

Tratamento de Efluentes da Indústria de Processamento de Alimentos Via Processo Foto-Fenton Artificial

Katiussia S. Crestani¹, Paulo R. Schmidt Junior¹, Diego R. Manenti^{1*}, Fernando H. Borba^{1**}, Aparecido N. Módenes¹, Fernando R. Espinoza-Quiñones¹, Soraya M. Palácio¹, Nora D. Mora²

¹Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus* de Toledo - Rua da Faculdade, 645. Jardim Santa Maria – Toledo - PR – Brasil (*Bolsista Capes) (**Bolsista PTI C&T/FPT)

²Laboratório de Materiais – LAMAT – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus* de Foz do Iguaçu - PR – Brasil

kati_crestani@hotmail.com

Abstract. *In this work, the organic pollutant removal from a food processing industry has been investigated by using the artificial irradiation-based photo-Fenton technique in lab-scale system. A 2³ factorial experimental design was applied in order to optimize the photo-Fenton process, being evaluated on the basis of chemical oxygen demand (COD) reduction, decolourisation, and turbidity reduction. The best performance of the photo-Fenton process was achieved at 0.26 g Fe²⁺L⁻¹ and 22.0 g H₂O₂ L⁻¹ concentrations, 2.5-4.0 initial pH range and 10 min reaction time, showing 93% COD reduction, 95% decolourisation and 98% turbidity reduction.*

Resumo. *Neste trabalho, foi investigada a remoção de poluentes orgânicos do efluente de uma indústria de transformação alimentícia com base na técnica foto-Fenton, utilizando irradiação artificial, em escala laboratorial. Foi aplicado um planejamento fatorial 2³ a fim de otimizar o processo foto-Fenton, baseado na avaliação da demanda química de oxigênio (DQO), descoloração e redução da turbidez. O melhor desempenho do processo foto-Fenton foi alcançado para as concentrações de Fe²⁺ = 0,26 g L⁻¹ e H₂O₂ = 22,0 g L⁻¹, o pH inicial no intervalo de 2,5 a 4,0 e o tempo de reação em 10 minutos, apresentando 93% na redução da DQO, 95% de descoloração e 98% de redução da turbidez.*

1. Introdução

As indústrias de transformação de alimentos figuram entre as atividades mais poluidoras devido aos grandes volumes de água que seus processos requerem. Os efluentes oriundos deste tipo de processos são caracterizados por conter altos teores de proteínas e lipídeos, os quais são responsáveis pelas alterações dos parâmetros de controle ambiental tais como pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Algumas técnicas têm sido aplicadas no tratamento de diversos tipos de efluentes, tais como técnicas eletroquímicas [Espinoza-Quiñones *et al* 2009, Palácio *et al* 2009], tratamentos biológicos [Sottoriva 2006], e tratamentos químicos [Garcia *et al*

2009, Knittel e Schollmeyer 2008]. Nos últimos anos, uma nova tecnologia tem chamado a atenção dos pesquisadores, os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Este radical é não seletivo e promove a degradação de compostos orgânicos em tempos relativamente pequenos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que outros oxidantes como o Ozônio. Esta característica faz com que os POA apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental [Kajitvichyanukul e Jamroensan 2008, Huang *et al* 2008]. Dentre os POAs destaca-se o processo foto-Fenton, que caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pela reação entre sais ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) associado à irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm) [Makhotkina 2008, Primo 2008], promovendo mineralizações em tempos bem menores, quando comparado aos demais POAs [Lucas e Peres 2006, Garcia *et al* 2007, Liu *et al* 2007, Huang *et al* 2008, Makhotkina *et al* 2008, Primo *et al* 2008].

Este trabalho tem como objetivo aplicar o processo foto-Fenton, utilizando energia artificial como fonte de irradiação, para o tratamento de efluentes da indústria de alimentos. Para isto, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 baseado na avaliação dos parâmetros DQO, cor e turbidez, a fim de otimizar as variáveis de processo: pH inicial, tempo de reação e a concentração dos reagentes sulfato ferroso (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e análises do efluente

O efluente foi coletado em uma indústria de processamento de alimentos situada na região de Assis Chateaubriand (Paraná/Brasil). Todos os métodos utilizados para determinar os parâmetros físico-químicos são descritas no APHA (2005). A Tabela 1 apresenta as metodologias e os instrumentos utilizados nas análises.

