



Otimização do processo foto-Fenton com irradiação UV no tratamento de efluentes de indústria de processamento de subprodutos de alimentos

**Katiussia S. Crestani, Paulo R. Schmidt Junior, Diego R. Manenti,
Fernando H. Borba, Aparecido N. Módenes**

Curso de Engenharia Química/ Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/ Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. (kati_crestani@hotmail.com)

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. Como fontes de irradiação UV, foram fixadas três lâmpadas comerciais de mercúrio acima do reator foto-Fenton dentro de uma caixa isolada. Foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 a fim de otimizar o processo foto-Fenton baseado na avaliação dos valores da demanda química de oxigênio (DQO). O modelo estatístico de segunda ordem proposto resultou em um bom ajuste linear, com as variáveis pH inicial e as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 sendo estatisticamente significativas para a remoção da DQO. O melhor desempenho do processo foto-Fenton artificial foi alcançado para as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 0,26 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 22,0 \text{ g L}^{-1}$, e o pH inicial em 3,0. Nestas condições, o processo obteve ótima eficiência na redução dos parâmetros com apenas 10 minutos de reação, apresentando 93% na redução da DQO, 95% de descoloração e 98% de redução da turbidez.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos; Processo Oxidativo Avançado; Planejamento experimental.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

Abstract: In this work, the organic pollutant removal from a food by-product processing industry has been investigated by using the UV-based photo-Fenton technique in lab-scale system. As source of UV radiation three mercury commercial lamps were put above the photo-Fenton reactors within an external irradiation-isolated box. A 2^3 factorial experimental design was applied in order to optimize the photo-Fenton process, being evaluated on the basis of chemical oxygen demand (COD) values. A second order statistical model was proposed to fit the experimental data, showing that the initial pH, Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations are 95% significant parameters for COD reduction. The best performance of the UV-based photo-Fenton process was achieved on $0.26 \text{ g Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ and $22.0 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ concentrations, 3.0 initial pH range and 10 min reaction time, showing 93% COD reduction, 95% decolorisation and 98% turbidity reduction.

Key words: Organic pollutants; Advanced Oxidation Process; Experimental design.

Theme Area: Environmental Technologies

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



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

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 POAs 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 *et al.*, 2008; PRIMO *et al.*, 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 UV, para o tratamento de efluentes da indústria de alimentos. Para isto, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 baseado na avaliação do parâmetro da DQO, a fim de otimizar as variáveis de processo: pH inicial, e as concentrações dos reagentes sulfato ferroso (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O tempo de reação foi otimizado baseado nos valores de redução da DQO, descoloração e turbidez.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

O efluente em estudo foi coletado em uma indústria de processamento de alimentos situada na região de Assis Chateaubriand (Paraná/Brasil). O H_2O_2 (30%), o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação.

2.2 Reator foto-Fenton artificial

O reator de escala laboratorial é constituído por becker de 500 mL, agitadores magnéticos e coletores de alíquotas, montados na forma que a solução fique a aproximadamente 30 cm de distância das fontes de radiação (três lâmpadas de alta pressão de mercúrio, Philips – 250 W). As lâmpadas são fixadas verticalmente na parte superior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm).

2.3 Procedimento experimental

Antes de cada experimento, o pH inicial do efluente foi ajustado pelas soluções padrões de NaOH (6 M) e H_2SO_4 (3 M). Assim, adiciona-se 200 mL do efluente no reator, seguido das soluções de peróxido de hidrogênio (30% v/v) e sulfato ferroso hepta-hidratado (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.



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

2.4 Planejamento experimental

A influência dos três parâmetros operacionais do reator (POR): pH inicial e a concentração dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} , foram investigadas baseadas na eficiência de redução da DQO, de acordo com um planejamento experimental fatorial 2^3 completo com triplicata nos pontos centrais (BARROS NETO *et al.*, 2007). Os três níveis dos POR foram obtidos em testes preliminares e são apresentados na Tabela 1. Na análise do processo foto-Fenton, onde os valores dos POR podem influenciar nas respostas experimentais em termos de redução dos valores da DQO, espera-se que as respostas gráficas 3-D sejam certa função dos níveis dos parâmetros, permitindo a otimização dos valores dos POR. A análise de variância (ANOVA) permite avaliar que tipo de interação entre os POR são estatisticamente significantes para a função resposta.

