

DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES PRESENTES EM EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE QUEIJOS POR PROCESSOS AVANÇADOS USANDO FERRO METÁLICO

P. R. A. MENDES¹, L. F. F. FARIA¹

¹ Escola de Engenharia de Lorena/USP, Departamento de Engenharia Química
E-mail para paulo_ricardo_am@yahoo.com.br

RESUMO – O uso de ferro metálico (Fe^0) em substituição ao ferro solúvel (íons ferrosos e férricos) para sistema foto-Fenton vem tendo aplicações crescentes devido à melhoria da eficiência de degradação de muitos compostos recalcitrantes, atuando como forte agente redutor. Outras vantagens como menor quantidade residual ao final do processo, baixo custo, abundância na crosta terrestre e baixa toxicidade são citadas na literatura. Assim, este trabalho propõe a avaliação e otimização das concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e de Fe^0 , por meio de planejamento experimental do tipo fatorial, sobre as variáveis respostas carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO). Como fontes de Fe^0 foram testadas o ferro granulado ($5\mu\text{m}$) e lâ de aço comercial (fios com diâmetro médio de $0,03\text{mm}$). Os melhores resultados foram obtidos a partir do uso da lâ de aço confinada. Na condição ótima (580 mM para H_2O_2 e $26,6\text{ mM}$ para Fe^0) foram obtidas reduções de $74,9\%$ em COT e $41,0\%$ em DQO.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados pelas indústrias produtoras de queijo poluem devido a sua elevada quantidade de matéria orgânica (DQO: $800\text{-}102.000\text{ mg L}^{-1}$; DBO: $600\text{-}60.000\text{ mg L}^{-1}$), devendo ser submetido a tratamentos específicos antes do seu despejo (Prazeres *et al.*, 2012; Baldasso *et al.*, 2011). O soro de queijo é obtido a partir da produção de queijo ou da manufatura da caseína presente no leite (Prazeres *et al.*, 2012; Cuartas-Urbe *et al.*, 2009). Considerando a produção brasileira de queijo em 2013 e a relação média de 10 litros de soro gerados por cada quilo de queijo produzido, neste ano, foram gerados cerca de 7 bilhões de litros de soro (Mapa, 2014), representando uma quantidade bastante significativa se não for devidamente tratada.

Uma das tecnologias para o tratamento de efluentes complexos como o de laticínios são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) utilizados para a degradação de poluentes, principalmente os recalcitrantes. Estes processos exploram as ações dos radicais hidroxila, espécies oxidantes altamente reativas de vida curta com potencial de redução de $2,8\text{ V}$. Nos POAs a geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência do processo. Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados maior será o poder oxidativo (Galvez; Rodriguez, 2003; Oppenländer, 2003). No entanto, os POAs apresentam limitações para

decomposição de compostos que apresentam centros deficientes de elétrons, pois a reação do radical hidroxila é bem mais lenta. Assim, os processos com aplicação de radiação UV ou visível exibem deficiências para a degradação de substratos com grande quantidade de sólidos suspensos (Pereira *et al.*, 2005; Souza, 2006).

Uma possível aplicação do ferro metálico (Fe^0) como catalisador vem sendo estudada por apresentar inúmeras vantagens como, por exemplo, abundância do metal na crosta terrestre, baixa toxicidade, baixo custo, sua efetividade como agente redutor e reutilização do ferro, não havendo necessidade de remoção que se fazem necessários nos processos Fenton/foto-Fenton (Epolito *et al.*, 2008). O ferro metálico apresenta um potencial padrão de redução para o Fe^{2+} de -0,44 V, sendo relativamente forte quando comparado a uma série de substâncias orgânicas. Pode-se afirmar que na redução de ferro metálico há a geração constante de íons Fe^{2+} , que podem ser utilizados em reações do tipo Fenton (Pereira *et al.*, 2005; Souza, 2006). Assim, quando o ferro metálico é usado como catalisador em reações Fenton e foto-Fenton o processo é denominado de Fenton avançado, pois substitui os sais de ferro evitando a adição desnecessária de cargas aniônicas no efluente em estudo e, ainda, promover a rápida redução dos íons Fe^{+3} a Fe^{+2} na superfície do Fe^0 , conforme a Equação 1 (Bremner *et al.*, 2006; Kušić *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2009).



