

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS MEDIANTE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA PELO SISTEMA UV/H₂O₂

Mara Juliana Conterato¹, Délio Guerra Filho¹, Messias Borges Silva¹

¹Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP)/ Departamento de Engenharia Química

Estrada Municipal do Campinho, s/n°, CEP 12602-810, Bairro Campinho, Lorena, SP
juconterato@uol.com.br

Resumo: Este trabalho tem como objetivo utilizar as tecnologias dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) no tratamento de um efluente de laticínio com o intuito de reduzir a carga orgânica, que minimiza o impacto causado por este rejeito nos corpos receptores. Para isso foram empregados processos de fotocatalise homogênea utilizando o sistema UV/H₂O₂ no tratamento desse efluente. Foi utilizado um planejamento fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆. O experimento em estudo analisou a degradação do efluente de laticínio salientando os parâmetros de redução percentual de Carbono Orgânico Total COT e turbidez. Os resultados significativas reduções de Turbidez e COT.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, sistema UV/H₂O₂.

Área do Conhecimento: Meio Ambiente/Departamento de Química

Introdução

Considerando o grande número de empresas de laticínio que lançam seus efluentes sem nenhum tipo de tratamento nos cursos d'água, a contribuição dessas indústrias em termos de poluição hídrica é bastante significativa devido ao alto teor de matéria orgânica presentes em seus descartes.

A utilização de processos oxidativos avançados tem sido uma alternativa bastante viável, pois caracterizam-se por transformar uma grande maioria de compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ([•]OH). Representam processos limpos e não seletivos, podendo degradar uma variedade de compostos, não sofrendo interferência de outros (DOMÈNECH et al, 2001). Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar as oxidações, é usada freqüentemente luz ultravioleta (UV). Em geral, adiciona-se ao efluente peróxido de hidrogênio, H₂O₂, que é irradiado na solução com luz ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a luz ultravioleta e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O-O, o que resulta na formação de dois radicais [•]OH. O processo H₂O₂/UV pode levar à degradação completa e à conversão a CO₂ e H₂O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos.

O experimento em estudo analisou a degradação do efluente de laticínio salientando os parâmetros de redução percentual de TOC e turbidez, a partir da quantidade de CO₂ formada

pela combustão total da matéria orgânica e da diminuição do teor de sólidos em suspensão.

Materiais e Métodos

Foi coletado em uma empresa processadora/envasadora de leite tipo UHT, localizada no município de Barra Mansa, estado do Rio de Janeiro, com uma geração média de efluente de 300 m³ dia⁻¹. O efluente foi coletado na entrada da estação biológica, após passar pelo sistema de peneiramento. Seu pH oscilou na faixa de 5,0 – 10,0. Após coleta, seu pH foi ajustado para abaixo de 2,0 e foi armazenado em uma câmara fria, 4° C, com o objetivo de manter suas características físico-químicas durante toda a pesquisa.

Nos ensaios para o tratamento do efluente com peróxido de hidrogênio foi utilizado um reator fotoquímico com capacidade 1300mL de aço inoxidável, fornecido pela Germetec e esquematizado conforme a Figura 1.

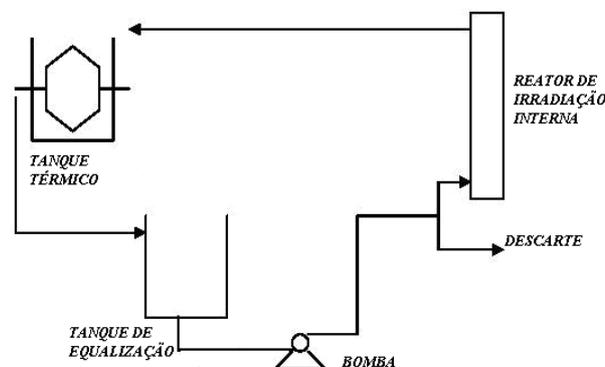


Figura 1- Esquema do tratamento do efluente de laticínio

Consistiu no emprego do reagente peróxido de hidrogênio no tanque de equalização, antes do reator fotoquímico. No seu interior foi colocada uma fonte de irradiação, composta de uma lâmpada monocromática (254 nm) com potência de 125 W. Após a diluição, o efluente foi colocado no interior do tanque de equalização. Seguindo o ajuste da temperatura e do pH, fez-se a adição do peróxido de hidrogênio. Após 5 minutos de ativação da irradiação, para sua estabilização, foi dado o início de cada ensaio, que teve uma duração de 6 horas, tempo de detenção hidráulica.

