



Avaliação da toxicidade de efluente de cervejaria tratado pelo processo da peroxi-eletrocoagulação

Isabella Cristina Dall' Oglio¹, Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones², Aline Roberta de Pauli³, Luana Braun⁴

¹ Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia Química/ Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste (isabelladolloglio@gmail.com)

² Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia Química/ Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste (f.espinoza@terra.com.br)

³ Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia Química/ Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste (alinedepauli@hotmail.com)

⁴ Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia Química/ Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste (luhbraun@hotmail.com)

Resumo

Neste trabalho, a remoção de matéria orgânica e a toxicidade de um efluente de cervejaria, tratado pelo processo de peroxi-eletrocoagulação (PEC), foram avaliadas. O efluente foi tratado pela técnica da PEC nas condições de pH de 5,23, corrente elétrica de 1,5 A, tempo de eletrólise fixo de 60 minutos e concentrações de peróxido de hidrogênio de 500 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹. O efluente bruto e tratado foi caracterizado quanto aos parâmetros demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID). A maior remoção de DQO foi de aproximadamente 50%. Na avaliação da toxicidade, foram empregados como bioindicadores cistos de *Artemia salina*. Para tanto, foram empregadas 10 larvas de *Artemia salina*, em duplicata, considerando as frações de 20 a 100% de efluente, incluindo os de controle. Após a realização do bioensaio determinaram-se as concentrações letais médias (CL₅₀) das amostras, verificando-se que, com uma CL₅₀ de 30-35%, ainda é necessário remover entre 65-70% dos poluentes para este tornar-se atóxico. A toxicidade reduz com o tratamento, porém, nas concentrações mais altas de efluente os efeitos letais foram observados. Tais resultados indicam a necessidade de utilizar condições de tratamento melhores para que a redução da toxicidade seja efetiva.

Palavras-chave: Efluente de cervejaria. Peroxi-eletrocoagulação. Toxicidade.

Área Temática: Águas resíduárias.

Toxicity evaluation of brewery wastewater treated by peroxielectrocoagulation process

Abstract

In this work, organic matter removal and toxicity of a brewery wastewater treated for the peroxielectrocoagulation process (PEC) were evaluated. The effluent was treated by the PEC technique under conditions of pH of 5.23, electric current of 1.5 A, fixed electrolysis time of 60 minutes and concentrations of hydrogen peroxide of 500 mg L⁻¹ and 1000 mg L⁻¹. The raw and treated effluent was characterized in terms of chemical oxygen demand (COD), dissolved



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC). The greater removal of COD was approximately 50%. In the evaluation of toxicity, cysts of Artemia salina were used as bioindicators. For this purpose, 10 larvae of Artemia salina were used, in duplicate, considering fractions of 20 to 100% effluent, including those of control. After the bioassay was carried out, the average lethal concentrations (LC_{50}) of the samples were determined, with a 30-50% LC_{50} , meaning that it is still necessary to remove between 65-70% of the pollutants to become non-toxic. Toxicity reduces with treatment, however, at higher effluent concentrations the lethal effects were observed. Such results indicate the need to use improved treatment conditions for the reduction of toxicity to be effective.

Key words: *Brewery wastewater. Peroxielectrocoagulation. Toxicity.*

Theme Area: *Wastewaters.*



1 Introdução

A crescente demanda por água e a contínua descoberta de novas fontes de contaminação, consequências dos avanços socioeconômicos, evidenciam a necessidade de pesquisas que contribuem para a manutenção da saúde humana e do meio ambiente (MIRALLES-CUEVAS et al., 2017). Um dos principais efeitos de tais avanços é industrialização e a consequente geração de águas residuais industriais, que requerem tratamento antes de serem liberadas para o meio ambiente (BAKARE et al., 2017). Nesse contexto, a indústria cervejeira está entre as indústrias com maiores consumos de água, gerando grandes quantidades de efluentes, que apresentam elevada carga orgânica e de nutrientes biológicos, necessitando um tratamento prévio a seu descarte em corpos hídricos. Tais características indicam uma alta toxicidade desse efluente (SIMATE et al., 2011), que necessita ser avaliada.

