

USO DA TÉCNICA FOTO-FENTON COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS

Use of technical photo-Fenton as alternative treatment dairy effluents

Resumo:

A indústria intensificou a busca por técnicas alternativas de tratamento de seus resíduos líquidos, visando minimizar os níveis de poluição ou até reutilizar as águas residuais geradas. Com isto, o objetivo deste trabalho foi utilizar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como alternativa de tratamento de efluentes industriais de laticínios com técnica foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$). Utilizou-se efluente real, circulando em um reator fotoquímico tubular sob radiação de luz negra (8 W), por 01h00min. Cada ensaio foto-fenton conteve 800 mL do efluente bruto adicionado de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O_2$), em quantidades determinadas por um planejamento fatorial 2^2 . As amostras coletadas passaram por análise de Demanda Química de Oxigênio colorimétrica (DQO). O melhor resultado para diminuição de DQO após 01h00min de tratamento, sem ajuste do pH, foi 44,54%. Tal resultado não atingiu o mínimo estabelecido pela legislação, necessitando do ajuste de pH ou tratamento biológico para sua otimização.

Abstract:

The industry has intensified the search for alternative techniques to treat its liquid waste, aiming at minimizing pollution levels or even reusing waste water generated. With this, the objective of this work was to use the Advanced Oxidative Processes (POAs) as an alternative for the treatment of industrial effluents of dairy products with photo-Fenton technique ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$). Real effluent was used, circulating in a tubular photochemical reactor under black light radiation (8W), by 01h00min. Each photofenton assay contained 800mL of the crude effluent added of hydrogen peroxide (H_2O_2) and iron sulfate heptahydrate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O_2$), in amounts determined by experimental design 2^2 . The collected samples were analyzed by Chemical Demand of Colorimetric Oxygen (COD). The best result for decreasing COD after 01h00min of treatment, without pH adjustment, was 44.54%. This result did not reach the minimum established by the legislation, necessitating the adjustment of pH or biological treatment for its optimization.



**Vitória Bezerra da Silva,
Fernando Ferreira da Silva Dias**

¹Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Garanhuns
E-mail: silvavitoria2014@outlook.com.br

Contato principal

Vitória Bezerra da Silva ¹



Palavras chave: *Processos Oxidativos Avançados, Resíduo Industrial, Foto-Fenton*

Keywords: *Advanced Oxidation Process, Industrial Waste, Photo-Fenton*



INTRODUÇÃO

A preocupação crescente com o meio ambiente e principalmente com o ecossistema aquático de nosso planeta levou a criação de diversas leis que regem as condições cada vez mais rígidas para o descarte de efluentes. Com esse impulso, a indústria intensificou sua busca por técnicas alternativas de tratamento de seus resíduos líquidos, visando minimizar os níveis de poluição ou até de reutilizar as águas residuárias geradas. Nas mesmas, podem ser encontrados diversos poluentes como, hidrocarbonetos aromáticos que são substâncias orgânicas tóxicas de difícil remoção, e não eficientemente tratadas com os processos físico-químicos primários e biológicos (MOTA *et al.*, 2014).

A indústria de laticínios é considerada uma das maiores consumidoras de água dentre as indústrias alimentícias (DAVARNEJAD; NIKSERESHT, 2016), devido às suas diversas atividades, que resultam em efluentes com leite e produtos derivados do leite, açúcar, pedaços de frutas, produtos químicos provenientes da higienização entre outros. Esse efluente representa a principal fonte poluidora de um laticínio e quando junto ao soro, eleva seu potencial poluidor a níveis agravantes, pois o soro é cerca de cem vezes mais poluente que o esgoto doméstico (SILVA, 2011).

Os efluentes líquidos provenientes das indústrias de laticínios têm suas características dependentes de diversos fatores como o tipo do produto processado, tipos de equipamentos utilizados, tecnologia de produção, quantidade de leite processado, mecanismo de lavagem e sanitização, sistema de gestão e manejo da água industrial. De modo geral são caracterizados por uma alta carga orgânica, sólidos em suspensão, óleos, sais e gorduras que respondem por uma expressiva Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (DAVARNEJAD; NIKSERESHT, 2016; SILVA, 2011).