Tabela 1. Metodologias e instrumentos utilizados nas análises

Parâmetros	Unidade	Metodologia	Instrumentos
DQO	mg L ⁻¹	Refluxo Digestivo Fechado	Bloco digestor e Hach – DR/2010
Cor	Pt-Co	APHA	Espectrofotômetro Hach – DR/2010
Turbidez	NTU	Nefelométrico	Turbidímetro Tecnal TB1000
pH			pH metro digital Tecnal TEC-2

Fonte: APHA (2005)

2.2. Reator foto-Fenton artificial

O reator de escala laboratorial é constituído por um becker (250 mL), agitador magnético, coletor de amostras e lâmpada comercial de alta pressão de vapor de mercúrio (Philips -250 W). Este foi montado em uma caixa de madeira revestida internamente por papel alumínio utilizando a luz das lâmpadas como fonte de irradiação artificial.

2.3. Procedimento experimental

Antes de cada experimento, o pH inicial do efluente foi ajustado pelas soluções padrões de NaOH (6 M) e H₂SO₄ (3 M). Assim, adiciona-se 200 mL do efluente no reator, seguido das soluções de peróxido de hidrogênio (30% v/v) e sulfato ferroso heptahidratado (10.000 mg L⁻¹) nas quantidades pré-estabelecidas. Alíquotas do efluente foram retiradas nos tempos de 120 minutos na etapa do planejamento e em 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos na etapa de otimização do tempo de reação, para análises dos parâmetros físico-químicos.

Baseado na redução dos parâmetros: DQO, descoloração e turbidez, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2³ completo com três experimentos nos pontos centrais [Barros Neto *et al* 2007], para avaliar a influência das variáveis de processo: pH inicial, e as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺. Nesta etapa, o tempo de reação utilizado foi de 120 minutos. Os níveis das variáveis foram adquiridos em testes preliminares e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2³

Variáveis	Coeficientes	Níveis		
		-	•	+
[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	<i>q</i> ₁	15,0	22,5	30,0
[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	<i>q</i> ₂	0,25	0,375	0,50
pH inicial	<i>q</i> ₃	3,0	5,0	7,0

Para estimar as condições ótimas de processo, foi realizada uma análise estatística que propôs um modelo do comportamento dos efeitos e das interações das variáveis de processo na redução dos parâmetros estudados. Esta análise apresenta as tabelas de efeitos e da análise de variâncias (ANOVA), a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados experimentalmente, e os gráficos 3-D.

Para otimizar o tempo de reação, foi realizado experimentos utilizando as melhores condições de processo, retirando alíquotas do efluente nos tempos de 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos, para avaliar os efeitos na descoloração, redução da DQO e aumento da condutividade.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do efluente

As características físico-químicas do efluente são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da caracterização do efluente

Parâmetros	Valor	Unidade
DQO	8600	mg L ⁻¹
Cor	13920	Pt-Co
Turbidez	2170	NTU
pH inicial	8,0	

3.2. Análise estatística

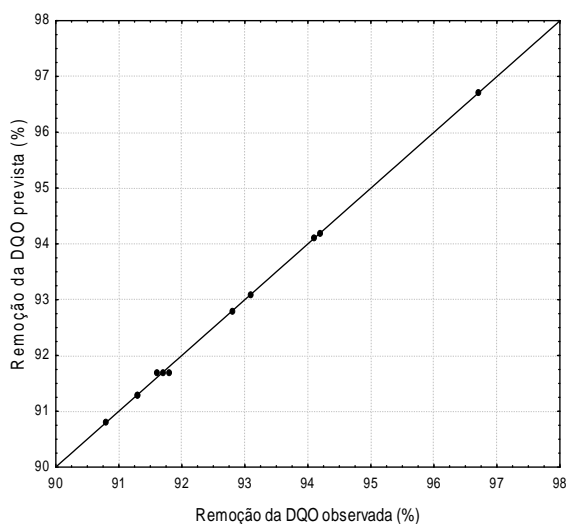
Os resultados obtidos, no planejamento fatorial 2^3 são apresentados na Tabela 4. A técnica foto-Fenton artificial apresentou reduções variando entre 91,3 a 96,7% da DQO, 97,7 a 99,5% de redução da cor e 98,4 a 99,9% de redução da turbidez.