Existem diversos métodos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais, como os métodos físicos, químicos e biológicos. No entanto, diversos autores já reportaram que um único processo não é efetivo na remoção de poluentes, focando-se assim na combinação de dois ou mais processos (AZIZ et al., 2016). Entre esses processos encontram-se os Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados (POEA), que ao utilizar agentes oxidantes combinados a processos eletroquímicos, removem uma grande faixa de poluentes orgânicos e inorgânicos. O objetivo principal dos POEA's é gerar $\cdot\text{OH}$, que é o segundo agente oxidante mais forte após o flúor (PILLAI et al., 2009; AZIZ et al., 2016).

A peroxi-eletrocoagulação (peroxidação eletroquímica ou eletro-Fenton, quando utilizados eletrodos de ferro) se trata de uma reação Fenton com Fe(II) sendo gerado eletroquimicamente, no qual peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é adicionado manualmente ao reator (BRILLAS et al., 2009). No processo de peroxidação eletroquímica, o Fe^{2+} gerado *in situ* e o H_2O_2 adicionado reagem na célula eletroquímica para gerar espécies reativas, particularmente OH, que ataca de forma não seletiva as moléculas orgânicas e as quebra em compostos simples e mais biodegradáveis (MOUSSAVI & AGHANEJAD, 2014).

Apesar deste processo possuir elevada eficácia no tratamento de efluentes, há a possibilidade de haver poluentes recalcitrantes no efluente de cervejaria tratado, requerendo uma avaliação do grau de toxicidade previamente a seu descarte. Entre os variados bioensaios existentes, encontra-se que utiliza a *Artemia salina* como bioindicador. Os cistos eclosivos de *A. salina* destacam-se como organismo de resposta, pois são de baixo custo e facilmente encontrados no comércio, além de permanecerem viáveis por anos no estado seco (MEYER et al., 1982).

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de matéria orgânica e a toxicidade do efluente de cervejaria coletado em Toledo – PR, tratado pelo processo da peroxi-eletrocoagulação em diversas condições teste, utilizando a espécie *Artemia salina* como bioindicador, sendo o grau de toxicidade para cada tratamento inferido pela determinação estatística da CL_{50} .

2 Metodologia

Foram coletados 100 litros de efluente de uma cervejaria localizada na cidade de Toledo, Paraná. As amostras de efluente foram preservadas sob refrigeração a 4°C, conforme metodologia descrita no Standard Methods (APHA, 2005). Foram medidos, logo após a coleta, os seguintes parâmetros: temperatura, pH, e condutividade elétrica utilizando um medidor multiparâmetros (Hanna, modelo HI 9828).

Para realizar o tratamento do efluente, foi construído um reator de eletrocoagulação (EC) com volume efetivo de um litro, constituído de um sistema de seis placas de ferro de tamanho (10 cm x 15 cm x 2 mm) paralelas e equidistantes em 2 cm, totalizando uma área



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

efetiva de placa 350 cm². Uma fonte de corrente contínua com tensões máximas de 30 V e correntes de até 10 A (Instrutemp DC Power Supply, modelo FA 1030) foi utilizada. Para os experimentos utilizando o processo de peroxi-eletrocoagulação (PEC), peróxido de hidrogênio foi adicionado manualmente e um agitador magnético foi empregado, como forma de manter a concentração de peróxido uniforme durante todo o processo. Foram utilizadas as concentrações de peróxido de 500 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹, tempo de eletrólise de 60 minutos e corrente elétrica de 1,5 A. Para o teste com aeração uma bomba de ar foi utilizada. Durante os tratamentos foi feita a inversão da polaridade a cada 15 minutos, como forma de evitar a passivação dos eletrodos e a perda de efetividade. O efluente foi tratado em pH natural.

Como indicadores de eficiência do tratamento do efluente, empregou-se as análises de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID). Para a determinação da quantidade de carbono orgânico e inorgânico, as amostras foram diluídas e filtradas em membrana de fibra de vidro (0,45 µm) devido a concentração máxima de análise ser de 100 mg L⁻¹ e devido a presença de particulados no efluente. A quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID) foi medida num analisador de COT (Shimadzu, modelo TOC-L) equipado com um mostrador OCT-L. A DQO foi medida pelo método do refluxo fechado, segundo metodologia descrita pelo Standard Methods (APHA, 2005). Foi realizada a análise de sólidos totais, segundo Standart Methods (APHA, 2005), já que a presentes de sólidos é característica do efluente de cervejaria.