Tabela 1 - Variáveis e níveis dos parâmetros operacionais do reator

POR	Variáveis	Níveis		
		-	•	+
$[\text{Fe}^{2+}] (\text{g L}^{-1})$	q_1	0,25	0,375	0,50
$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{g L}^{-1})$	q_2	15,0	22,5	30,0
pH inicial	q_3	3,0	5,0	7,0

2.5 Determinações analíticas

Todas as metodologias utilizadas para determinar os parâmetros físico-químicos seguiram o Standard Methods (APHA, 2005). O pH foi medido utilizando um pH metro digital (Tecnal TEC-2). A demanda química de oxigênio foi determinada pelo refluxo fechado/método colorimétrico. A turbidez (Nephelometric Turbidity Unit, NTU) foi determinada com um turbidímetro Tecnal, modelo TB1000. A cor foi mensurada utilizando um Espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-1610PC) no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) compreendido em 430 nm (PtCo) como descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Os valores percentuais de redução da absorvância (ΔAbs) foram calculados pela Equação (1).

$$\Delta\text{Abs}(\%) = 100 \frac{[Abs_0^M - Abs^M]}{Abs_0^M} \quad (1)$$

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do efluente não tratado

As características físico-químicas do efluente são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da caracterização do efluente

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

3.2 Análise estatística

Os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 são apresentados na Tabela 3.



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

Tabela 3 - Planejamento factorial 2³ completo e as respostas de redução da DQO

Exp.	Variáveis			Redução da DQO em 120 min. (%)
	[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	pH inicial	
1	-	-	-	93,1
2	+	-	-	92,8
3	-	+	-	96,7
4	+	+	-	90,8
5	-	-	+	91,3
6	+	-	+	94,2
7	-	+	+	91,3
8	+	+	+	94,1
9	•	•	•	91,7
10	•	•	•	91,6
11	•	•	•	91,8

A técnica foto-Fenton artificial apresentou reduções variando entre 90,8 a 96,7% da DQO, confirmando a ótima faixa de trabalho obtida nos testes preliminares dos níveis dos POR e a garantia de que com 120 minutos foram obtidos os melhores resultados. Assim, a análise estatística indicará uma tendência confiável da influência dos POR.

Baseado nos resultados da eficiência de redução da DQO e, combinado as ações das variáveis dos POR, foi proposto um modelo em termos lineares e as interações dos coeficientes, de acordo com a Equação (2), resultando em um bom ajuste entre os valores previstos e observados para a remoção da DQO como apresentado nas Figuras 1.

$$DQO = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} q_i q_j \quad (2)$$

onde R é a resposta experimental; q é o valor do POR ajustado; a_0 é a constante; a é o coeficiente dos termos lineares ajustados; b é o coeficiente associado com as interações lineares entre os valores dos POR ajustados; e N é o número do POR.

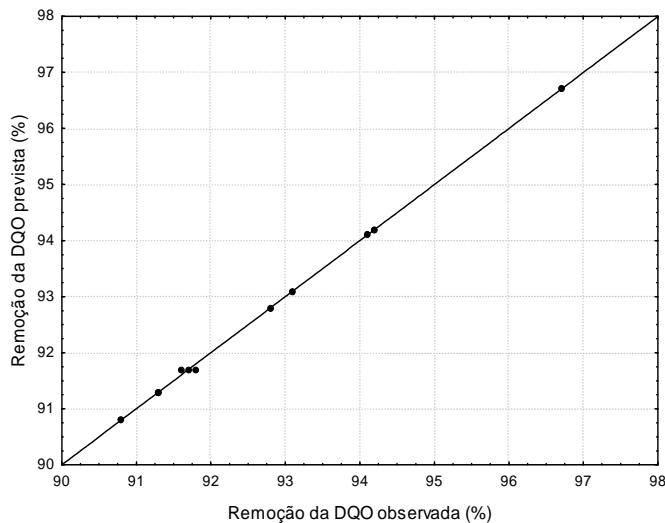


Figura 1 - Correlação entre os valores observados para a remoção da DQO correspondente aos valores previstos pela análise estatística

As respostas experimentais com base na remoção da DQO, permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com o ajuste linear dos coeficientes associados com os valores dos POR, conforme apresentados na Tabela 4.



