



Performance das variáveis do processo foto-Fenton no tratamento de efluente de curtume

*** Fernando Henrique Borba¹, ** Diego Ricieri Manenti¹, Paulo R. Schmidt Junior, Aparecido Nivaldo Módenes¹, Nora Diaz Mora²**

¹ Programa de pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* Toledo - PR. (fhborba@yahoo.com.br)

(^{*} Bolsista pela PTI C&T/FPT), (^{**} Bolsista Capes)

² Laboratório de Matérias – LAMAT - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* Foz do Iguaçu - PR.

Resumo

Os efluentes dos curtumes geram resíduos com características não toleráveis ao meio ambiente. Neste trabalho, foi investigada a remoção de poluentes orgânicos do efluente de uma indústria de curtume com base na técnica foto-Fenton, utilizando irradiação artificial, em escala laboratorial. Foi aplicado um planejamento experimental ² a fim de otimizar o processo foto-Fenton, baseado na avaliação da redução dos sólidos totais (ST) e descoloração. As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas aplicando a metodologia do Standard Methods no efluente tratado e não tratado. O melhor desempenho do processo foto-Fenton foi alcançado para as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ g L}^{-1}$ e pH inicial de 3, apresentando 72,1% na redução dos ST e 98,1% de descoloração.

Palavras-chave: Foto-Fenton. Planejamento experimental ². Eficiência.

Área Temática: Águas Residuárias

Abstract

The effluent of tannery treatment plant is environmental concern due to their high amount of pollutants. In this work, the organic pollutant removal from a tannery industry has been investigated by using the artificial irradiation-based foto-Fenton technique in lab-scale system. A ² experimental design was applied in order to optimize the photo-Fenton process, being evaluated on the basis of total solid (TS) reduction and decolourisation, reduction. The physicochemical parameter measurements were made applying the Standard Methods for each non and treated sample. The best performance of the photo-Fenton process was achieved at $0.5 \text{ g Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ and $30 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ concentrations, 3 initial pH, showing 72,1% TS reduction, 98,1% decolourisation.

Key words: Photo-Fenton. Experimental design ². Efficiency.

Theme Area: Wastewaters

1 Introdução

É crescente a preocupação mundial com a conservação do meio ambiente devido à aceleração do crescimento populacional e as atividades industriais acarretando a geração de resíduos sólidos e/ou líquidos altamente tóxicos e não biodegradáveis que necessitam serem



tratados. Embora a importância da atividade industrial seja indiscutível essa atividade é responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental, devido a dois fatores de extrema importância, o primeiro fator se deve ao acúmulo de matérias primas e insumos que envolvem sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada, o segundo fator se deve a baixa eficiência dos processos de conversão o que necessariamente implica a geração de resíduos sólidos e/ou líquidos.

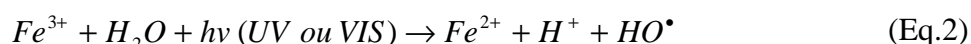
O efluente de curtume gerado no processo de curtimento do couro é caracterizado pela alta carga de matéria orgânica e inorgânica, tendo em suas principais características: pH básico, elevado teor de sólidos e coloração esverdeada (PARANÁ, 1997).

Em função da baixa eficiência e/ou alto custo dos processos convencionais no tratamento deste tipo de efluente, novas tecnologias têm sido testadas nas últimas décadas. Dentre estas se destaca o processo foto-Fenton com irradiação artificial UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm), que consisti em um tratamento destrutivo, onde a matéria orgânica é degradada através de uma série de reações químicas, transformando muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis, apresentando como produtos finais no tratamento o CO₂, H₂O e íons inorgânicos (HUANG *et al.*, 2008, MAKHOTKINA *et al.*, 2008, PRIMO *et al.*, 2008, RIVAS *et al.*, 2008).

No seu mecanismo clássico, radicais hidroxilas são formados pelas reações de oxidação e redução de íons Fe²⁺ na presença de H₂O₂ e radiação artificial e/ou solar. Na primeira etapa, os íons ferrosos são oxidados pelo H₂O₂ (reação de Fenton), gerando radicais hidroxilas, conforme apresentado na Equação 1.



