



II-055 – ESTUDO SOBRE A APLICABILIDADE DOS PROCESSOS FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE LACTICÍNIOS

Mayara de Sousa Moura⁽¹⁾

Graduanda de Química Industrial (UEPB). Aluna de Iniciação Científica PIBIC/UEPB

Heyde Dayzzyanne Paolly P. Leal Medeiros

Graduanda de Química Industrial (UEPB). Aluna de Iniciação Científica PIBIC/UEPB

Fernando Fernandes Vieira

Engenheiro Químico (UFPB, 1986), Mestre em Engenharia Química (UFPB, 1989), Doutor em Engenharia Mecânica (UFPB, 2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Carlos Antônio Pereira de Lima

Engenheiro Químico (UFPB, 1988), Mestre em Engenharia Química, (UFPB, 1992), Doutor em Engenharia Mecânica, (UFPB, 2002). Professor Titular do Departamento de Química (UEPB).

Geralda Gilvânia de Lima

Engenheira Química (UFPB, 1988), Mestre em Engenharia Química, (UFPB, 1992), Doutora em Engenharia Mecânica, (UFPB, 2002). Professora Titular do Departamento de Química (UEPB).

Endereço⁽¹⁾: Rua Quitéria Batista da Silva, nº 46 - PB - CEP: 58108-403 - Brasil - Tel: (83) 3339-5936 - e-mail: mayarpk@hotmail.com

RESUMO

O soro de queijo é o líquido remanescente da precipitação e remoção da gordura e da caseína do leite. Este subproduto representa 85 a 95% do volume de leite e retém cerca de 55% dos nutrientes deste, contendo cerca 4 a 5% de lactose, 0,6 a 0,8% de proteínas, 0,03 a 0,01% de gordura, 0,5 a 0,8% de minerais e 0,2 a 0,8% de ácido láctico. No Brasil, as indústrias produtoras de queijo em geral são de pequeno porte, não possuindo meios econômicos ou tecnologia disponível para o reaproveitamento do soro de queijo. Neste caso, este rejeito pode ser considerado um poluente extremamente problemático, devido à sua elevada carga orgânica e grande volume gerado, devendo ser tratado antes de ser descartado. Isto porque o soro possui Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 50 a 80 g L⁻¹ sendo este valor cerca de 100 vezes maior que a carga orgânica presente no esgoto doméstico. Sua descarga em cursos d'água pode provocar a destruição da fauna e da flora por ser um rejeito sujeito à rápida degradação por microrganismos, além de ocasionar problemas às estações de tratamento de esgotos e alterar a estrutura físico e química do solo reduzindo sua produtividade. Então surge a necessidade da aplicação dos processos oxidativos avançados tais como o Fenton e o Foto-Fenton. As amostras de soro de queijo submetidas a esses tratamentos mostraram uma forte dependência com o pH do meio onde os melhores resultados ocorreram em pH 3 e também na relação da quantidade de peróxido de hidrogênio como sendo duas vezes maior que a de sulfato ferroso provocando uma maior remoção. Conforme os resultados obtidos ambos os tratamentos mostraram ser bastante eficientes e promissores principalmente o Foto-Fenton no tratamento de efluentes não biodegradáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Laticínios, Fenton, Radiação

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial das últimas décadas tem gerado efluentes potencialmente poluidores causando grande impacto ambiental constituindo-se assim em um dos maiores problemas da sociedade moderna. Por isso tem havido uma preocupação e conscientização cada vez maior com relação aos problemas ambientais associados às atividades industriais, de maneira que os órgãos ambientais das esferas federais, estaduais e municipais têm procurado fazer cumprir as leis de controle de emissão de poluentes que estão cada vez mais restritivas pelas indústrias, e estas, por sua vez vêm buscando alternativas para se adequar às normas impostas pela legislação ambiental. Dentre os processos físicos e químicos aplicáveis ao tratamento do soro de queijo, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são as alternativas tecnológicas extremamente eficientes para degradação dos compostos orgânicos presentes no mesmo.

Este trabalho avaliou a aplicabilidade dos processos Fenton e Foto-Fenton em escala de bancada, no tratamento do soro de queijo proveniente de uma queijaria da cidade de Campina Grande - PB. Foi avaliado a

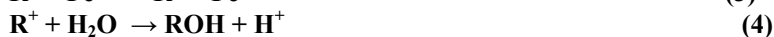


influência de diversos parâmetros operacionais tais como: tempo, pH, concentração de Ferro (+2) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e incidência de radiação, sobre a taxa de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e minimizar o impacto causado por este efluente.

Estudos da aplicação de processos químicos para o tratamento do soro de leite, que vêm sendo lançado no ambiente, vão de encontro com a necessidade de propostas para solucionar a problemática de disposição do soro pelas indústrias queijeiras. Dentre estes processos podemos citar o Fenton e o Foto-Fenton.

