando métodos alternativos de tratamento, principalmente os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dentre os POAs destacam-se neste trabalho os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton) e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Foto-Fenton). Embora os POAs sejam, em sua maioria, empregados para a oxidação da matéria orgânica presente nos efluentes, neste trabalho foram utilizados para a redução do cromo hexavalente. Nestes processos onde os compostos orgânicos são oxidados, outra substância deve ser reduzida. Assim sendo, este trabalho visou estudar a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton, com irradiação artificial ou solar, na redução de um composto inorgânico, Cr(VI) a Cr(III), utilizando-se para isto o ácido cítrico, como matéria orgânica a ser oxidada.

## **2. OBJETIVOS**

- Avaliar a eficiência na redução do cromo hexavalente para cromo trivalente empregando o processo foto-Fenton e foto-Fenton solar.

### **2.1 Objetivos Específicos**

- Avaliar a eficiência do processo foto-Fenton na redução do cromo hexavalente em soluções de dicromato de potássio;
- Avaliar a eficiência do processo foto-Fenton para a redução do Cr(VI) em valores de pH próximos à neutralidade;
- Aplicar o processo foto-Fenton em um efluente industrial de cromação utilizando irradiação solar e artificial.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O cromo tem sua denominação originada do grego “Chroma” que significa cor, devido à variabilidade da coloração dos compostos contendo este elemento, pois tanto o verde da esmeralda quanto o vermelho do rubi se devem ao cromo (Russel 1982). O cromo é um metal cinza, duro e quebradiço, que apresenta fraco comportamento magnético.

O cromo se encontra de forma abundante na crosta terrestre, em depósitos naturais, combinado a outros elementos, principalmente com o oxigênio. A configuração eletrônica final do átomo de cromo ( $3d^5 4s^1$ ) permite uma gama de estados de oxidação. Segundo Russel (1982). O cromo apresenta-se em estados de oxidação que vão de +1 a +6, sendo o estado de oxidação +6 o mais estável em solução aquosa. Os principais compostos de cromo são os óxidos de cromo III ( $Cr_2O_3$ ) de coloração verde e insolúvel em água, óxido de cromo VI ( $CrO_4^{2-}$ ) de coloração vermelha com solubilidade em água igual a  $62,42 \text{ g L}^{-1}$  e o dicromato de potássio  $K_2Cr_2O_7$  de coloração alaranjada com solubilidade em água igual a  $11,7 \text{ g L}^{-1}$  (UNEP *et al.*, 1988).

A cromita é o mineral de cromo mais importante economicamente. Este mineral contém 33,1% de FeO e 67,9% de  $Cr_2O_3$ , mas o FeO pode ser parcialmente substituído por MgO e o  $Cr_2O_3$  por  $Al_2O_3$ . Ele é utilizado na obtenção de cromo metálico e na liga de ferro-cromo utilizada no aço e em diversas classes de ferros fundidos (Machado *et al.*, 2005).

O Brasil é o maior produtor da América do Sul, com reservas distribuídas nos estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais (DNPM, 2006). A produção mundial de cromo em 2005 atingiu 18,0 milhões de toneladas, sendo a África do Sul um dos maiores produtores de cromo com 44,4% da produção, seguida da Índia com 18,3% do Cazaquistão com 16,7% e o Brasil com 1,4% (DNPM, 2006).

Conforme Luz (2005) cerca de 10 milhões de toneladas de cromita são consumidos em todo o mundo, onde 80% se destinam a indústria metalúrgica, 11% à indústria de refratários e 9% às indústrias químicas.

A cromita é empregada na indústria como material refratário, na fabricação de tijolos refratários com magnesita e como camada isolante

quimicamente neutra entre tijolos de magnesita e de sílica refratária para fornos de aço (Alves, 2007). É usada também como matéria prima na produção de cromatos, sais de cromo e seus óxidos, além de pigmentos em tintas, catalisadores, para o curtimento de couro, conservantes, inibidores de corrosão, no tratamento de madeiras e no tratamento de água em torres de resfriamento.

O cromo é utilizado em galvanoplastia para engrossar peças, revestir ferramentas com uma camada dura (cromo duro) e para finalidade decorativa. Os efluentes galvânicos contêm cromo em estado de oxidação seis ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ou  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). O cromo nesse estado por apresentar-se na forma de um ânion não precipita com a elevação do valor do pH. Portanto, nas águas de lavagem contendo cromo hexavalente é preciso reduzi-lo a cromo trivalente para que numa etapa posterior o cromo possa ser precipitado. A composição dos banhos crômicos presentes nas galvanoplastias engloba basicamente ácido crômico e ácido sulfúrico (Jacobsen *et al.*, 1977). Uma aplicação importante destes compostos na metalurgia é no processo de cromagem, onde se realizam a eletrotodeposição de cromo metálico sobre uma superfície (Gianetti *et al.*, 2005; Machado *et al.*, 2005; ICDA, 2010).

A toxicidade do cromo está relacionada ao estado de oxidação em que este está presente. O cromo hexavalente, é cerca de cem vezes mais tóxico que o cromo trivalente (Liu *et al.*, 1997).

As características clínicas tipicamente relativas à toxicidade aguda do Cr(VI) são vômitos, diarreias, hemorragia e perda de sangue no trato gastrointestinal provocando choque cardiovascular. Se o paciente sobreviver a oito dias, os efeitos colaterais são necroses no fígado (Briger, 1920), necrose tubular dos rins e envenenamento dos órgãos produtores de sangue (Langard, 1980).

Efeitos de intoxicação crônicas relacionados à exposição ao cromo hexavalente pela exposição da pele e/ou ar contaminado ocorrem no pulmão, fígado, rim, trato intestinal e no sistema circulatório (Briger, 1920). O cromo hexavalente causa ainda acentuada irritação do trato respiratório, ulceração, perfuração do septo nasal, rinites, bronquite espásmica e pneumonia.

Compostos de cromato (principalmente sódio e potássio) causam irritação na pele podendo desenvolver-se úlceras (OMS, 1984).

Estudos epidemiológicos realizados em vários países sugerem que homens trabalhando em indústrias de produção de cromatos, na primeira metade do século XX, tiveram uma alta incidência de câncer nos brônquios em comparação à população controle. Alguns estudos epidemiológicos sugerem ainda que uma acentuada incidência de câncer no pulmão foi detectada nos operários de uma indústria de pigmentação a base de cromatos (OMS, 1984).

Em função dessas constatações, os parâmetros estabelecidos pelas legislações para cromo hexavalente tendem a ser mais rigorosos. Em termos de legislação destacam-se os parâmetros definidos para potabilidade e os padrões de lançamento em cursos d'água. O padrão de potabilidade, estabelecido através da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde é de 0,05 ppm para cromo total.

Por outro lado são estabelecidos ainda padrões de lançamento visando a proteção dos recursos hídricos. No caso dos cursos d'água a principal legislação de âmbito nacional é a Resolução 357/05, estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (Brasil, 2005). Ela estabelece as concentrações de 0,1 ppm, para cromo total e 1,0 ppm para cromo trivalente, como padrões de lançamento nos corpos hídricos.

Existem alguns tratamentos convencionais dos resíduos industriais contendo Cr(VI), cada um deles com suas vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem-se levar em conta parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, grande espaço requerido para instalação e impactos nos meios receptores (Sperling, 1996).

O tratamento do cromo hexavalente mais adotado engloba a sua redução a cromo trivalente através da adição de um redutor em pH ácido Sawyer e McCarty,(1994). Kim *et al.*, (2001), propuseram o uso de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), na redução do cromo, obtendo resultados bastantes satisfatórios. Estudos realizados em laboratório revelaram que a cinética de redução do Cr(VI) na presença de sulfetos inicialmente é rápida e após alguns minutos de reação se torna mais lenta. Foi verificado também que este

processo redox ocorre quantitativamente após 24 h de reação (Schroeder e Lee, 1975; Pettine *et al.*, 1994). Entretanto redutores contendo  $S^{2-}$ , exibem toxicidade por eles próprios, e sua introdução no ambiente pode causar problemas ambientais (Xu *et al.*, 2004).

A espécie  $Fe^{2+}$  é um redutor também bastante utilizado, podendo-se citar trabalhos de Eary e Rai (1988), que obtiveram bons resultados de redução do Cr(VI), em tempo de reação de 5 minutos. Em pH neutro a alcalino, os principais produtos da redução do cromo hexavalente são as espécies  $Cr(OH)_{3(s)}$  e  $FeOOH_{(s)}$  de baixa solubilidade.

Outro redutor que também pode ser utilizado é o ácido ascórbico, embora existam poucos estudos na literatura sobre a redução do Cr(VI) com este redutor (Xu *et al.*, 2004; Su e Ludwig, 2005). O ácido ascórbico é um importante redutor presente no metabolismo dos seres humanos e animais e, além disso, apresenta a característica importante de biodegradabilidade em ambientes naturais.

Efluentes não tratados podem causar impactos ambientais, sociais e econômicos. Assim sendo, é necessário o emprego de um tratamento eficiente para a remoção dos poluentes. Os tratamentos convencionais consistem em tratamentos físico-químicos e tratamentos biológicos. No entanto, alguns destes processos são pouco eficientes e/ou de alto custo. Além disso, podem gerar resíduos sólidos que devem ter uma destinação final adequada, que na maioria das vezes são transportados para as cimenteiras e incineradores, elevando consideravelmente o custo final do produto.

Na busca por processos mais eficientes e de menor custo no tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente este trabalho empregou o sistema Fenton e foto-Fenton, exemplos de Processos Oxidativos Avançados, para a redução deste elemento.

### 3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Desde a década de 80 os POAs vêm sendo bastante investigados como método alternativo para o tratamento de efluentes. Estes processos têm como característica a geração, principalmente de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), que são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Nogueira *et al.*, 2005; Kondo e Jardim, 1991; Lin e Lo, 1997; Teixeira e Jardim, 2004).

O potencial de oxidação do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) é 2,8 V vs EPH (Eletrodo Padrão de Hidrogênio), menor apenas do que o do flúor que é de 3,03 V vs EPH. Estes radicais não são seletivos, permitindo a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos (Doménech *et al.*, 2001).

Devido a sua elevada reatividade, o radical ( $\cdot\text{OH}$ ) deve ser gerado no próprio meio reacional. Os POAs podem ser divididos em processos heterogêneos e homogêneos, com ou sem irradiação ultravioleta (Durán *et al.*, 2001; Santana *et al.*, 2003).

Os processos homogêneos são aqueles nos quais a reação de geração de radicais se processa em uma única fase (Chamarro *et al.*, 2001). As principais formas de processos homogêneos são as seguintes:

- $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ : Processo conhecido como Fenton, o qual consiste na reação entre sais de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta reação promove grande quantidade de radicais hidroxilas, sendo considerado um forte agente oxidante para o tratamento de efluentes de vários tipos e graus de contaminação (Chamarro *et al.*, 2001).
- $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ : Conhecido como processo foto-Fenton possui grande aplicação na degradação de compostos orgânicos, sendo considerado muito efetivo. Esta efetividade deste processo se deve a produção de radicais hidroxilas adicionais, promovendo ainda o reciclo do catalisador  $\text{Fe}^{2+}$  (Bauer e Fallmann, 1997).
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ : Este processo é realizado a partir da quebra da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela radiação UV em dois radicais hidroxilas. Vários autores utilizaram este processo, contudo sua eficiência é inferior que os processos anteriores (Daneshvar *et al.*, 2004).

Já nos POAs heterogêneos, os processos empregam catalisadores na forma sólida, onde o principal catalisador estudado é o  $\text{TiO}_2$ . As reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (Teixeira e Jardim, 2004; Guimarães, 2000). Os principais sistemas heterogêneos são catalisador/UV e catalisador/UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com o aperfeiçoamento dos POAs, novos catalisadores têm sido testados e aprimorados. Deste modo, catalisadores suportados em zeólitas ou óxidos constituídos de metais nobres ou metais de transição destacam-se como mais promissores, principalmente na decomposição de soluções aquosas de fenol (Mishra *et al.*, 1993).