Na segunda etapa, os íons férricos (Fe³⁺) são reduzidos fotoquimicamente para o estado de oxidação inicial (Fe²⁺), conforme apresentado na Equação 2, que reage com mais (OH[•]) (LASSO-MONCAYO, 2008).



O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do processo foto-Fenton com irradiação artificial aplicado no tratamento do efluente de curtume. Os parâmetros físico-químicos analisados para verificar a eficiência foram os sólidos totais (ST) e a cor. Para otimizar as condições ótimas das variáveis de processo: sulfato de ferro (Fe²⁺), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e pH inicial, foi aplicado um planejamento experimental 2³ com suas respectivas análises estatísticas.

2 Materiais e Métodos

O efluente utilizado foi coletado em uma indústria de curtume na Região de Toledo-PR, o ponto de coleta foi no tanque de equalização antes do tratamento físico-químico.

As análises dos parâmetros sólidos totais e cor foram realizadas em duplicata, para aumentar o nível de confiança em seus resultados, a metodologia analítica utilizada esta descrita no APHA (2005).

Para a realização dos experimentos foram utilizados reatores em sistema batelada, com altura de 9,3 cm e 7,8 cm de diâmetro com volume máximo de 250 mL (Becker de borossilicato), onde foram adicionados 200 mL do efluente bruto. Utilizou-se um agitador magnético ARE (UNI-3650) para a realização da mistura dos reagentes e do efluente dentro do reator. O reator era mantido dentro de uma caixa de madeira com 80 cm de altura e 80 cm de largura com 50 cm de profundidade toda encapada com papel de alumínio a fim de



maximizar o efeito da radiação, evitando sua dispersão. Na parte superior da caixa foram fixadas três lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio tipo HPLN (Philips-250 W) a uma distância de aproximadamente 10 cm dos três reatores. Quatro ventiladores foram colocados nas paredes laterais do reator para minimizar o efeito do calor gerado pelas lâmpadas durante as irradiações, sendo dois para a entrada e dois para a saída do ar, conforme apresentado na Figura 1.

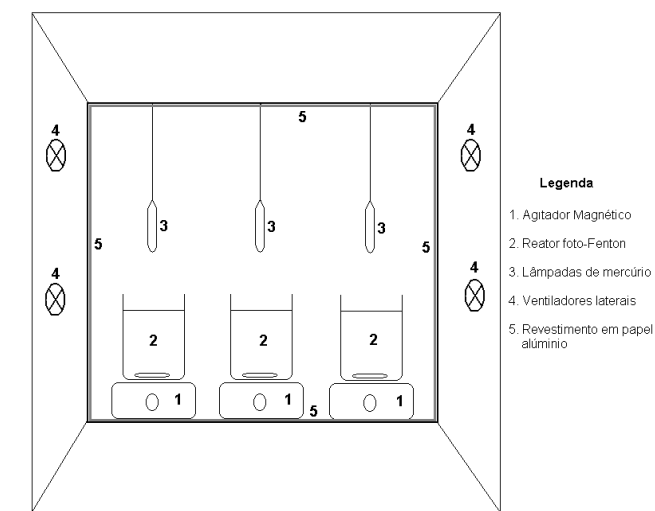


Figura 1- Reator do processo foto-Fenton com irradiação artificial.

Para minimizar o número inicial de experimentos e obtenção das melhores condições das variáveis do processo foto-Fenton com irradiação artificial, foi realizado um planejamento experimental 2^3 (BARROS NETO *et al.*, 2007), mantendo fixo o tempo de reação em 120 min e variando os níveis de concentração das variáveis Fe^{2+} , H_2O_2 e pH inicial do efluente, de acordo com as condições experimentais apresentada na Tabelas 1.

