

UTILIZAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO DO TIPO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE QUEIJOS

P. R. A. MENDES¹, L. N. ZIZAS¹, 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 – Dentre os resíduos das indústrias de laticínios, o soro de queijo é o principal deles, devido ao poder poluente e aos grandes volumes gerados. Assim, este trabalho propõe uma alternativa para o tratamento deste efluente que advém de uma etapa de nanofiltração do respectivo soro utilizada em uma indústria de laticínios da região, empregando processo oxidativo avançado do tipo Foto-Fenton. Com o uso de um planejamento de experimentos foram escolhidas as variáveis controle concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), razão molar H_2O_2/Fe^{2+} e fonte de radiação UV, a fim de otimizar este processo maximizando as reduções de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO). A condição otimizada determinada, considerando um tempo reacional de 2 horas, indicou o uso de 524 mM de H_2O_2 , razão molar H_2O_2/Fe^{2+} de 60,4 e fonte de radiação UV de 250 W, e possibilitou reduções de 89,9% em COT e 50,8% em DQO.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados nas indústrias de laticínios, principalmente na produção de queijo, poluem por causa de sua elevada quantidade de matéria orgânica (DQO: 800-102.000 mg L⁻¹, DBO: 600-60.000 mg L⁻¹), devendo ser previamente tratados antes do seu despejo (Prazeres *et al.*, 2013; Baldasso *et al.*, 2011). Janczukowicz *et al.* (2008) analisaram efluentes de laticínios oriundos de seções da produção (estação de tratamento, seção de manteiga, de queijo e queijo cottage, recebimento de leite e sala dos equipamentos) e chegaram à conclusão de que o soro deve ser tratado separadamente dos efluentes gerados no processo, pois possui complexa biodegradação, podendo sobrecarregar o sistema de tratamento.

Dentre os subprodutos gerados pelas indústrias de laticínios, o mais importante é o soro, pois é obtido a partir da produção de queijo ou manufatura da caseína, podendo ser considerado leite livre de caseína e gordura (Prazeres *et al.*, 2013; Cuartas-Uribe *et al.*, 2009). Então, como a produção de queijo no Brasil em 2013 alcançou aproximadamente 722 mil toneladas (Mapa, 2014), foram gerados cerca de 7 bilhões de litros de soro de leite (em média são gerados 10 litros de soro para cada quilograma de queijo produzido) (Cuartas-Uribe *et al.*, 2009; Balannec *et al.*, 2005). A produção mundial anual de soro de leite é de 190 milhões de toneladas/ano, sendo que somente 50% deste total são processados e o restante é um grande

incômodo, tornando-se um problema para as indústrias, em termos de tratamento (Baldasso *et al.*, 2011).

O soro de leite pode ser obtido a partir da coagulação enzimática da caseína gerando o “soro doce” (pH 6-7); ou a partir da precipitação ácida da caseína no ponto isoelétrico (4,6) obtendo o “soro ácido” (pH<5); ou ainda através da separação física das micelas de caseína por processos de separação por membranas, gerando um concentrado ou isolado proteico de micelas e proteínas do soro (Prazeres *et al.*, 2013; Macedo *et al.*, 2011).

Dentre as tecnologias para o tratamento de efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizados para a degradação de poluentes, principalmente os recalcitrantes. Os radicais hidroxila são espécies oxidantes altamente reativas, de vida curta, com potencial de redução de 2,8 V, abaixo apenas do potencial do flúor (3,03 V). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos POA. Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (Galvez; Rodriguez, 2003; Oppenländer, 2003).

Os POA têm sido estudados intensivamente há muitas décadas para a degradação de poluentes orgânicos. O grande atrativo dos POA é a possibilidade de conseguir oxidação ou mineralização total de grande parte dos compostos orgânicos em temperaturas e pressões ambientes e uma das suas mais importantes características é a redução da toxicidade e aumento de biodegradabilidade do efluente, podendo ser empregados em efluentes que possuam elevado potencial poluidor, como os efluentes de laticínios, atuando na degradação de matéria orgânica destes efluentes (Galvez; Rodriguez, 2003; Oppenländer, 2003; Andreozzi *et al.*, 1999; Rizzo, 2011).

Embora os POA possuam vantagens significativas sobre os tratamentos convencionais, alguns sistemas ainda não podem ser aplicados em larga escala, pois apresentam limitações, quanto aos custos da geração de radiação UV e dos reagentes empregados. Os POA são indicados para conteúdos de DQO de até 5.000 mg L⁻¹, uma vez que em conteúdos mais elevados requerem quantidades muito grande de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (Andreozzi *et al.*, 1999; Rizzo, 2011).