São vários os tipos de POAs, no entanto optou-se por detalhar neste trabalho os processos  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, Fenton e foto-Fenton os quais foram empregados no estudo da redução de cromo hexavalente.

### 3.1.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é a fonte mais comum para a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Os radicais  $\cdot\text{OH}$  são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação (Gogate e Pandit, 2004), podendo, inclusive, em alguns casos, originar intermediários ou subprodutos mais tóxicos do que os compostos originais.

O processo oxidativo avançado empregando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV têm sido uma alternativa excelente para o tratamento de efluentes, devido ao peróxido de hidrogênio ter uma ótima solubilidade em água, ser de fácil disponibilidade comercial e possuir elevada eficiência na geração do radical hidroxila (Vandevivere *et al.*, 1998).

Este processo caracteriza-se pela clivagem homolítica da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em que ocorre a quebra de uma ligação sigma de elevada energia ( $\text{O-O} / 48,5 \text{ Kmol}^{-1}$ ) (Leahy *et al.*, 2000), tendo como resultado a produção de dois moles de radical hidroxila (Teixeira e Jardim, 2004), conforme apresentado na

Equação 1. A energia requerida corresponde a radiação ultravioleta com comprimento de onda da ordem de 254 nm.



A recombinação desses radicais pode ocorrer conforme a Equação 2:



Existem muitos trabalhos utilizando o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  como oxidante na degradação de compostos como o éter metil terc-butil (MTBE) (Carter *et al.*, 2000, Stefan *et al.*, 2000), como pré tratamento para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes (Adams e Kuzhikannil, 2000).

Schrank *et al.*, (2005) avaliaram a eficiência do processo oxidativo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  no tratamento de efluente de uma indústria de curtume. Para tanto, o parâmetro analisado foi o carbono orgânico total (COT). O processo de tratamento ocorreu em sistema de batelada em tempo reacional de 120 min. No tratamento via processo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  foi analisado a degradação dos contaminantes em três valores diferentes de pH (3, 7 e 11). Para tanto, a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi fixada no valor de  $1020 \text{ mg L}^{-1}$ . Os melhores resultados ocorreram em valores de pH 3, removendo 58% do COT.

Sauer *et al.*, (2006) avaliaram a eficiência do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , no tratamento de efluente de uma indústria de curtume contendo a tintura Direct Black 38. Os parâmetros analisados antes e após o tratamento foram DQO e a coloração do efluente. O processo foi realizado em sistema de batelada. Os melhores resultados ocorreram em valor de pH inicial igual a 3 e tempo de reação de 180 minutos, obtendo redução de 15% da DQO e 82% da cor.

Embora o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  apresente eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, sua utilização em escala industrial é limitada, devido ao alto custo da energia necessária para a geração de irradiação ultravioleta, encarecendo significativamente o custo do processo de tratamento (EPA, 1988; Shen e Wang, 2002; Borba, 2010).

### 3.1.2 REAÇÃO DE FENTON

Em 1894, H. J. H. Fenton descobriu que usando peróxido de hidrogênio como oxidante e sais de ferro como catalisador, era possível oxidar moléculas orgânicas. Apenas em 1934, foi proposto um mecanismo para a reação de Fenton, baseado na geração de radicais hidroxila, um dos mais poderosos oxidantes conhecidos (Haber e Weiss, 1934).

Hoje são vários os trabalhos que apresentam a aplicabilidade do processo Fenton em diferentes tipos de contaminantes e matrizes, tal como pode ser evidenciado nas revisões elaboradas por Pignatello *et al.*, (2006) e Nogueira *et al.*, (2007).

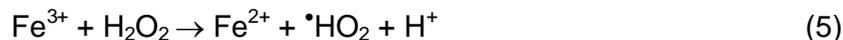
O processo Fenton caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila pela reação entre sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, conforme apresentado na Equação 3:



Na ausência de um substrato o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferroso, Equação 4:



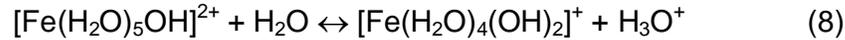
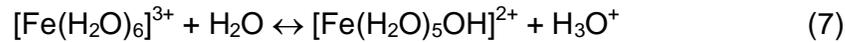
A decomposição do peróxido de hidrogênio é também catalisada pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste processo, o peróxido é decomposto e uma concentração estacionária de  $\text{Fe}^{2+}$  é mantida durante a decomposição, como mostrada nas Equações 5 e 6:



Pela Equação 5 verifica-se que o íon  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado pela reação entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo então esta reação catalisada pelo ferro.

No entanto a velocidade inicial de remoção de poluentes orgânicos pelo sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é muito menor que a dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , provavelmente devido à menor reatividade do  $\text{Fe}^{3+}$  com respeito ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Araújo, 2002).

Logo após a ocorrência da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre o processo de coagulação, onde envolve a formação de aquo-complexos de ferro. Equações 7 e 8:



A eficiência da reação de Fenton depende da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois em grande quantidade pode atuar como sequestrador de radicais  $\cdot\text{OH}$ , formando o radical hidroperoxila  $\cdot\text{HO}_2$ , que tem um potencial menor de oxidação ( $E = 1,42 \text{ V vs EPH}$ ), prejudicando assim a eficiência do processo de degradação (Nogueira *et al.*, 2005), conforme Equação 9:



Quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é alta, a quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  é menor que a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$ , diminuindo assim a cinética da reação, devido à reação entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser mais lenta, que a reação entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , embora o resultado final de degradação seja o mesmo (Teixeira e Jardim, 2004).

A eficiência do processo Fenton depende de fatores tais como pH da solução, a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado e a dosagem de íon ferroso (Araújo, 2002).

A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que em uma estreita faixa de pH entre 2,5 e 3,0 proporciona uma máxima eficiência de degradação (Pignatello, 1992; Nogueira, 2005).

Em valores de pH acima de 3 na reação de Fenton, pode ocorrer a precipitação dos íons férricos, diminuindo assim sua interação com o peróxido, e conseqüentemente a eficiência da geração de radicais hidroxilas (Nogueira *et al.*, 2005). Em pH acima de 4 pode ocorrer também a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água e oxigênio. Em valores de pH abaixo de 2,5, altas concentrações de  $\text{H}^+$ , podem sequestrar radicais  $\cdot\text{OH}$  (Nogueira *et al.*, 2005; Spinks, 1990), conforme Equação 10:



O processo Fenton apresenta as vantagens de se fazer uso de reagentes atóxicos, de fácil manuseio, podendo ainda ser integrado a outros processos. Além de que o processo Fenton apresenta alta eficiência e um baixo custo comparado aos demais POAs (Esplugas *et al.*, 2002; Rivas *et al.*, 2004) não necessitando de irradiação.

Nas suas desvantagens estão a necessidade de acidificação do efluente, antes do processo e a posterior remoção dos íons ferro, formados pela reação de hidrólise do ferro.

Além disso, o processo Fenton também pode ser usado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (Kitis *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2001). O reagente de Fenton pode ser adicionado no meio reacional ou eletrogerado, como é o caso do trabalho de Panizza e Cerisola (2001).

### **3.1.3 PROCESSO FOTO-FENTON**

O processo que combina a aplicação da irradiação com a reação de Fenton é chamada de processo foto-Fenton. Este processo pode ter sua eficiência aumentada quando associado à irradiação e pode produzir uma maior eficiência na degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a produção de mais radicais  $\bullet\text{OH}$  (Teixeira e Jardim, 2004).

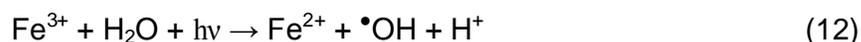
A irradiação solar também pode ser aplicada neste processo. O fato de se utilizar irradiação de fonte natural favorece a aplicação em projetos de grande escala, devido a sua simplicidade de aplicação e alta eficiência na remoção de compostos orgânicos (Xu *et al.*, 2007; Borba, 2010), embora que a utilização da irradiação solar fique sujeita a variações climáticas e a nebulosidade do dia.

O mecanismo foto-Fenton se comporta como um dos processos mais eficazes na decomposição de compostos orgânicos. No entanto, a concentração de ferro em solução deve ser controlada posteriormente, de forma a obter um descarte de material dentro das normas de regulamentação. Seu mecanismo tem uma semelhança como o mecanismo de Fenton, porém,

neste caso, existe a formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), Equação 11, a partir da decomposição da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais  $\text{OH}^-$  e  $\bullet\text{OH}$ , perante íons de  $\text{Fe}^{2+}$  (Naves, 2009).



A irradiação aumenta significativamente a cinética de reação devido à foto-redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , Equação 12, os quais reagem com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  segundo a reação de Fenton (Pignatello, 2006).



No processo foto-Fenton, as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  regeneram-se fechando o ciclo catalítico com a produção de dois radicais hidroxilas para cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposto inicialmente. A reação de fotorredução dos íons férricos é menos favorecida do que a reação de Fenton.

A velocidade de degradação de compostos orgânicos é menor para o sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  em comparação ao sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , porém a remoção global é indiferente (Teixeira e Canela, 2007).

Como já foi mencionado, o processo foto-Fenton tem uma ótima eficiência em pH entre 2,5 e 3, sendo este um fator limitante do processo. Para superar a limitação em relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade (Aplin *et al.*, 2000; Sun e Pignatello, 1992), bem como a imobilização de Ferro em membranas (Sabhi *et al.*, 2001). O ferrioxalato de potássio ( $\text{FeOx}$ ) é um complexo de  $\text{Fe(III)}$  bastante estudado tanto em aplicações fotoquímicas como em processos foto-Fenton (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996; Nogueira *et al.*, 2005).

Segundo Trovó *et al.*, (2005), a fotólise do ferrioxalato ( $\text{FeOx}$ ) resulta na geração contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  com alto rendimento quântico que reage com o peróxido aumentando a geração de  $\bullet\text{OH}$ . Isso explica a melhor eficiência de degradação de herbicidas quando o nitrato férrico é substituído por  $\text{FeOx}$ .

Além de permitirem a utilização das reações de Fenton em uma faixa mais ampla de pH, os complexos de ferro também contribuem para o aumento da eficiência de absorção da luz, pois estendem a banda de absorção para a região do visível (Nogueira *et al.*, 2007). A total mineralização de solução

contendo o herbicida alachlor foi obtida em apenas 10 minutos de irradiação, em pH 5, na presença de Fe(II)-citrato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV (Katsumata *et al.*, 2006).

São vários os tipos de efluentes passíveis de tratamento pelo processo foto-Fenton, tais como efluentes de indústrias de tintas (Naves, 2009). Tratamento de efluentes da indústria de couros, para remoção de cor e DQO (Hasegawa, 2009) pesticidas (Fallmann *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2007).

A composição diversificada dos efluentes pode limitar a eficiência de muitos processos convencionais de tratamento.

Nas indústrias têxteis, por exemplo, é comum a presença de EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microorganismos e dificultar os tratamentos biológicos. A coagulação, seguida de separação por flotação ou sedimentação são muito eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares. É neste contexto que os processos Fenton e foto-Fenton surgem como uma alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes.

Os processos Fenton e foto-Fenton podem ser utilizados como tratamento único, pré ou pós-tratamento de efluentes. O processo foto-Fenton pode ser aplicado em efluentes de indústria têxteis, para remoção de COT e descoloração (Rodriguez *et al.*, 2002). Em indústria papelreira para remoção de COT (Perez *et al.*, 2002), em indústria petroquímica para degradação de compostos fenólicos( Moraes *et al.*, 2004), em indústria farmacêutica para redução de DQO( Martinez *et al.*, 2003). Em indústria de couro, para remoção de DQO (Hasegawa, 2009).

