



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE EFLUENTE PROVENIENTE DE LATICÍNIO

Aniela Pinto Kempka¹; Cesar Luiz Pagliarini²; Gilmar de Almeida Gomes³;
Weber da Silva Robazza⁴.

RESUMO

Efluentes das indústrias de laticínios são caracterizados por conter altas concentrações de substâncias orgânicas, principalmente proteínas e lipídios que devem ser oxidadas. Métodos convencionais de tratamento caracterizam-se por utilizar micro-organismos como agentes de oxidação, processo chamado de oxidação biológica. Em geral, estes processos não atingem níveis adequados de degradação. Por essa razão, pesquisas recentes vêm utilizando tratamentos químicos que envolvem a geração de radicais hidroxila (OH•). O reagente de Fenton é um método químico que utiliza H₂O₂ e Fe²⁺ como par catalítico para gerar estes radicais. O presente trabalho teve como objetivo o estudo de diferentes concentrações de Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio através da técnica de planejamento experimental no tratamento de efluentes de laticínios. Verificou-se que a concentração de Fe²⁺ exerceu influência significativa. O H₂O₂, dentro das faixas estudadas, não apresentou efeito significativo com 95% de confiança. O experimento contendo 50 mmol/L de Fe²⁺ e 0,5 mol/L de H₂O₂ apresentou o melhor resultado, com o valor de DQO final de 177,6 mgO₂/L, indicando uma redução de 98,32% em relação à DQO inicial do efluente, não diferindo estatisticamente dos experimentos 3 e 4, ambos com 25mmol/L de Fe²⁺, cujos percentuais de remoção foram 97,26% e 96,53%, respectivamente.

Palavras-chave: Fenton; concentração; ferro; peróxido de hidrogênio.

STUDY OF THE CONCENTRATION OF IRON AND HYDROGEN PEROXIDE OXIDATION IN CHEMISTRY OF EFFLUENT FROM DAIRY INDUSTRY

ABSTRACT

Effluents from dairy industries are characterized by containing high concentrations of organic substances, mainly proteins and lipids that must be oxidized. Conventional methods of treatment are characterized by using micro-organisms such as oxidizing agents, biological process called oxidation. In general, these processes do not achieve adequate levels of degradation. For this reason, recent studies have used chemical treatments that involve the generation of hydroxyl radical (OH•). Fenton's reagent is a chemical method using H₂O₂ and Fe²⁺ as the catalytic pair to generate these radicals. This work aimed to study different concentrations of Fe²⁺ and hydrogen peroxide through the experimental design technique in the treatment of dairy effluent. It was found that the concentration of Fe²⁺ exerted significant influence. H₂O₂ within the ranges studied no significant effect with 95% confidence. The experiment containing 50 mmol/L Fe²⁺, and 0.5 mol/L H₂O₂ showed the best result, with the final value of 177.6 mgO₂/L, indicating a decrease of 98.32% compared to initial COD of the effluent, no statistical differences in experiments 3 and 4, both with 25mmol/L Fe²⁺, which percentages of removal were 97.26% and 96.53% respectively.

Keywords: Fenton; concentration; iron; hydrogen peroxide.

Trabalho recebido em 15/06//2011 e aceito para publicação em 27/05/2012.

¹ Autor para correspondência. Mestre em Ciências Ambientais. Professora efetiva do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina - área: processos químicos e biotecnológicos. Universidade do Estado de Santa Catarina. Departamento de Engenharia de Alimentos. Linha Santa Terezinha BR 282 , KM 573,7, Pinhalzinho – Santa Catarina – Brasil. CEP 89.870 – 000. e-mail: k_aniela@yahoo.com.br

² Aluno de graduação

³ Doutorado em Química pela Universidade de São Paulo, Brasil. Pós-Doutorado na Área Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (2005). Professor Adjunto da Universidade do Estado de Santa Catarina , Brasil.