A Tabela 1 apresenta os níveis escolhidos para cada variável no tratamento com POA's. Os níveis referentes a cada fator foram selecionados baseando-se nos teste previamente realizados e respeitando os limites físicos que permitiram a sua preparação, o número 1 representa o nível mínimo e o número 2 o nível máximo.

Tabela 1- Fatores de controle e níveis para os experimentos

Coluna	Parâmetro	Nível 1	Nível 2
A	pH	5,0	10,0
B	Temperatura (°C)	25	35
C	Concentração H ₂ O ₂ (mM/L)	15,0	30,0
D	Radiação UV	COM	SEM

Um planejamento fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ conforme mostrado na Tabela 2 foi utilizado para o tratamento com POA a fim de aperfeiçoar as variáveis dependentes.

Tabela 2- Arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ usado nos experimentos

Nº do Experimento	A	B	AB	C	AC	D	AD
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	1	1	1	2	2	1	1
6	1	2	2	1	1	2	2
7	1	1	1	2	2	2	2
8	1	2	2	1	1	1	1
9	2	1	2	1	2	1	2
10	2	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	1	2	2	1
12	2	2	1	2	1	1	2
13	2	1	2	2	1	1	2
14	2	2	1	1	2	2	1
15	2	1	2	2	1	2	1

16 2 2 1 1 2 1 2

A eficiência da degradação do efluente, neste caso, é verificada em função da DQO em paralelo com a redução percentual de TOC (Carbono Orgânico Total). O tratamento selecionado para o estudo foi o tratamento com POA's, cujas variáveis são: pH, temperatura, concentração de peróxido, presença de UV. Foi estabelecido um Arranjo Ortogonal L₁₆ (Método TAGUCHI) em uma matriz de experimentos L₁₆, onde as linhas representam o número dos experimentos e as colunas são as compostas pelas variáveis. Foram realizados 16 experimentos em processo batelada, nos quais todas as variáveis foram estudadas combinadas em seus diferentes níveis.

A Tabela 3 identifica as abreviaturas usadas no arranjo ortogonal de Taguchi. A otimização dos processos será em função das variáveis estudadas, indicada pela análise estatística, estudando-se a influência dos fatores e as possíveis interações sobre as respostas.

Tabela 3- Abreviaturas usadas no arranjo ortogonal de Taguchi

Abreviatura	Identificação
A	pH
B	Temperatura em °C
C	Concentração de H ₂ O ₂ em mM/L
D	Irradiação UV
AB	Interação pH x Temperatura
AC	Interação pH x H ₂ O ₂
AD	Interação pH x Irradiação UV

A seqüência geral de tratamento a ser realizada é a seguinte: Processos Oxidativos Avançados – POA; Neutralização e Filtração. A seqüência de etapas é a descrita a seguir:

- Acondiciona-se no reator de vidro sob o sistema de agitação, o volume de 900 mL do efluente *in natura*.
- Tira-se alíquota para análise da DQO inicial do efluente, em temperatura e agitação de acordo com os níveis da planilha de ensaios.
- Ajusta-se a temperatura do sistema conforme os valores estimados para cada experimento.
- Ajusta-se o pH do sistema conforme valores determinados para cada experimento.
- Adicionam-se por meio de buretas de 25,0 mL os volumes de peróxido de hidrogênio conforme valores determinados para cada experimento.
- Ligam-se as lâmpadas de UV, somente nos experimentos em que a variável é significativa, posicionadas uma em posição frontal com a

outra, estando o reator entre elas, para que haja maior eficiência de radiação.