Dos POA estudados podem-se destacar aqueles em que a geração de radicais hidroxila ocorre através da reação de Fenton, onde o H₂O₂ é decomposto pela ação do catalisador de Fe²⁺ em meio ácido gerando, conseqüentemente, Fe³⁺ (Galvez; Rodriguez, 2003; Oppenländer, 2003; Andreozzi *et al.*, 1999; Rizzo, 2011). Os íons Fe³⁺ formados também podem decompor o H₂O₂, no entanto, com velocidade mais lenta. Embora, a velocidade seja menor com Fe³⁺, a remoção global dos contaminantes é indiferente. O peróxido de hidrogênio pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila formando o radical hidroperoxila (HO₂•), com um menor potencial de oxidação, que pode reagir com os íons Fe²⁺ e Fe³⁺, prejudicando a degradação do substrato. Walling (1975) propôs uma reação que simplifica o mecanismo de degradação, conforme demonstrado na Reação 1 (Andreozzi *et al.*, 1999).



A reação de Fenton tem função dupla, em um primeiro momento pela oxidação dos compostos orgânicos e um segundo momento como coagulante, devido às propriedades coagulantes dos íons férricos, sendo que este reagente é de baixo custo, favorece a formação de radicais hidroxila, além de possibilitar o tratamento *in situ*, sendo sua principal vantagem com relação aos outros POA (Galvez; Rodriguez, 2003; Andreozzi *et al.*, 1999). A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a Reação 2. Essa reação de fotorredução de íons férricos, também conhecida por reação Foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante $k = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Galvez; Rodriguez, 2003; Oppenländer, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).



Os processos Fenton/foto-Fenton podem ser utilizados como único tratamento ou como pré ou pós-tratamento de efluentes ou, ainda, combinados a processos físico-químicos como acontece em vários segmentos industriais, em que o material particulado é primeiramente removido do efluente e depois são aplicados os POA para remoção de cor, DQO, COT, odor e outros (Nogueira *et al.*, 2007).

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 deste resíduo, visando à redução de contaminantes orgânicos e aumento da biodegradabilidade por POA, especificamente os Processos Fenton e Foto-Fenton, determinando assim as condições otimizadas deste tratamento por meio de um planejamento experimental.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela empresa Danubio (Dan Vigor Indústria e Comércio de Laticínios Ltda.), sediada na cidade de Cruzeiro/SP, Brasil sendo o permeado oriundo de uma etapa do processo denominada de nanofiltração. Neste material foram adicionados 0,10 %v/v 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, suspensos e dissolvidos foram determinados conforme *Standard Methods* (APHA, 1998). A lactose foi determinada por HPLC de fase reversa (Mendes, 2014). Os principais reagentes utilizados foram H_2O_2 P.A. 30% (v/v), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, soluções de H_2SO_4 2,5 mol L^{-1} e NaOH 6,5 mol L^{-1} para o ajuste do pH.

Os experimentos foram realizados à 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 de 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 radiação UV foi gerada a partir de lâmpadas de 125 W, 250 W e 400 W de alta pressão de vapor de mercúrio.

A determinação da condição ótima iniciou-se a partir de planejamento exploratório fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. Foram avaliadas a influência das variáveis controle concentração de H_2O_2 , razão molar H_2O_2/Fe^{2+} e radiação UV sobre as variáveis resposta de reduções de COT e de DQO. O H_2O_2 foi adicionado gradativamente em um intervalo de 30 minutos. Foram retiradas amostras a cada 15 minutos, a fim de monitorar o esgotamento total do H_2O_2 em um tempo de reação de 2 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após coleta do efluente recém gerado, amostras foram caracterizadas e os resultados são mostrados na Tabela 1. O remanescente foi encaminhado à conservação. As características apresentadas, principalmente quanto a DQO e COT, indica que este resíduo apresenta consideráveis teores de matéria orgânica dissolvida, principalmente, devido à presença de lactose. A seguir, o efluente caracterizado foi submetido aos testes de oxidação avançada de acordo com o planejamento proposto e matriz experimental equivalente. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 – Caracterização do efluente bruto.