### **3.1.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Serão apresentadas e discutidas as principais variáveis que interferem nos processos Fenton e foto-Fenton. Entre estas variáveis se encontram a concentração de íons ferro e a concentração de peróxido de hidrogênio.

#### **3.1.4.1 Concentração de íons ferro**

Nos processos Fenton e foto-Fenton, quando se aumenta a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição de mais ferro não altera a velocidade de reação (Sanz *et al.*, 2003). Assim sendo, é necessário determinar a concentração ideal deste catalisador, pois usando um excesso do mesmo pode se reduzir a quantidade de foto-energia que será transferida devido ao meio opaco criado pelas partículas do ferro. O valor ótimo da concentração do catalisador é dependente do tipo e concentração do poluente, bem como, da taxa de geração de radicais livres (Borba, 2010).

#### **3.1.4.2 Concentração de peróxido de hidrogênio**

Como os radicais hidroxila possuem um elevado poder de oxidação é importante determinar a concentração ideal do  $H_2O_2$  na reação. Caso não ocorra esta determinação, pode acontecer a formação de produtos intermediários não desejados entre o substrato e o produto final da reação esperada ou ainda observar-se um menor rendimento da reação. O efeito negativo observado com o aumento do número de mol de  $H_2O_2$ , pode ser explicado pela reação entre o peróxido de hidrogênio em excesso com os radicais hidroxila livres (Park *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 9:

Como resultado, o radical hidroperoxila pode ser produzido. Estes radicais são muito menos reativos que os radicais hidroxila e não contribuem para a degradação dos compostos orgânicos, além disto, estes podem reagir com os radicais hidroxilas que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (Park *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 13:



Na equação 13 pode se observar que o radical hidroperoxila reage com o radical hidroxila formando nesta reação moléculas de H<sub>2</sub>O e de O<sub>2</sub>, não ocorrendo desta forma, a formação dos radicais hidroxilas, que são os principais agentes na degradação de poluentes.

Embora todos os POAs geralmente sejam utilizados na oxidação de compostos orgânicos, neste trabalho foi investigado a redução do cromo hexavalente, concomitante com a oxidação da matéria orgânica. Foi usado ácido cítrico, como substância de sacrifício. Por esta reação ser iniciada com íons Fe<sup>3+</sup>, este sistema pode ser chamado de foto-Fenton modificado, visando à aplicação deste processo em um efluente de indústria de cromação.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Solução sintética de efluente de cromo(VI)**

Para simular um efluente sintético de cromo hexavalente, foi pesado 0,622 g de dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$  (Reagen), e diluído em água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL, formando assim uma solução de concentração de Cr(VI) igual a  $220 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **4.2 Instrumentação**

- Balança analítica Shimadzu AY 220;
- pHmetro 827 pH lab Metrohm;
- Espectrofotômetro HACH DR 2010;
- Agitador magnético Fisaton;
- Centrífuga Quimis.

### **4.3 Coleta e preservação do efluente de uma indústria de cromação**

Foram coletadas amostras em frascos com capacidade de 20 litros, previamente limpos com ácido nítrico 5%. A amostra é oriunda do efluente de uma indústria de cromação. As amostras foram armazenadas em um freezer para conservação de suas características.

#### 4.4 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)

A mineralização de matéria orgânica na solução durante a fotoderredução foi monitorada pela determinação de carbono orgânico total em um analisador de carbono TOC 5000A – Shimadzu. Essa verificação foi feita no LAPOA/IQ – UNESP Araraquara. A análise do COT seguiu a metodologia estabelecida pela APHA-AWWA-WEF (1995) método 5310-B.

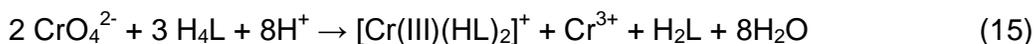
#### 4.5 Quantificação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A determinação da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o processo foto-Fenton foi monitorada espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio, formado pela reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com metavanadato de amônio, sendo o máximo de absorção no comprimento de onda de 450 nm (Nogueira *et al.*, 2005b). A reação que representa o processo é apresentada na Equação 14:



#### 4.6 Determinação do Cr(VI)

A determinação do Cr(VI) foi feita utilizando-se o método colorimétrico com Kits da HACH, que é baseado na reação da 1,5-difenilcarbazida com íons Cr (Standard Methods, 2005). Nessas reações são gerados complexos que absorvem em 540 nm. A reação entre o cromato ou o dicromato e a difenilcarbazida (H<sub>4</sub>L), resulta na formação de um quelato de coloração violeta intensa. Este quelato é constituído em cromo (III) e 1,5-difenilcarbazona (H<sub>2</sub>L). A reação é representada pela Equação 15:



Essa reação ocorre em meio ácido, no qual o cromo está na forma de cromato e, assim o Cr(VI) é reduzido e complexado pela difenilcarbazida.

#### 4.7 Determinação do cromo total

O Cr(III) pode ser determinado por cromatografia de íons, mas até presente momento, a UNIFEI não possui este equipamento. Assim sendo, a determinação de Cr(III) foi feita pela diferença entre a concentração de Cr total e Cr(VI). A determinação de cromo total foi feita utilizando-se o mesmo método descrito anteriormente, porém com a adição de outros reagentes, antes da reação com a difenilcarbazida, conforme descrito a seguir:

- Adição de hipobromito de lítio, que depois de homogeneizado é levado à fervura em banho maria, por cinco minutos, onde o cromo(III) é oxidado em condições alcalinas.
- Depois de resfriada a amostra é acidificada com ácido sulfoacetilsalicílico e finalmente é adicionada a difenilcarbazida, que forma o complexo com o cromo de coloração violeta.

#### 4.8 Processo Fenton

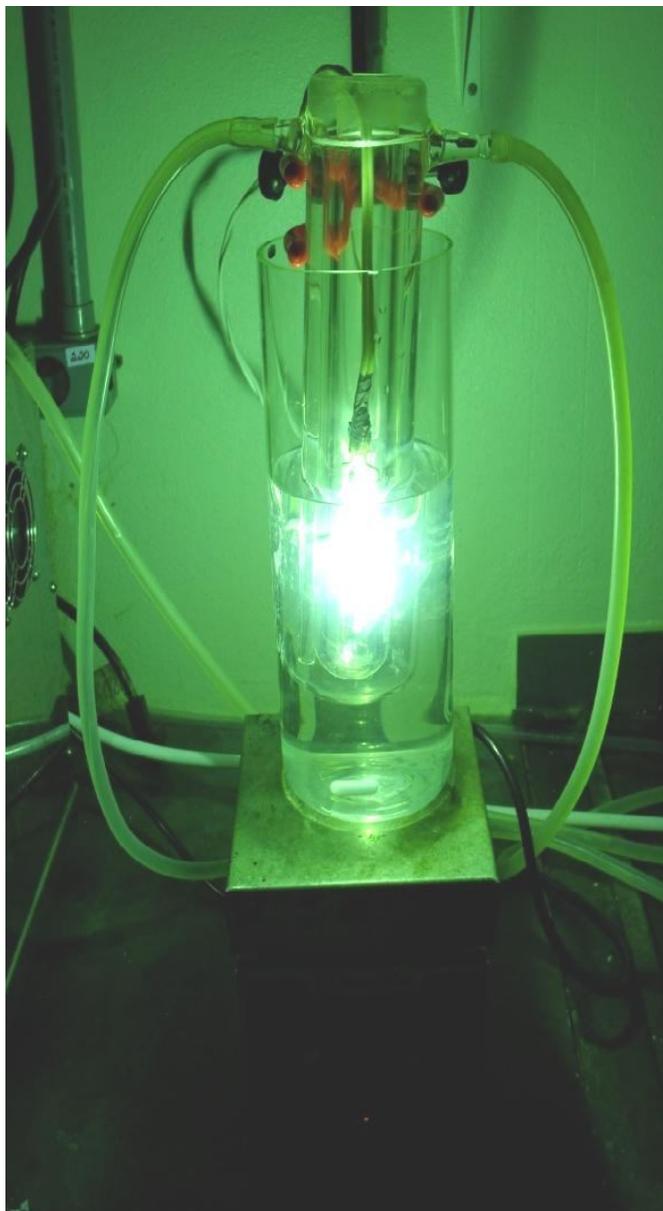
Foram adicionados à solução de dicromato de potássio  $220 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI),  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrato férrico, e ajustou-se o valor do pH em 2,5 adicionando-se solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura da reação foi transferida para um reator cilíndrico e mantida sob agitação. Posteriormente adicionou-se  $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução dando início a reação. Quando necessário, foram adicionados  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  ácido cítrico a esta solução.

Após a coleta das amostras, o valor de pH das mesmas foram elevadas para 8 com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para provocar a precipitação do ferro, a fim de evitar erros na determinação do Cr(VI) e também descontinuar a reação de Fenton. As soluções foram centrifugadas e do sobrenadante foram feitas as análises do Cr(VI) e cromo total, bem como peróxido de hidrogênio residual e COT.

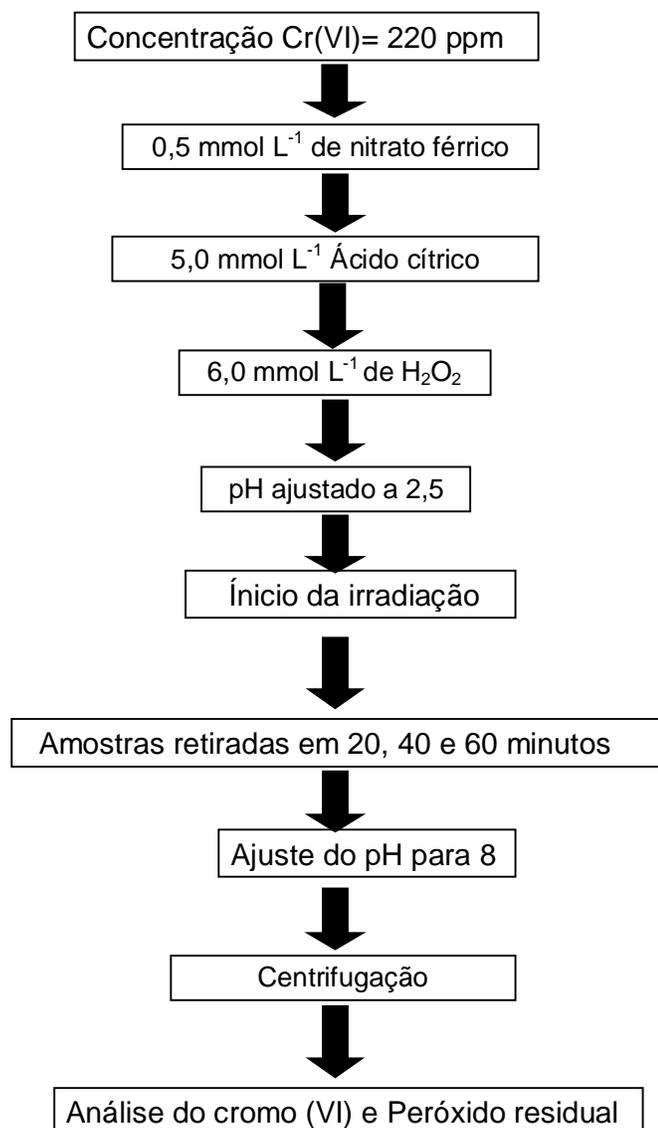
#### 4.9 Processo Foto-Fenton

O mesmo procedimento descrito no item 4.8 foi utilizado para este estudo, porém com a irradiação da solução. Uma lâmpada de vapor de mercúrio com o bulbo externo removido, de comprimento onda máximo de 365 nm, foi inserida no interior de um reator de vidro em borossilicato, o qual foi resfriado pela circulação de água através do compartimento de parede dupla, e esta foi imersa no interior solução a ser irradiada, Figura 1. A solução foi irradiada por 1 hora. Retiraram-se amostras nos tempos iguais a 0, 20, 40, e 60 minutos, para determinação de Cr(VI) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foram feitas reposição de 612 µL de peróxido de hidrogênio nos tempos igual a 20 e 40 minutos. Amostras de efluentes industriais também foram irradiadas nas mesmas condições.