Os elétrons produzidos a partir da oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} também podem ser capturados por espécies oxidantes presentes no meio reacional pois, na presença do H_2O_2 , ocorre a oxidação do Fe^0 para Fe^{2+} conforme indicado na Equação (2) (Bergendahl, Thies, 2004).



Desta maneira, a associação de processos redutivos e oxidativos primeiramente com a passagem do Fe^0 a $Fe^{2+/3+}$ através da oxidação do Fe^0 promovida pela água e H_2O_2 (processo redutivo), o ferro oxidado (íons Fe^{2+}/Fe^{3+}) decorrente desta etapa é sequencialmente aproveitado como fonte de íons ferro para os processos Fenton e foto-Fenton, podendo alcançar uma sinergia e realizar a degradação e/ou mineralização a níveis significativos de uma série de recalcitrantes (Pereira; Freire, 2005; Souza; Peralta-Zamora, 2005).

Em vista disso, objetivando minimizar os impactos do descarte do efluente da produção de queijo e assim atender as exigências ambientais, o presente trabalho propõe uma alternativa para o tratamento destes resíduos, visando à redução de contaminantes orgânicos e aumento da biodegradabilidade por POAs, especificamente o Processo Foto-Fenton avançado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente foi gentilmente cedido pela empresa Danubio (Dan Vigor Indústria e Comércio de Laticínios Ltda.), sediada na cidade de Cruzeiro/SP, Brasil. Neste material foram adicionados 0,10 % de biocida IPEL BP-15 para evitar a contaminação e conservado em câmara fria a 4 °C, para manter suas características físico-químicas durante os tratamentos.

Na caracterização da amostra, os parâmetros pH, turbidez, condutividade, COT, DQO, DBO, sólidos totais e sólidos suspensos foram determinados conforme *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* 20th ed. A lactose foi determinada por HPLC de fase reversa. Os principais reagentes utilizados foram H₂O₂ P.A. 30%, lã de aço comercial Bombril[®], soluções de H₂SO₄ 5 N e NaOH 6,5N para o ajuste do pH.

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C) em um fotorreator encamisado de 3 litros, com poço anular em quartzo como sede da fonte de radiação UV e banho ultratermostatizado. O poço anular de quartzo e o fotorreator são encamisados com circulação água a fim de manter a temperatura ao longo da reação. A homogeneização do sistema foi garantida pela recirculação do soro por meio de bomba de recirculação. A lã de aço, como fonte de ferro metálico (Fe⁰), foi confinada em um recipiente plástico de 50 mL, com pequenas perfurações na base, conectada a linha de recirculação do meio. A radiação UV foi gerada a partir de lâmpada de 250 W de alta pressão de vapor de mercúrio. A determinação da condição ótima iniciou-se a partir de planejamento exploratório fatorial completo 2² com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos (tabela 1). Foram avaliadas a influência das variáveis controle concentrações de H₂O₂ e de Fe⁰ sobre as variáveis resposta de reduções de COT e de DQO. O H₂O₂ foi adicionado gradativamente em um intervalo de 30 minutos. Foram retiradas amostras a cada 15 minutos, a fim de monitorar o esgotamento total do H₂O₂ em um tempo de reação de 2 horas.

Tabela 1 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2².

Variáveis de Controle	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
H ₂ O ₂ (mM)	353	530	707
Fe ⁰ (mM)	8,95	17,9	26,9

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após coleta do efluente gerado, amostras foram caracterizadas e os resultados são mostrados na Tabela 2. O remanescente foi encaminhado à conservação. O efluente bruto apresentou valores elevados de DQO e COT, indicando a presença de carboidratos como matéria orgânica dissolvida, principalmente, devido à presença de lactose. O fato deste efluente não apresentar turbidez, a quantidade de sólidos suspensos determinada não foi significativa comparada com a dos sólidos totais. A razão DBO/DQO obtida para este efluente é de 0,35 configurando que este efluente ocasionaria dificuldades para degradação em sistemas biológicos. Em seguida, o efluente caracterizado foi submetido aos testes de oxidação avançada de acordo com o planejamento proposto e as condições experimentais e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Para avaliar o nível de influência das variáveis controle, os resultados obtidos foram tratados estatisticamente a um nível de significância de 95% com auxílio do software Minitab[®]. Ao analisar os resultados, foi possível observar que todas as variáveis controle

apresentaram significância estatística para ambas as variáveis resposta, com exceção da redução de COT, em que somente a concentração de Fe^0 foi significativa (Figura 1). Pela análise de variância (ANOVA), os modelos gerados para as reduções de COT e DQO indicaram a presença de curvatura na região estudada, podendo ser utilizado modelos quadráticos para ajuste dos resultados (Tabelas 4 e 5).

