



Aplicação do processo Fenton no tratamento de efluentes da indústria de laticínio¹

Miguel Ricardo Vital Júnior², Wesley Oliveira da Silva², Emerson Carneiro Braga de Paiva, Pedro Victor de Sousa Azevedo², Eduardo Lima dos Santos^{3*}, Paulo Felisberto da Rocha³

¹Parte da pesquisa de iniciação científica Jr do primeiro autor, financiada pelo CNPq

²Estudantes do Instituto Federal de Educação do Ceará- Bolsistas do CNPq

^{3*}Professor e pesquisador do Instituto Federal de Educação do Ceará – IFCE. e-mail: eduardolima@ifce.edu.br

³Professor do Instituto Federal de Educação de Alagoas - IFAL.

Resumo: A utilização de tecnologias limpas para o aproveitamento de águas oriundas da indústria de laticínio tem despertado um enorme interesse devido ao grande volume de efluente produzido e pela sua possibilidade de reutilização. A produção de leite, no Brasil, tem sido crescente resultado do esforço de mercado para produzir um produto de qualidade para atender às exigências de uma nova indústria de lácteos nascente, mais concentrada, competitiva e que conta com a participação de capital transnacional. Essa produção, uma vez submetida aos processos industriais, exige uma quantidade significativa de água potável e gera um volume de efluentes de natureza química bastante singular que apresenta elevada carga de matéria orgânica que, ao seu turno, implica em significativa demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO) não podendo ser lançado aos mananciais hídricos das regiões leiteiras. O objetivo desse trabalho foca o aproveitamento do efluente da Indústria de Laticínios aplicando o processo Fenton e Fenton / luz ultravioleta como tratamento desses efluentes. Os parâmetros físico-químicos analisados, nesta etapa do trabalho, foram a DQO, pH e a concentração do catalisador. Os resultados iniciais mostram que a presença de luz influencia diretamente o processo de degradação de compostos orgânicos presentes nesses efluentes, pois os valores de DQOs e, também, de pH apresentaram-se melhores nas amostras submetidas ao processo foto – Fenton, contudo, a concentração do catalisador interfere na oxidação desses poluentes orgânicos porque poderá impedir a penetração da luz na solução.

Palavras-chave: efluentes, eichornia crassipes, fenton, processos oxidativos

Introdução

A Indústria de Laticínios é capaz de gerar resíduos de elevada capacidade poluente, mas que apresenta uma enorme importância econômica no contexto da produção nacional de alimentos.

Não há como se falar em produção do setor primário da economia sem se ter em consideração essa importantíssima contribuição da Agroindústria de Laticínios. Por outro lado, na crescente conscientização e importância que se vem imprimindo, mundialmente, as questões ambientais, igualmente, não há que se falar em liberação de resíduos poluentes ao ambiente, qualquer que seja a justificativa. A saída, então, é o desenvolvimento de técnicas de tratamento/aproveitamento desses efluentes de modo tal a se minimizar ou impedir totalmente a agressão ao meio resultante do desenvolvimento econômico.

A fotocatalise homogênea é um dos processos oxidativos avançados (POAs) que vem se destacando como uma promissora tecnologia para descontaminação ambiental.

Diversos setores da atividade industrial e agrícola geram grandes quantidades de resíduos tóxicos e de baixa biodegradabilidade para o meio ambiente, esses poluentes podem ser



corantes sintéticos, pesticidas, fertilizantes, percolatos de aterros sanitários e, até mesmo compostos orgânicos como proteínas, carboidratos e lipídeos.

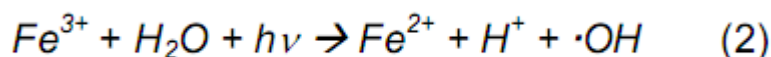
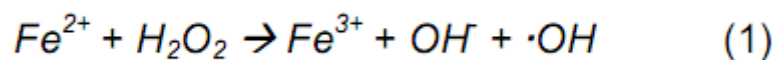
O soro de leite e os efluentes da indústria de laticínio apresentam elevada carga de matéria orgânica que, ao seu turno, implica em significativa demanda química de oxigênio (DQO). Se for simplesmente lançado aos mananciais hídricos das regiões leiteiras decerto significa um prejuízo incalculável ao meio ambiente. (FERREIRA, 2007)

Lipídios, carboidratos e proteínas constituem seus componentes principais a gerar a elevada DQO ou DBO. Esse fenômeno deve ser entendido como o aumento desenfreado de populações de microrganismos que se alimentam dos compostos orgânico presentes no efluente e que demandam, pela sua respiração, grandes volumes de oxigênio do meio afetando a fauna aquática, asfixiando-a. (VILLA, 2005)

POAs, em especial, aqueles baseados na reação de Fenton tem sido aplicados com sucesso no tratamento de efluentes industriais. Nos POAs há a mineralização dos compostos orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Esse tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas, é sua grande vantagem (DOMÈNECH, 2001).