Tendo em vista a necessidade de redução da carga orgânica não bio-degradável presente nos efluentes industriais, vem sendo estudados os Processos Oxidativos Avançados (POA), que apresentaram resultados expressivos na redução e degradação de compostos orgânicos. Essa degradação ocorre por meio da formação de radicais hidroxilas (HO·) altamente reativos e não-seletivos, sendo esta a sua principal vantagem por levar à parcial ou total, mineralização dos compostos orgânicos tóxicos presente nos efluentes, formando CO₂ e água e permitindo até a sua reutilização como água tratada. Unindo-se a isto, os POAs podem ser considerados uma tecnologia limpa por não gerarem substratos sólidos e nem causarem a mudança de fase dos objetos de degradação (MOTA *et al.*, 2014; LOURES, 2011; MORAVIA *et al.*, 2011; SALES; ALE, 2008).

Os processos oxidativos avançados abrangem vários métodos reacionais como, por exemplo, reação do peróxido com a luz (UV/H₂O₂), reação somente com a luz ultravioleta visível (UV), uso de apenas peróxido de

hidrogênio (H₂O₂), reação de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), entre outros (SALAZAR, 2009).

Na reação de Fenton os radicais hidroxila, são formados pela interação entre o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o ferro 2+ (Fe²⁺) esse processo é realizado por quatro fases, incluindo o ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização de coagulação e precipitação (DAVARNEJAD; NIKSERESHT, 2016).

Esta reação pode ser catalisada pela luz ultravioleta visível (UV), sendo denominada foto-Fenton. Neste caso, o uso da radiação UV, reduz o ferro (III) a ferro (II) e forma hidroxilas adicionais (Fe(OH)⁺² + hv --> Fe²⁺ + HO·) evitando a adição contínua de ferro durante o processo (DAVARNEJAD; NIKSERESHT, 2016).

Para o tratamento de efluente de laticínio a utilização do processo foto-Fenton resulta em bons resultados na redução da DQO e DBO principalmente quando é usado como pré-tratamento para um posterior tratamento biológico (SALAZAR, 2009). Esse processo é considerado eficiente e mais rápido para tratamento de efluentes, do que reações com peróxido e luz UV (UV/H₂O₂), UV, H₂O₂, Fenton e Fenton-heterogênea (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

A partir do exposto, o objetivo deste trabalho foi utilizar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como alternativa de tratamento de efluentes industriais de laticínios com técnica foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

O efluente utilizado foi proveniente de uma empresa de laticínios da região agreste pernambucano, onde foi coletado da alimentação da estação de tratamento de efluentes (ETE) da mesma. Foram recolhidos 20L do resíduo líquido bruto que foi armazenado em uma bombona de polietileno. Para cada experimento realizado, foram utilizados 800 mL do efluente. Este projeto foi desenvolvido nos Laboratórios de Ensino de Física e Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Garanhuns-PE.

Tratamento do efluente pelo método foto-Fenton

Reagentes

Para o processo foto-Fenton foi utilizado peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O₂) e solução inibidora (sulfito de sódio (Na₂SO₃) e hidróxido de sódio (NaOH)).

Para determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) colorimétrica foi utilizado o ácido sulfúrico (H₂SO₄), solução digestora de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e sulfato de mercúrio (HgSO₄), como catalizador. Foi utilizado solução padrão de biftalato de potássio (C₈H₅KO₄), para elaboração da curva de calibração de DQO de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Planejamento fatorial

Para realização dos ensaios do processo foto-Fenton foi utilizado um planejamento experimental fatorial de 2^2 , com dois pontos de concentração mais elevadas (+1) e dois pontos de concentração mais baixa (-1) para H_2O_2 e íons Fe^{2+} . O ponto central (0) foi feito em tréplica para observação do erro experimental. Como variável dependente (respostas) foi analisado a DQO. Podem ser observadas na Tabela 1 as concentrações que foram utilizadas nos ensaios e a Tabela 2 mostra a planejamento fatorial.

Tabela 1: Concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro (II) para ensaios com foto-Fenton.

Valores teóricos			
H_2O_2 (mM)	50	150	250
Fe^{+2} (mg /L)	15	35	55

Tabela 2: Planejamento fatorial.