Tabela 1- Níveis das variáveis do processo foto-Fenton com irradiação artificial

Variáveis do processo	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
Fe^{2+} (g L ⁻¹)	q ₁	0,25	0,375	0,5
H_2O_2 (g L ⁻¹)	q ₂	15	22,5	30
pH inicial	q ₃	3,0	5,0	7,0

Os resultados dos experimentos obtidos no planejamento experimental foram avaliados através do pacote estatístico “Statistica Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc,” no modo “experimental design”, sendo realizadas análises dos principais efeitos, interações, superfície de resposta e análise de variância (ANOVA).

3 Resultados e Discussões

A caracterização inicial do efluente bruto apresentou uma concentração inicial de 24409 mg L⁻¹ de sólidos totais e uma coloração do efluente de 16840 PtCO.

A matriz do planejamento experimental 2^3 e os resultados de remoção dos ST e da cor estão apresentados na Tabela 2.



Tabela 2- Matriz do planejamento experimental 2³

Experimento	Variáveis do processo foto-Fenton			(%) remoção			
	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	pH inicial	Sólidos totais		Cor	
	(g L ⁻¹)	(g L ⁻¹)		a	b	a	b
1	0,5	30	7	38,3	37,4	75,3	73,8
2	0,5	30	3	70,4	72,1	96,6	96,5
3	0,5	15	7	34,5	34,1	70,2	69,7
4	0,5	15	3	50,9	51,3	94,6	94,6
5	0,25	30	7	35,3	34,7	68,4	68,5
6	0,25	30	3	63,2	63,2	98,1	97,7
7	0,25	15	7	31,2	30,9	67,8	67,7
8	0,25	15	3	31	31,9	78,3	79
9	0,375	22,5	5	36,5	35,7	93,1	93,4
10	0,375	22,5	5	35,9	34,9	92,7	93,8
11	0,375	22,5	5	36,1	36	92,8	92,7

Na Tabela 2, verifica-se que a remoção dos sólidos totais variaram de 30,9% à 72,1% e a remoção da cor variou de 67,7% à 98,1%, observa-se que os melhores resultados obtidos nos experimentos do processo foto-Fenton foram em concentração de H₂O₂= 30 g L⁻¹ e pH inicial no valor de 3.

Os efeitos das interações das variáveis do processo foto-Fenton em relação a eficiência de remoção dos ST e da cor, estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

As variáveis q_1 , q_2 e q_3 apresentaram influência significativa ($p < 0,01\%$), ou seja, interfere de maneira benéfica na eficiência do processo. O coeficiente q_3 apresenta um valor negativo, indicando que para se obter uma melhora na eficiência do processo deve-se utilizar pH inicial em meio ácido, ou seja pH entre 2 à 3, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos ST com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações das variáveis	Valores	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	42,06	1,03	40,59	< 0,01
q_1	4,22	1,21	3,47	< 0,01
q_2	7,42	1,21	6,11	< 0,01
q_3	-9,85	1,21	-8,10	< 0,01
$q_1 \times q_2$	-1,50	1,21	-1,23	0,236
$q_1 \times q_3$	-2,70	1,21	-2,22	0,042
$q_2 \times q_3$	-5,55	1,21	-4,56	< 0,01

Podemos observar que para a remoção da cor, os coeficientes q_1 e q_2 não apresentam efeito significativo na eficiência do processo, pois o p -valor > 0,05. Nota-se que o coeficiente



q_3 apresenta um valor negativo, indicando que o melhor valor para pH inicial é em meio ácido, entre 2 à 3. As interações dos coeficientes também não apresentaram efeito significativo para um intervalo de confiança de 95 %, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4- Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção da cor com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações das variáveis	Valores	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	84,31	1,50	56,05	< 0,01
q_1	2,86	1,76	1,62	0,125
q_2	3,31	1,76	1,87	0,079
q_3	-10,87	1,76	-6,16	< 0,01
$q_1 \times q_2$	-1,67	1,76	-0,94	0,357
$q_1 \times q_3$	-0,78	1,76	-0,44	0,661
$q_2 \times q_3$	-1,98	1,76	-1,12	0,277