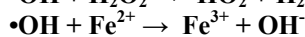
Processo Fenton

O sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva a formação de radicais hidroxilas. Se o peróxido de hidrogênio é adicionado a um sistema contendo um substrato orgânico (RH) em meio ácido e com excesso de íons ferrosos, uma complexa reação de redox ocorrerá (SPZYRKOWICZ et al., 2001, apud WALLING e KATO, 1971).

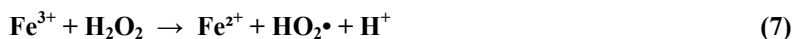


Os íons Fe^{2+} reagem com o peróxido de hidrogênio para gerar radicais $\bullet\text{OH}$, os quais então reagem com os poluentes orgânicos RH, causando sua decomposição química.

Outras reações competitivas também podem ocorrer:



A decomposição do peróxido de hidrogênio e também catalisa pelo íon Fe^{3+} . Neste processo, o peróxido é decomposto a moléculas de água (H_2O) e oxigênio (O_2), e uma concentração estacionária de Fe^{2+} é mantida durante a decomposição.



A velocidade inicial de remoção de poluentes orgânicos pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito menor do que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} com respeito ao H_2O_2 .

A eficiência do processo Fenton depende profundamente de fatores tais como pH da solução, quantidade do peróxido de hidrogênio adicionada e dosagem de íon férrico.

O reagente Fenton é mais efetivo em pH entre 2 e 4, com um pH ótimo de aproximadamente 3 (AHN et al., 1999, SAFARZADEH-AMIRI et al., 1996, SZPYRKOWICZ et al., 2001, APLIN e WAITE, 2000, HERRERA et al., 2000). Safarzadeh-Amiri et al., (1996) explicam que o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ tem uma atividade catalítica máxima a pH entre 2,8 e 3,0. Um decréscimo no pH reduz essa reatividade catalítica, sendo que em pH baixos, a complexação do Fe^{2+} é inibida.

Em pH elevados, flocos e precipitados de ferro podem ser formar. A inatividade do reagente Fenton a pH maior que 4 pode ocorrer devido a três fatores: decomposição mais rápida de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio; oxidação do Fe^{2+} por outro oxidante que não seja o peróxido de hidrogênio; ou ausência de produção de radicais hidroxila pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 nessa região de pH (APLIN e WAITE, 2000).

Processo Foto-Fenton

A velocidade de remoção de poluentes orgânicos e a mineralização com os reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ podem ser consideravelmente aumentada por radiação ultravioleta ou luz visível.

Uma pequena quantidade de catalisador contendo Fe^{2+} é adicionada á água, o pH é ajustado para um valor entre 2 e 4, e segue-se um tratamento por radiação.

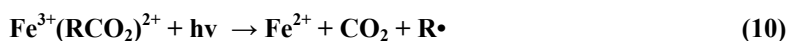
O aumento das velocidades de reação é provavelmente devido à (SAFARZADEH-AMIRI ET ALL., 1996):

A incidência da radiação ultravioleta ao o íon Fe^{3+} hidroxilado $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^{2-}$ em solução aquosa produz o íon Fe^{2+} e o radical $\bullet\text{OH}$:



Esta é uma reação dependente do comprimento de luz, sendo que a geração de Fe^{2+} e $\bullet\text{OH}$ diminui com o aumento do comprimento de onda. Além da produção de radicais hidroxilas, tem se o íon Fe^{2+} gerado pode participar da reação de Fenton, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ adicionais e, portanto, acelerando a remoção de contaminantes.

Os íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos (por exemplo, o ânion do ácido oxilato). Estes complexos são fotoquimicamente ativos e geram íons Fe^{2+} quando irradiados.



O radical $\text{R}\bullet$ pode sofrer degradação ao reagir com oxigênio dissolvido. Os íons Fe^{2+} podem por sua vez participar da reação de Fenton, gerando radicais $\text{OH}\bullet$ adicionais. Os carboxilatos são formados durante oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos e, portanto, a descarboxilação, geralmente desenvolve um papel importante no tratamento e mineralização de contaminantes orgânicos.

Certamente, uma das principais vantagens do processo Foto-Fenton está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de H_2O_2 requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300nm, o sistema Foto-Fenton pode ser processar com radiação da faixa de 410 a 550nm (NEYES e BAEYENS, 2003; PACHECO, 2004). Tal fato tem motivado grande número de estudos no sentido de implementar sistemas de tratamentos utilizando o processo Foto-Fenton com irradiação solar.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), do Departamento de Química (DQ) do Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. O soro do queijo foi originado de uma queijeira da cidade de Campina Grande. Inicialmente o soro de queijo foi tratado em um reator fotocatalítico de batelada.