⁴ Doutorado em Física pela Universidade de São Paulo, Brasil (2007). Professor Adjunto da Universidade do Estado de Santa Catarina , Brasil

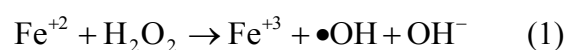
1. INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios caracteriza-se como uma das principais geradoras de efluentes, correspondendo mais de 40 bilhões de litros de efluente por ano (Dalla Villa, Silva e Nogueira, 2007). Este efluente apresenta uma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio devido a grande quantidade de lipídios, carboidratos e proteínas, que conferem ao sistema uma alta carga orgânica.

Devido aos componentes dos efluentes de laticínio serem predominantemente de natureza orgânica e, portanto, biodegradáveis, são passíveis de tratamento convencional (Tripathi e Upadhyay, 2002), porém, seus altos níveis de gorduras e proteínas poder ter um baixo coeficiente de biodegradabilidade (Cammarota e Freire, 2006). Assim, torna-se necessário o estudo de outras formas de tratamento destes efluentes.

Nas últimas décadas, métodos de tratamento químico envolvendo a geração de radicais hidroxila, conhecido como Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou degradação de poluentes que possam causar eutrofização com base no alto poder oxidativo do radical hidroxila (HO•)(Bautista *et. al.*, 2008).

As reações de Fenton são POA em que as espécies oxidantes são geradas a partir de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) e Fe⁺² como par catalítico. Na reação, sais de Fe⁺² reagem com peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxila (Torrades *et al.*, 2011). A equação 1 apresenta a geração do radical hidroxila (Agladze *et al.*, 2007):



A eficiência da oxidação pelos reagentes de Fenton depende de vários fatores como: pH, temperatura, e as concentrações de H₂O₂ e Fe⁺². Na maioria dos estudos publicados, o efeito de cada variável foi estudada independente, com as demais variáveis mantidas constantes. Esta abordagem é um método demorado e muitas vezes ineficiente, pois as interações entre as variáveis e os efeitos dessas interações no processo não são determinados(Torrades *et al.*, 2011).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi determinar as melhores concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ utilizando a técnica de planejamento experimental buscando os efeitos isolados e combinados das variáveis e tendo como resposta a remoção de DQO do efluente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O efluente utilizado nas reações de oxidação foi obtido em um laticínio localizado na cidade de Pinhalzinho – Santa Catarina. A amostra foi coletada em um ponto da estação de tratamento de efluentes da indústria, sendo utilizado o efluente que passou apenas pelo processo de gradeamento. As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos, e foram estocadas sob temperatura de congelamento, buscando preservar as características físico-químicas originais, sendo usada a mesma amostra em todos os experimentos.

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Química, do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Determinação da DQO inicial do efluente

Para a determinação da demanda química de oxigênio do efluente, alíquotas

de 50 mL foram retiradas durante a coleta. Para tanto, utilizou-se o método do refluxo fechado com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido (H_2SO_4). Após a digestão, o remanescente não reduzido de dicromato de potássio foi titulado com sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), possibilitando quantificar a matéria orgânica oxidável que é calculada em termos de oxigênio equivalente (APHA, 1995).

Planejamento Experimental

Nesta etapa foram investigados os efeitos das variáveis concentração de ferro (Fe^{2+}) e concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sobre a oxidação da matéria orgânica presente efluente através de técnicas de planejamento experimental. O objetivo principal foi determinar a influência de cada uma das variáveis citadas anteriormente, e do efeito combinado das mesmas no valor de DQO obtido após o tratamento. A Tabela 1 apresenta as faixas de estudo do planejamento experimental 2^2 com pontos axiais.

Tabela 1: Faixas de estudo do planejamento experimental 2^2 com pontos axiais.

