

PROCESSO OXIDATIVO FENTON APLICADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME

Luana Braun (*), Luana Damke 2, Édina Jaíne Fernandes 3, Francine Bueno 4, Fernando Henrique Borba 5

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná – luhbraun@hotmail.com

RESUMO

Uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada para determinar as condições ótimas (quase-ótimas) de um reator batelada Fenton (RBF) utilizado no tratamento de efluente de curtume. Os parâmetros operacionais do reator (POR) investigados na MSR foram (q_1) concentração adicionada de Fe^{2+} (0 – 20 mg L⁻¹); (q_2) concentração inicial de H_2O_2 (50 – 100 mg L⁻¹), e (q_3) pH da solução (3 – 7). Para verificar a eficiência e a influência dos coeficientes e das interações entre os POR foi aplicado um planejamento experimental completo 3³ e foram avaliadas as remoções (%) da DQO, cor, turbidez e massa de lodo. Dentro da MSR foi desenvolvida a função de desejabilidade, que determinou as condições experimentais ótimas (quase-ótimas) de $q_1= 5$ mg L⁻¹; $q_2= 75$ mg L⁻¹ e $q_3= 4$. Em tempo de agitação de 60 min foram observados resultados satisfatórios de remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo de 65, 88, 91 e 30%, respectivamente. Com o desenvolvimento desta pesquisa foi possível verificar que o RBF pode ser considerado uma alternativa interessante no tratamento de efluente de curtume.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de curtume. Superfície de Resposta. Reator Batelada Fenton.

INTRODUÇÃO

Durante o beneficiamento do couro a indústria de curtimento necessita de uma grande quantidade de água. No decorrer das etapas de processamento, como descarte, operação de ribeira, curtimento e recurtimento, estas águas vão se caracterizando como águas residuárias, necessitando de um tratamento eficiente.

Efluentes de curtume são caracterizados principalmente devido à elevada concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando altos índices de toxicidade e compostos de baixa biodegradabilidade. Ácidos, bases, sais de cromo, taninos, solventes, sulfatos, corantes e outros compostos são utilizados no processo de curtimento do couro. Na maioria das vezes estes compostos não são completamente fixados nas peles e se dissolvem nestas águas residuárias (LOFRANO *et al.*, 2013).

Para satisfazer a necessidade de tratamento e atender padrões de lançamento estabelecidos pelas legislações ambientais, pesquisadores vêm investigando processos de oxidação avançada (POAs). Neste contexto, o processo Fenton torna-se uma alternativa por sua elevada eficiência na oxidação de compostos orgânicos e recalcitrantes.

O Processo Fenton é baseado na combinação dos reagentes peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ferro (Fe^{2+}). A reação ocorre em meio ácido ($pH < 5$) e tem como principal finalidade gerar *in situ* o radical hidroxila ($\cdot OH$), que é um forte agente oxidante ($E^0 = 2,73$ V) e tem em sua principal função degradar e/ou mineralizar a matéria orgânica, convertendo e/ou transformando produtos tóxicos, recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006).

Devido à complexidade e ao desafio do tratamento de efluentes de curtume, o presente trabalho tem como objetivo aplicar um processo de oxidação avançada Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) na remoção de poluentes em efluentes de curtume.

Na busca em encontrar as melhores condições operacionais do reator Fenton foi aplicada uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). As variáveis independentes do processo investigadas na MSR foram as concentrações adicionadas de H_2O_2 , Fe^{2+} e pH inicial da solução. Como resposta, avaliou-se as variáveis independentes das remoções da demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez e massa de lodo gerada durante o tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA DO EFLUENTE E REAGENTES

O efluente foi coletado em uma empresa de curtimento localizada na cidade de Guarani das Missões, Rio Grande do Sul – Brasil. Os procedimentos da coleta, acondicionamento e preservação do efluente tratado e não-tratado foram realizados de acordo com a metodologia padrão recomendada pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2005).

Os reagentes utilizados no processo de oxidação avançada Fenton foram: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 35% w/v, $1,13 \text{ g cm}^{-3}$) e sulfato de ferro hepta-hidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $1,89 \text{ g cm}^{-3}$). Para o ajuste do pH da solução na condição inicial foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 - 3M) e hidróxido de sódio (NaOH - 6M). Quando necessário, as soluções e reagentes foram preparados a partir de água deionizada. Os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítica (P.A.).

MEDIDAS ANALÍTICAS

Para as determinações dos parâmetros DQO, cor, turbidez e pH inicial foi utilizada a metodologia descrita em Standard Methods (2005).

