

Avaliação do processo fenton no tratamento de águas residuárias de cervejaria

Ana Paula Cosso Silva Araujo (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Londrina)
anapaula.cosso@gmail.com

Vanessa Helena de Andrade (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Londrina)
vanessa_ha@hotmail.com

Talitha Oliveira Germiniano (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Londrina) talithaxd@hotmail.com
Thalita Pereira Delduque (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Londrina)
thalitadelduque7@hotmail.com

Ricardo Nagamine Costanzi (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Londrina)
ricardocostanzi@gmail.com

Resumo:

O presente estudo avaliou a eficiência do processo fenton no tratamento de efluente de uma indústria de cerveja localizada no município de Londrina, Paraná. O planejamento estatístico aplicado foi o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). As variáveis independentes avaliadas foram a concentração de Ferro (Fe^{2+}) e Peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os parâmetros analisados foram: DQO, condutividade, cor e pH. A maior eficiência na remoção do parâmetro DQO ocorreu ao se aplicar uma concentração de peróxido de hidrogênio de $3,06 \text{ g.H}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g.Fe}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, reduzindo 38% da DQO. Com relação aos parâmetros cor e condutividade, ocorreu um aumento deste, possivelmente em virtude da concentração dos reagentes empregados. Pelos dados obtidos, é possível obter maiores índices de remoção dos parâmetros analisados ao se empregar maiores dosagens do peróxido de hidrogênio e reduzir a concentração de ferro no tratamento do efluente proveniente do processo de fabricação de cerveja via sistema fenton.

Palavras-chave: Oxidação avançada, DCCR, Efluente, Indústria cervejeira.

Evaluation of fenton process in brewery wastewater treatment

Abstract

This study evaluated the efficiency of fenton process to treat wastewater from a brewing located in Londrina, Paraná. The experimental design type used was the central composite rotational delineation (CCRD). The independent variables were the iron concentration (Fe^{2+}) and hydrogen peroxide (H_2O_2). The parameters analyzed were COD, conductivity, color and pH. The most efficiency in removing the COD parameter occurred when applying a hydrogen peroxide concentration H_2O_2 3.06 g.L^{-1} to $1.5 \text{ g.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, reducing 38% of the COD. With regard to color and conductivity parameters, there was an increase, possibly because of the concentration of the reagents employed. Through the data obtained, it is possible to obtain higher rates of removal of the analyzed parameters by employing higher dosages of hydrogen peroxide and reduce the concentration of iron in the treatment of effluent from the brewing process via the fenton system.

Key-words: Advanced oxidation, CCRD, Effluent, Brewing industry.

1. Introdução

O efluente gerado na indústria cervejeira consiste na fermentação alcoólica do mosto de malte de cerveja por ação de levedura cervejeira. O processo é considerado impactante para o meio ambiente, pois para cada 1 litro de cerveja produzida gera-se aproximadamente 6 litros de efluente, caracterizado por possuir alta concentração de matéria orgânica (SANTOS, 2005).

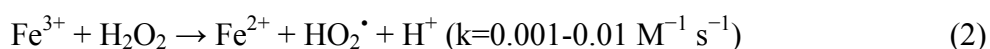
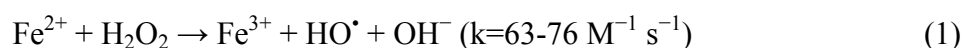
A composição dos efluentes gerados na produção de cerveja possuem em geral concentrações de matéria orgânica e sólidos, apresentando valores que variam de 2000 a 6000 mg.L⁻¹ de DQO e 2900 a 3000 mg.L⁻¹ de sólidos totais em suspensão (SIMATE et al., 2011).

A oxidação química é usada amplamente no tratamento de água, incluindo a destruição de compostos antropogênicos ou sintéticos orgânicos tóxicos. Processos em que as substâncias químicas oxidantes são adicionadas à água que reagem diretamente com os componentes que são conhecidos como oxidantes convencionais (ASANO et al., 2007).