Tabela 2 – Caracterização do efluente bruto.

Parâmetros	Valores
pH	6,58
Condutividade (mS cm^{-1})	4,76
DQO (mg L^{-1})	2310
COT (mg L^{-1})	534
DBO (mg L^{-1})	804
Turbidez (NTU)	0,05
Sólidos totais (mg L^{-1})	4835
Sólidos dissolvidos (mg L^{-1})	4835
Lactose (g L^{-1})	1,21

 Tabela 3 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 e respectivos valores de redução de COT e DQO.

Exp.	H_2O_2 (mM)	Fe^0 (mM)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)
1	353	8,95	69,0	39,4
2	707	8,95	69,3	38,2
3	353	26,9	72,5	39,8
4	707	26,9	72,4	43,9
5	530	17,9	73,8	37,6
6	530	17,9	73,3	36,7
7	530	17,9	73,1	37,8

Avaliando o consumo de H_2O_2 ao longo da reação, foi constatado que todos os experimentos obtiveram taxas de consumo de H_2O_2 inferiores a 70% para tempo de reação de até 120 minutos e que para experimentos de 1 a 4, maiores concentrações de Fe^0 favoreceram um maior consumo de H_2O_2 . Este efeito é favorecido devido a uma concentração maior de Fe^0 inicial disponível. Para uma mesma concentração de Fe^0 , quando há aumento na concentração inicial de H_2O_2 , o consumo não teve alteração significativa.

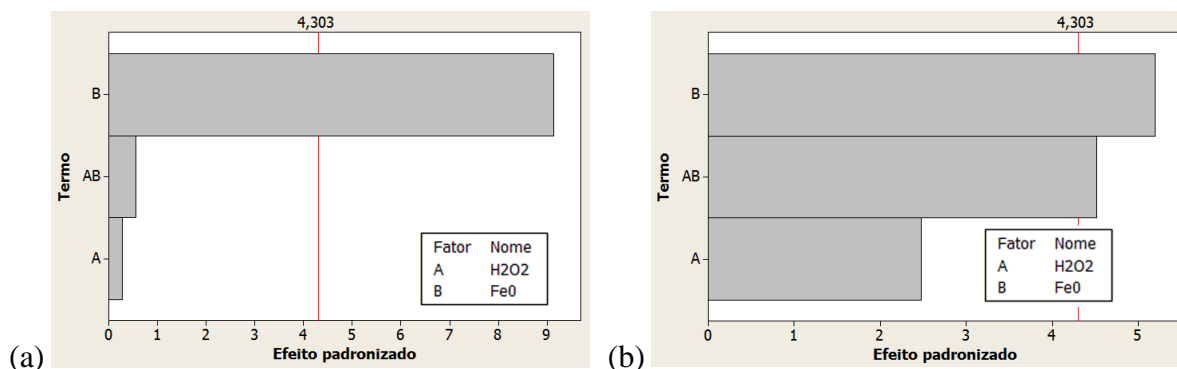

 Figura 1 - Diagramas de Pareto para reduções de COT (a) e DQO (b). Planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 4 – ANOVA para a redução de COT do planejamento fatorial 2².

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	10,9000	2	5,4500	0,023
Interação de 2ª ordem	0,0400	1	0,0400	0,635
Curvatura	11,5886	1	11,5886	0,011
Resíduo	0,2600	2	0,1300	
Erro Puro	0,2600	2	0,1300	
Total	22,7886	6		

Tabela 5 – ANOVA para a redução de DQO do planejamento fatorial 2².