Para determinar a quantidade de lodo gerada em cada corrida experimental o efluente tratado foi separado de fase por processo de filtração. A massa de lodo (g L^{-1}) foi submetida à estufa em temperatura de 105°C até que o peso da massa de lodo permanecesse constante.

REATOR BATELADA FENTON (RBF)

O RBF possui as seguintes características: (i) reator de vidro com volume útil de 500 mL; (ii) sistema de agitação magnética com controle de rotação (Go Stirrer MS-H-S); (iii) sistema de monitoramento de temperatura (Digital TP 101) e do pH da solução (HI 3221 pH/ORP/ISE), e (iv) compartimento fechado para evitar a influência da irradiação UV/Vis no processo de tratamento do efluente de curtume.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL FENTON

As corridas experimentais do processo Fenton aplicado no tratamento do efluente de curtume foram realizadas de acordo com as seguintes etapas: (i) inicialmente foi adicionado no reator de vidro um volume de 300 mL do efluente; (ii) o pH da solução foi ajustado na condição inicial; (iii) através de um sistema de agitação magnética foi aplicada uma velocidade de rotação de aproximadamente 150 rpm; (iv) soluções de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 foram adicionadas no reator de acordo com as concentrações estabelecidas de H_2O_2 e Fe^{2+} .

Para cada corrida experimental do Planejamento Experimental Completo 3^3 (PEC) o tempo de agitação foi de 60 min. Ao término de cada experimento foi retirada uma alíquota de 30 mL do reator para a caracterização físico-química da DQO, cor e turbidez. Em seguida foi separada a massa de lodo gerada pelo processo da filtração. Os resultados da remoção da DQO, cor e turbidez apresentados no PEC 3^3 foram obtidos através da média da triplicata analítica.

METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

A MSR foi desenvolvida criteriosamente seguindo as seguintes etapas: **i**) execução de um PEC 3^3 (ver Tabela 1); **ii**) aplicação de um modelo polinomial de 2ª ordem; **iii**) Análise de Variância (ANOVA) dentro do intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); **iv**) ajuste dos valores observados (*experimental*) da remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo em função dos valores previstos (*modelo polinomial*); **v**) Estimativa de Efeitos; **vi**) determinação dos coeficientes significativos de regressão; **vii**) elaboração das superfícies de resposta; e **viii**) aplicação da função de desejabilidade, que consiste em converter as múltiplas respostas (remoção de DQO, cor, turbidez e massa de lodo) em uma única função composta. Essa abordagem pode auxiliar na otimização (ou quase – ótimo) do processo Fenton em múltiplas respostas.

Tabela 1. Níveis das VIR do processo Fenton no Planejamento Experimental Completo 3^3 .

Variáveis Independentes do Reator (VIR)	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mg L}^{-1}$	q_1	0	10	20

[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	q ₂	50	75	100
pH da solução	q ₃	3	5	7

A desejabilidade global pode variar de 0 a 1. Desta forma, quanto mais próximo de 1 estiver o valor obtido, mais próximos estarão os valores ótimos relacionados a cada resposta individual. A descrição detalhada da metodologia da função de desejabilidade é apresentada por Papoutsakis *et al.* (2015); Costa *et al.* (2011). A análise estatística foi realizada usando o software Statistica®.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE

A composição do efluente de curtume depende diretamente da matéria prima processada e dos insumos aplicados durante o curtimento. O efluente não-tratado apresentou valores de pH inicial de $6,5 \pm 0,2$, cor de 997 ± 22 Pt-Co, turbidez de $54,4 \pm 0,2$ NTU e massa de lodo de $1,612 \pm 0,21$ g L⁻¹.

METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

No PEC 3³ foram desenvolvidas 27 corridas experimentais. Dentro dos níveis de investigação das VIR Fenton foi possível verificar uma remoção da DQO de 33 a 85%, cor de 49 a 94%, turbidez de 15 a 99% e massa de lodo de 7 a 74%. Dentro do nível de significância de 95% ($p < 0,5$) foi aplicado a ANOVA. O teste *F* possibilitou validar o modelo polinomial de 2ª ordem (Equação 1).

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i q_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 v_{ij} q_i^2 q_j^2 \quad \text{Equação (1)}$$

O modelo proposto apresentou um bom ajuste dos valores previsto em função dos valores experimentais na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo.

A partir dos coeficientes significativos foram estimados para cada variável dependente os coeficientes de regressão, sendo desconsiderados no modelo matemático os coeficientes não significativos ($p > 0,5$). Considerando os coeficientes de regressão foi aplicado o modelo matemático, possibilitando visualizar tridimensionalmente (3-D) as superfícies de resposta (Figura 1 a-d).