A Figura 2 apresenta o fluxograma experimental, deste processo.



**Figura 1-**Ilustração do reator com a lâmpada de vapor de mercúrio ( $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ ) no interior da jaqueta dupla de vidro durante o processo foto-Fenton.



**Figura 2** – Fluxograma do experimento de redução do cromo hexavalente utilizando o processo Foto-Fenton, desde o preparo do efluente sintético, até as análises do Cr(VI) e peróxido residual.

#### 4.10 Redução do cromo hexavalente pelo processo foto-Fenton Solar (FFS)

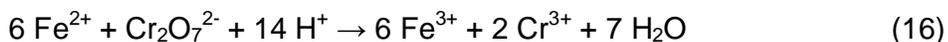
Para os experimentos empregando-se irradiação solar, foram preparadas soluções, nas mesmas condições anteriores. Houve reposição de 150  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada retirada de amostra. A mistura da reação foi exposta a irradiação solar em frascos âmbar de volume de 250 mL abertos. Os experimentos foram realizados das 11:00 h às 14:00 h, nas coordenadas 22° 24' 50" S de latitude e 45° 24' 02" W de longitude (DATUM WGS 84), dentro da Universidade Federal de Itajubá.

Foram retiradas amostras em tempos iguais a 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 180 minutos, e feitas as análises de Cr(VI) e cromo total, bem como de peróxido de hidrogênio residual e COT. Amostras de efluente industrial também foram irradiadas nas mesmas condições.

#### 4.11 Redução do cromo hexavalente pelos íons $\text{Fe}^{2+}$ em meio ácido

Foram realizados experimentos de redução do Cr(VI) empregando sulfato ferroso em meio ácido, já que este é um método conhecido de redução deste metal (Rai *et al.*, 1988).

A reação pode ser representada pela Equação 16:



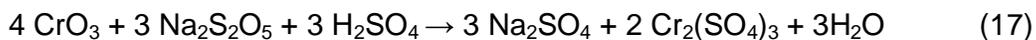
Levando-se em consideração a estequiometria da reação, em 1000 mL de solução de dicromato de potássio 220  $\text{mg L}^{-1}$  foram adicionados 0,71 gramas de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) o que resultou em uma concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  de 12,5  $\text{mmol L}^{-1}$ . O valor do pH foi ajustado para 2,5 com o uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . A mistura da reação foi colocada em um béquer de 1000 mL. A cinética da reação descrita acima é rápida (Eary e Rai, 1988). A espécie Cr(III) pode ser precipitada juntamente com íons  $\text{Fe}^{3+}$  resultando na formação de uma solução mista sólida de composição nominal  $\text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} (\text{OH})_3$  (Rai *et al.*, 1988).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

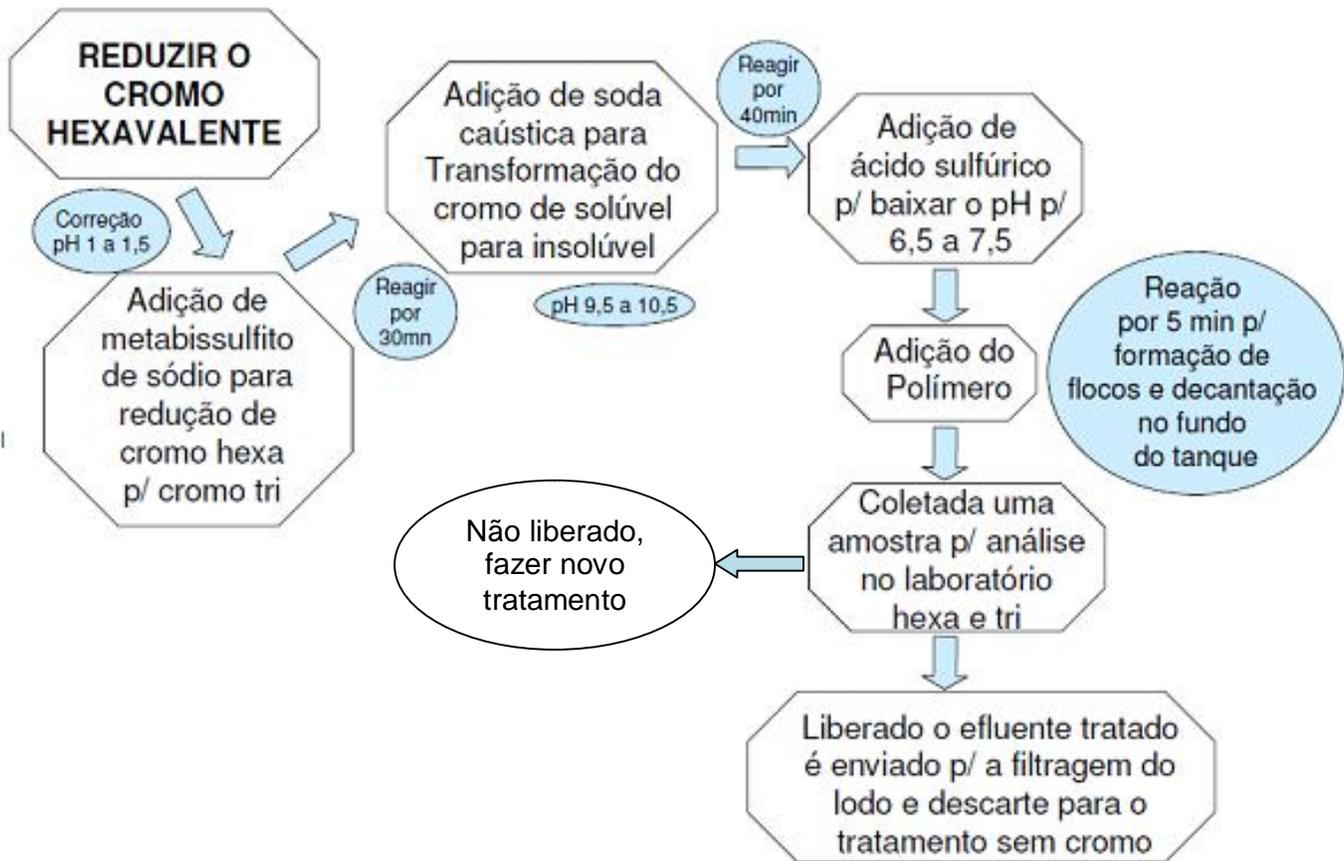
Foi realizada uma visita a uma indústria de galvanoplastia na cidade de Itajubá/MG, onde o seu efluente mais problemático é o cromo hexavalente, oriundos dos tanques de banhos de cromagem.

O tratamento dos efluentes líquidos desta indústria são realizado por dois processos diferentes, um em batelada, para efluentes que contém o cromo hexavalente ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e um segundo processo, que é contínuo, para os efluentes líquidos sem a presença do cromo. Os efluentes com cromo são transferidos para o tanque de equalização, onde a sua concentração é ajustada para  $220 \text{ mg L}^{-1}$ , possibilitando assim a dosagem correta dos reagentes. Quando o tanque atinge sua capacidade máxima é adicionado ácido sulfúrico 98% até o valor do pH ficar em torno de 1,5. Em seguida, é adicionado metabissulfito de sódio e o cromo (VI) é reduzido a Cr(III), que é precipitado na forma de hidróxido após a adição de NaOH até valor de pH entre 9,5 a 10,5. Um polímero também é adicionado para facilitar a floculação e decantação.

Após a decantação o lodo gerado é levado a um filtro prensa, e depois de seco é encaminhado às indústrias cimenteiras. As Equações 17 e 18 representam as reações de redução e precipitação do cromo respectivamente.



O esquema geral pode ser representado pela Figura 3.



**Figura 3**-Esquema geral do tratamento de efluentes de uma indústria de cromação.

### 5.1 Redução do cromo hexavalente pelos íons $\text{Fe}^{2+}$ em meio ácido

Estudos laboratoriais revelam que o íon  $\text{Fe}^{2+}$  é um excelente agente para reduzir o cromo hexavalente para trivalente. Esta reação pode ser considerada rápida, já que num tempo de cinco minutos, ocorre a formação de um precipitado. Segundo Rai e colaboradores (1988), este é um composto insolúvel de composição nominal  $\text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x} (\text{OH})_3$ , como já mencionado. O processo redox pode ser representado pela reação global descrita na Equação 16.

Apesar desta reação ser eficiente na redução de cromo, para tratar uma solução contendo  $\text{Cr(VI)}$ , são necessários 3,23 g de  $\text{Fe}^{2+}$ , para cada grama de cromo. Na reação de oxirredução com sulfato ferroso em meio ácido, a redução do  $\text{Cr(VI)}$  alcançou 98% nos primeiros cinco minutos da reação. No entanto, o processo gera um lodo com alta porcentagem de ferro, tornando inviável o aproveitamento deste lodo em cimenteiras. A Figura 4 mostra a foto ilustrativa do resultado deste experimento.



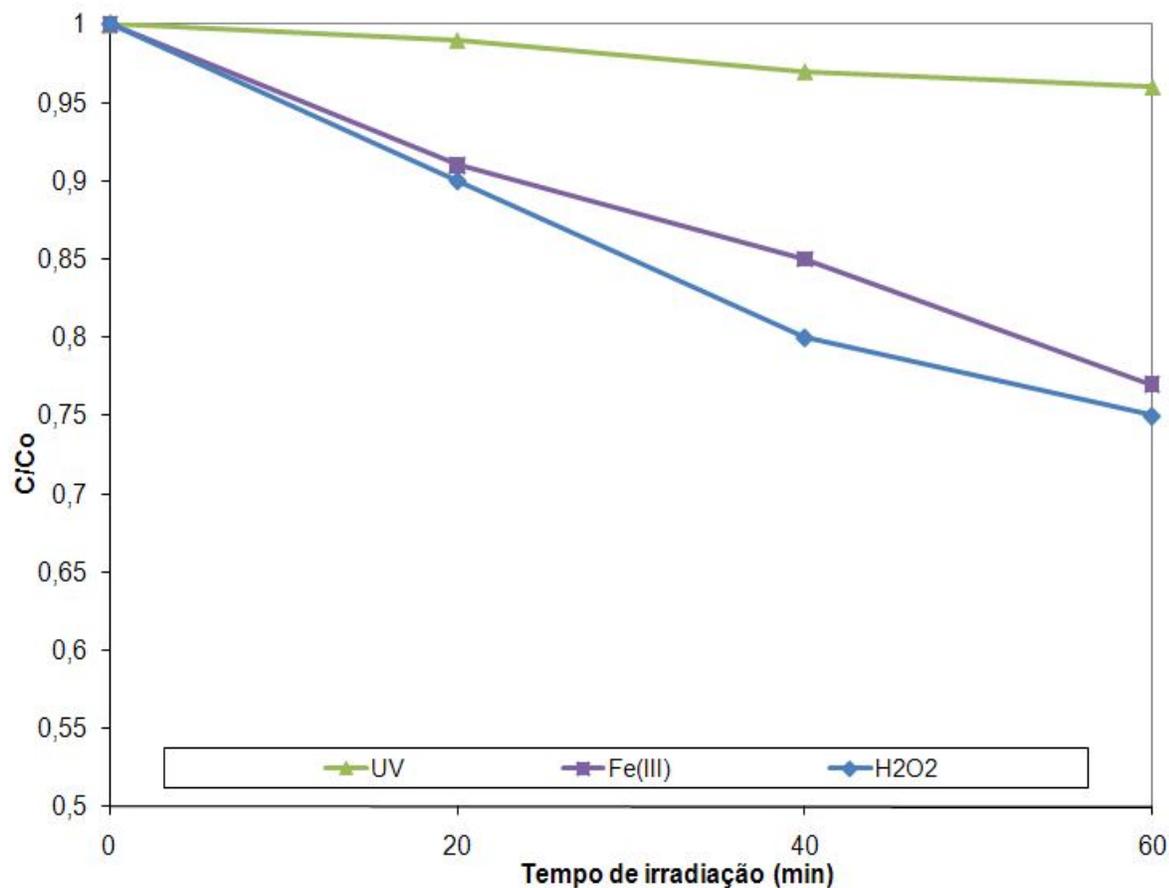
**Figura 4** - Foto ilustrativa do lodo formado na reação de redução do cromo hexavalente com  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido.  $[\text{Cr(VI)}] = 220 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 12,6 \text{ mmol L}^{-1}$ .