Tabela 4. Planejamento fatorial 2^3 e os resultados da porcentagem de redução da DQO, cor e turbidez

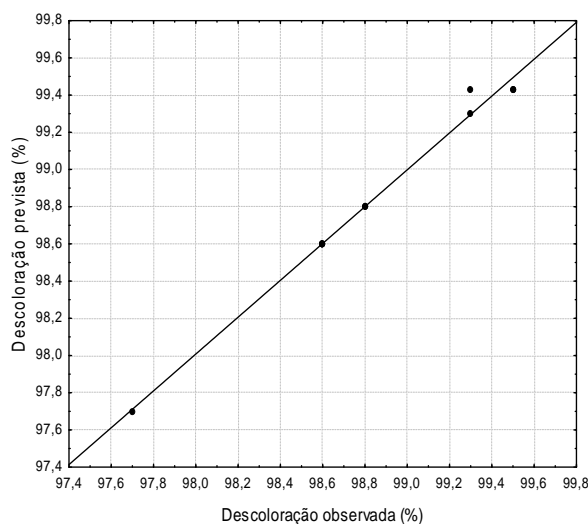
Exp.	Variáveis			%	%	%
	[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	pH	Redução DQO	Redução Cor	Redução Turbidez
1	-	-	-	93,1	98,6	98,8
2	+	-	-	92,8	98,6	99,3
3	-	+	-	96,7	98,8	98,7
4	+	+	-	90,8	98,8	99,7
5	-	-	+	91,3	97,7	98,4
6	+	-	+	94,2	98,6	99,5
7	-	+	+	91,3	99,3	99,5
8	+	+	+	94,1	98,6	99,6
9	•	•	•	91,7	99,5	99,9
10	•	•	•	91,6	99,5	99,8
11	•	•	•	91,8	99,3	99,5

Para explicar o comportamento da redução da DQO, da cor e da turbidez combinado com a ação das variáveis de processo, foi encontrado o modelo com termos lineares e as interações entre os coeficientes de acordo com a Equação 1, resultando em um bom ajuste entre os valores previstos e os valores observados, como mostra a Figura 1 a-c.

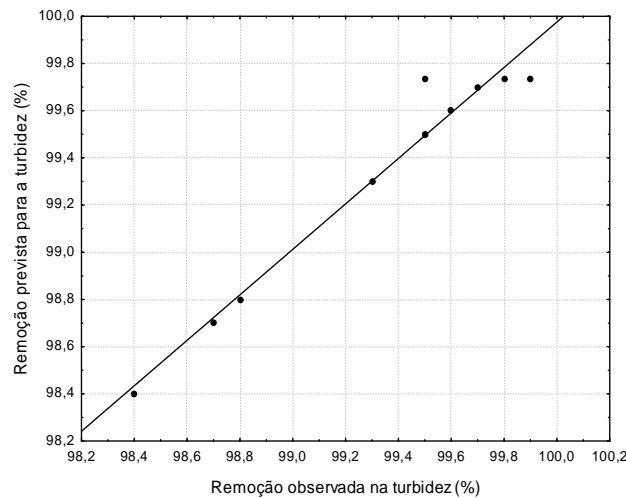
$$R = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} q_i q_j \quad (1)$$



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Correlação entre os valores observados para: (a) a remoção da DQO, (b) a descoloração e (c) a redução da turbidez correspondente aos valores previstos pela análise estatística

As respostas experimentais com base na remoção da DQO, da turbidez e da descoloração, permitiu estimar os efeitos entre os valores das variáveis conforme apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7 respectivamente. A importância das variáveis e os possíveis efeitos de suas ações combinadas foram avaliados pela análise de variância. A ANOVA é apresentada na Tabela 8.

Tabela 5. Efeito das interações entre as variáveis para a remoção da DQO com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) e $r^2 = 0,9993$

Variáveis	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	a_0	93,038	0,035	2631,498	<0,1
q_1	a_1	-0,062	0,035	-1,768	0,22
q_2	a_2	0,188	0,035	5,303	0,03
q_3	a_3	-0,313	0,035	-8,839	0,01
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-0,713	0,035	-20,153	<0,1
$q_1 \times q_3$	b_{13}	1,488	0,035	42,073	<0,1
$q_2 \times q_3$	b_{23}	-0,213	0,035	-6,010	0,03
$q_1 \times q_2 \times q_3$	b_{123}	0,688	0,035	19,445	<0,1

Tabela 6. Efeito das interações entre as variáveis para a descoloração com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) e $r^2 = 0,9906$

Variáveis	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	a_0	98,625	0,041	2415,809	<0,1
q_1	a_1	0,025	0,041	0,612	0,60
q_2	a_2	0,250	0,041	6,124	0,03
q_3	a_3	-0,075	0,041	-1,837	0,21
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-0,200	0,041	-4,899	0,04
$q_1 \times q_3$	b_{13}	0,025	0,041	0,612	0,60

$q_2 \times q_3$	b_{23}	0,150	0,041	3,674	0,07
$q_1 \times q_2 \times q_3$	b_{123}	-0,200	0,041	-4,899	0,04