A Figura 1 (a-d) apresenta as melhores condições dos POR (q_2 , q_3) para se alcançar as melhores remoções do processo Fenton aplicado em efluentes de curtume. Observa-se que as melhores eficiências de remoção são visualizadas em pH da solução (q_3) $< 4,5$. A concentração de H₂O₂ (q_2) adicionada no RBF durante o tratamento do efluente de curtume também é significativa, exceto para a remoção de turbidez, que independente da concentração de H₂O₂ adicionada (50 – 100 mg L⁻¹).

Como principal etapa da aplicação do processo Fenton pode ser considerada a determinação das concentrações ótimas de Fe²⁺ (q_1) e H₂O₂ (q_2) devido aos seus efeitos diretos sobre a eficiência de degradação dos poluentes orgânicos e ao custo operacional.

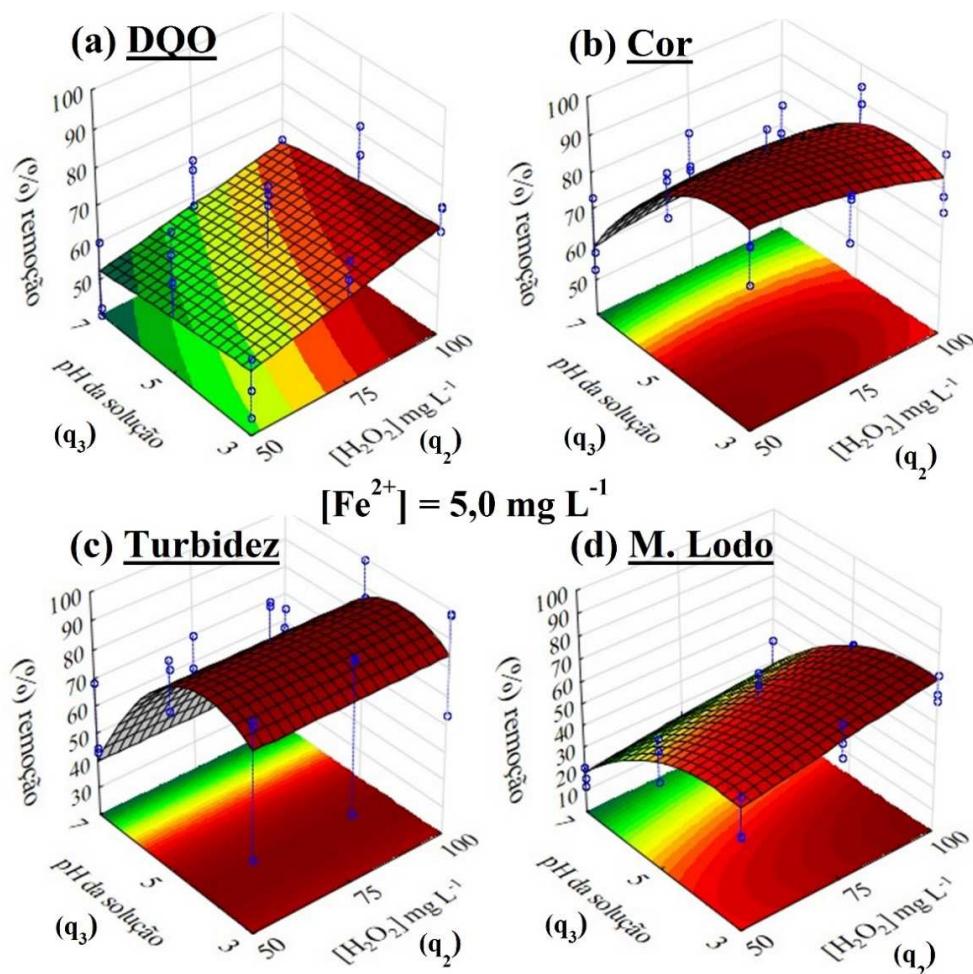


Figura 1: Superfície de resposta da remoção da DQO (a), cor (b), turbidez (c) e massa de lodo (d), em função das variáveis independentes do reator (VIR) $[H_2O_2]$ $mg L^{-1}$ (q_2) e pH da solução (q_3), em condições fixas de $[Fe^{2+}] = 5 mg L^{-1}$ (q_1) e tempo de agitação de 60 min.

Considerando as remoções dos parâmetros da DQO, cor, turbidez e massa de lodo foi aplicada uma função de deseabilidade, convertendo múltiplas respostas em uma única função objetiva, ou seja, tem por finalidade apresentar as condições ótimas (*quase-ótimas*) dos POR Fenton (q_1, q_2 e q_3) que devem ser aplicados no tratamento de efluentes de curtume.