Processos em que as substâncias químicas oxidantes são adicionadas à água para provocar a formação de radicais hidroxila (HO[•]), os quais, em seguida, reagem com os componentes em água, são denominados processos de oxidação avançada (POAs). A diferença entre os processos de oxidação convencionais e POA é a potência do agente oxidante, conhecido como o potencial de oxidação (ASANO et al., 2007).

Em tratamento de água ou águas residuárias, POA geralmente se referem a um grupo de processos que abrangem O₃ e H₂O₂ como oxidantes com ajuda de luz, catalisador (por exemplo, Fe²⁺, Fe³⁺ e TiO₂), inserção de ultra-sons e/ou a potência térmica, e existem várias combinações, tais como Fenton (H₂O₂/ Fe²⁺), Foto-Fenton (H₂O₂/UV/Fe²⁺), Peroxidação combinada com luz ultravioleta (H₂O₂/UV), Peroxone (O₃/H₂O₂), Peroxone combinada com luz ultravioleta (O₃/ H₂O₂/UV), sistema de O₃/UV, O₃/TiO₂/H₂O₂e O₃/TiO₂/Irradiação por feixe de elétrons (POURAN et al., 2015).

A reação clássica de Fenton é descrita pela a ativação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por íons ferrosos (Fe²⁺) para gerar radicais hidroxilo (HO[•]) através de uma sequência complexa de reações, Equações 1 e 2, (BOKARE e CHOI, 2014).



O presente estudo teve como objetivo avaliar a eficiência do processo fenton, empregando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ferro (Fe²⁺), no tratamento de efluente proveniente de uma indústria de cerveja localizada no município de Londrina, Paraná.

2. Materiais e métodos

O efluente empregado para a realização deste trabalho é proveniente de uma indústria de fabricação de cerveja localizada no município de Londrina, Paraná. A indústria conta com um sistema de tratamento de efluentes constituído por um tanque de equalização seguido por lagoas anaeróbias e facultativas. Para promover o tratamento deste efluente via processo fenton, o efluente foi coletado na saída do tanque de equalização, antes de ser destinado ao sistema de tratamento empregado pela indústria.

O planejamento estatístico para os ensaios de fenton foram baseados no Delineamento

Composto Central Rotacional (DCCR). As variáveis independentes estabelecidas foram dosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dosagem de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado como fonte de ferro (Fe^{2+}). A análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 10% foi empregada para validar estatisticamente o modelo matemático.

A dosagem de peróxido de hidrogênio variou de $0,5 \text{ g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$ à $3,5 \text{ g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$ e a dosagem de ferro variou entre $0,29 \text{ g.Fe}^{2+}.\text{L}^{-1}$ e $1,71 \text{ g.Fe}^{2+}.\text{L}^{-1}$. As concentrações das variáveis independentes estabelecidas pelo método DCCR estão dispostas na Tabela 1. Pode se visualizar os ensaios na Figura 1.

Ensaio	Dados codificados do DCCR		Valores reais	
	Concentração de H_2O_2	Concentração de Ferro	Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1})$	Concentração de Ferro ($\text{g.Fe}^{2+}.\text{L}^{-1}$)
1	-1	-1	0,94	0,50
2	1	-1	3,06	0,50
3	-1	1	0,94	1,50
4	1	1	3,06	1,50
5	-1,41	0	0,50	1,00
6	1,41	0	3,50	1,00
7	0	-1,41	2,00	0,29
8	0	1,41	2,00	1,71
9	0	0	2,00	1,00
10	0	0	2,00	1,00
11	0	0	2,00	1,00

Tabela 1 – Concentrações de Ferro e Peróxido de hidrogênio para o tratamento a partir do DCCR

Os ensaios foram realizados em bancada no Laboratório de Tecnologias de Conversão de Energia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. O efluente bruto passou por um sistema de filtração a vácuo para reduzir a concentração de sólidos em suspensão. Após a adição dos reagentes ao efluente, este permaneceu em repouso por 48 horas (Figura 1), posteriormente foi realizada a caracterização físico-química para avaliar o processo de tratamento aplicado. As análises realizadas estão dispostas na Tabela 2, estas foram realizadas segundo as recomendações do *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).