O teste de toxicidade empregando a *Artemia salina* foi realizado segundo a metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982). Os cistos de *Artemia salina* (marca Maramar), foram eclodidos em uma solução nutritiva salina, sendo o tempo necessário para a eclosão de 48 horas. O efluente bruto e os tratados foram avaliados nas diluições de 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, em duplicata para cada condição. Na realização do bioteste foram depositadas 10 larvas de *A. salina* em tubos de ensaio contendo 5 mL da diluição, os quais foram posteriormente mantidos sob a presença de luz em capela de fluxo laminar pelo período de 24 horas. Foi registrado o número de artemias vivas em cada solução e estimou-se a concentração letal média (CL₅₀), utilizando o software Trimmed Spearman-Karber Method, versão 1.5 (HAMILTON & RUSSO, 1977).

3 Resultados e Discussão

A caracterização do efluente de cervejaria foi realizada e pode ser observada na Tabela 1. O efluente foi caracterizado quanto a pH, condutividade elétrica, temperatura, DQO, COD, CID e sólidos totais. O desvio padrão das medidas de DQO, carbono orgânico e inorgânico e sólidos totais não foi maior que 10%.

Tabela 1 – Caracterização do efluente de cervejaria.

Parâmetro	Valor
pH	5,23
Condutividade elétrica	112 µS cm ⁻¹
Temperatura	24,1 °C
DQO	3690,36 mg L ⁻¹
COD	1536,84 mg L ⁻¹
CID	5,17 mg L ⁻¹
Sólidos Totais	1276,6 mg

Pode ser observado que a quantidade de DQO apresentou-se na ordem de 4 g O₂ L⁻¹ assim como a quantidade de carbono orgânico dissolvido foi de 2 g C L⁻¹, evidenciando um



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

elevado índice de matéria orgânica no efluente bruto. Tais valores, assim como a quantidade de sólidos totais no efluente bruto de aproximadamente 1 g, são representativos das características do efluente de cervejaria, conforme reportado no levantamento realizado por Arantes et al. (2017).

A condutividade elétrica da solução é um parâmetro importante como observado por Chou et al. (2009), sendo que neste trabalho a condutividade medida foi relativamente baixa, insuficiente para a passagem de intensidade de corrente durante o tratamento de eletrocoagulação e peroxi-eletrocoagulação. No intuito de melhorar este parâmetro, acrescentou-se 0,5 g de eletrólito NaCl por litro de solução a ser tratada

Após a caracterização, foram realizados experimentos para avaliar o efeito da peroxi-eletrocoagulação na remoção de matéria orgânica do efluente. Como comparativo foram realizados testes empregando apenas o oxidante peróxido de hidrogênio no efluente, assim como o processo da eletrocoagulação, sem acréscimo de agentes oxidantes. Todos os tratamentos foram realizados no tempo de eletrólise de 60 minutos, utilizando o mesmo reator. A aeração foi testada como um mecanismo de agitação. O pH do efluente não foi alterado para os experimentos. A Tabela 2 descreve os ensaios realizados e o efeito na remoção de DQO, COD e CID e a Figura 1 ilustra os percentuais de remoção desses parâmetros.

Tabela 2 – Valores de DQO, COD e CID em cada tratamento.

	DQO (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	CID (mg L ⁻¹)
Bruto	3690,36	1536,84	5,17
Peróxido	2998,79	1409,00	4,99
EC	2045,75	1171,00	4,70
PEC 500 mg L⁻¹	1903,67	1304,02	5,01
PEC 1000 mg L⁻¹	1822,80	1108,31	4,16
PEC 1000 mg L⁻¹ + Aeração	1845,44	1019,69	4,70

Os maiores percentuais de remoção pela PEC foram alcançados com a maior concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 1), no entanto, na melhor remoção ainda resta aproximadamente 50% de matéria orgânica, indicando que as condições de tratamentos podem ser otimizadas. Segundo reportado por Espinoza-Quiñones et al. (2012) em processos de eletrocoagulação, existe uma forte dependência com o pH do efluente. Li et al. (2011) reportaram que a remoção de matéria orgânica se torna mais eficiente em pH por volta de 7,0. No entanto, no caso da peroxi-eletrocoagulação, que utiliza o princípio de reação Fenton, o pH deve ser abaixo de 4 (MOUSSAVI & AGHANEJAD, 2014), podendo-se dizer que o pH utilizado nos tratamentos não favoreceu a reação Fenton.