A Figura 2 (a-c) apresenta as melhores condições de $[Fe^{2+}]$ (q_1), $[H_2O_2]$ (q_2) e pH da solução (q_3). Para as condições experimentais de $q_1 = 5 mg L^{-1}$, $q_2 = 75 mg L^{-1}$ e $q_3 = 4$, o processo Fenton pode alcançar uma deseabilidade de 0,91.

A Figura 2a apresenta o comportamento da $[Fe^{2+}] = 0 - 20 mg L^{-1}$ adicionada no RBF. Embora as melhores $[Fe^{2+}]$ (q_1) estão sugeridas para valores entre $10 - 15 mg L^{-1}$, foi considerado como concentração ótima (*quase-ótimas*) de $5 mg L^{-1}$. Munoz *et al.* (2015) relata que em concentrações desejadas de ferro em solução pode ocorrer uma elevada cinética de oxidação da matéria orgânica, considerando a função do catalisador ferro para a decomposição do H_2O_2 (ZAROR *et al.*, 2008).

A Figura 2b apresenta comportamento semelhante para as $[H_2O_2]$ (q_2) investigadas ($50 - 100 mg L^{-1}$), sendo considerada para o estudo cinético a condição experimental de $75 mg H_2O_2 L^{-1}$. A concentração de H_2O_2 não desejada no meio reacional compromete a eficiência do processo na remoção dos poluentes (PARK *et al.*, 2006). Além de que o residual de H_2O_2 pode favorecer a formação de subprodutos e compostos nitrogenados aumentando com isso os níveis tóxicos do efluente tratado (BORBA *et al.*, 2012; KOLTHOFF e MEDALIA, 1949). Contudo, concentrações adicionais de H_2O_2 no RBF diminuem a eficiência do processo, principalmente através da: (i) auto - decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio, se tornando não eficiente, e (ii) eliminação de $\cdot OH$ por H_2O_2 , que produz íons e radicais hidroperóxil

(HO₂[•]) menos reativo, e na sequência ocorrem as reações com os radicais [•]OH, diminuindo a velocidade de reação (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

A Figura 2c apresenta a influência do pH da solução (q₃) dentro da função de desejabilidade. Foram investigados os valores de pH da solução de 3 – 7. Pode ser observado que a melhor condição de q₃ está proposto em pH da solução no valor de 4.

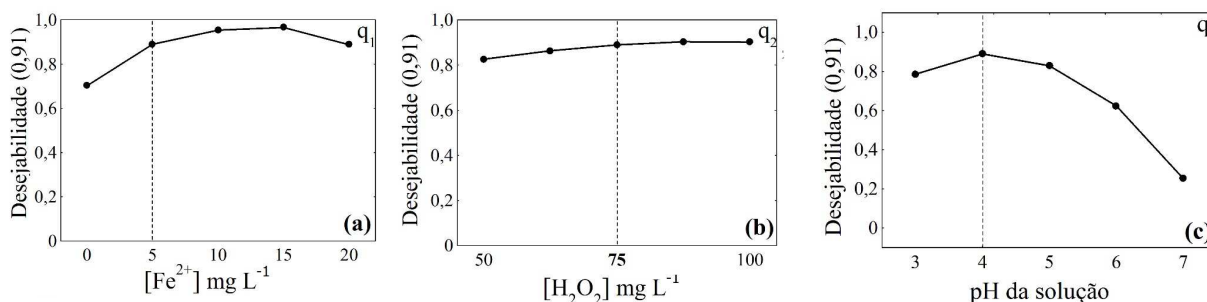


Figura 2: Função composta de desejabilidade para os coeficientes q₁, q₂ e q₃, considerando as remoções da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, em tempo de agitação de 60 min.

O pH da solução (q₃) influencia na eficiência global do processo auxiliando na produção de radicais livres (JUNG *et al.*, 2009). Em solução de pH < 4 a reação Fenton é favorecida na decomposição do H₂O₂ em [•]OH, que ataca os compostos orgânicos contidos em águas residuárias, devido a solubilidade do íon Fe²⁺ nesta condição. Em pH da solução > 5, H₂O₂ não se decompõe em [•]OH, sendo transformado em H₃O₂⁺ na captura de um próton. H₃O₂⁺ é eletrofílico e proporciona uma menor taxa de reação na presença do reagente Fenton, reduzindo a eficiência do processo Fenton (DENG, 2007).