Tabela 7. Efeito das interações entre as variáveis para a remoção da turbidez com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) e $r^2 = 0,9637$

Variáveis	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	a_0	99,188	0,074	1347,693	<0,01
q_1	a_1	0,337	0,074	4,586	0,04
q_2	a_2	0,188	0,074	2,548	0,13
q_3	a_3	0,063	0,074	0,849	0,49
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-0,062	0,074	-0,849	0,49
$q_1 \times q_3$	b_{13}	-0,038	0,074	-0,510	0,66
$q_2 \times q_3$	b_{23}	0,113	0,074	1,529	0,27
$q_1 \times q_2 \times q_3$	b_{123}	-0,187	0,074	-2,548	0,13

Para que o modelo seja considerado válido dentro do intervalo de confiança de 95%, o fator resultante da análise de ANOVA ($F_{calculado}$) deve ser maior que o fator de Student ($F_{tabelado}$), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Teste da ANOVA prevista para a remoção dos parâmetros avaliados

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F		Nível de significância
					Calculado	Tabelado	
DQO	Regressão	30,9	8	3,86	386,0	4,46	0,08
	Resíduos	0,02	2	0,01			
	Total	30,92	10				
Descoloração	Regressão	2,81	6	0,467	93,4	4,53	0,113
	Resíduos	0,02	4	0,005			
	Total	2,83	10				
Turbidez	Regressão	2,30	9	0,255	3,19	5,12	0,044
	Resíduos	0,08	1	0,08			
	Total	2,38	10				

Sendo o $F_{calculado}$ (386, 93,4 e 3,19) $>$ $F_{tabelado}$ (4,46, 4,53 e 5,12), podemos afirmar que o modelo (Equação 1) é válido somente para os parâmetros DQO e cor, para um intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos apresentados nas Tabelas 5 e 6, sugerem que a melhor eficiência do processo foto-Fenton artificial é alcançada com os valores mais baixo das concentrações de Fe^{2+} , e com os valores mais altos das concentrações de H_2O_2 . Como pode ser observado na Figura 2 a-b, os melhores resultados para a remoção da DQO são para o pH inicial variando entre 2,5 a 4,0, e as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} em 22,0 g L⁻¹ e 0,26 g L⁻¹ respectivamente.

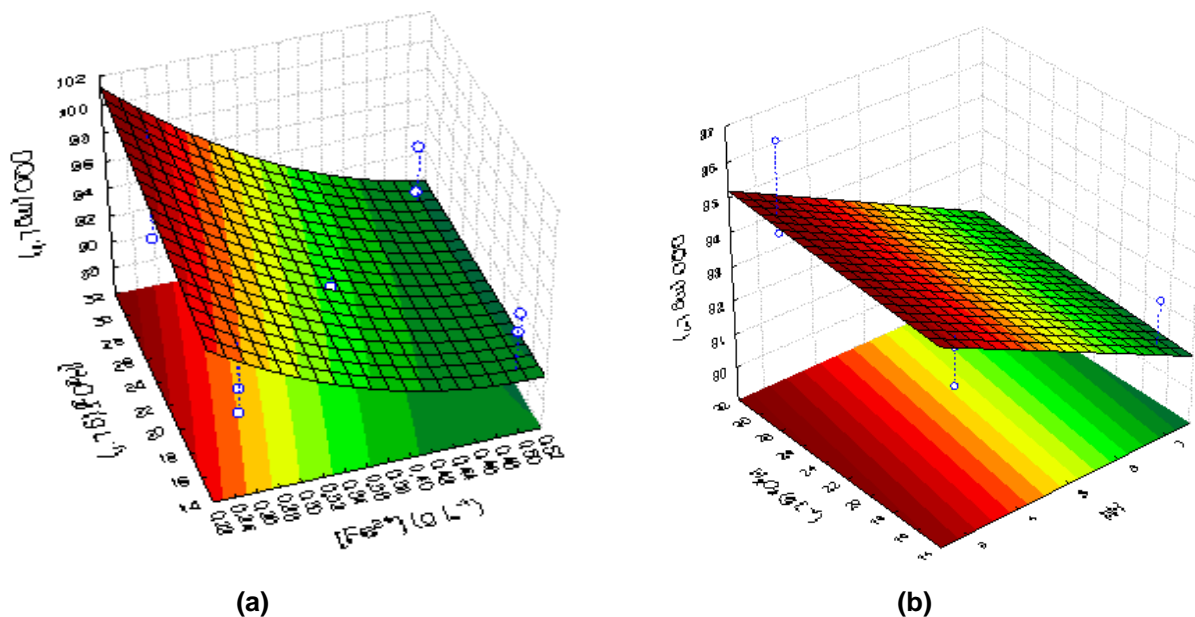


Figura 2. Superfícies de resposta obtidas dos resultados experimentais apresentados pelo planejamento fatorial 2^3 , sendo os dados experimentais a remoção da DQO (%) vs. concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 (a), e remoção da DQO (%) vs. pH inicial e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (b)