Figura 1 – Ensaio de tratamento de efluente de cervejaria por processo Fenton

Variáveis	Método analítico
Demanda química de oxigênio DQO (mg.L ⁻¹)	5220 D (APHA, 2012)
Condutividade (μS.cm ⁻¹)	2510 A (APHA, 2012)
pH	4500 H ⁺ B (APHA, 2012)
Cor (UH)	2120 C (APHA, 2012)

Tabela 2 – Parâmetros e métodos analíticos empregados para avaliar a eficiência do tratamento via Fenton

3. Resultados e discussão

De acordo com Fillaudeau et al., (2008), os principais ingredientes para a produção de cerveja são malte de cevada, adjuntos, lúpulo e água. O processo de fabricação de cerveja inclui produção de mosto, fermentação, processamento de cerveja e embalagens. A cervejaria utiliza a energia na forma de calor e eletricidade. Para a operação de uma cervejaria, as instalações no processo envolvem ebulição, refrigeração, tratamento de água, recuperação de CO₂, geração de N₂ e compressão de ar.

A quantidade e as características de águas residuais de cervejaria, conforme van der Merwe e Friend (2002), podem diferir significativamente ao longo do tempo e de local para local, uma vez que é dependente de vários processos diferentes que ocorrem dentro da fábrica de cerveja, denotando que os efluentes de cervejaria são variáveis de acordo com cada indústria.

A caracterização físico-química do efluente bruto proveniente do processo de fabricação de cerveja da indústria localizada no município de Londrina, Paraná, o qual foi alvo de estudo para avaliar o processo de tratamento por fenton está descrita na Tabela 3.

Parâmetros	Efluente bruto sem filtrar	Efluente bruto filtrado
DQO (mg.L ⁻¹)	4127	3715
Condutividade	689 mS cm ⁻¹	644 μS cm ⁻¹
pH	7,36	5,07
Cor (UH)	326	65

Tabela 3 – Caracterização físico-química do efluente bruto

O valor de DQO encontrado para o efluente da indústria de cerveja está na faixa de valores apresentada por Simate et al. (2011) a qual pode variar de 2000 a 6000 mg.L⁻¹. Conforme os autores, os valores de pH podem variar de 3 a 12, assim verifica-se que o valor de pH encontrado está dentro da faixa de valores encontrada para esse tipo de efluente. A DQO do efluente bruto reduziu em quase 10% após ser filtrado, a condutividade reduziu em aproximadamente 9%, o pH diminuiu de 7,36 para 5,07. O parâmetro que mais variou após a filtração foi a cor, reduzindo em aproximadamente 80%.

A caracterização do efluente após tratamento via fenton de acordo com as diferentes combinações de concentração de peróxido de hidrogênio e íons de ferro é apresentada na Tabela 4. A eficiência do tratamento por fenton na remoção dos parâmetros analisados está descrita na Tabela 5.

Ensaio	Concentração de ($\text{gH}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração de Ferro ($\text{gFe}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$)	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Cor (UH)
1	0,94	0,5	3304	3720	3,13	190
2	3,06	0,5	2456	3880	2,74	150
3	0,94	1,5	3142	8960	2,78	320
4	3,06	1,5	2306	8590	2,40	320
5	0,5	1	3304	6320	3,42	530
6	3,5	1	2419	6460	2,47	180
7	2	0,29	2668	2498	3,17	100
8	2	1,71	2818	12900	2,48	240
9	2	1	3030	6480	2,49	290
10	2	1	2730	6500	2,50	270
11	2	1	3042	6360	2,54	260

Tabela 4 – Caracterização físico-química do efluente proveniente da fabricação de cerveja após tratamento por fenton

Ensaio	Eficiência (%)	
	DQO	Cor
1	11	-192
2	34	-131
3	15	-392
4	38	-392
5	11	-715
6	35	-177
7	28	-54
8	24	-269
9	18	-346
10	27	-315
11	18	-300

Tabela 5 – Eficiência do tratamento fenton para remoção dos parâmetros analisados

Os maiores índices de remoção do parâmetro DQO ocorreram ao se empregar dosagens do peróxido de hidrogênio superior a $2,75 \text{ g}\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, isto independente da dosagem do composto a base de ferro, como verificado pelos gráficos de superfície resposta e curva de contorno (Figura 2).