Foi feito um planejamento experimental do tipo fatorial, cujo objetivo foi determinar o número de experimentos a ser realizado, para que seja possível avaliar a influência de diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento e montado um reator fotocatalítico do tipo tanque operando em batelada, em escala de bancada (Fig. 01). O sistema experimental possui uma câmara com lâmpadas ultravioletas, sistema de agitação eletromagnético e aquecimento elétrico.



Figura 01 – Sistema Experimental

Ensaio Cinético de Degradação Usando o Processo Fenton e Foto-Fenton

Para a realização do tratamento do soro de queijo foi utilizado um reator fotocatalítico, sendo o processo foto-fenton com o acréscimo de irradiação UV. Nele o tratamento foi efetuado através da utilização de um volume de 500 mL de soro de queijo, ajustando seu pH nas faixas 3 e 9 mediante a adição de um ácido (ácido clorídrico) ou base (hidróxido de sódio), conforme o necessário. As concentrações de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e de Fe^{2+} foram de 250 e 500 mg/L. Depois de intervalos de tempo regulares (a cada 1 e 3 hs), amostras de 15 mL eram retiradas e diluídas (1:500) para que fossem feitas as caracterizações químicas das mesmas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência do pH

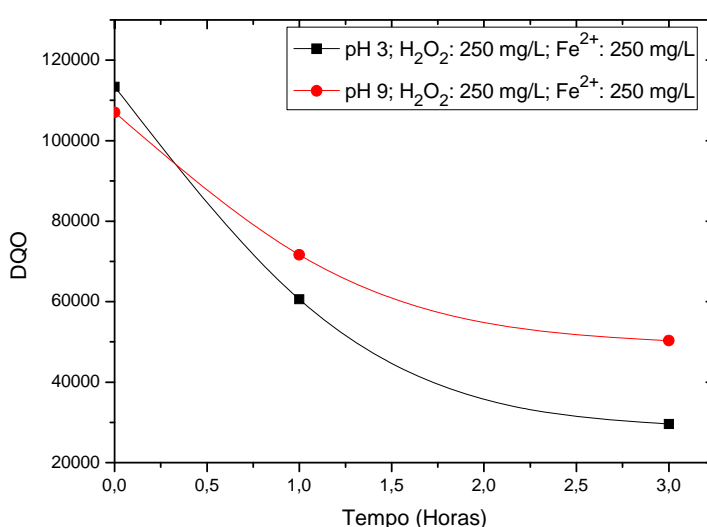


Figura 02 – Decaimento da DQO em função do pH (Fenton)

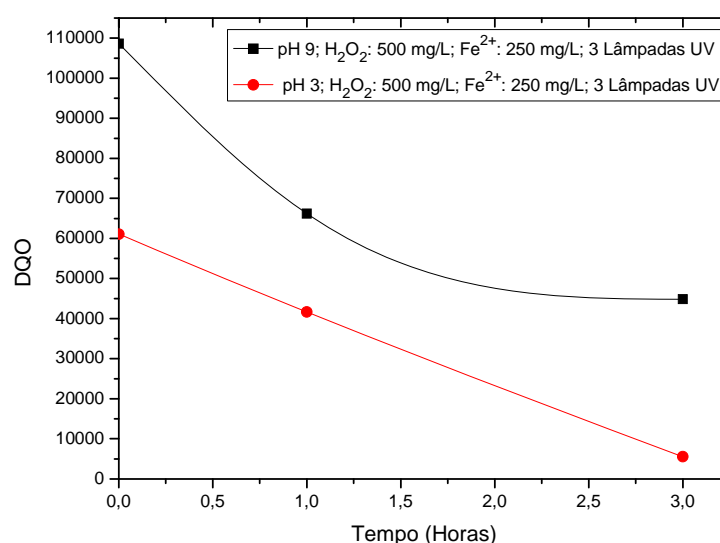


Figura 03 – Decaimento da DQO em função do pH (Foto-Fenton)



As Figuras 02 e 03 demonstram que os experimentos 01 e 03 com pH 3 apresentou uma maior remoção da DQO isso ocorreu porque o meio ácido permite uma eficiente remoção de matéria orgânica. Os experimentos 02 e 04 apresentou uma menor remoção devido ao meio estar com um pH 9 (alcalino), logo a precipitação do ferro na forma de hidróxido de ferro impossibilita a formação do radical hidroxila ocasionando uma baixa remoção.