## 5.2 Estudos individuais dos reagentes

Para avaliar isoladamente a eficiência de cada reagente do processo foto-Fenton, na redução do cromo hexavalente, foram feitos experimentos empregando-se somente UV, somente  $\text{Fe}^{3+}$  e somente  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Todos os experimentos foram realizados com valor de pH inicial igual a 2,5, nas mesmas concentrações dos reagentes descritas no item 4.8. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

No estudo empregando somente a irradiação UV, não se observou alteração na concentração do Cr(VI). O processo usando somente UV quando empregado na presença de compostos orgânicos é chamado de fotólise direta. A fotólise tem sido usada para eliminar compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, compostos halogenados, produtos finais de acabamentos de metais, óleos, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água (Arruda, 2005). A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem geralmente uma eficiência baixa (Teixeira e Jardim, 1997). Como a solução sintética de efluente empregada neste estudo possui somente dicromato de potássio, nada pode ser oxidado e em consequência o Cr(VI) não pode ser reduzido.

Usando-se somente  $\text{Fe}^{3+}$ , a redução do cromo hexavalente foi de apenas 23%. A presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  interfere na determinação do Cr(VI), deste modo o valor do pH da solução foi elevado para 8, com a adição de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para a precipitação do ferro, impedindo assim que este interferisse na análise do Cr(VI). A diminuição da concentração de Cr(VI) observada pode ser consequência da co-precipitação deste com o hidróxido de ferro durante a remoção.



**Figura 5-** Redução do cromo hexavalente nos estudos individuais dos reagentes, nas condições experimentais  $[H_2O_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[Cr(VI)] = 220 \text{ mgL}^{-1}$ , pH inicial: 2,50, com tempo de irradiação de 60 minutos.

Os experimentos realizados neste trabalho aplicando-se somente  $\text{H}_2\text{O}_2$  sem irradiação indicaram uma redução do cromo hexavalente de 23% em 60 minutos nas condições utilizadas.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que é um forte agente oxidante, o qual pode ser utilizado para oxidar poluentes orgânicos ou inorgânicos, vem sendo empregado há mais de 30 anos para diversos tratamentos de efluentes (Neyens, 2003; Venkatadri, 1993). A reação de redução do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser representada pela Equação 19:

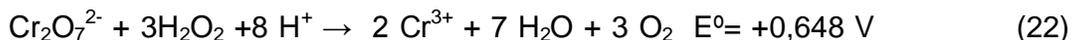


Além de agente oxidante, o peróxido de hidrogênio pode também ser empregado como agente redutor, e o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  como agente oxidante conforme Equações 20 e 21:



Comparando-se o potencial padrão das duas substâncias, verifica-se uma diferença de potencial positiva, sendo então esta reação espontânea.

Acredita-se que no presente estudo, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esteja agindo como agente redutor, com formação de  $\text{O}_2$  e de água, conforme Equação 22:



Em termos de transferência de elétrons, houve a oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $\text{O}_2$ . Acredita-se que uma redução mais significativa do cromo, somente pelo peróxido de hidrogênio, poderia ser alcançada se a concentração do peróxido de hidrogênio fosse aumentada, mas este não foi o objetivo deste estudo.

### 5.3 Avaliação dos POA na redução do Cr(VI)

Foram feitos experimentos combinando alguns dos reagentes como, por exemplo,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ , os quais foram denominados experimentos controle. Os resultados estão apresentados na Figura 6.

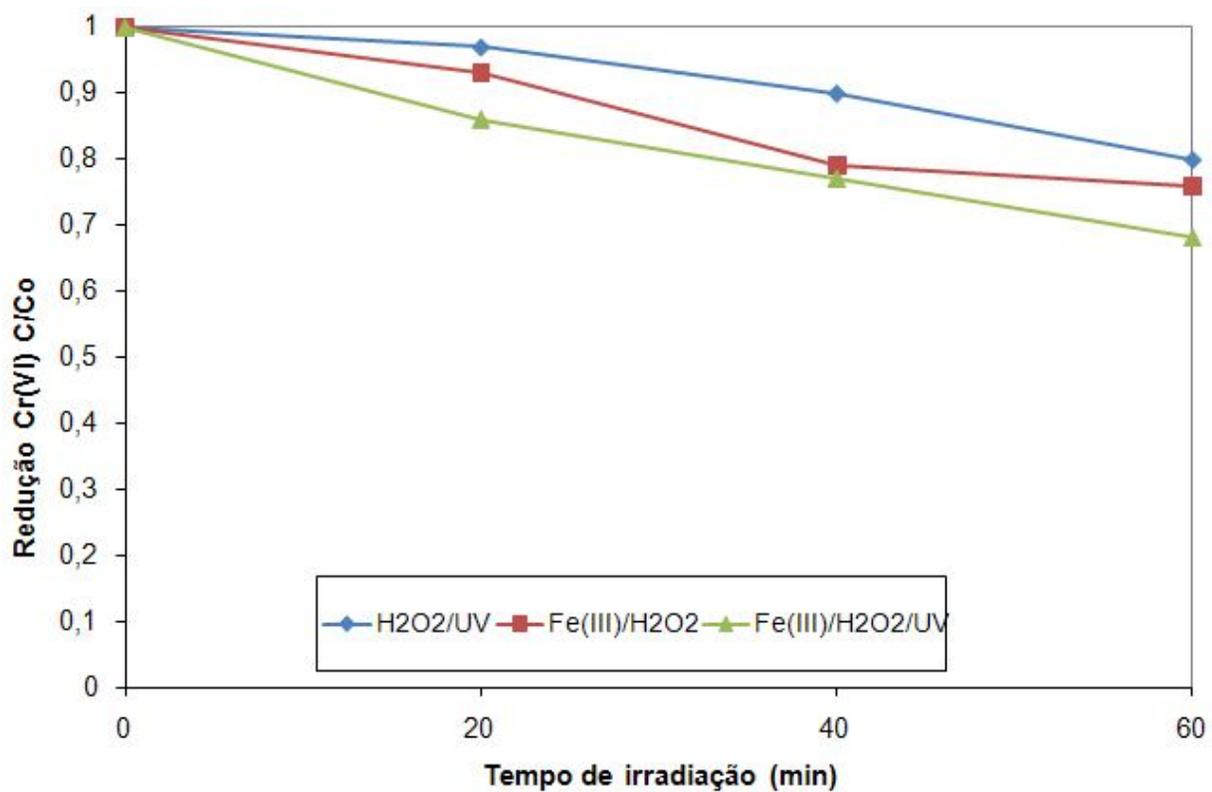
No experimento combinando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , a redução do cromo atingiu 20%, indicando que, neste caso, a irradiação da solução provocou a formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são radicais oxidantes, diminuindo assim a capacidade de redução do peróxido de hidrogênio.

Os estudos usando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  (reação de Fenton) apresentaram resultados semelhantes aos demais experimentos, ou seja, 23% de redução. Tratando-se de reagentes oxidativos, utilizados em geral para degradar diversos poluentes orgânicos, observa-se que a falta um composto a ser oxidado, não causou o resultado esperado na redução do cromo hexavalente.

No experimento combinando  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (reação de foto-Fenton), a redução foi um pouco mais significativa, alcançando 32% de redução do cromo hexavalente. Este experimento foi iniciado com íons  $\text{Fe}^{3+}$ , que em presença de irradiação é reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$ , gerando radicais ( $\bullet\text{OH}$ ), conforme a Equação 12.

Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  gerados na equação 12 reagem novamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oxidando os íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , Equação 11, perdendo elétrons causando assim a redução do Cr(VI) a Cr(III), mas não em quantidade suficiente para alcançar redução significativa do Cr(VI).

Em resumo, os resultados dos estudos apresentados na Figura 6 mostraram a necessidade de se introduzir um composto de sacrifício para que o mesmo possa ser oxidado, e conseqüentemente o cromo ser reduzido.



**Figura 6-** Experimentos controle de redução do cromo hexavalente, nas condições experimentais  $[H_2O_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[Cr(VI)] = 220 \text{ mgL}^{-1}$ , pH inicial: 2,50, tempo de irradiação de 60 minutos.

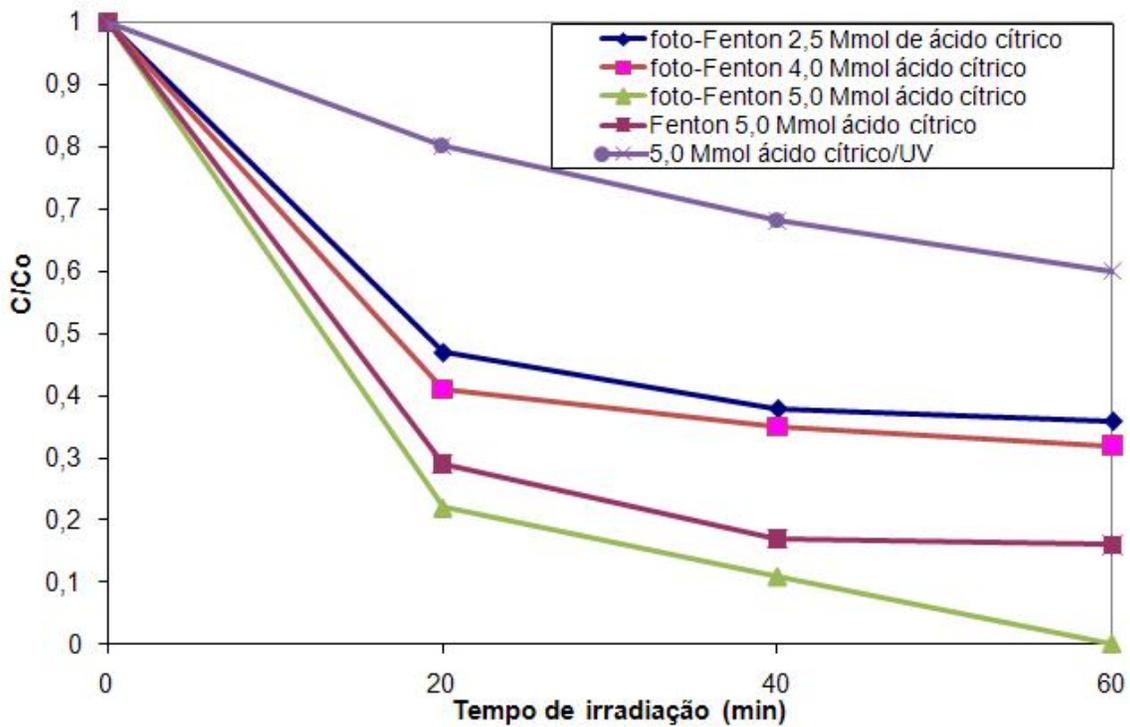
#### 5.4 Redução do Cr(VI) em presença de ácido cítrico

Visando aumentar a eficiência de redução do Cr(VI) por reações de foto-Fenton, estudos foram feitos adicionando-se concentrações variadas de ácido cítrico, para que este servisse como composto a ser oxidado e facilitasse a redução do Cr(VI). Também a fim de avaliar a eficiência do ácido cítrico isoladamente na redução do Cr(VI), experimentos foram feitos utilizando-se somente  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido cítrico/UV.