Ao se aplicar uma dosagem de peróxido de hidrogênio de $3,06 \text{ g}\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g}\cdot\text{Fe}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$ a eficiência na remoção do parâmetro DQO atingiu 38%, obtendo um efluente com uma DQO residual de $2036 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, correspondendo ao ensaio 4 (Tabelas 4 e 5). A menor eficiência de remoção de DQO foi de 11%, isto ao empregar concentrações de $0,94 \text{ g}\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ com $0,5 \text{ g}\cdot\text{Fe}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$ e de $0,5 \text{ g}\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ com $1,0 \text{ g}\cdot\text{Fe}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$, ensaios 1 e 5, respectivamente, como pode ser observado nas Tabelas 4 e 5.

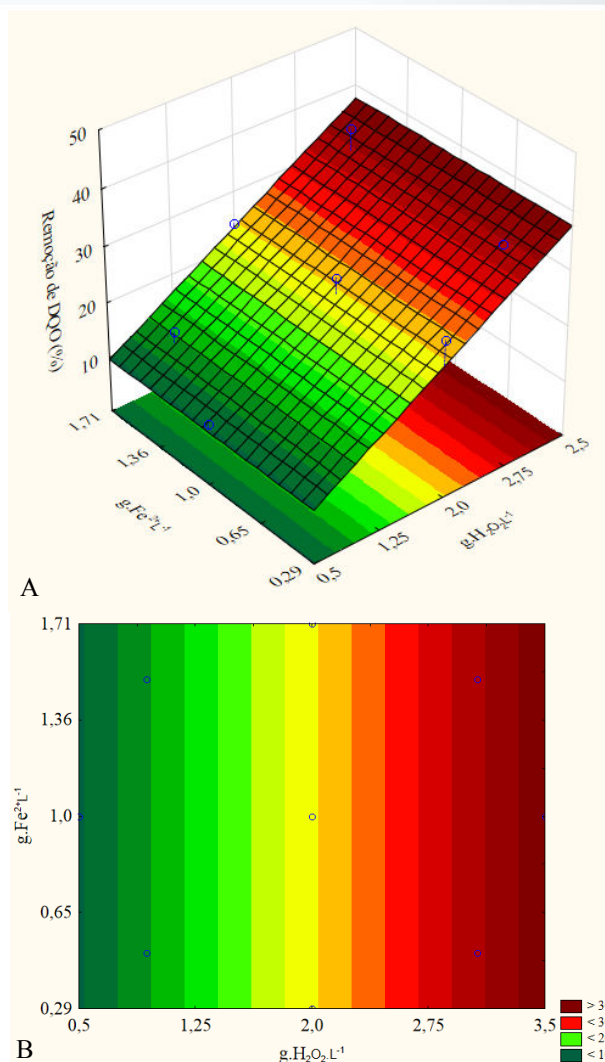


Figura 2 – Gráficos de A) superfície resposta e B) curva de contorno para a variável remoção de DQO (%), com fatores ajustados

Uma das possíveis explicações para a baixa eficiência na remoção da DQO pode ser a leitura de interferente residual de Fe^{2+} e H_2O_2 . Choi et al., (2004) recomenda a adição de hidróxido de sódio (NaOH) com o objetivo de ajustar o pH para 7,5 para remoção de hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), e dióxido de manganês (MnO_2) para decompor H_2O_2 residual em água e oxigênio como catalisador.

Outra explicação seria que em valores de pH extremamente ácidos, menores que 2,5, o Fe^{2+} é desativado e transformado em complexo $(\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$ que reage mais lentamente com H_2O_2 para produzir $\text{OH}^\bullet$, além disso, valores baixos de pH podem causar a eliminação de $\text{OH}^\bullet$ por íons de hidrogênio (H^+) e o H_2O_2 também pode ser estabilizado a H_3O_2^+ (GOGATE e PANDIT, 2004).