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	11,4050	2	5,7025	0,057
Interação de 2ª ordem	7,0225	1	7,0225	0,046
Curvatura	15,0030	1	15,0030	0,022
Resíduo	0,6867	2	0,3433	
Erro Puro	0,6867	2	0,3433	
Total	34,1171	6		

Considerando os resultados anteriores com relação os níveis escolhidos da variável concentração de H₂O₂ para o fatorial completo, observa-se que estes valores já contemplaram uma região de máximo para a resposta redução de COT. Assim, os mesmos níveis foram mantidos para o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). No entanto, a concentração de Fe⁰ era duvidosa no meio reacional, pois para os experimentos 3 e 4 do fatorial completo foi observado que ao dobrar a quantidade de H₂O₂ para condição máxima de ferro (26,9 mM) não ocorreu alteração considerável na redução de COT. A partir disso foi possível observar a existência de limitação causada pela cinética de transferência de íons ferrosos do Fe⁰ (sólido) para o meio reacional. Assim, na tentativa de definir níveis mais precisos para o Fe⁰ optou-se por realizar alguns experimentos precedentes aumentando a concentração de Fe⁰ presente (maior superfície de transferência). As condições experimentais realizadas e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Testes para avaliação do aumento da concentração de Fe⁰ (POA foto-Fenton avançado).

Teste	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁰ (mM)	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
	530	17,9	73,4 ⁽¹⁾	37,4 ⁽¹⁾
1	530	26,9	73,5	40,9
2	530	35,8	74,1	41,0
3	707	35,8	72,5	35,3
4	707	44,8	73,1	39,1

⁽¹⁾ Valores médios dos resultados dos experimentos centrais.

Para redução de COT foi observado que o aumento das concentrações de H₂O₂ e Fe⁰ adicionados ao sistema não geraram melhores resultados, sendo assim, foi possível supor que quantidades ótimas devem estar em torno das condições experimentais do teste 2. A partir destes resultados foram propostos os níveis para o DCCR, sendo para o H₂O₂ (530-707 mM) e o Fe⁰ (17,9-35,8 mM) gerando a matriz experimental e, os resultados mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Matriz experimental do DCCR e respectivas reduções de COT e DQO.

Exp.	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁰ (mM)	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
1	557 (-1) ⁽¹⁾	20,6 (-1)	73,3	40,4
2	681 (+1)	20,6 (-1)	70,3	44,2
3	557 (-1)	33,1 (+1)	72,9	39,6
4	681 (+1)	33,1 (+1)	72,3	37,7
5	530 (-1,41)	26,9 (0)	73,5	40,9
6	707 (+1,41)	26,9 (0)	72,4	46,3
7	619 (0)	17,9 (-1,41)	71,3	38,7
8	619 (0)	35,8 (+1,41)	71,5	37,7
9	619 (0)	26,9 (0)	74,3	43,7
10	619 (0)	26,9 (0)	73,9	42,9
11	619 (0)	26,9 (0)	74,0	42,0

⁽¹⁾ Entre parênteses estão representados os níveis do planejamento.

Analisando estes resultados é possível destacar que os experimentos realizados no ponto central mostraram os melhores resultados para redução de COT (valor médio de 74,1%). Quanto aos valores de DQO, a maior redução alcançada foi de 46,3% através do experimento 6. Pode-se observar que os experimentos com as menores concentrações de Fe⁰ foram aqueles que obtiveram as menores taxas de consumo de H₂O₂.

Após tratamento estatístico dos resultados foram geradas as superfícies de resposta e curvas de contorno para ambas as respostas (Figura 2). Finalizando, com o auxílio da função *Desirability* do software Minitab® e a partir dos modelos propostos foi determinada a condição ótima de reação para o uso do POA foto-Fenton avançado sobre o efluente em estudo. Os valores ótimos encontrados para as concentrações de H₂O₂ e Fe⁰ foram de 580 mM e 26,6 mM, respectivamente. Foi realizada a validação experimental na condição ótima, obtendo reduções de 74,9% em COT de e 41,0% em DQO.