A Figura 7 mostra os resultados obtidos neste estudo. Pode-se observar que o aumento da carga orgânica contribuiu para o aumento da eficiência de redução de Cr(VI), sendo que com  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido cítrico, praticamente todo o Cr(VI) já havia sido reduzido após 60 minutos de irradiação. O estudo utilizando as mesmas concentrações de reagentes e  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido cítrico sem irradiação (reação de Fenton), apresentou aproximadamente 84% de redução de Cr(VI), no mesmo intervalo de tempo. Este resultado pode ser comparado com a reação  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton), Figura 6, e verifica-se que a eficiência do processo aumentou consideravelmente, devida à adição do ácido cítrico.

A irradiação também apresentou um efeito positivo, aumentando a eficiência da reação, pois quando o sistema foi irradiado foi possível atingir 99% de redução do Cr(VI) em 60 minutos de reação.

A utilização do processo foto-Fenton apresenta o mesmo resultado de redução de Cr(VI) que a observada pela reação com  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido. No entanto, o processo foto-Fenton utiliza uma concentração de ferro 25 vezes menor do que a reação com  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  foto-Fenton X  $12,5 \text{ mmol L}^{-1}$  reação com  $\text{Fe}^{2+}$ ). Com o emprego de menos ferro, menos lodo é formado ao final do processo foto-Fenton em comparação à redução do cromo (VI) pelo  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma análise de ferro e cromo presente no lodo obtido após a redução do Cr(VI) pelo  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido, mostrou que a quantidade de ferro é 3,2 vezes maior que a quantidade de cromo. A presença de ferro pode ser um grande problema no destino final do lodo caso este seja empregado em indústrias cimenteiras, principalmente devido ao processo de corrosão que pode ocorrer.



**Figura 7-** Redução do Cr (VI) pelo processo foto e foto-Fenton  $[\text{Cr (VI)}]=220 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0,5 \text{ mmol,L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , com concentrações variadas de ácido cítrico.Redução do Cr(VI) pelo ácido cítrico $[5,0 \text{ mmol L}^{-1}]/\text{UV}$  ,Tempo de irradiação de 60 minutos, pH inicial 2,5.

No experimento utilizando-se somente ácido cítrico/UV a redução foi de 40% em 60 minutos de irradiação. Neste estudo utilizou-se uma razão molar de 1,0 [Cr(VI)]:1,25 [ácido cítrico], e por ser o ácido cítrico um agente redutor, (Wiley, 1994) (usado comumente com agente antioxidante), esteja reduzindo o Cr(VI), numa reação de oxirredução.

Existem poucos estudos na literatura sobre a redução do Cr(VI), com ácidos orgânicos. Xu et al.,(2004), estudou a redução do Cr(VI), usando somente ácido ascórbico (AA), obtendo redução de 100%, usando uma razão molar de 1[Cr(VI)]:9[AA]. Também Franco (2008), utilizou o ácido ascórbico em um estudo comparativo do efeito redutivo de solo e água subterrânea, contaminadas com Cr(VI) tendo como resultado a redução de 50% Cr(VI) pelo AA utilizando uma razão molar 1[Cr(VI)]:50[AA].

Mytych e Stasicka (2003) avaliaram o efeito sinérgico da reação de oxirredução de dois poluentes tóxicos, onde ocorreu a fotodegradação de compostos fenólicos e a foto redução do Cr(VI). A irradiação do sistema Cr(VI)-fenol resulta na redução do Cr(VI) e na abertura do anel aromático, produzindo diferentes ácidos carboxílicos e CO<sub>2</sub>.

Estes resultados indicam que a combinação de pequenas quantidades de reagentes de Fenton e o ácido cítrico, podem com eficiência ser usados na redução do Cr(VI), sem a produção de lodo.

## **5.5 Influência do pH inicial**

Um dos fatores limitantes e de extrema importância dos processos Fenton e foto-Fenton, é o pH. Para investigar a influência do pH inicial do efluente na eficiência na redução do cromo hexavalente pelo processo foto-Fenton, foram feitos experimentos variando o valor do pH inicial entre 2,5 a 6,0.

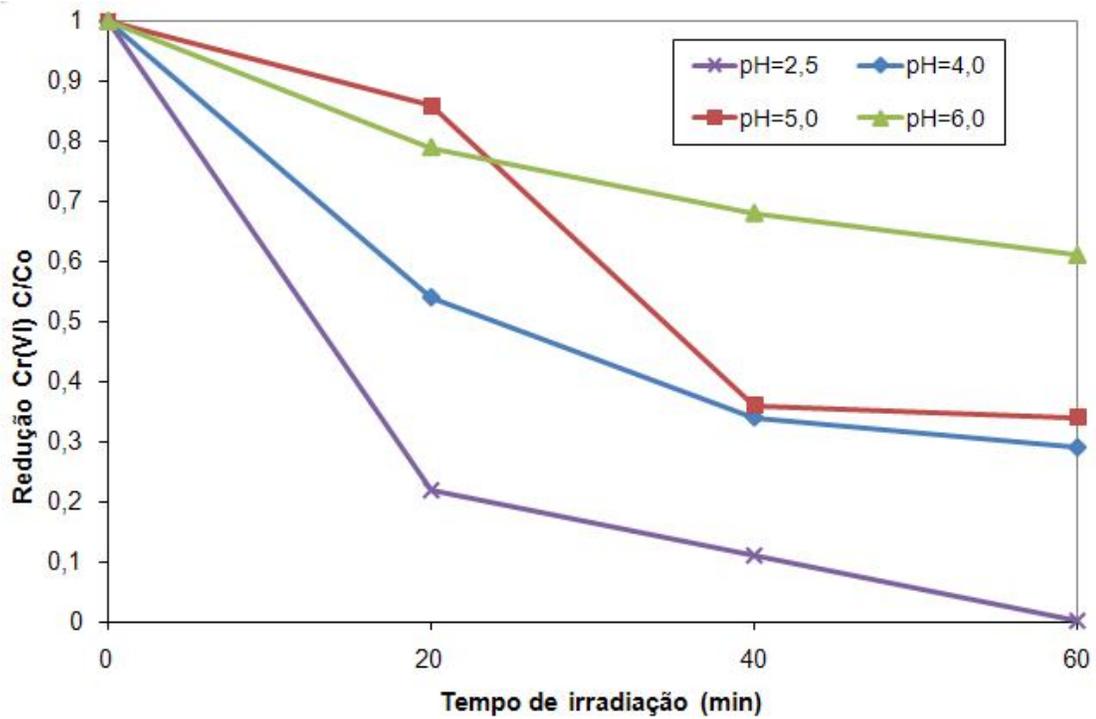
Retiraram-se amostras nos tempos iguais a 0, 20, 40, e 60 minutos de irradiação, para determinação de Cr(VI) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foram feitas reposição de 612 µL peróxido de hidrogênio nos tempos igual a 20 e 40 minutos. A Figura 8 mostra os resultados obtidos em diferentes valores iniciais de pH. Conforme pode ser observado a eficiência do processo diminui com o aumento do pH. Em

valores de pH iguais a 4,0, 5,0 e 6,0 a redução foi de 77%, 66% e 38%, respectivamente.

Apesar da literatura mostrar a elevada eficiência do sistema foto-Fenton, em valores de pH menor que 3,0 ( Nogueira, 2005; Teixeira e Jardim, 2004; Araujo, 2002.) no presente estudo foi verificado que mesmo em valor de pH igual a 4 ou 5 foi possível reduzir o Cr(VI), embora em menor quantidade.

Alguns pesquisadores têm realizado estudos para tentar superar a limitação do pH nestes processos. Complexos de ferro tem sido utilizados, como por exemplo, a utilização de complexos orgânicos de ferro na degradação de contaminantes, em reações foto-Fenton, como é o caso do trabalho de Katsumata et al.,(2006), que utilizou o complexo de Fe(II)-citrato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, na degradação do herbicida alachlor, em pH igual a 5, obtendo a sua total mineralização em 10 minutos de reação.

Zeep e colaboradores (1992) apontaram a possibilidade de utilização de citrato de ferro(III) em reações foto-Fenton para tratamento de efluentes. Os autores comentam que nestas condições as vantagens são de o processo ser atóxico e poder ser usado em altos valores de pH (até pH = 9). Quando Sun e Pignatello (1993) utilizaram o mesmo quelato em valor de pH igual a 6 sem incidência de luz, este foi inativo na degradação de 2,4-D. No entanto, sob irradiação, 100% de degradação de 2,4-D foi atingida em aproximadamente 7 minutos.



**Figura 8**-Influência do pH na reação de foto-Fenton nas condições experimentais  $[\text{Cr(VI)}]$  inicial =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{Ácido cítrico}] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , e tempo de irradiação de 60 minutos.

### 5.6 Estudo da concentração de $\text{Fe}^{3+}$ e de ácido cítrico em valor de pH inicial igual a 6

Nos experimentos foto-Fenton, com o pH inicial do efluente igual a 2,5 nas alíquotas retiradas em tempos iguais a 20, 40 e 60 minutos, o valor do pH sofreu alteração durante o processo de redução do Cr(VI), chegando a 4,3 no tempo de 60 minutos. Desta forma para investigar a influência da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e de ácido cítrico na redução do cromo hexavalente pelo processo foto-Fenton, foram realizados experimentos variando a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e de ácido cítrico, em valor de pH inicial igual a 6, conforme Tabela 1 e mantendo-se constante a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $6,0 \text{ mmolL}^{-1}$ .

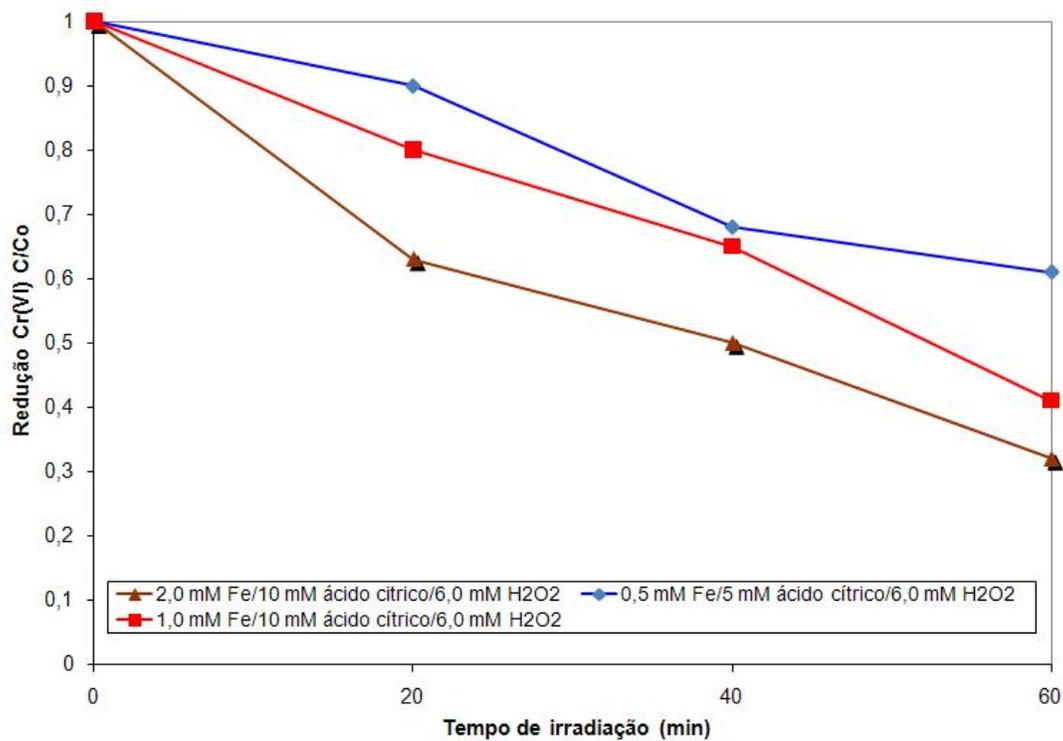
**Tabela 1-** Concentrações variadas de  $\text{Fe}^{3+}$  e de ácido cítrico nos experimentos com valor de pH inicial igual a 6:

Experimentos	$[\text{Fe}^{3+}] \text{ mmolL}^{-1}$	$[\text{Ácido Cítrico}] \text{ mmolL}^{-1}$
I	0,5	5,0
II	1,0	10,0
III	2,0	10,0

Nestes experimentos a redução alcançou 38%, 60%, e 68% respectivamente, conforme apresentado na figura 9.