A significância dos efeitos das ações das variáveis e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (ANOVA), utilizando o software Statistica[®], conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5- Teste da análise de variância (ANOVA) para os valores de remoção dos ST e Cor.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F	
					Calc. (Q_{MR}/Q_{Mf})	Tab.
ST	Regressão	3719,96	6	619,99	26,18	2,90
	Resíduos	354,42	15	23,68		
	Total	3719,96	21			
Cor	Regressão	2316,93	6	386,15	7,75	2,90
	Resíduos	746,79	15	49,78		
	Total	3063,72	21			

De acordo com as análises estatísticas, verifica-se que em condições em que o $F_{calc} > F_{tab}$, modelo é válido para o intervalo de confiança de 95 %. Sendo assim, o planejamento experimental 2³ uma ferramenta válida para analisar as variáveis do processo foto-Fenton com irradiação artificial.

Os resultados experimentais da remoção dos ST e da Cor obtidos no planejamento experimental 2³ podem ser melhores visualizados no gráfico 3-Dimensional da superfície de resposta. Na análise de superfície de resposta foram avaliados os efeitos de duas variáveis em função da remoção dos ST e da cor, sendo a terceira variável fixada nas condições do ponto central estabelecido do planejamento experimental 2³, conforme apresentada na Figura 2 (a-c) e Figura 3 (a-c).