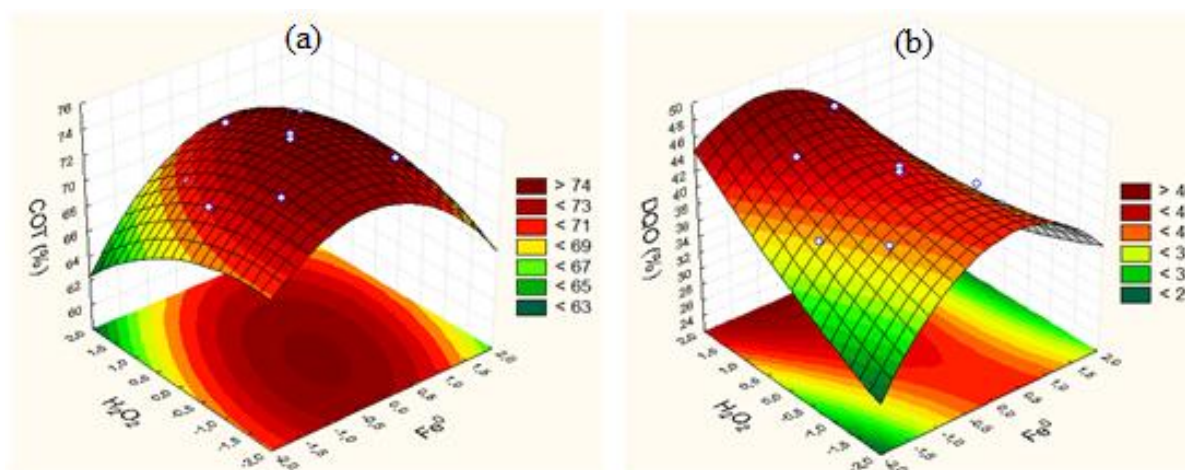


Figura 2 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para as reduções de (a) COT e (b) DQO.

4. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o sistema foto-Fenton avançado propiciou reduções significativas de COT e DQO, mas ainda não totalmente satisfatórias quando considerado os níveis exigidos pela legislação ambiental, necessitando de ajustes quanto à forma de usar o Fe^0 no meio reacional de maneira mais eficiente. Deve ser considerada ainda a possibilidade de associação a outras técnicas de tratamento visando atingir níveis maiores de remoção de contaminantes.

O planejamento de experimentos mostrou-se como uma importante ferramenta estatística na obtenção da condição ótima considerando as variáveis de controle escolhidas. Através da análise estatística foram determinadas as concentrações de H_2O_2 e de Fe^0 otimizadas para as máximas reduções de COT e DQO, com valores de redução de 74,9% em COT, 41,0% em DQO e 30,3% em DBO.

5. REFERÊNCIAS

- BALANNEC, B.; VOURCH, M.; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, M. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 195-200, 2005.
- BALDASSO, C.; BARROS, T.C.; TESSARO, I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination*, v. 278, p. 381-386, 2011.
- BERGENDAHL, J.A.; THIES, T.P. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Research*, v. 38, p. 327-324, 2004.
- BREMNER, D.H.; BURGESS, A.E.; HOULLEMARE, D.; NAMKUNG, K.-C. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 15-19, 2006.
- CUARTAS-URIBE, B.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; SORIANO-COSTA, E.; MENDOZA-ROCA, J.A.; IBORRA-CLAR, M.I.; LORA-GARCIA, J. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination*, v. 241, p. 244-255, 2009.
- EPOLITO, W.J.; YANG, H.; BOTTOMLEY, L.A.; PAVLOSTATHIS, S.G. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 594-600, 2008.
- GALVEZ, J.B.; RODRIGUEZ, S.M. *Solar Detoxification*. Almeria (Spain): United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2003.
- JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of

- dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Biosource Technology*, v. 99, p. 4199-4205, 2008.
- KUŠIĆ, H.; BOŽIĆ, A.L.; KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewater: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 380-387, 2007.
- MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) – *Sumário Executivo do Leite*, Dezembro/2013. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/politica-agricola/publicacoes/sumario-executivo>> Acesso em: 04 abr 2014.
- OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air*. Germany: Wiley, 2003.
- PEREIRA, C.D.; DIAZ, O.; COBOS, A. Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. *International Dairy Journal*, v. 12, p. 773-783, 2002.
- PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, p. 130-136, 2005.
- PRAZERES, A.R.; CARVALHO, F; RIVAS, J. Cheese whey management: A review, *Science of the Total Environment*, v. 445-446, p. 385-396, 2012.
- SOUZA, C.L.R. *Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico*. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- SOUZA, C.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 28, p. 226-228, 2005.
- ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LIU, F.; ZHANG, D. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, p. 325-330, 2009.