Estes resultados indicam que em valores de pH próximos a neutralidade o processo foto-Fenton pode ter sua eficiência melhorada com o uso de ácido cítrico, sugerindo a formação de complexo de citrato de  $\text{Fe}^{3+}$ , estável em valor de pH acima de 3,0.

O complexo citrato de ferro tem sido citado na literatura como uma boa fonte de ferro para sistemas de tratamentos que utilizam o processo foto-Fenton devido a possibilidade de trabalho numa faixa de pH mais próxima da neutralidade, desta forma sendo um procedimento menos tóxico (Silva et al., 2007, Nansheng et al., 1988).



**Figura 9-** Porcentagem de redução do cromo hexavalente, em valor de pH inicial igual a 6 com concentrações variadas de Fe<sup>3+</sup> e de ácido cítrico, [Cr(VI)] inicial = 200 mg L<sup>-1</sup>.

## 5.7 Foto-Fenton solar

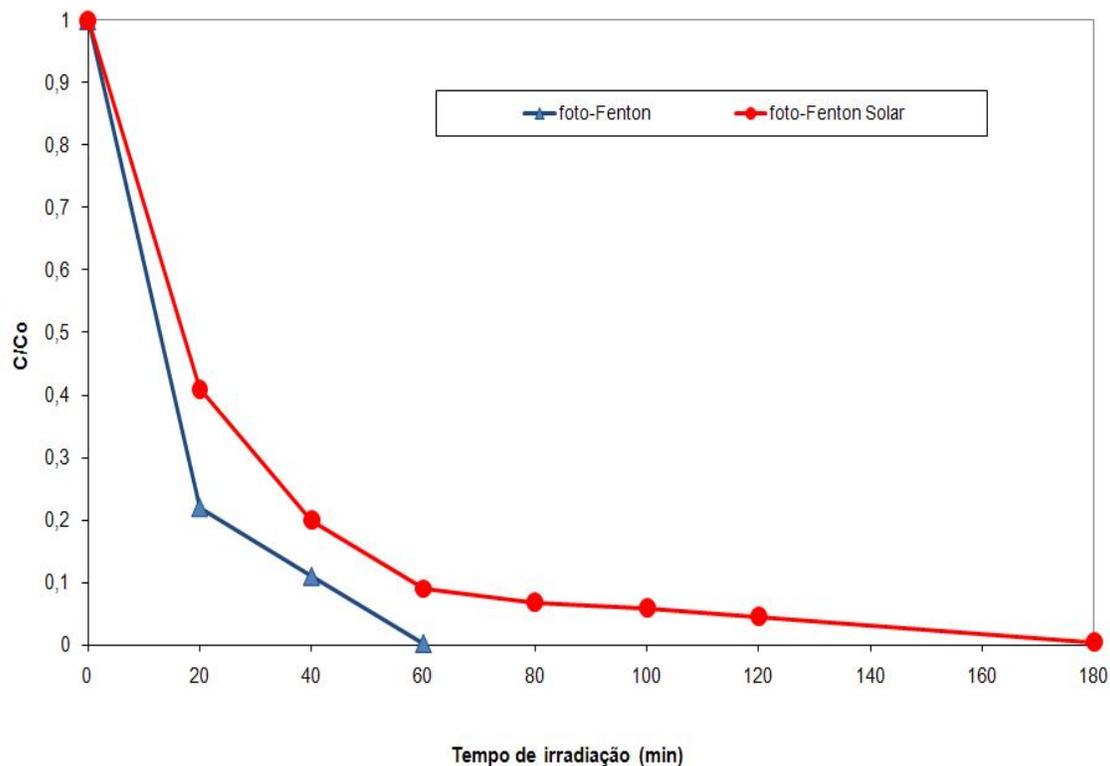
Os resultados obtidos na redução de Cr(VI) pelo processo foto-Fenton solar, tanto em efluentes sintéticos como em efluente industrial, apresentaram as mesmas eficiências, porém com um tempo maior de irradiação (180 minutos). A Figura 10 mostra os resultados obtidos e a comparação do tempo de redução para os processos foto-Fenton (FF) e foto-Fenton solar (FFS). Pode-se observar que a redução do cromo alcançou 99% de redução em ambos os processos.

Nogueira e colaboradores (2007) compararam o efeito da irradiação solar e artificial na fotodegradação de fenol e diferentes clorofenóis (mono, di e triclorofenol), mediada por ferrioxalato. Ambos os sistemas apresentaram resultados semelhantes na mineralização dos contaminantes. No entanto, o sistema utilizando irradiação solar tem a vantagem de reduzir os custos do processo. Este sistema também foi usado no tratamento de água de lavagem de vasilhames de herbicidas, que proporcionou total mineralização de uma mistura contendo os herbicidas diuron e tebuthiuron na presença de ferrioxalato e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após 30 minutos de irradiação solar (Trovó *et al.*, 2005).

A variação da intensidade da irradiação solar durante o dia e o ano deve ser considerada em processos que utilizam esta fonte de energia, pois tem forte influência no tempo de residência do contaminante no reator (Nogueira *et al.*, 2007). Foram realizados dois experimentos pelo processo foto-Fenton solar (FFS), com efluente industrial, em dias diferentes, porém em horários iguais, ficando os experimentos sujeitos a variação da temperatura e da nebulosidade do dia.

A alteração dos valores de pH durante a redução do Cr(VI) pelo processo FFS empregando-se o efluente industrial, foram bem diferentes daqueles com efluente sintético. Nestes experimentos foram observados uma contínua redução do Cr(VI), mesmo com o aumento do pH, chegando em valores de pH próximo a 7 no final do processo. Esta alteração do valor do pH pode estar associada ao consumo do ácido cítrico durante o processo. Este é um indício que a reação pode ocorrer em valores de pH maiores que 2,5. A

formação de complexos de ferro com ácido cítrico e/ou intermediários de degradação do efluente pode explicar a alta eficiência da reação mesmo em altos valores de pH (Silva, 2007). No entanto não foi feita a caracterização da composição do efluente e nem o estudo de formação destes complexos.



**Figura 10**-Redução do Cr(VI) pelos processos FF e FFS nas condições experimentais,  $[H_2O_2]= 6 \text{ mmolL}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}]= 5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{ácido cítrico}]= 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ,  $[Cr(VI)]$  inicial =  $200 \text{ mg L}^{-1}$  Efluente industrial, e pH inicial 2,5.

### 5.8 Resultados da determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Foi realizado um estudo para se verificar o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que em excesso, esse reagente age como seqüestrador de radicais. O efeito prejudicial do excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes (Paterlini e Nogueira, 2005). Já a falta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interrompe a reação de Fenton, visto que a ausência deste reagente poderia cessar a geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a redução do cromo hexavalente.

Portanto, a partir deste monitoramento pode se verificar a necessidade de utilizar uma menor ou maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o processo. O monitoramento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi feito nos experimentos conforme Nogueira *et al.*, (2005b), constatando uma concentração residual inferior a 10% da concentração inicial, após os 60 minutos de irradiação, indicando que as reposições de peróxido nos tempos igual a 20 e 40 minutos, foram suficientes para garantir a geração de radicais hidroxila.

### 5.9 Resultados da determinação de COT

Para investigar se ocorreu a mineralização completa do ácido cítrico na solução juntamente com a redução do Cr(VI) pelo processo foto-Fenton, foram feitas determinações de COT destas amostras preparadas em água destilada. Os resultados mostraram que apenas 13% do COT foi reduzido após 60 minutos de reação.

Estes resultados sugerem que no presente estudo, onde a solução de ácido cítrico apresentava 360 ppm de COT inicial, o tempo de irradiação e a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foram suficientes para atingir sua mineralização completa. Visando a mineralização da matéria orgânica, novos experimentos foram feitos aumentando-se o tempo de irradiação do processo foto-Fenton solar para 3 h. Nestes experimentos manteve-se constante a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 6,0 mmol L<sup>-1</sup> e de Fe<sup>3+</sup> em 0,5 mmol L<sup>-1</sup> (razão Fe<sup>3+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,0833). Nestas condições a remoção do COT foi de 32%, o que não foi suficiente para

alcançar a mineralização total do ácido cítrico. No entanto nem o ácido cítrico e nem os prováveis intermediários são tóxicos ao ser humano. Assim sendo, este processo pode ser utilizado para a redução do Cr(VI) mesmo sem alcançar a total mineralização do composto de sacrifício.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que:

- Seja feito um estudo de comparação de custos dos processos convencionais de redução do Cr(VI), com o apresentado neste trabalho.
- Outros redutores orgânicos sejam utilizados combinando-se aos reagentes de Fenton.
- Seja testada a possibilidade de reutilizar a solução final deste experimento contendo cromo trivalente, como substituinte ao cromo hexavalente, em processos de cromação.
- Seja feito um estudo do início das reações em diferentes valores de pH.
- Seja feito um estudo dos intermediários de reação.
- Seja feito um estudo da biodegradabilidade do efluente após o processo de fotorredução.

## 7. CONCLUSÕES

Os processos foto-Fenton (artificial e solar) foram eficazes na redução do Cr(VI) a Cr(III) em presença de um composto orgânico de sacrifício.

A concentração de ácido cítrico de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foi a mais eficiente na redução do Cr(VI), alcançando 99% de redução em 60 minutos de irradiação.

A redução do Cr(VI) pelo processo foto-Fenton apresentou o mesmo resultado ao observado empregando-se o processo de redução em presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , método convencional. No entanto, este último processo consome 25 vezes mais ferro quando comparado ao processo foto-Fenton, gerando assim um volume de lodo com altas concentrações de ferro.

. Quanto à redução de COT, não houve mineralização total da matéria orgânica, entretanto, 32% da matéria orgânica foram removidos da solução. Outros estudos, como o aumento no tempo de reação e alteração nos parâmetros da reação poderão resultar em maiores remoções de COT.

Matos, 2010, em seu estudo da degradação a abamectina, onde a solução continha 400 ppm de COT de vertimec, utilizou uma concentração de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $80 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (razão de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,00625), onde não foi verificada a diminuição de COT. Porém aumentando a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  em relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $80 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (razão de 0,0125), os resultados mostraram um eficiência de remoção de COT de 60% em 180 minutos de irradiação.