Níveis	H_2O_2 (mL)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g)
-1	-1	6,10
+1	-1	30,60
-1	+1	6,10
+1	+1	30,60
0	0	18,40
0	0	18,40

Processo foto-Fenton na degradação do efluente

O sistema que foi utilizado para o tratamento do resíduo líquido do laticínio, pode ser visto na Figura 1 e seu fluxograma na Figura 2. Para cada experimento cerca de 800 mL do efluente bruto real, foi homogeneizado à temperatura $23^\circ C \pm 1,0$ e colocado em reator tubular sob radiação (lâmpada de luz negra, com 8 W). Em seguida adicionou-se a massa de sulfato de ferro heptahidratado, que circulou junto ao efluente por cerca de 1,0 minuto com o intuito de garantir sua dispersão no volume da amostra, para então adicionar subitamente todo o volume de peróxido de hidrogênio. Cada ensaio durou 01h:00min e para a circulação do efluente durante o processo, uma bomba centrífuga de 220 W foi acoplada, com um fluxo de 6 L/min.

Amostras de 10 mL foram coletadas nos tempos 0, 10, 35 e 60 minutos. A essas amostras foi adicionado 1,0 mL solução inibidora para cessar a degradação e em seguida as mesmas foram encaminhadas para a análise de DQO colorimétrica. Esta análise foi realizada segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012).

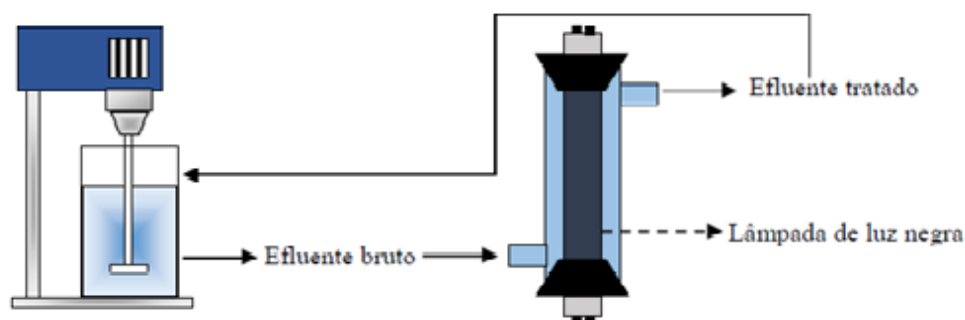


Figura 1: Esquema fotocatalítico utilizado na degradação de efluente industrial.