A análise da turbidez foi realizada através da leitura direta no turbidímetro TecnoPON, modelo TB 1000, usando uma curva padrão interna previamente calibrado em programas próprios do aparelho.

A concentração de carbono orgânico total (COT) em solução aquosa foi medida utilizando-se um: equipamento Shimadzu, modelo TOC-5000A, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (GUERRA FILHO apud APHA, AWWA, WEF, 20ª edição). A matéria orgânica dissolvida em solução aquosa é totalmente oxidada em um reator catalítico a 680°C, contendo platina suportada em alumina, sob atmosfera de O₂. O CO₂ produzido é analisado por absorção no infravermelho. A amostra é filtrada em filtro contendo póros de 0,45 µm e mantida em pH menor que 3,0 sob refrigeração. Para tanto, são utilizadas curvas de calibração obtidas a partir de soluções de biftalato de potássio de concentrações 1 a 500 mg de carbono por litro e de carbonato/bicarbonato de sódio de 1 a 250 mg de carbono por litro. O carbono inorgânico (CI) é convertido a CO₂ que numa solução de H₃PO₄ a 25% é quantificado em um analisador de IR não-dispersivo. A partir da quantidade de CO₂, formada pela combustão total da matéria orgânica. Em seguida, o software calcula o COT. Este é determinado pela diferença entre carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) presente na amostra. A concentração de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente pela injeção do padrão biftalato.

O controle do pH foi feito potenciométricamente usando um pHmetro da marca TecnoPON, modelo MPA 210, calibrado com soluções tampões 4,0 e 7,0 de acordo com os estabelecimentos indicados pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Através da colorimetria determinou-se a concentração do peróxido presente nos ensaios. Para isto, fez uso de uma solução de permanganato de potássio, aferida com uma solução de oxalato de sódio. Uma equação foi montada para calcular a concentração do peróxido na demanda química de oxigênio, construída com metavanadato e lida em um comprimento de onda de 450 nm. Os principais fatores que afetam a análise do peróxido de hidrogênio são as propriedades do solvente (meio), a quantidade de oxigênio que é absorvida na solução, o nível de impurezas catalíticas presentes, o volume da amostra e a temperatura.

Resultados

Os ensaios de degradabilidade do efluente foram realizados num período de 6 horas e as amostras foram coletadas no intervalo de tempo de 30 minutos de acordo com o planejamento fatorial apresentado na Tabela 2.

Os resultados obtidos após o tratamento por POA são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4- Redução da turbidez pós-POA

Ensaio	% Redução
16	40,23
15	66,71
14	45,27
13	67,00
12	73,96
11	60,21
10	38,99
09	42,03
08	97,38
07	36,27
06	94,32
05	93,10
04	99,01
03	77,80
02	94,80
01	92,00

A análise da Tabela 4 permite verificar que os testes referentes aos números 7, 9, 10, 14 e 16 apresentaram um menor grau de redução na turbidez, já os demais testes apresentaram valores mais satisfatórios.

A Tabela 5 mostra os valores de carbono orgânico total e suas reduções obtidas após os processos fotocatalíticos.

Tabela 5- Valores e percentagem de redução do COT (ppm)

Ensaio	% Redução
16	60,00
15	79,50
14	93,32
13	90,44
12	84,37
11	79,80
10	26,00
09	85,49
08	37,80
07	88,63
06	83,19
05	85,50
04	69,40
03	65,90
02	74,20
01	89,00

A análise da Tabela 5 permite verificar que os testes referentes aos números 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 15 apresentaram um menor grau de redução do COT, já os demais testes apresentaram valores mais satisfatórios.

Discussão

Como pode ser observado na Figura 2 os testes fotocatalíticos efetuados com pH 5,0 indicaram que houve uma forte influência do pH e a da irradiação UV e na interação entre pH e temperatura. A condição experimental 4 resultou em uma redução da turbidez de 99% (Tabela 4).