Finalmente, pode-se afirmar que embora o processo foto-Fenton seja na sua totalidade aplicado na oxidação de compostos orgânicos, é possível também empregá-lo com a finalidade de redução de Cr(VI), combinando pequenas quantidades de reagentes de Fenton e ácido cítrico, atingindo assim os padrões de lançamentos estabelecidos pelas legislações vigentes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, C.; Kuzhikannil, J. *Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Preoxidation on the Aerobic Biodegradability of Quaternary Amine Surfactants*. *Water Res.*, v. 34, n. 2, p. 668–672, 2000.
- Alves, C. R. R; *Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas de incineração de aparas de couro*, Dissertação de Mestrado, 2007, Centro de tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- APHA/AWWA/WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19. ed. Washington, 1995.
- Aplin, R.; Waite, T.D. *Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes*. *Water Science and Technology*, v. 42 (5-6), p. 345-354, 2000.
- Araújo, R.N. *Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis*. Dissertação de mestrado - UNICAMP. Campinas, 2002.
- Arruda, T. L. de; *Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de química, Campinas , Sp [s.n], 2005.
- Bauer, R.; Fallmann, H. *The photo-Fenton oxidation – A cheap and efficient wastewater treatment method*. *Res. Chem. Intermediate*, v. 23, p. 341-354, 1997.

Borba, F. H.; Aplicação dos Processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume, Universidade Estadual do Oeste do Paraná Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Dissertação de Mestrado, Toledo-Pr, 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Brieger, H., 1920. Clinical aspects of acute chromate poisoning. *Z. exp. Path. Ther.*, 21: 393-408.

Cater, S.R.; Stefan, M.I.; Bolton, J.R.; Safarzadeh-Amiri, A. *UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters*. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 659-662, 2000.

Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, v. 35, p. 1047-1051, 2001.

Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R. Photocatalytic degradation of azo acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* v. 162, p. 317-322, 2004.

Departamento Nacional de Produção mineral-DNPM. Ministério de Minas e energia, Brasil, 2006. Disponível em [HTTP://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumentos/sumariomineral2005](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumentos/sumariomineral2005). Acessado em 12/07/2010.

Domenech, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Cap. 1, Rede Cytel, La Plata, 2001.

- Durán N.; Morais, S. G.; Freire, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonization processes. *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2001.
- Eary, L.E., & Rai, D. (1988). Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron. *Environmental Science & Technology*, 22(7), 972-977.
- EPA. *Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook*. Cincinnati: Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information 1998.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Research*. 36: 1034-1042 2002.
- Fallmann, H. et al. *Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides*. *Catalysis Today*, v. 54, p. 309–319, 1999.
- Fenton, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, p. 899-910, 1894.
- Franco, D. V; Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente, tese de Doutorado, Campinas , SP:[ S.n], 2008.
- Giannetti B.F. et al., (2005). Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos – Laboratório de físico-química teórica e aplicada, Instituto de ciências exatas e tecnologia da Universidade Paulista, Revistas nossos livros. Disponível em [HTTP://www.hottopos.com.br/regep\\_8/biaggio.htm](http://www.hottopos.com.br/regep_8/biaggio.htm) Acessado em 25/08/2010.
- Gogate, P.R.; Pandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- Guimarães, J.R. *Apostila de Processos Oxidativos Avançados*. Campinas, 2000

- Haber, F., Weiss, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxid by íon salts. Proceedings of the Royal Society of London, part A, v.134 p.332-351, 1934.
- Hasegawa, M. C; Tratamento de efluente da indústria de couros, para remoção de cor e demanda química de oxigênio, Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, 2009.
- Jacobsen, K. & Laska, R., 1977. Advanced Treatment Methods for Electroplating Wastes. In: Pollution Engineering, pp. 43. USA, Pollution Engineering.
- Katsumata, H. K. Matsuba, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta and Y. Yobiko, Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system, Chemosphere 63 (2006), pp. 592–599,(2006).
- Kim. C; Zhou. Q. H; B. L; Thornton. E. C; Xu. H. F; 2001. Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: Stoichiometry and kinetics, Environ. Sci Technol. 35, 2219-2225.
- Kits, M., Adams, C.D., Daigger, G.T. The effects of Fenton`s reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. Wat. Res., v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999.
- Kondo, M. M.; Jardim, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. Wat. Res., 25:823-827, 1991.
- Langard, S., 1980. A survey of respiratory symptoms and lung function in ferrochromium and ferrosilicon workers. Int. Arch. occup. environ. Health, 46: 1-9.
- Leahy, J. G.; Shreve, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachoroethylene in landfill leachates. Water Research, v. 34, nº. 8, p. 2390-2396, 2000.
- Lin, S.H.; Lo, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water research, 31 (8), 2050-2056, 1997.

- Luz, A.B.;Lins, F.F. (2005) Rochas e minerais industriais: usos e especificações.Rio de Janeiro CETEM/MCT, 2005.p> 351-373.
- Machado F.B.; Moreira, C.A.; Zanardo, A; Andre, A.C.;Godoy, A.M.; Ferreira, J. A.; Galembeck, T.; Nardy, A.J.R.; Artur, A.C.; Oliveira, M.A.F.de. (2005). Enciclopédia Multimídia de Minerais. [on-line].ISBN: 85-89082-11-3 Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Arquivo capturado em 08 de agosto de 2010.
- Martínez, N.S.S.; Fernandez, J.F.; Segura, X.F.; Ferrer, A.S. Preoxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent. J. Hazard.Mater. 101, 315, 2003.
- Matos, T. A. de F., Degradação da abamectina empregando foto-Fenton combinando ao processo biológico do reator UASB. Universidade Federal de Itajubá. Dissertação de Mestrado [s.n], 57 p. Itajubá, MG (2010).
- Ministério da Saúde, Portaria nº 518 de 25/03/2004 – Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.
- Mishra, G.; Tripathy, M. A. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. Colourage, p. 35-38, 1993.
- Moraes, J.E.F.; Quina, F.H.; Nascimento, C.A.O.; Silva, D.N.; Chiavone-Filho, O.Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced Water. Environ. Sci. Technol, v. 38, p. 3746-3751, 2004.
- Mytych, P., Sasicka, Z., Photochemical reduction of chromim (VI) by phenol and its halogen derivatives. Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060, Cracow, Poland, 2003.
- Nansheng, D.;Feng, W; Fan, L; Mei, X. Ferric Citrate-Induced photodegradation of dyes in aqueous solutions. Chesmosphere, 36, 3101-3112, 1998.

- Naves, F. L. Utilização de processos oxidativos avançado na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- Neyens, E.; Baeyens, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, v. b98, p. 33–50, 2003.
- Nogueira, R.F.P. *et al.*, Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. Talanta. 2005.
- Nogueira, R.F.P. *et al.*, Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Quim. Nova, vol.30, nº 2, 400-408, 2007.
- OMS, 1984. Part I, Section IV. In: Health aspects of Chemical Safety- Studies in epidemiology. Geneve: World Health Organization.
- Panizza, M.; Cerisola, G. Removoval of organic poluants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton`reagent. Wat. Res, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.
- Paterlini, W.C.; Nogueira, R.F.P. *Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D*. Chemosphere, v. 58, p. 1107–1116, 2005.
- Park, J. H.; Cho, I. H.; Chang, S. W. Comparasion of Fenton and Photo-Fenton Processes for livestok wasterwater treatement. Journal of Environmental Sciene and Health B41, p. 109-120, 2006.
- Pérez, M.; Torrades, F.; García-Hortal, J.A.; Domènech, X.; Peral, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton andphoto-Fenton conditions. Applied Catalysis B: Environmental, v. 36, p. 63–74,2002.
- Pettine, M.; Millero, F.J.; Passino, R. (1994). Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Marine Chemistry*, 46(4), 335-344.

- Pignatello, J.J. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$  catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944–951, 1992.
- Pignatello, J.J. *et al.*, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1–84, 2006.
- Pimentel, M. A. da S. Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente, 2003. Tese (doutorado)-Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro. FITOL, 2007.
- Rai. D.; Zachara, J.M.; Eary, C.T.; Ainsworth, C.C.; Amonette, J.E.; Cowan, C.E.; Szelmeczka, R.W.; Resch, C.T.; Schimidt, R.L.; Girvin, D.C.; Smith, S.C. (1988). Chromium reactions in geological materials, Interim Report, Electric Power Research Institute (EPRI) EA-5741, Palo Alto, CA.
- Rivas, F.J.; Beltrán, F.; Carvalho, B.A.; Gimeno, O. “*Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process*”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 116, n. 1-2, p. 95–102, 2004.
- Rodriguez, M.; Timokhin, V.; Michl, F.; Contreras, S.; Jiménez, J.; Espulgas, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catal. Today*, v. 76, p. 291-300, 2002.
- Russel, J. B; 1982. Os metais de transição. In: *Química Geral*, PP.716-759, São Paulo.
- Sabhi, S.; Kiwi, J. *Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts*. *Water Research*, v. 35, n. 8, p. 1994-2002, 2001.
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 439-443, May 1996.

- Santana, H.; Bonancêa, C.E.; Takashima, K. *Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais*. Química Nova, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.
- Sanz, J.; de Luis, A. M.; Ortuela, M.; Verona, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry*, p. 45-50, 2003.
- Sauer, T. P.; Casari, L.; Oberziner, A. L. B.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. Advanced oxidation process applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 274-279, 2006.
- Sawyer, C. N. & McCarty, P. L., 1994. Trace inorganics. In: *Chemistry for Environmental Engineering*. United States of America: McGraw-Hill Companies.
- Schrank, S. G.; José, H. J.; Moreira, R.F.P.M.; Schroder, H.F.R. (2005). Applicability of Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV reactions in the treatment of tannery.
- Schroeder, D.C., & Lee, G.F. (1975). Potential transformation of chromium in natural waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 4(3-4), 355-365.
- Shen, Y-S.; Wang, D-K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 89, p. 267-277, 2002.
- Silva, M. R. A. da., *Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton/solar*. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2007.
- Silva, M.R.A.; Trovó, A.G.; Nogueira, R.F.P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, p. 187- 192, 2007.

- Sperling, M.V. Comparison among the most frequently used wastewater treatment in developing countries. *Wat. Sci. Tech.*, v. 33, n.3, p.59-72, 1996.
- Spinks, J.W.T.; Woods, R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons: Nova York, 1990.
- Stefan, M. I.; Mack, J.; Bolton, J. R. Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 650-658, 2000.
- Sun, Y.; Pignatello J. J. *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV*. *Envir. Sci. Technol.*, v. 27, p. 304-310, 1993a.
- Su, C. & Ludwig, R.D. (2005). Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6208-6216.
- Teixeira, C.P.A.B.; Jardim, W.F. *Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos*. Caderno Temático v.3, Unicamp, 2004.
- Teixeira, C.P.A.B.; Jardim, W.F. *Destrução de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea*. Campinas, 1997, 88 p. (Tese de mestrado em Engenharia civil): Curso de pós graduação em Engenharia civil, Faculdade de Engenharia civil, UNICAMP, 1997.
- Teixeira, S.C.G.; Canela, M.C. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. *Quím. Nova*, v.30, n.8, São Paulo, 2007.
- Trovó, A.G.; Villa, R.D.; Nogueira, R.F.P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

- United Nations Environment Programme, International. Labour Organisation e World Health Organization, 1988. International Programme on chemical safety- Environmental Health Criteria 61- Chromium, Finland, World Health Organization.
- Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.
- Venkatadri, R.; Peters, R. W. *Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis*. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, v. 10, n. 2, p. 107-149, Mary Ann Liebert, Inc., Publishers, 1993.
- Wiley, R. C, Minimally processed refrigerated fruits and vegetables. New York; Chapman e Hall, 1994. 368 p.
- Xu, X. R.; Li, H. B.; Li, X.Y.; Gu, J.D. (2004). Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 57(7), 609-613.
- Xu, Y. & Zhao, D. (2007). Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil using Stabilized Iron Nanoparticles. *Water Research*, 41(10), 2101-2108.
- Zeep, R.G.; Faust, B.C.; Hoigné, G. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 313-319, 1992.
- Zhu, W.; Yang, Z.; Wang, L. Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-Acid manufacturing processes wastewater. *Res.*, v. 35, n. 8, p. 2087-2091, 2001.