Influência do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

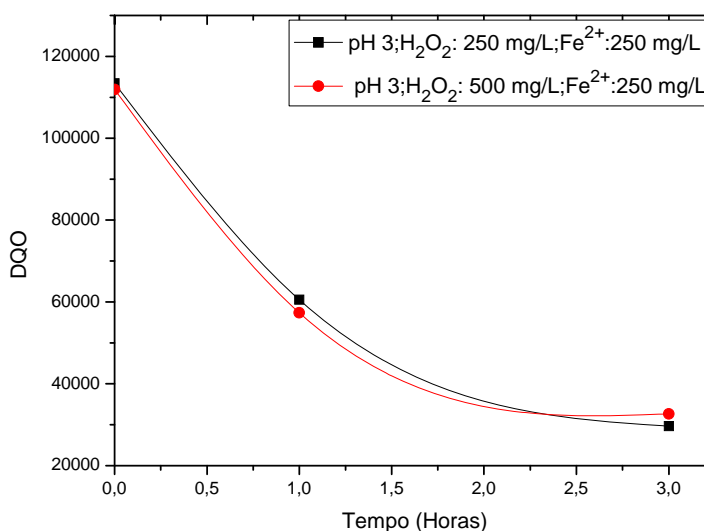


Figura 04 – Decaimento da DQO em função do Peróxido de Hidrogênio (Fenton)

A Figura 04 demonstra que o experimento 05 apresentou uma remoção maior da DQO isso ocorreu devido ao fato de que para cada mol de íon ferroso é necessário um mol de peróxido de hidrogênio para que ocorra a formação de um mol de radical hidroxila o que conduz a uma melhor remoção de DQO, no caso do experimento 06 a relação da quantidade de sulfato ferroso é a metade da quantidade de H_2O_2 onde verificou-se uma menor remoção da DQO devido a insuficiência de ferro e o excesso de peróxido

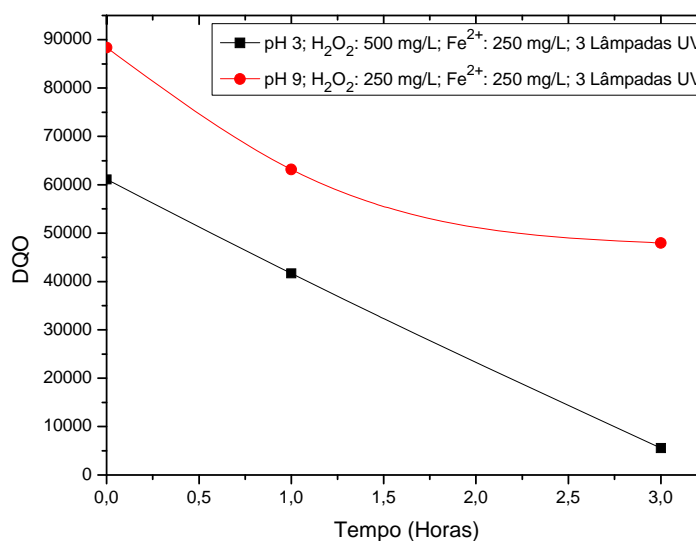


Figura 05 – Decaimento da DQO em função do Peróxido de Hidrogênio (Foto-Fenton)



A Figura 05 demonstra que o experimento 07 apresentou uma maior remoção da DQO que o experimento 08, isso ocorreu devido o fato do íon ferroso ser o reagente limitante sendo totalmente consumido pela alta concentração de peróxido de hidrogênio dando origem aos radicais hidroxila que irão reagir com a matéria orgânica causando sua decomposição química.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que Os processos Fenton e Foto-Fenton apresentaram-se de forma satisfatória no tratamento do soro de queijo, onde verificou-se uma maior remoção da DQO da amostra do soro de queijo em pH 3 queijo porque o meio ácido permite uma eficiente remoção da matéria orgânica, em comparação com pH 9 (alcalino) onde ocorreu uma menor remoção da DQO. Apesar do promissor potencial de aplicação como método de descontaminação, a implantação de sistemas de tratamento em escala real ainda está no início, devido à escassez de estudos sobre engenharia do processo fotocatalítico. No entanto, a adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando a minimização da geração de resíduos é sem dúvida a estratégia mais adequada para garantir a melhor qualidade do meio ambiente a longo prazo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APLIN, R.; WAITE, T. D., (2000). Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. *Water Science and Technology*, 42 (5-6), 345-354.
2. HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J., (2000). Photochemical activated degradation of reactive dyes. Statistical modeling of the reactor performance, *Jornal of Photochemistry and Photobiology*, 135, 45-51.
3. NEYENS, E.; BAEYENS, J., (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Jornal of Hazardous Materials*. V. B98, p.33-50.
4. PACHECCO, J.R., (2004). Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolato de aterro sanitário, Curitiba. Dissertação (mestrado em química), UFPR.
5. SARFARZADEH-AMARI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R., (1996). The use of iron in advanced oxidation processes. *Jornal of Advanced Oxidation Technologies*, 1 (1), 18-26.
6. SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. (2001). A comparative study of oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Wat, res.*, 35 (9), 2129-2136 apud WAALING, C.; KATO, S., (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion, 93, 4275-4281.