Considerando a regressão e atribuindo aos coeficientes os melhores valores apresentados pela função de desejabilidade (0,91), sendo para q₁= 5 mg Fe²⁺ L⁻¹, q₂= 75 mg H₂O₂ L⁻¹ e q₃= pH da solução de 4 é possível verificar uma eficiência de remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo de 66, 91, 90 e 27%, respectivamente.

A baixa remoção da massa de lodo (27%) pode estar associada a quantidade de ferro (5 mg L⁻¹) adicionada no reator Fenton. Considerando a regressão sem a adição de ferro no reator (q₁ = 0), foi observada uma remoção da massa de lodo de 60%. Partindo deste princípio, pode-se sugerir que o remanescente (33%) esteja relacionado ao ferro precipitado na massa de lodo. O excesso da concentração de ferro traz uma série de dificuldades, como: i) maior geração de lodo com ferro (GOGATE e PANDIT, 2004), e, ii) diminuição na eficiência da remoção de cor, devido às possíveis interferências de ferro na solução avaliada (HENG e CHAUDHURI, 2012).

Tabela 2. Caracterização do efluente de curtume não-tratado e tratado pelo RBF (60 min).

Parâmetros	Efluente não-tratado	*Efluente tratado RBF	Remoção (%)
DQO (mg L ⁻¹)	1296 ± 84	456,6 ± 18	65
Cor (Pt-Co)	997 ± 22	119,7 ± 6,2	88
pH Inicial	6,5 ± 0,2	3,5	46
Turbidez (NTU)	54,4 ± 3,2	4,95 ± 0,34	91
Massa de lodo (g L ⁻¹)	1,612 ± 0,21	1,11 ± 0,13	30

*Efluente tratado RBF: q₁ = [Fe²⁺ = 5 mg L⁻¹]; q₂ = [H₂O₂ = 75 mg L⁻¹]; q₃ = pH da solução 4

Resultados satisfatórios foram observados a partir da aplicação do processo Fenton em efluentes de curtume. Em evidência podemos apresentar uma remoção de 65, 88 e 91% da DQO, cor e turbidez, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 2.

CONCLUSÃO

A MSR foi eficiente para determinar as condições ótimas (*quase-ótimas*) dos POR Fenton aplicados no tratamento de efluentes de curtume.

Considerando os coeficientes $q_1 = 5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$; $q_2 = 75 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $q_3 = \text{pH}$ da solução 4, obteve-se remoções empíricas (67, 91 e 90%) semelhantes às remoções obtidas experimentalmente (65, 87 e 91%) em tempos de agitação de 60 min, para a DQO, cor e turbidez, respectivamente, verificando com isso a veracidade e/ou importância da aplicação da MSR na determinação das condições ótimas (*quase-ótimas*) do processo Fenton aplicado no tratamento de efluentes de curtume. A remoção de massa de lodo gerada durante o tratamento Fenton pode ter contribuído para a mineralização de uma fração dos poluentes contidos no efluente.

O processo Fenton pode ser considerado uma alternativa interessante no tratamento de efluentes de curtume, minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte destas águas residuárias em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insoia, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59. 1999.
2. APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
3. Borba, F. H.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quiñones, F. R.; Manenti, D. R.; Bergamasco, R.; Mora, N. D. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, p. 1-9. 2012.
4. Costa, N. R.; Lourenço, J.; Pereira, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, p. 234 – 244. 2011.
5. Deng, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334-340. 2007.
6. 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.
7. Heng, G. C.; Elmolla, E. S.; Chaudhuri, M. Optimization of Photo-Fenton Treatment of Mature Landfill Leachate. **Journal of Nature Environment and Pollution Technology**, v. 11, p. 65-72. 2012.
8. Jung, Y. S.; Lim, W. T.; Park, J. Y.; Kim, Y. H. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. **Environmental Technology**, v. 30 (2), p. 183–190. 2009.
9. Kolthoff, I. M.; Medalia, A. I. Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen. **Journal of American Chemistry Society**, p. 3777-3783, 1949.
10. Lofrano, G.; Meriç, S.; Zengin, G. M.; Orhon, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, p. 265-281. 2013.
11. Munoz, M.; De Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265. 2015.
12. Papoutsakis, S.; Miralles-Cuevasa, S.; Ollera, I.; Sanchez, J. L. G.; Pulgarin, C.; Malato, S. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. **Catalysis Today**, v. 252, p. 61–69. 2015.
13. Park, J. H.; Cho, I. H.; Chang, S. W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p. 109-120. 2006.
14. Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; Mackay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1–84. 2006.
15. Zaror, C.; Segura, C.; Mansilla, H.; Mondaca, M. A.; González, P. Effect of temperature on Imidacloprid oxidation by homogeneous photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, p. 259-265. 2008.