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

Tabela 4 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes do modelo previsto para a remoção da DQO, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) e $r^2 = 0,9993$

Variáveis	Coeficientes	Valor	Desvio padrão	t _{exp}	p-valor
q_0	a_0	93,038	0,035	2631,498	<0,01
q_1	a_1	-0,062	0,035	-1,768	0,22
q_2	a_2	0,188	0,035	5,303	<0,01
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	<0,01
$q_1 \times q_3$	b_{13}	1,488	0,035	42,073	<0,01
$q_2 \times q_3$	b_{23}	-0,213	0,035	-6,010	<0,01
$q_1 \times q_2 \times q_3$	b_{123}	0,688	0,035	19,445	<0,01

A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (2-way ANOVA), utilizando o software Statistica®, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Teste da ANOVA prevista para a redução da DQO

Fontes de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F		Nível de significância
				Cal.	Tab.	
Ressagem	30,9	8	3,86	386,0	4,46	0,08
Resíduos	0,02	2	0,01			
Total	30,92	10				

Baseado no total de 11 experimentos foi construído os gráficos 3-D em função das respostas (DQO), e os dados experimentais foram previstos utilizando um modelo de segunda ordem (ver Eq. (2)) para os valores de redução da DQO apresentando suas dependências em relação aos valores dos POR. 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 (ressagem) e aos resíduos, conforme apresentado na Tabela 5. Sendo o $F_{calculado}$ ($386,0 > F_{tabelado}$ (4,46)), podemos afirmar que o modelo (Equação 2) é válido para os valores de DQO, resultando em uma reprodução muito boa dos dados, com os valores dos coeficientes apresentados na Tabela 4. A análise estatística do planejamento fatorial 2³ completo apresentou os valores dos POR que tem influência significativa na remoção da DQO, proporcionando os valores estimados dos coeficientes a_1 , a_2 e a_3 .

Todos os parâmetros em termos lineares têm influência significativa ($p < 0,01\%$) para a eficiência do processo na remoção da DQO, exceto para a concentração de Fe^{2+} ($p\text{-valor} > 0,01$, ver Tabela 4). O efeito positivo ($a_2 > 0$, ver Tabela 4) em relação ao nível de concentração de H_2O_2 , sugere que a melhor eficiência do processo é alcançada com maiores concentrações deste reagente. Já o efeito negativo ($a_3 < 0$, ver Tabela 4) em relação ao nível do pH inicial, indica que a melhor eficiência do processo foto-Fenton na remoção dos poluentes é obtida com o pH inicial em meio ácido, resultados similares são encontrados em outros trabalhos que afirmam a melhor eficiência dos POAs nas mesmas condições (KAJITVICHYANUKUL e JAMROENSAN, 2008; KNITTEL e SCHOLLMEYER, 2008; MAKHOTKINA, 2008; PRIMO *et al.*, 2008).



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

Os resultados apresentados podem ser visualizados nas Figuras 2 e 3. As melhores condições do processo FF são com o pH inicial em meio ácido (3,0) e as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} em $22,0 \text{ g L}^{-1}$ e $0,26 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.

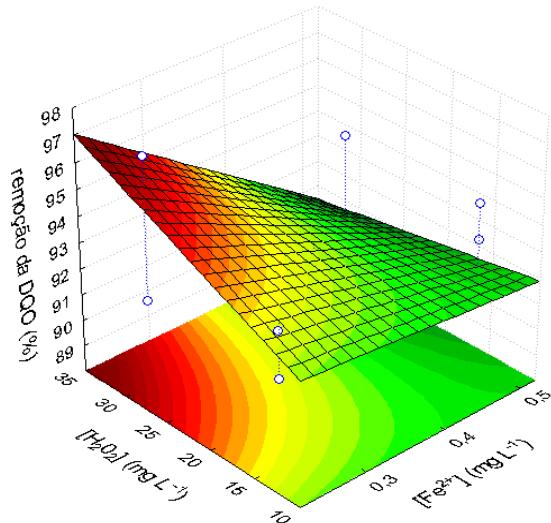


Figura 2 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 2^3 completo com triplicatas nos pontos centrais para o processo foto-Fenton, utilizando o efluente tratado, com os dados experimentais da remoção da DQO (%) em função da concentração de Fe^{2+} (q_1) e a concentração de H_2O_2 (q_2) com o pH inicial fixo em 3,0