Nível	-1,41	-1	0	1	1,41
Fe^{2+}	2	5	10	25	50
H_2O_2	0,1	0,25	0,5	1	5

Realização dos Experimentos

Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers de 500 mL, nos quais foram adicionados 200 mL de efluente previamente acidificado até pH 3,0, o volume de solução de FeSO_4 correspondente para se obter a concentração de Fe^{2+} de acordo com o planejamento experimental e o H_2O_2 . Deixou-se reagir por 3,0 horas e posteriormente interrompeu-se a reação adicionando-se solução de NaOH 1mol/L até pH para 7,0.

Análise Estatística do Planejamento Experimental

A eficiência do tratamento de Fenton mediante a variação das concentrações de FeSO_4 e H_2O_2 foi verificada através de

análises de DQO. Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando o software Statistica® 6.0 9 (STATSOFT, INC.) a nível de 95% de confiança.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor de DQO obtido para o efluente bruto foi de 8.876,80 mgO_2/L . Este valor foi superior ao obtido Brião e Tavares (2007) cujo valor foi de 3.445,0 mgO_2/L , também para efluente de laticício.

Concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2

A Tabela 2 apresenta a matriz experimental, a média e desvio padrão dos resultados obtidos de DQO ao final de cada experimento e os resultados do Teste de Tukey a nível de 95% de confiança.

Tabela 2: Matriz experimental, a média e desvio padrão dos resultados obtidos de DQO ao final de cada experimento e os resultados do Teste de Tukey .

Ensaio	Fe^{2+} (mmol/L)	H_2O_2 (mol/L)	DQO (mgO_2/L)
1	5,0	0,25	985,8 ^d ± 7,00
2	5,0	1,00	1.471,7 ^e ± 1,20
3	25,0	0,25	247,6 ^{ab} ± 6,60
4	25,0	1,00	308,4 ^{ab} ± 2,20
5	10,0	0,50	588,7 ^{bcd} ± 5,40
6	2,0	0,50	1.728,6 ^c ± 5,50
7	50,0	0,50	177,6 ^a ± 9,80
8	10,0	0,10	887,7 ^{cd} ± 2,80
9	10,0	5,00	327,1 ^b ± 2,00
10	10,0	0,50	587,5 ^{bc} ± 5,70

OBS: letras iguais na vertical correspondem a experimentos iguais a nível de 95% de confiança.

O experimento que se obteve a maior remoção de DQO em relação à DQO inicial foi o experimento 7, cuja remoção de DQO foi de 98%. Resultado muito próximo foi obtido para o experimento 3, cuja remoção foi de 97,21% da DQO inicial. O experimento com a menor remoção de DQO foi o experimento 6 com 80,53% de remoção de DQO. Observa-se pelo Teste de Tukey que o experimento que apresentou o melhor resultado em termos de DQO final após o tratamento com Fenton foi o experimento 7, sendo igual estatisticamente aos resultados dos experimentos 3 e 4. Como o experimento 7 utilizou 50mmol/L de Fe^{2+} por litro de efluente e os experimentos 3 e 4 utilizaram 25mmol/L, para se que se possa utilizar uma menor quantidade de reagente, é conveniente optar pelos experimentos cuja concentração de Fe^{2+} foi de 25mmol/L, o que significa que para cada litro de efluente é necessário adicionar 6,95 g/L de FeSO_4 .

Resultado semelhante foi encontrado por Mandal *et al*, (2010) que afirmam que concentrações superiores a 6,0 g/L de FeSO_4 não provocam nenhuma mudança

significativa no percentual de remoção de DQO de efluente curtume, com DQO inicial de 2.533 mgO₂/L.

A Figura 1 apresenta a redução percentual de DQO para cada experimento em relação ao valor de DQO do efluente bruto. Observa-se que o experimento 7 obteve uma redução acentuada em relação aos demais experimentos. O percentual mínimo de redução ficou em 80,53%, o que, embora seja considerado o resultado menos satisfatório neste estudo, demonstra ser superior aos resultados encontrados para tratamentos onde utiliza-se a oxidação biológica para degradação dos poluentes orgânicos.