As reações de degradação envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxila (OH^\bullet), é um processo limpo e não seletivo e ainda possibilita a utilização de radiação solar para aumentar a eficiência da degradação (NOGUEIRA, 1997 e NAIME, 2005)

Um desses processos é o processo Fenton. O reagente de Fenton há muitos anos é conhecido e utilizado, mas apenas recentemente, descobriu-se que ao ser submetido a uma luz ultravioleta (UV) torna-se uma excelente ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis. O processo consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada com Fe^{2+} , em meio ácido, gerando radicais hidroxila (OH^\bullet), reação de Fenton, e íons férricos (Fe^{3+}) que sofrem fotólise, pela ação da radiação UV/visível retornando ao estado de oxidação inicial reagindo novamente com o peróxido de oxigênio promovendo uma contínua fonte de radicais (VILLA, et al, 2005).



Esse processo tem se destacado por ser sensível a luz visível para comprimentos de onda maiores que 300 nm, possibilitando a utilização da luz solar ou luz fluorescente de luz negra. (VILLA, et al, 2005).

Material e Métodos

Os materiais utilizados à reação foram água destilada, ácido sulfúrico, água oxigenada (Vetec) e $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth). A reação foi realizada em reator fotoquímico adaptado, de acordo com Rocha, et al, 2007, contendo três lâmpadas fluorescentes.

As amostras foram coletadas em agroindústrias de fabricação de derivados de leite locais, filtradas com o intuito de eliminar as partes sólidas restantes. Em seguida foram



preparadas três soluções diferentes: a primeira contendo, apenas, soro de leite (prova em branco); a segunda, soro de leite e peróxido de hidrogênio em concentração 30 % (v/v); a terceira, o soro de leite contendo peróxido de hidrogênio e $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Em um terceiro momento, essas soluções foram adicionadas no reator fotoquímico e submetidas à radiação luminosa por um tempo de 40 minutos. As reações foram realizadas em triplicata. Terminado o tempo de reação as amostras foram armazenadas em temperatura ambiente para serem submetidas a novos tempos de exposição em dias posteriores (1º dia; 2º dia; 4º dia; 8º dia; 16º e 32º dia)

Os parâmetros físico- químicos avaliados, também em triplicatas, foram pH e DQO. O monitoramento do pH foi analisado com um pHmetro digital e em três etapas distintas: antes da adição do catalisador, antes da reação e depois da reação. A DQO foi calculada usando o método de análise APHA 5220C, 1995.

Resultados e Discussão

Como análise dos resultados optou-se por fazer uma comparação entre os processos Fenton e foto-fenton, nos mesmos tempos e condições reacionais.

A Tabela 1, mostra os valores de concentração de DQO, DBO e o pH encontrados na literatura.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos do soro de leite oriundo da fabricação de queijos.

Soro do leite (não tratado)	
Parâmetro	Valor
DQO	6.000
DBO	35.000
pH	4,5

Ao se analisar o tratamento desse soro com os dois processos de oxidação, Gráfico 1, observa-se que a presença de luz influencia diretamente o processo de degradação dos poluentes, uma vez que há uma diminuição na DQO. Uma possível explicação para essa diminuição estar no fato de que a decomposição do peróxido de hidrogênio é mais eficiente, ou seja, gera um número maior de hidroxila, quando catalisada com ferro em presença de luz.

No primeiro dia da reação, as três amostras, tiveram suas DQOs calculadas e, em todos, os resultados foram semelhantes. A partir do segundo dia observa-se uma variação progressiva dessa demanda. A amostra contendo apenas soro de leite teve sua DQO aumentada significativamente em todo período analisado, e, também, apresentou as maiores taxas de DQO entre as três amostras.

As amostras submetidas ao processo Fenton comportaram-se, dentro do parâmetro analisado, melhores que as citadas anteriormente, contudo, o efeito da oxidação já é perceptível, tendo-se em vista que a DQO apresentou-se menor em período, chama-se a atenção o fato de, a partir do 8º dia o processo de oxidação permanece quase inalterado.