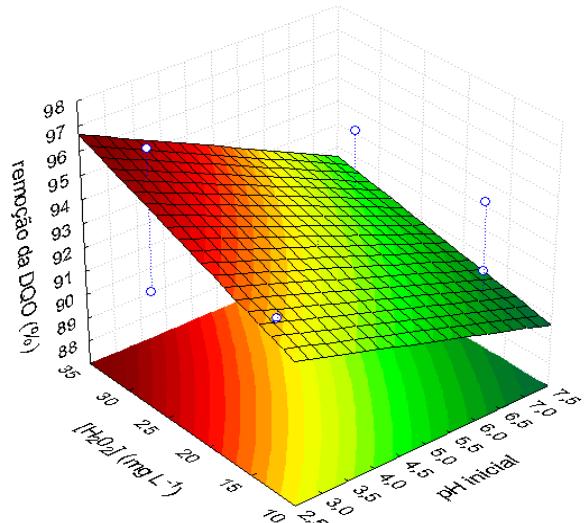
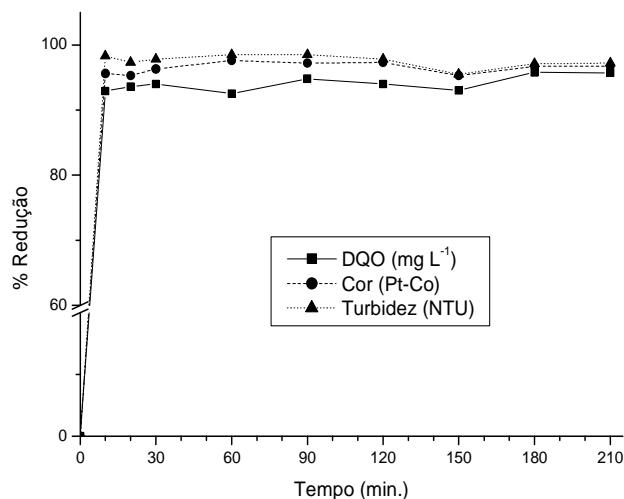


Figura 3 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 2^3 completo com triplicatas nos pontos centrais para o processo foto-Fenton, utilizando o efluente tratado, com os dados experimentais da remoção da DQO (%) em função do pH inicial (q_3) e a concentração de H_2O_2 (q_2) com a concentração de Fe^{2+} fixo em $0,26 \text{ g L}^{-1}$

3.3 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 4. 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.





2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

Figura 5 - Porcentagem redução dos parâmetros DQO, cor e turbidez em relação ao tempo de reação no processo foto-Fenton artificial

A elevada eficiência de degradação e com apenas 10 minutos de reação, poderia estar relacionada a reações isoladas no sistema como pelos processos UV/H₂O₂ e Fenton, mas quando comparado a influência da associação destes no processo foto-Fenton a influência é insignificante, e o tempo de reação é acelerado justamente devido ao incremento da irradiação UV, justificando a utilização do processo foto-Fenton em diversos trabalhos (LUCAS e PERES, 2006; GARCIA *et al.* 2007; QUICI *et al.* 2007; LIU *et al.* 2007; DURÁN *et al.* 2008).

4 Conclusões

Baseado nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2³ completo, as variáveis pH inicial e as concentrações dos reagentes Fe²⁺ e H₂O₂ apresentam parâmetros estatisticamente significativos, há um nível de significância de 95%, para a eficiência na redução da DQO do efluente de uma indústria de alimento via processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial. Foram obtidos resultados satisfatórios com o processo foto-Fenton artificial operando nas melhores condições, sendo: pH inicial 3 e as concentrações de Fe²⁺ = 0,26 mg L⁻¹ e H₂O₂ = 22,0 mg L⁻¹. Nestas condições, os valores dos parâmetros físico-químicos foram reduzidos com apenas 10 minutos de reação. Com o modelo estatístico proposto, o processo em estudo pode ser relacionado com a aplicação deste em escala real, já que os mesmos geraram um bom ajuste linear. Com os resultados apresentados, o processo pode ser considerado eficiente para a degradação dos compostos orgânicos podendo ser incorporado como parte dos sistemas ineficientes de tratamento de efluentes tipicamente biológicos. Desta forma, o processo foto-Fenton artificial é alternativa eficaz para a oxidação completa dos poluentes, amenizando os impactos nos recursos hídricos.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq 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, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. (2007). **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. – 3º Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP.
- DURÁN, A., MONTEAGUDO, J. M., AMORES, E. (2008). *Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor*. **Applied Catalysis B: Environmental** 80. 42-50 p.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., FORNARI, M. M. T., MÓDENES, A. N., PALÁCIOO, 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



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

SOUZA, N. E. (2007). *Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ 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; HUANG, Y.; CHANG, P.; CHEN, C. (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.; SCHOLLMAYER, E. (2008). *Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers.* **Journal of Hazardous Materials**, 154. 83–91 p.

LIU, R; CHIU, H. M.; CHIH SHIUC, S.; YEH, C., R.; HUNG, Y. *Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes.* (2007). **Dyes and Pigments**, 73. 1–6 p.

LUCAS, M. S; 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 bioassays.* **Journal of Hazardous Materials**, 172. 330–337 p.

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.

QUICI, N., MORGADA, M. E., GETTAR, R. T., BOLTE, M., LITTER, M. I. (2007). *Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂.* **Applied Catalysis B: Environmental**. 71. 117–124 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.