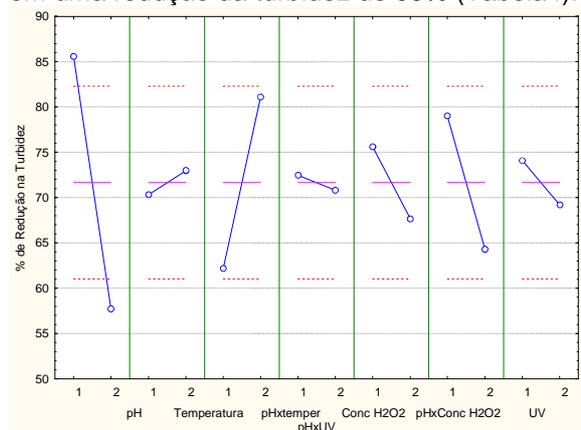


Figura 2- Efeito dos fatores na redução da turbidez após POA

A Figura 2 nos mostra a influência dos fatores de controle apresentados na Tabela 2, onde podemos observar que o pH e a irradiação UV foram determinantes na redução da turbidez.

A Figura 3 nos mostra a influência dos fatores de controle apresentados na Tabela 2, onde podemos observar que a temperatura e as interações pHxH₂O₂ e pHxUV foram determinantes na redução do COT.

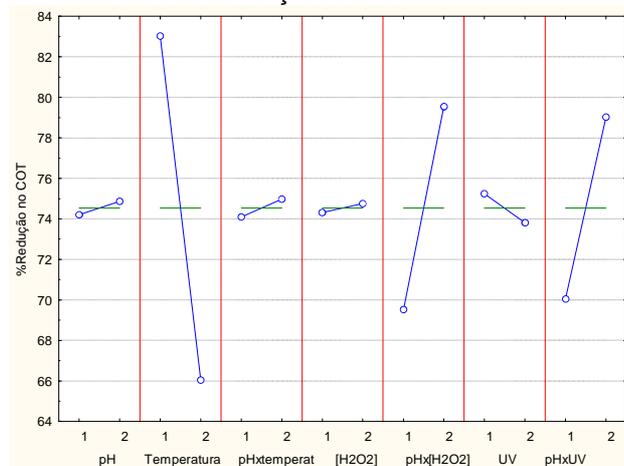


Figura 3- Efeito dos fatores na redução do COT – pós POA.

O processo H₂O₂/UV possui maior eficiência na remoção da turbidez quando está relacionado com a redução do COT, pois nos experimentos em que houve a redução da cor também ocorreu significativa redução de COT.

Conclusão

Com base no referencial teórico apresentado, conclui-se que para o efluente estudado, o processo oxidativo avaliado mostrou-se como uma alternativa viável no pré-tratamento da redução da carga orgânica presente. A eficiência do processo oxidativo está relacionada com a penetração da luz no efluente. Ao utilizar pH 5,0, aliado a uma diluição, favorece a penetração da luz.

Quando utilizou baixa concentração de peróxido aliada a um pH baixo houve maior degradabilidade do efluente. Os resultados do COT e turbidez obtidos na degradação de efluente revelam que o processo oxidativo não constitui como único método para o seu tratamento, sendo necessário efetuar algumas operações complementares, como clarificação do efluente, para aumentar a penetração da luz, o que contribuirá para a otimização do processo.

O processo H₂O₂/UV é eficiente na remoção de turbidez quando relacionado com a redução do COT. Isto pode ser observado nos experimentos em que houve a redução da cor também ocorreu diminuição da concentração de COT. Demonstrando ser um processo realmente de degradação de compostos e não somente mudança de fase.

Referências Bibliográficas

- APHA, AWWA, WPCP. - **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Washington, DC: American Public Health Association.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M.I. - **Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes**. In: CYTED. 2001, Argentina. 26p.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. - **Processo Oxidativos Avançados – Caderno temático**. Universidade Estadual de Campinas, v. 4, p 83, 2004.
- GUERRA FILHO, D. **Estudo do Tratamento de Efluentes de Laticínio Utilizando Processos Oxidativos Avançados Integrados a Sistemas Biológicos (Lodos Ativados)**. São Paulo, 2007. 102 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia)



Industrial). Departamento Escola de Engenharia
de Lorena, EEL-USP, São Paulo, 2007.