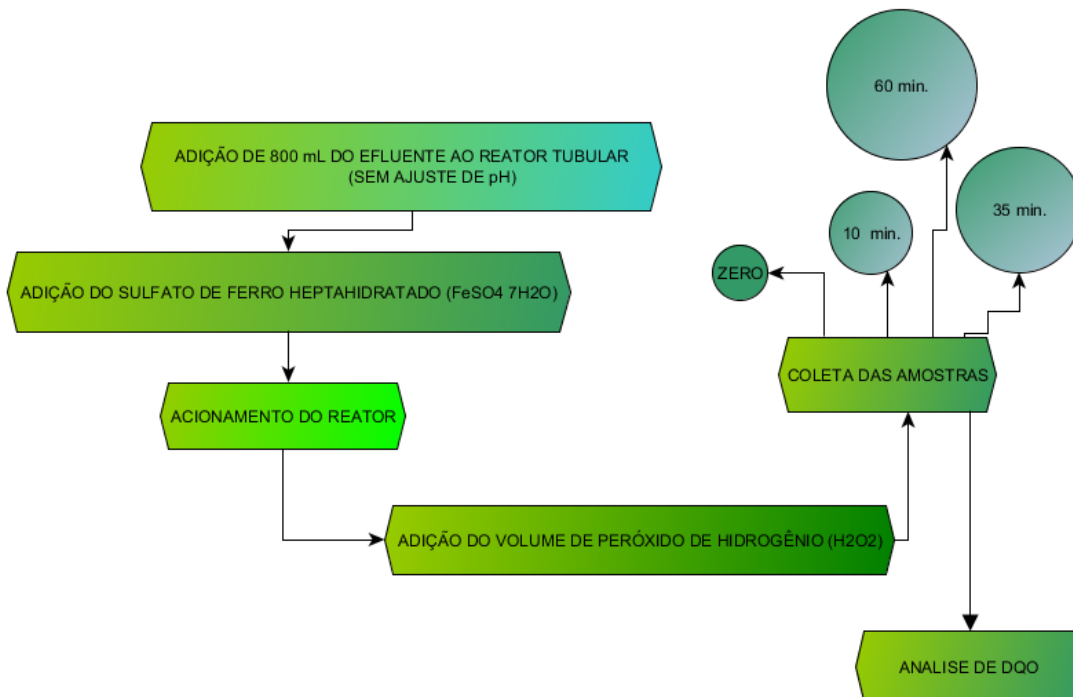


Figura 2: fluxograma do tratamento de efluente de laticínio pelo Processo Oxidativo Avançado (POA) com método foto-Fenton.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efluente bruto apresentou uma DQO de 1859,2 mg O₂/L, tal valor corresponde ao resíduo líquido proveniente da lavagem de equipamentos, paredes e pisos, levando produtos de limpeza, óleos e graxas que porventura estejam sendo liberadas por máquinas do processo, assim como material orgânico de derramamentos e vazamentos durante a produção. Quão maior a variedade de produtos produzidos no laticínio maior será a complexidade do efluente produzido, que conseqüentemente apresentará uma maior DQO (SILVA, 2011).

SILVA (2011) cita valores estipulados para demanda química de oxigênio por porte de laticínio. De acordo com este autor um laticínio que processa 17,000 L leite/dia com a produção de leite pasteurizado, manteiga, requeijão, doce de leite e queijos, apresenta em seu efluente uma DQO mínima de 3005 mg O₂/L. No laticínio fornecedor do efluente deste trabalho são processados cerca de 16,000 L leite/dia produzidos apenas manteiga, doce de leite e queijos o que pode explicar o resultado abaixo dos 3005 mg O₂/L mensurados.

Tratamento do efluente

Os resultados encontrados para redução da DQO nos tratamentos realizados de acordo com o planejamento fatorial estão dispostos na Tabela 4.

As porcentagens de diminuição da DQO estão abaixo dos valores relatados por LOURDES (2011), que estudou a aplicação de foto-Fenton no tratamento de efluente de laticínios com posterior tratamento biológico, obtendo

97% de redução de DQO. Isto ocorre devido à falta de ajuste do pH que ficou entre 5 e 6, levando a precipitação do catalisador da reação, desestabilização do peróxido e conseqüente diminuição da eficiência de degradação (POTRICH, 2014; LOURDES, 2011).

Tabela 4: Resultado do planejamento fatorial.

Ensaio	Redução de DQO após 60 minutos
Ensaio 1	44,54%
Ensaio 2	21,50%
Ensaio 3	6,84%
Ensaio 4	4,58%
Média dos Pontos Centrais (MPC)	0

Também utilizando efluente de laticínio, SALAZAR (2009) aplicou a fotocatalise com dióxido de titânio como pré-tratamento por 3h, em pH 5 e obteve uma redução de DQO de 54,77% que foi melhorada para 93,70% após o tratamento biológico. Podendo então considerar que o melhor resultado aqui obtido (44,54%) pode ser melhorado com um conseqüente tratamento biológico mesmo sem ajuste de pH. O não ajuste do pH reduz os custos com o processo e facilita sua implantação por indústrias com grande liberação de efluentes, porém de acordo com a Agência Nacional de Meio ambiente do estado de Pernambuco, os laticínios devem apresentar uma remoção mínima de DQO de 60%. Tornando os resultados encontrados ineficazes e somente aplicáveis para processos reais se aliado a um processo biológico

e/ou realizado em seu pH ótimo de reação.

Neste caso, o processo foto-Fenton é mais indicável, à princípio, como etapa de pré-tratamento (físico-químico).

Os Ensaios 1 e 2 que continham a menor quantidade de íons ferro apresentaram os melhores resultados para redução da DQO do efluente. O que pode ser explicado pelo fato de que o ferro (II), em quantidade elevada ou desproporcional ao volume de peróxido, pode reagir com os radicais hidroxilas estabilizando-os e cessando a degradação (SALES; ALE, 2008) ($\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$) (MARAVIA *et al.*, 2011).

Os pontos centrais foram realizados entre 14 e 15 dias após a coleta do efluente na fábrica, o que levou a alterações físico-químicas e aumento da heterogeneidade das amostras. Somando-se a isto, o pH fora do ideal para esse processo reduziu a eficiência da degradação. Todos estes fatores levaram ao elevado erro experimental

resultando em nenhuma degradação.