O percentual máximo de redução de DQO do efluente foi de 98,32%, o que caracteriza o processo de Fenton para oxidação dos componentes de efluentes de laticínio como sendo uma excelente alternativa. A eficiência de uma lagoa anaeróbia na remoção de poluentes está na ordem de 50 a 60 %, o que caracteriza-se como inferior aos POA, salientando que a grande maioria das indústrias de laticínios utilizam sistemas biológicos de tratamento de efluentes¹⁰.

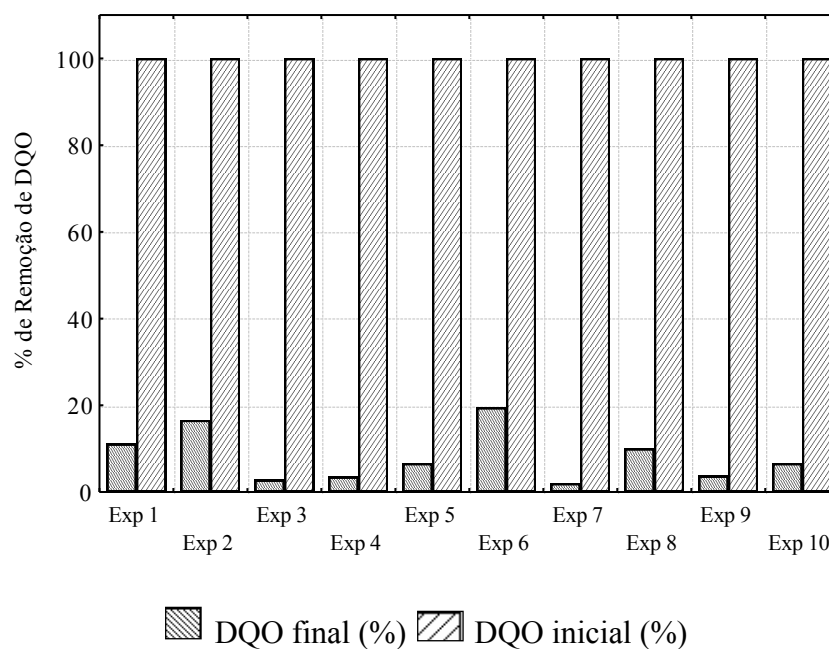


Figura 1 - Redução da DQO após o tratamento com reagente de Fenton em relação ao efluente bruto.

Gomec *et al* (2007) aplicando Fenton em efluente de produção de óleo de oliva obteve remoção de DQO de 90% em relação ao efluente bruto. Bautista *et al.* (2008) cita que foram encontradas reduções na ordem de 97-100% de organofosforados e eficiência de remoção de organoclorados superior a 90%.

Análise estatística dos resultados experimentais

Após a realização do planejamento experimental, foi realizada a análise estatística dos resultados obtidos para cada tratamento com o reagente de Fenton. A

Equação 2 apresenta o modelo matemático obtido ($R^2=0,85$).

$$DQO = 595,7 - 1.096,8.Fe + 247,7Fe^2 \quad (2)$$

Onde: Fe = concentração de Fe^{2+} .

Das variáveis estudadas, apenas a concentração de Fe^{2+} apresentou efeito significativo negativo, o que significa que o aumento da concentração de Fe^{2+} , diminui a DQO do efluente, o que é desejável neste trabalho. A Figura 2 apresenta o Diagrama de Pareto, onde podem ser melhor visualizados os efeitos das variáveis.