A baixa remoção de DQO ainda poderia ser atribuída a uma concentração insuficiente de reagente no tratamento. Na reação de fenton, conforme Lucas & Peres (2009), a dosagem de peróxido de hidrogênio poderia ser estabelecida pela relação estequiométrica entre H_2O_2 e DQO, $R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 2,125$, a qual é calculada assumindo a completa oxidação da DQO:

$$1\text{g DQO} = 1\text{g O}_2 = 0,03125\text{ mol O}_2 = 0,0625\text{ mol H}_2\text{O}_2 = 2,125\text{ H}_2\text{O}_2$$

Com base nessa relação a concentração mínima de peróxido de hidrogênio a ser garantida em

um reator para remover uma DQO de $3715,4 \text{ mg.L}^{-1}$, seria de aproximadamente $7,9 \text{ g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$. Nesse trabalho a concentração máxima de peróxido utilizada foi $3,5 \text{ g.L}^{-1}$. Diante disso, pode-se supor que um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio seria adequado.

Os valores de condutividade elétrica do efluente após o tratamento estão diretamente relacionados à variação na concentração de ferro utilizada. A condutividade elétrica, pH e cor do efluente após o tratamento podem ser observados na Tabela 4.

Pode-se observar que o pH diminuiu de 5,07 para valores menores que 3,5. A queda nos valores de pH pode ser atribuída à fragmentação da matéria orgânica em ácidos orgânicos. Essa mudança de pH é um indício de que a reação de oxidação está ocorrendo (SEVIMLI et al., 2014).

De acordo com os gráficos de superfície resposta e curva de contorno para o parâmetro cor (Figura 3) ambas as variáveis independentes, concentração de peróxido de hidrogênio e ferro, estão relacionadas com o aumento deste parâmetro. Maiores eficiências na remoção da cor poderiam ser atingidas ao se empregar dosagens de peróxido de hidrogênio superiores a $2,75 \text{ g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$ e dosagens de ferro variando entre 0,29 a aproximadamente $0,7 \text{ g.Fe}^{2+}.\text{L}^{-1}$ (Figura 3).

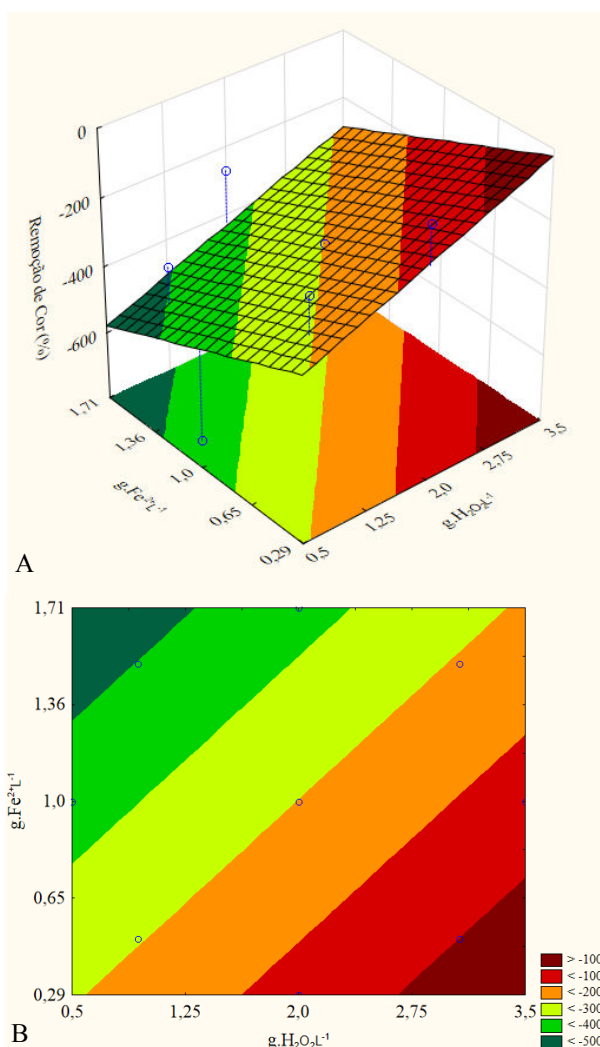


Figura 3 – Gráficos de A) superfície resposta e B) curva de contorno para a variável remoção de cor (%), com fatores ajustados