A Figura 3 representa a superfície de resposta para os ensaios realizados. Pode-se então observar que a porcentagem de remoção de DQO após 60 minutos de reação diminui com o aumento das concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro (II). Fato decorrente da maior proximidade entre os produtos das reações oxidativas, de modo a se estabilizarem antes de atingirem a oxidação satisfatória dos componentes orgânicos tóxicos. Aliado a isto esta, a desproporcionalidade entre as concentrações dos reagentes levando a reações de estabilização dos radicais hidroxilas por moléculas de ferro (II) em excesso ou diminuição da formação desses radicais devido a elevadas concentrações de peróxido e baixas de ferro (II).

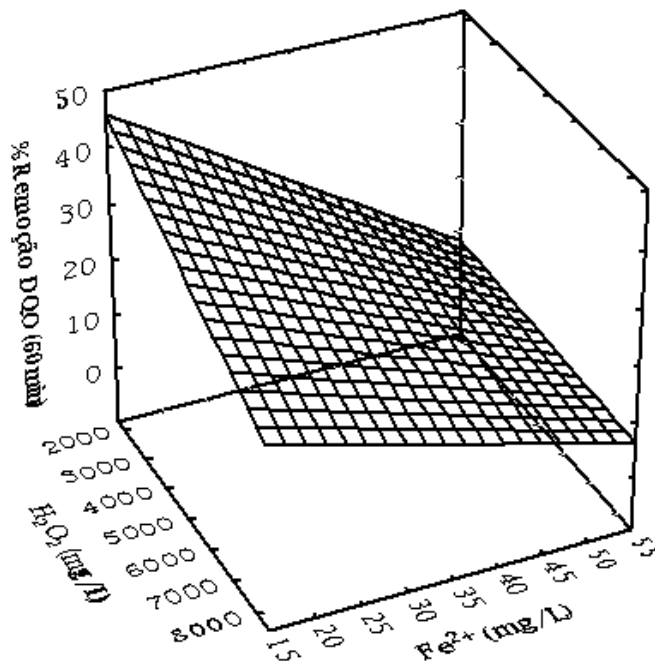


Figura 3: superfície de resposta.

CONCLUSÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas que podem favorecer o tratamento de efluentes de laticínio, visto que estes por via biológica, possuem inconvenientes como a presença de concentrações elevadas de óleos e graxas e DQO. Seu uso isolado como etapa de tratamento secundário para efluentes de laticínio deve ser avaliado caso-a-caso, sendo ainda possível o uso dessa técnica como pré-tratamento para aumento da biodegradabilidade desses efluentes. A redução da DQO do efluente lácteo tratado neste trabalho pela técnica foto-fenton não atingiu o mínimo exigido pela legislação para despejo de resíduos líquidos industriais (etapa de tratamento secundário), o que comprova a importância do ajuste do pH ou utilização de posterior tratamento biológico (pós-tratamento), para garantia de bons

resultados no processo foto-Fenton e atendimento a legislação ambiental vigente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DAVARNEJAD, R.; NIKSERESHT, N. Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. n. 775, p 364–373, 2016.

LOURDES, C. C. A. Estudo da aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de efluentes de laticínios. 2011, 229f. Dissertação (Mestrado em Ciências) –Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2013.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S.; Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário; **Eng. Sanit. Ambient.** v.16 n.4 out/dez 2011 p. 379-386.

MOTA, A.L.N.; CHIAVONE-FILHO, O.; PROCÓPIO, Z. S. D.; CARVALHO, G. K. G.; TEIXEIRA, M. L. M. Otimização da área irradiada e do arranjo de um reator fotoquímico tubular na degradação do fenol pelo processo foto-Fenton. **COBEQ.** 2014.

POTRICH, L.; Degradação de Cafeína por Processos Oxidativos Avançados. 2014, 36f. monografia (graduação em engenharia química) – **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Departamento de Engenharia Química, 2014.

SALAS, G.; ALE, N.; Tratamiento de las aguas residuales de una refinería de petróleo por oxidación avanzada (aox), usando el reactivo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). **Rev. Per. Quím. Ing. Quím.** v. 11 n. 2. p 12-18. 2008.

SALAZAR, F. R. S. Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. 2009, 210f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - **Universidade de São Paulo**, Escola de Engenharia de Lorena, 2009.

SILVA, D. J. P. **Resíduos na indústria de laticínios.** 2011.

POPFO -UNI401, de acordo com **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22nd Edition, 2012. Método 5220 B.