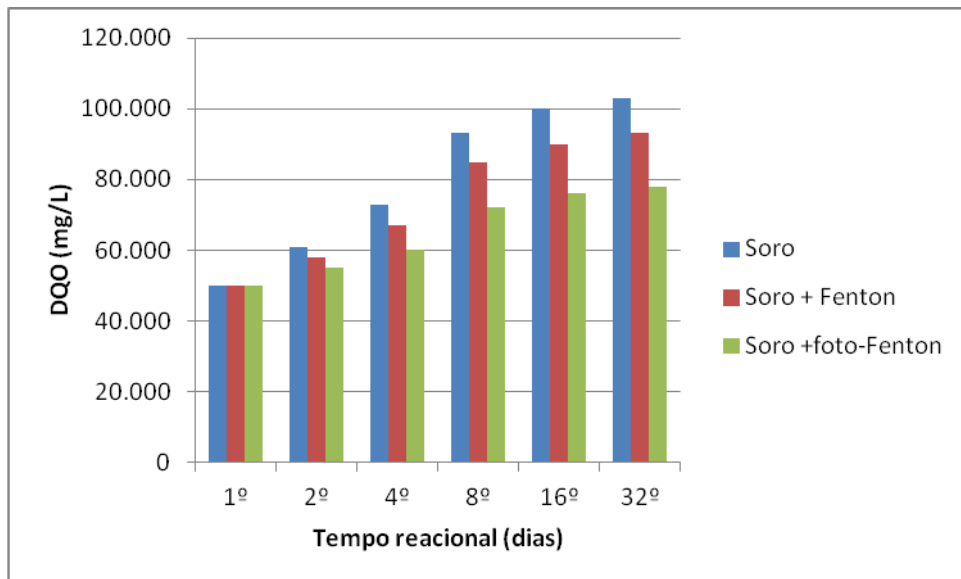


Gráfico 1: Parâmetros físico-químicos do soro de leite tratado pelos processos Fenton e foto-Fenton

A reação Fenton independe da luz para oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} isso causa uma dificuldade ou mesmo um impedimento para que o íon Fe^{3+} possa ser reduzido ao seu estado inicial e continuar o processo de degradação, em uma segunda etapa.

Nas amostras em que foram adicionados o reagente Fenton e submetidas a incidência de luz monocromática, a degradação dos compostos orgânicos foi superior em comparação aos outros dois processos, uma possível explicação estar no fato de que em uma reação foto-Fenton, por ter a presença de luz UV, a regeneração dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} é bem acentuada, e, além disso, há a formação de uma hidroxila adicional, ao sistema o que incrementa a taxa do processo de degradação.

Outro fator importante que explica esse incremento da degradação é o uso do peróxido de hidrogênio o qual, absorve a luz ultravioleta e usa a energia obtida, neste processo, para clivar as ligações O-O, formando dois radicais hidroxilas (OH^\bullet).

Os valores restantes de DQO podem ser justificados pela formação de produtos intermediários estáveis, que requerem um maior tempo para oxidação. Esses valores sofrem interferência direta do peróxido de hidrogênio residual e da concentração do catalisador.

Outro parâmetro físico-químico analisado foi o pH, uma vez que a o bom desempenho de uma reação de oxidação é diretamente dependente da acidez do meio reacional. O gráfico 2 mostra a medida que a reação se processa o acidez é aumentada, ou seja, os valores ficam mais próximos de zero, contudo esse comportamento é mais acentuado nas amostras contendo o reagente Fenton e exposto a Luz.

Baixos valores de pH são conseqüência da acidificação pelo processo Fenton, assim, a redução do pH, após à oxidação, pode estar relacionada com a formação de íons H^+ durante a reação de oxidação e, também, de ácidos carbônicos resultantes do CO_2 gerado.