A medida que se aumenta a concentração de ferro (Figuras 3) há um aumento da cor do efluente. Esse fenômeno pode estar associado com aumento dos íons ferrosos, o que irá contribuir para um aumento nos sólidos dissolvidos totais (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

O modelo matemático gerado para a resposta remoção do parâmetro DQO foi delineado pela Equação 3, e o modelo matemático gerado para o parâmetro cor é descrito pela Equação 4.

$$\text{Remoção de DQO (\%)} = 4,9 + 9,3x_1 \quad (3)$$

$$\text{Remoção de cor (\%)} = -300,9 + 97,1x_1 - 191,8x_2 \quad (4)$$

Onde x_1 corresponde à concentração do peróxido de hidrogênio ($\text{g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$) e x_2 a dosagem de ferro ($\text{g.Fe}^{2+}.\text{L}^{-1}$).

Pelo teste da ANOVA os modelos matemáticos que representam as eficiências de remoção das variáveis DQO e cor se ajustam aos dados experimentais, tendo F calculado maior que F tabelado. O valor de F calculado para a variável DQO foi de 56,17 e o F tabelado foi de 3,36. O parâmetro cor obteve um F calculado de 4,18 e F tabelado de 3,11.

4. Conclusão

A partir dos ensaios realizados foi possível verificar que as concentrações que obtiveram maiores porcentagens de remoção de DQO foram os ensaios 4 e 6, em que apresentaram 38% e 35% de eficiência na remoção de DQO, respectivamente.

Dosagens superiores de peróxido de hidrogênio à $3,5 \text{ g.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$ poderiam ser aplicados ao tratamento do efluente em questão para se obter maiores eficiências na remoção dos parâmetros analisados e com relação ao composto a base de ferro, sua concentração poderia ser reduzida afim de se obter um efluente com melhores características, com relação aos parâmetros analisados.

Tratamentos utilizando fenton exigem um conhecimento detalhado das variáveis envolvidas no processo para que seja garantida as condições de operações ótimas. Gogate e Pandit (2004) e Babuponnusamie Muthukumar (2014), apontam a importância de se controlar o pH, concentração de íons de ferro, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração inicial do poluente, temperatura, dentre outros aspectos que devem ser verificados para que haja sucesso no tratamento. Assim, destaca-se a necessidade de expansão dos parâmetros observados para futuros trabalhos que tenham como objetivo a utilização de fenton como tratamento para efluente de cervejaria.

Referências

- APHA, AWWA, WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed. American Public Health Association, Washington, D.C. 2005.
- ASANO, T. et al. *Water reuse, issues, technologies, and applications*. New York: McGraw-Hill, 2007. 1503p.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 2, p. 557–572, 2014.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. *Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials. v. 275, p. 121–135, 2014.
- CHOI, Y. H.; SON, S.; LEE, S. S. *A micropump operating with chemically produced oxygen gas*. Sensors and Actuators A, v. 111, p. 8-13, 2004.

FILLAUDEAU, L.; BORIES, A.; DECLOUX, M. *Brewing, winemaking and distilling: an overview of wastewater treatment and utilisation schemes.* In: _____ Handbook of water and energy management in food processing. Cambridge: CRC Press, 2008. p. 929-995.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.* Advances in Environmental Research, v. 8, p. 501–551, 2004.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. *Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study.* Journal of Hazardous Materials, v. 168, p. 1253–1259, 2009.

van der MERWE, A.; FRIEND, J. F. C. *Water management at a malted barley brewery.* Water SA, v. 28, p. 313-318, 2002.

POURAN, S.R.; AZIZ A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. *Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry. v. 21, p. 53–69, 2015.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. *Cervejas e refrigerantes.* São Paulo : CETESB, p.58 (Série P + L). 2005.

SEVIMLI, M. F. et al. *A comparative study for treatment of white liquor by different applications of Fenton process.* Arabian Journal of Chemistry, v. 7, p. 1116 –1123, 2014.

SIMATE, G. S.; CLUETT, J.; LYUKE, 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, 273: 235-247, 2011.