Esse residual de matéria orgânica justifica a necessidade da realização de testes de toxicidade. Dessa forma, a partir dos dados de mortalidade das *Artemias salinas* em diferentes diluições, estimou-se a concentração letal média (CL_{50}) e seu respectivo intervalo de confiança (95%), como mostrado na Tabela 3.

Os primeiros tempos de tratamento foram não avaliados (NA) quanto a concentração letal média, pois mais de 50% dos organismos não resistiram às condições tóxicas apresentadas pelo meio. O efluente bruto é muito tóxico como evidenciado pela total mortalidade (100%) das larvas de *A. salina*.

Observando os dados da Tabela 3, verifica-se que as variações dos tratamentos possuem a capacidade de reduzir a toxicidade do efluente bruto, no entanto, a toxicidade dos

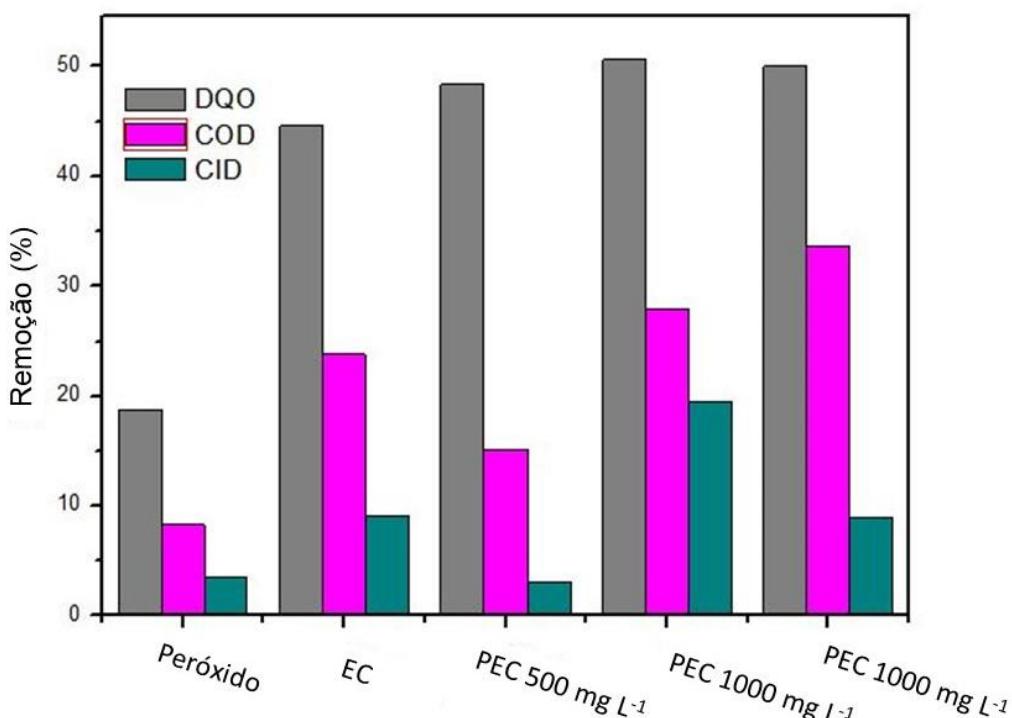


6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

tratamentos por peroxi-eletrocoagulação mostrou-se maior, sendo o tratamento apenas com peróxido e apenas por eletrocoagulação menos tóxicos, com concentrações letais médias de aproximadamente 46% e 55%, respectivamente. Nas concentrações maiores de efluente pode-se observar que a toxicidade foi total, havendo mortalidade de todos os indivíduos.

Figura 1 – Gráfico de barras do percentual de remoção de DQO, COD e CID.



No caso dos tratamentos por peroxi-eletrocoagulação, como não estão sendo empregadas as condições ótimas de tratamento, pode estar havendo a formação de compostos intermediários que juntamente com a quantidade de matéria orgânica restante torna esses tratamentos mais tóxicos quando comparados com a eletrocoagulação, por exemplo. Seria necessário ainda remover aproximadamente 70% da quantidade de poluentes do efluente tratado pela PEC para reduzir drasticamente a toxicidade de 100 para 50%.