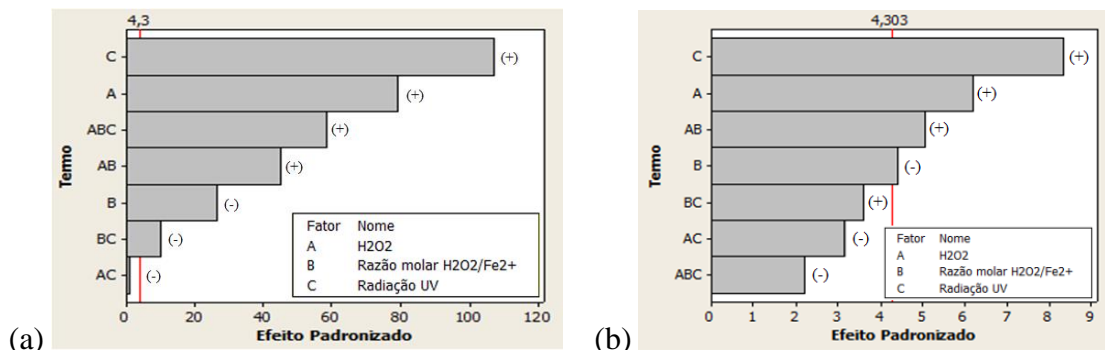
Parâmetros	Valores
pH	6,58
Condutividade ($mS\ cm^{-1}$)	4,76
DQO ($mg\ L^{-1}$)	2310
COT ($mg\ L^{-1}$)	534
DBO ($mg\ L^{-1}$)	570
Turbidez (NTU)	0,05
Sólidos totais ($mg\ L^{-1}$)	4835
Sólidos dissolvidos ($mg\ L^{-1}$)	4835
Lactose ($mg\ L^{-1}$)	1.210

Analisando estes resultados observa-se que os melhores valores de redução de COT para o planejamento fatorial estudado foi de 77,0 % (exp. 8). Neste experimento foi empregada radiação UV. Contudo, experimento semelhante onde a radiação não foi utilizada, foi obtida uma redução de apenas 29,9 % (exp. 2). Quanto às reduções de DQO, os melhores resultados obtidos foram de 48,9 % (exp. 8) e 40,3 % (exp. 2), mostrando que ambas as variáveis de resposta tendem a conduzir a uma mesma condição de otimização.

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

Exp.	H ₂ O ₂ (mM)	Razão molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Radiação UV (W)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)
1	176	10	0	-4,90	37,3
2	530	10	0	29,9	40,3
3	176	60	0	-6,10	14,7
4	530	60	0	18,8	39,2
5	176	10	250	61,2	45,6
6	530	10	250	51,7	45,9
7	176	60	250	8,69	40,3
8	530	60	250	77,0	48,9
9	353	35	125	61,5	43,4
10	353	35	125	60,7	43,2
11	353	35	125	61,7	44,7

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[®]. Os resultados desta análise com base nos diagramas de Pareto (Figura 1) permitiu concluir que todas as variáveis controle apresentaram significância estatística para ambas as variáveis resposta (reduções de COT e DQO), sendo que a fonte de radiação mostrou-se como a mais influente.


 Figura 1 - Diagramas de Pareto para reduções de COT (a) e DQO (b). Planejamento fatorial 2^3 .

A partir dos resultados desta etapa, foram propostos níveis mais elevados para a concentração de H₂O₂ (353-707 mM) e para a razão molar H₂O₂/Fe²⁺ (35-85). Considerando os experimentos realizados na ausência de radiação UV, que apresentaram resultados inferiores de redução de COT e DQO, foram utilizados níveis mais elevados desta variável (125-400W). A matriz experimental deste segundo planejamento exploratório fatorial completo 2^3 e os respectivos resultados quanto à redução de COT e DQO são apresentados na Tabela 3.

Nesta segunda sequência de experimentos pode ser observado que os pontos centrais possibilitaram as maiores reduções de COT, com valores superiores a 90%, o que não se deu

com a DQO, que apresentou reduções em torno de 48%. Ao analisar estatisticamente os resultados, constatou-se que todas as variáveis controle foram significativas para o COT, com exceção da razão molar H_2O_2/Fe^{2+} , para a DQO. Além disso, com base na análise de variância (ANOVA) e nos modelos propostos para as reduções de COT e DQO foi observado a presença de curvatura na região estudada, indicando a utilização de modelos quadráticos para ajuste dos resultados.

Tabela 3– Matriz experimental do segundo planejamento fatorial 2^3 e respectivas reduções de COT e DQO.

Exp.	H_2O_2 (mM)	Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}	Radiação UV (W)	Redução	
				COT (%)	DQO (%)
1	-1	-1	-1	76,2	54,2
2	+1	-1	-1	89,5	54,2
3	-1	+1	-1	45,6	52,1
4	+1	+1	-1	78,6	60,1
5	-1	-1	+1	83,9	56,7
6	+1	-1	+1	82,7	51,5
7	-1	+1	+1	80,1	54,2
8	+1	+1	+1	72,2	50,9
9	0	0	0	92,2	48,4
10	0	0	0	91,3	47,8
11	0	0	0	92,1	47,6

Em vista disso, para um ajuste mais preciso foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), em níveis elevados das variáveis de controle significativas. Assim, foram propostos novos níveis para o H_2O_2 (460-600 mM) e razão molar H_2O_2/Fe^{2+} (55-65), mantendo radiação UV em 250 W em todos os ensaios, estabelecida como ideal. Na Tabela 4 são apresentados a nova matriz experimental e os respectivos resultados de reduções de COT e DQO obtidos.