3.2. Efeito do tempo de reação foto-Fenton artificial

Baseado nos resultados adquiridos no planejamento fatorial 2^3 , foi utilizado as condições ótimas de pH, Fe^{2+} e H_2O_2 , para otimizar o tempo de reação da técnica. Os resultados da % de redução dos parâmetros DQO, cor e turbidez em relação ao tempo de reação são apresentadas na Figura 3. Os resultados apresentam que com apenas 10 minutos de reação, o processo atinge reduções em cerca de 93, 95 e 98% da DQO, descoloração e turbidez respectivamente. Após este tempo, a eficiência do processo mantém-se constante.

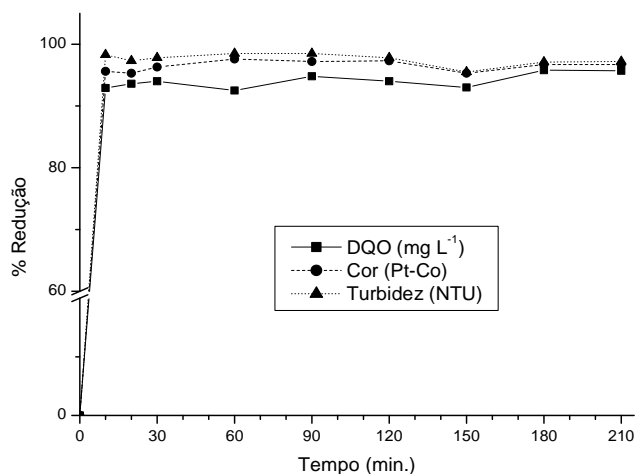


Figura 3. % redução dos parâmetros DQO, cor e turbidez em relação ao tempo de reação no processo foto-Fenton artificial

4. Conclusões

O melhor desempenho do processo foto-Fenton foi obtido com as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 0,26 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 22,0 \text{ g L}^{-1}$, pH inicial no intervalo de 2,5 a 4,0 e o tempo de irradiação artificial de 10 minutos. Nestas condições, o processo apresentou elevada eficiência de 93% na redução da DQO, 95% de descoloração e 98% de redução da turbidez.

Segundo os resultados apresentados neste trabalho, o processo foto-Fenton artificial mostra ser uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes da indústria de alimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e Fundação Parque Tecnológico Itaipu – PTI C&T/FPT, pelo apoio financeiro.

Referências

- APHA, AWWA, WPCF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Barros Neto, Benício, Scarminio, Ieda Spacino, Bruns, Roy Edward. (2007). Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. – 3º Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP.
- Espinoza-Quiñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., Silva, F. G., Szymanski, N., Kroumov, A.D., Trigueiros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by Electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. 151. 59-65 p.
- Garcia, J. C., Oliveira, J. L., Silva, A. E. C., Oliveira, C. C., Nozaki, J., de Souza, N. E. (2007). Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving $\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 147. 105-110 p.
- Garcia, J. C., Simionato, J. I., da Silva, A. E. C., Nozaki, J., de Souza, N. E. (2009). Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*, Volume 83, Issue 3, March 2009, Pages 316-322.
- Huang, Y. H; et al. (2008). Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*, 154. 655–662 p.
- Kajitvichyanukul, P., Jamroensan, A. (2008). Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. *J. of Env. Mana.*, V. 86, p. 545-553, 2008.
- Knittel, D. and Schollmeyer, E. (2008). Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 154. 83–91 p.
- Liu, R; et al. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. (2007). *Dyes and Pigments*, 73. 1–6 p.
- Lucas, M. S and Peres, J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71. 236–244 p.

- Makhotkina, O. S., Preis, S. V., Parkhomchuk, E. V. (2008). Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions. *Applied. Cat. B: Envir.*, 74. 134–140 p.
- Palácio, S. M., Espinoza-Quiñones, F. R., Módenes, A. N., Oliveira, C. C., Borba, F. H., Silva, F. G. J. (2009). Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by biossays. *Journal of Hazardous Materials.*, IN PRESS.
- Primo, O., Rivero, M. J., Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *J. of Haz. Mate.*, 153. 834–842 p.
- Sottoriva, P. R. S. (2006). “Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados”. Lorena-SP, 2006. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conservação de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.