Tabela 3 – Concentração letal média para cada tratamento.

Tratamento	Artemias mortas					CL ₅₀	Intervalo de Confiança (95%)
	20%	40%	60%	80%	100%		
Bruto	20/20	20/20	20/20	20/20	20/20	NA	NA
Peróxido	1/20	8/20	11/20	20/20	20/20	45,83	38,94-53,94
EC	0/20	6/20	11/20	10/20	20/20	55,3	47,69-64,12
PEC 500 mg L ⁻¹	1/20	12/20	18/20	20/20	20/20	35,56	30,72-41,16
PEC 1000 mg L ⁻¹	1/20	20/20	20/20	20/20	20/20	27,77	NA
PEC 1000 mg L ⁻¹ + Aeração	18/20	20/20	20/20	20/20	20/20	NA	NA

NA: não avaliado. Amostras onde a mortalidade ultrapassa 50% da população, não sendo possível avaliar a concentração letal média e/ou intervalo de confiança.



4 Conclusões

O processo de peroxi-eletrocoagulação é um processo promissor no tratamento de efluente com elevada carga orgânica, como observado pelas análises de DQO e COD, possuindo também potencial para remoção de compostos inorgânicos. O tratamento por peroxi-eletrocoagulação reduz a toxicidade do efluente de cervejaria, porém quando consideradas as maiores concentrações de efluente observa-se a mortalidade total das *Artemias salinas*. Observa-se também que ainda seria necessário remover aproximadamente 70% da quantidade de poluentes para a redução drástica da toxicidade. A remoção de matéria orgânica para o efluente tratado por peroxi-eletrocoagulação foi de aproximadamente 50%, ou seja, necessita-se remover ainda outros 50% para que o tratamento seja efetivo. Isso pode ter se dado pela presença de compostos recalcitrantes e conversão de alguns compostos orgânicos em suas formas mais tóxicas, devido ao pH utilizado nos tratamentos ser maior do que 4, sendo este o pH indicado para tratamentos que envolvem reação Fenton.

5 Referências

- APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington: APHA, p. 1220. 2005.
- ARANTES, M. K.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; SILVA, E. A. “Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2624-2656. 2017.
- AZIZ, A. R. A.; ASAITHAMBI, P.; DAUD, W. M. A. B. W. “Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent”. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 227-235. 2016.
- BAKARE, B. F.; SHABANGU, K.; CHETTY, M. “Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor”. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 128-134. 2017.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. “Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry”. **Chemical Reviews**, v. 12, n. 109, p. 6570-6631. 2009.
- CHOU, W. L.; WANG, C. T.; CHANG, S. Y. “Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1200-1207. 2009.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, P. S.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E.; BORBA, C.E.; ABUGDERAH, M. M.; KROUMOV, A. D. “Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology”. **Separation Science and Technology**, v. 47, n .5, p. 688-699. 2012.
- HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON R.V. “Trimmed Spearman-Karber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays”. **Environmental Science and Technology**, v. 11, 1977, p. 714–719.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

LI, X.; SONG, J.; GUO, J.; WANG, Z.; FENG, Q. “*Landfill leachate treatment using electrocoagulation*”. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, p. 1159 – 1164. 2011.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. “*Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents*”. **Planta Medica**, v.45, p. 35- 34, 1982.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S. “*Strategies for reducing cost by using solar photo-Fenton treatment combined with nanofiltration to remove microcontaminants in real municipal effluents: Toxicity and economic assessment*”. **Chemical Engineering Journal**, v.318, p.161–170. 2017.

MOUSSAVI, G.; AGHANEJAD, M. “*The performance of electrochemical peroxidation process for COD reduction and biodegradability improvement of the wastewater from a paper recycling plant*”. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p.182–186. 2014.

PILLAI, K. C.; KWON, T. O.; MOON, I. L. S. “*Degradation of wastewater from terephthalic acidmanufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and UV light: direct versus indirect ozonation reactions*”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 319–328. 2009.

SIMATE, G. S.; CLUETT, J.; IYUKE, S. E.; MUSAPATIKA, E. T.; NDLOVU, S.; WALUBITA, L. F.; ALVAREZ, A. E. “*The treatment of brewery wastewater for reuse: state of the art*”. **Desalination**, v. 273, p. 235-247. 2011.