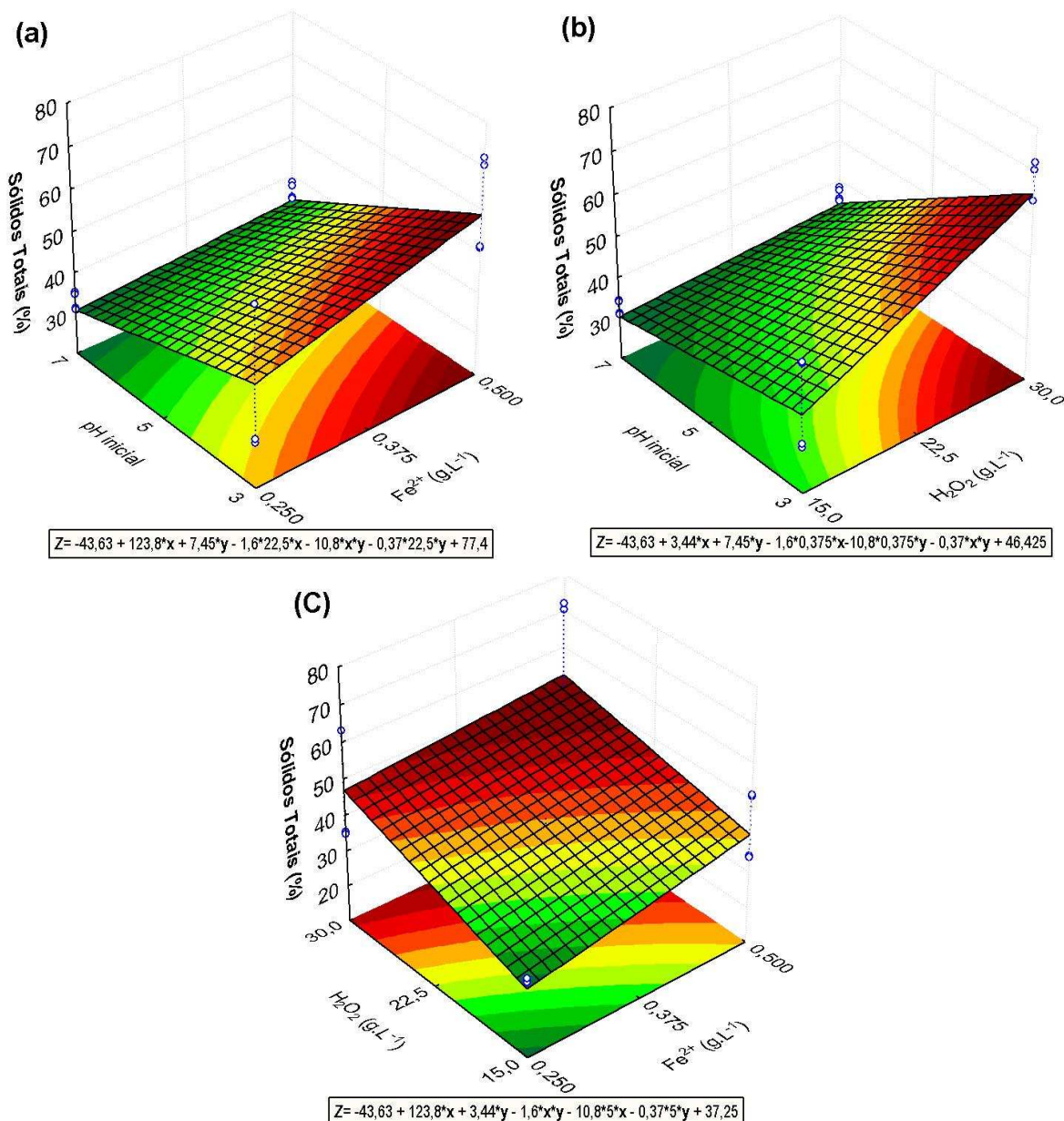


Figura 2- Análise da superfície de resposta em relação à redução dos ST

Na Figura 2 (a), observa-se em concentração de ferro de 0,5 gL⁻¹ e pH inicial no valor de 3, obtêm os melhores resultados na remoção dos ST, e a medida em que se aumenta o pH inicial da reação, reduz a eficiência de remoção dos ST. Em (b) a melhor eficiência ocorre em concentração de H₂O₂= 30 gL⁻¹ e em pH inicial no valor de 3. Fica evidenciado que para se obter as melhores taxas de remoção dos ST, devem-se utilizar as concentrações máximas dos reagentes ferro e peróxido de hidrogênio estudado no planejamento experimental 2³, conforme apresentado na Figura 2 (c).

As superfícies de resposta para a remoção da cor estão apresentadas na Figura 3 (a-c). Em (a), observa-se que em concentração de ferro 0,5 gL⁻¹ e pH inicial no valor de 3 obtêm-se os melhores resultados na remoção da cor, para pH inicial acima de 4, ocorre uma baixa na eficiência do processo.