Tabela 4 – Matriz experimental do DCCR e respectivas reduções de COT e DQO.

Exp.	H_2O_2 (mM)	Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
1	480	56,5	83,3	46,5
2	580	56,5	85,1	43,9
3	480	63,5	88,1	50,8
4	580	63,5	89,6	46,6
5	460	60	86,5	40,3
6	600	60	80,4	15,3
7	530	55	85,3	46,1
8	530	65	81,7	52,7
9	530	60	91,8	52,7
10	530	60	90,5	51,4
11	530	60	91,0	49,8

Com os resultados obtidos neste DCCR foi possível observar que os experimentos realizados no ponto central, os quais empregaram ambas as variáveis de controle no nível intermediário, propiciaram os melhores resultados para redução de COT (até 91,1%) e para DQO (até 52,7%). A partir do tratamento estatístico, 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 sobre o efluente em estudo. Os valores ótimos encontrados foram concentração de H₂O₂ de 524 mM e razão molar H₂O₂/Fe²⁺ de 60,4. Em seguida foi realizada a validação experimental na condição ótima, obtendo reduções de COT e DQO de 89,9% e 50,8%, respectivamente.

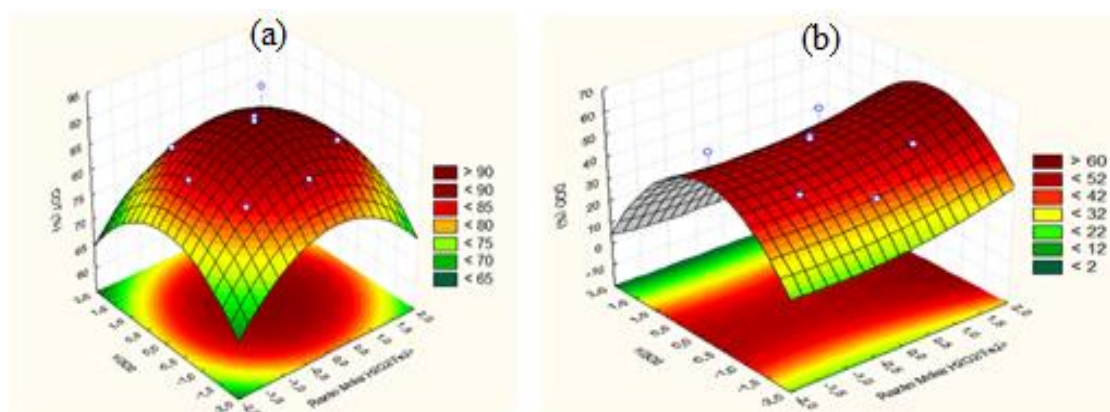


Figura 2 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para as reduções de (a) COT e (b) DQO.

4. CONCLUSÃO

O planejamento de experimentos mostrou-se como uma importante ferramenta estatística na obtenção da condição otimizada do POA foto-Fenton. Os resultados obtidos demonstraram que a presença da radiação UV possibilitou as maiores reduções para ambas as respostas (reduções de COT e DQO) quando comparado ao sistema que não utilizou a radiação, sendo estabelecida como potência de radiação UV ideal o valor de 250W. Também, pela análise estatística, foram determinados os valores ótimos para a concentração de H₂O₂ e de razão molar H₂O₂/Fe²⁺ para as máximas reduções de COT e DQO. Os valores de reduções alcançados foram de 89,9% em COT, 50,8% em DQO e 57,1% em DBO. Assim, os resultados obtidos permitem afirmar que o sistema Foto-Fenton possibilitou a obtenção de reduções expressivas dos contaminantes presentes.

5. REFERÊNCIAS

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.
- 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.
- 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.
- 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.
- MACEDO, A.; DUARTE, E.; PINHO, M. The role of concentration polarization in ultrafiltration of ovine cheese whey. *Journal of Membrane Science*, v. 381, p. 34-40, 2011.
- 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.
- MENDES, P.R.A. *Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de laticínios*. 2014. 163p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.
- OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air*. Germany: Wiley, 2003.
- PIGNATELLO, J.J.; OLIVEIROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006.
- PRAZERES, A.R.; CARVALHO, F; RIVAS, J. Cheese whey management: A review, *Science of the Total Environment*, v. 445-446, p. 385-396, 2012.
- RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, p. 4311-4340, 2011.