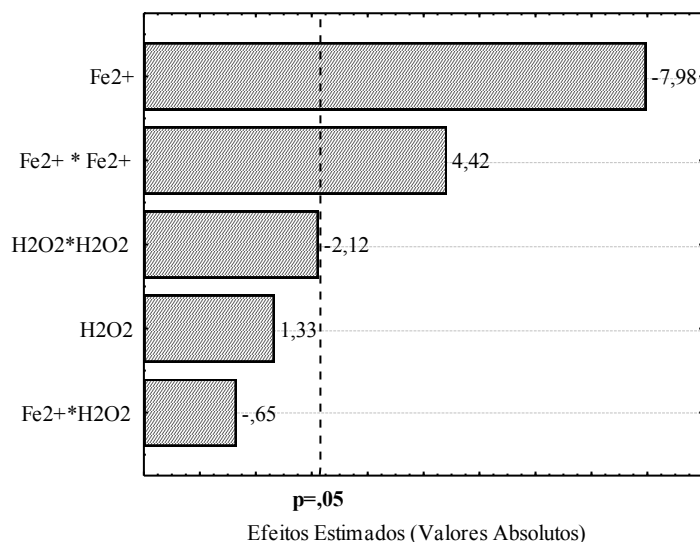


Figura 2 - Diagrama de Pareto.

Verifica-se que, apesar da concentração de H₂O₂ não apresentar-se como significativa a nível de 95% de confiança em relação aos efeitos obtidos, seu efeito apresentou-se muito próximo ao limite, indicando que ele pode exercer alguma influência sobre o processo a um nível de confiança inferior ou com a variação dos valores desta variável no estudo.

Considera-se a remoção obtida satisfatória, podendo este processo vir a substituir os processos convencionais de tratamento de efluentes de laticínios principalmente para indústrias que demandam pouca área para construção de lagoas.

4. CONCLUSÕES

O processo Fenton foi eficiente na remoção de carga orgânica de efluente de laticínio, com remoções na ordem de 90%, com máximo de remoção de 98,32%.

As concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ foram estudadas via planejamento experimental com pontos axiais. A concentração de Fe²⁺ obteve efeito significativo negativo o que significa que, a nível de 95% de confiança, o aumento da concentração de Fe⁺², diminui a DQO do efluente, ou seja, aumentando-se a concentração de Fe²⁺ aumenta-se a remoção de DQO.

O experimento 7 contendo 50mmol/L de Fe²⁺ não diferiu estatisticamente a nível de 95% de confiança dos experimentos 3 e 4 que utilizaram 25mmol/L de Fe²⁺, podendo então utilizar-se 25mmol/L de Fe²⁺ o que corresponde a 6,95g de FeSO₄.

5. REFERÊNCIAS

- AGLADZE, G. R., TSURTSUMIA G. S., JUNG, B.I., KIM J., S., GORELISHVILI, G. Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organic pollutants in wastewater. **Journal Applied Electrochemical**, n. 37, p. 985–990, 2007.
- APHA - American Public Health Association. American Water Works Association. Water Environment Federation. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 19. (1995).
- BAUTISTA, P., MOHEDANO, A. F., CASAS, J. A., ZAZO, J. A., RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 83, 1323–1338, 2008.
- BRIÃO, V. B., TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 12, p. 134-138, 2007.
- CAMMAROTA, M.C., FREIRE, D.M.G. A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. **Bioresource Technology**, n. 97, p. 2195–2210, 2006.
- DALLA VILLA, R., SILVA, M. R. A. da, NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, 30, p. 1799-1803. 2007.
- GOMEZ, C.Y., ERDIM, E., TURAN, I., AYDIN, A.F., OZTURK, I. Advanced oxidation treatment of physico-chemically pretreated olive mill industry effluent. *Journal of Environmental Science and Health*. Part B – Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes. 42. p. 741–747, 2007.
- MANDAL, T., DASGUPTA, D., MANDAL S., DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, 180, p. 204–211, 2010.
- TRIPATHI, B. D., UPADHYAY, A. R. Dairy effluent polishing by aquatic macrophytes. **Water, Air, and Soil Pollution**, 143, p. 377–385, 2003.
- TORRADES, F., SAIZ, S., GARCÍA-HORTAL, J. A. Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. **Desalination**, 268, p. 97–102, 2011.
- VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização**. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.134p.