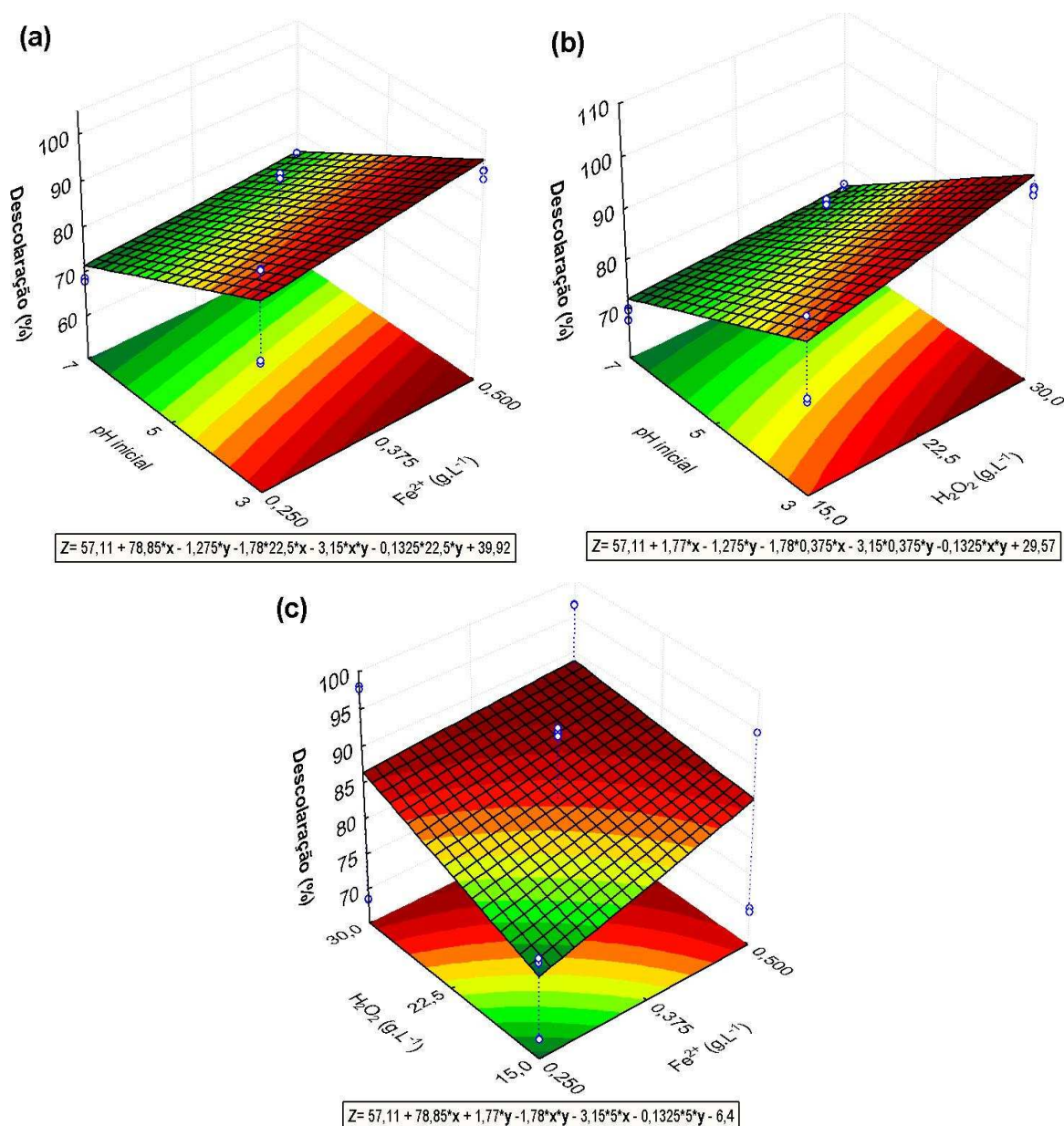


Figura 3- Análise da superfície de resposta em relação à remoção da cor

Na Figura 3 (b), observa-se que a faixa de concentração de ferro para se obter os melhores resultados esta entre 0,375 à 0,5 gL⁻¹ em pH inicial no valor de 3. Em pH inicial acima de 5, o processo não apresenta eficiência significativa na redução da cor.

4 Conclusões

O processo foto-Fenton com irradiação artificial aplicado no tratamento do efluente de curtume, apresentou boa eficiência na remoção dos sólidos totais e da cor. O desenvolvimento do planejamento experimental 2³ e as ferramentas estatísticas aplicadas neste trabalho contribuíram para avaliar as variáveis do processo foto-Fenton. As melhores condições experimentais das variáveis do processo foram: concentração de ferro de 0,5 gL⁻¹, concentração de peróxido de hidrogênio de 30 gL⁻¹ e pH inicial no valor de 3.

A aplicação deste processo em escala industrial é limitado, devido a fonte de irradiação artificial, pois encarece o custo final do tratamento deste efluente, no entanto a



possibilidade de utilizar fonte de irradiação solar é uma das grandes vantagens deste processo.

Agradecimentos

À Fundação Parque Tecnológico Itaipu - PTI C&T/FPT e CAPES pelo apoio financeiro

Referências

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.

BARROS NETO.; SCARMINIO, B.; SPACINO I.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Ed.: 3º – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

HUANG, Y. H.; YI-FONG, H.; CHANG, P. S.; CHEN, C. Y. **Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton**. *J. Hazard Mater*, v.154, 2008, pg.655-666.

LASSO-MONCAYO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZ, N. **Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor**. *Water Research*, 2008, pg.4125-4132.

MAKHOTKINA, O. S.; PREIST S.V.; PARKHOMCHUK, E. V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions**. *Appl. Catal. B: Environ*, v. 74, 2008, pg.134-142.

PARANÁ (PR), SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS (SEMA). **Manual de controle de Poluição Hídrica em Curtumes**. Curitiba: IAP-GTZ, 1997.

PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates**. *J. Hazard. Mater.* v.153, 2008, pg. 834-833.

RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites**. *J. Hazard. Mater.* 2008.