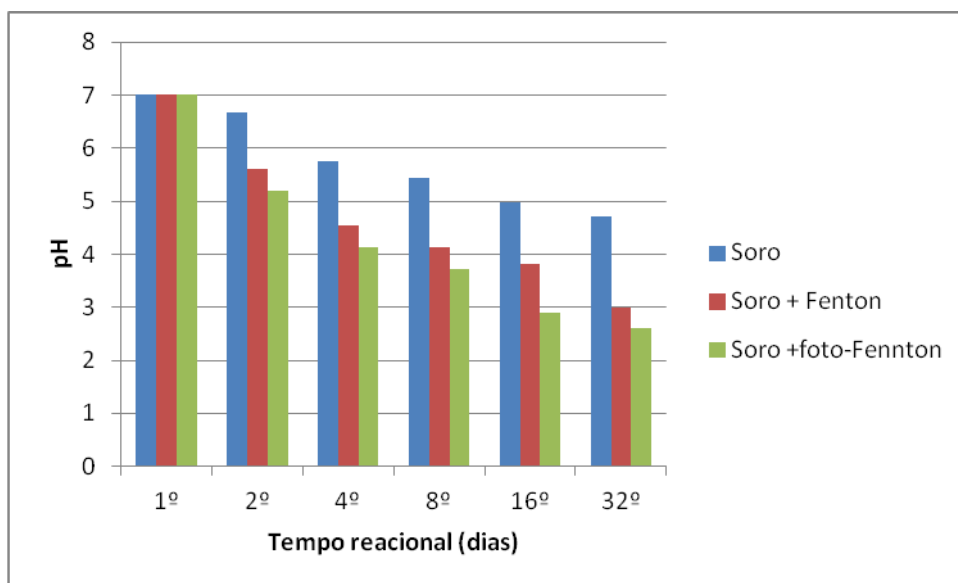


Gráfico 2: Valores de pH das amostras reacionais.

Alguns autores afirmam que o efeito do pH do meio reacional na taxa de oxidação fotocatalítica é complexo e depende do meio em análise, mas especificamente, da interação eletrostática entre o catalisador e os poluentes, neste caso, carboidratos, lipídeos e aminoácidos.

A concentração do catalisador é outro fato que pode influenciar, positiva ou negativamente, o processo de degradação. O aumento da concentração do catalisador gera um crescimento da quantidade de partículas irradiadas e, conseqüentemente, da taxa de geração de elétrons livres, até que se alcance uma concentração crítica, onde todas as partículas estão irradiadas, a partir desse ponto, o aumento da concentração do catalisador aumenta o espalhamento da luminosidade e diminui a penetração da luz na solução. A Tabela 2 mostra que o aumento da concentração do sulfato ferroso diminui, consideravelmente, a oxidação dos compostos orgânicos, evidenciado pela diminuição da demanda química de oxigênio.

Tabela 2: Relação da concentração do catalisador com a DQO e o pH.

[FeSO ₄ · 7 H ₂ O] mg/L	DQO (mg/L)	pH
0	55.000	7,00
5	67.000	4,43
10	70000	4,12
15	71000	4,10

Conclusões

As reações de oxidação de compostos poluentes tornando-os inócuos ao meio ambiente pode ser otimizada ou melhorada com o uso de técnicas convencionais já conhecidas, porém aprimoradas. O processo Fenton, mesmo sendo conhecido há anos, mostrou-se bastante eficaz quando associado à luz ultravioleta, cujo comprimento de onda está na faixa do visível.



Essa possibilidade conduz a um campo de estudo bastante promissor, pois possibilita o desenvolvimento/aprimoramento de tratamento de efluentes usando reagentes químicos de baixo custo econômico e a luz solar como fonte de radiação direta, o que pode representar uma técnica simples, de fácil aplicabilidade e viável economicamente capaz de promover a descontaminação dos efluentes excedentes da produção industrial de derivados do leite.

Solucionar integralmente ou, pelo menos, minimizar substancialmente, a natureza poluente dos efluentes da indústria de laticínios representará um avanço tecnológico, social e econômico sobremodo relevante para o contexto nacional, pelo reaproveitamento do potencial hídrico industrial (reutilização das águas servidas na indústria pela indústria), pelo desenvolvimento de produtos secundários utilizáveis na economia e pela retirada de significativa fonte poluidora do cenário ambiental.

Agradecimentos

Ao Cnpq pelo incentivo e apoio financeiro e ao IFCE.

Referências citadas

ALMEIDA, E., Santos; Tratamento do efluente da indústria do queijo por processos biológicos e químicos; Tese de doutorado; Universidade Estadual de Campinas- SP; 2004

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M.I.; Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: CYTED.;2001, Argentina. 26p.

FERREIRA, Isabel Cristina Santos. Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2007

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental; Química Nova, 21; 1; 1998.

ROCHA, O.R.S.; SILVA, R. F.; et al; Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo; 4º DPETRO, Campinas, SP; Outubro de 2007.

VILLA, Ricardo Dalla; SILVA, Milady R. A.; Potencial de Aplicação do Processo Foto-Fenton/Solar Como Pré-Tratamento de Efluente da Indústria de Laticínios; Quim. Nova, Vol. 30, 8, 1799-1803, 2007.



19 a 21 de outubro - Ciência, tecnologia e inovação: ações sustentáveis para o desenvolvimento regional