

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

FERNANDA SALBEGO COLOMBARI DE ALMEIDA

**INVESTIGAÇÃO DO USO DO PROCESSO FENTON NO
TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE AGROINDUSTRIAL E
NA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO NORFLOXACINA**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA

2014

FERNANDA SALBEGO COLOMBARI DE ALMEIDA

**INVESTIGAÇÃO DO USO DO PROCESSO FENTON NO
TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE AGROINDUSTRIAL E
NA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO NORFLOXACINA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Aziza Kamal Genena

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Daiane Cristina Lenhard

MEDIANEIRA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Biblioteca UTFPR – *Câmpus* Medianeira

A447i Almeida, Fernanda Salbego Colombari de

Investigação do uso do processo Fenton no tratamento terciário de efluente agroindustrial e na degradação do antibiótico norfloxacina. / Fernanda Salbego Colombari de Almeida. – 2014.
73 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Aziza Kamal Genena

Co-orientadora: Daiane Cristina Lenhard

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Medianeira, 2014.

Inclui bibliografias.

1. Águas residuais – purificação. 2. Compostos persistentes 3. Antibióticos testes. 4. Alimentos – Dissertações. I.Genena, Aziza Kamal, orient. II.Lenhard, Daiane Cristina, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado guiando e iluminando meus passos com Sua sabedoria divina.

A minha orientadora Professora Dra. Aziza Kamal Genena, pela orientação, apoio e ensinamentos prestados durante a realização desta pesquisa.

A Professora Dra. Daiane Cristina Lenhard pela co-orientação, disponibilidade, incentivo e ajuda prestada.

Aos meus pais, Jose Carlos e Eliani Aparecida, e meu irmão Pedro Antônio, pelo amor incondicional, apoio e incentivo prestados.

Ao meu amado esposo Claudinei, pelo amor, incentivo, paciência e acima de tudo, pelo companheirismo e suporte emocional.

A Professora Dra. Cristiane Canan, pelo incentivo e apoio, a Professora Dra. Eliane Colla pelo auxílio nas análises estatísticas, ao Professor Dr. Éder L. de Mourais Flores pelo auxílio nas análises de espectrometria de absorção atômica e cromatografia líquida de alta eficiência, e aos demais professores do programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos que de alguma forma contribuíram com a minha formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os colegas de turma, pelo incentivo e apoio prestado ao decorrer de toda a pesquisa, e em especial a todos aqueles que colaboraram para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos, pelo suporte nos momentos difíceis e pelas palavras de incentivo, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

ALMEIDA, Fernanda Salbego Colombari de. **Investigação do uso do processo fenton no tratamento terciário de efluente agroindustrial e na degradação do antibiótico norfloxacina**. 2014. 73 f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia em Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

É crescente a presença de compostos persistentes, tais como fármacos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, produtos de limpeza e derivados do petróleo, em efluentes industriais, por serem tóxicos causam uma série de danos ao meio ambiente, ao serem descartados de forma inadequada sem passar por um tratamento que os torne biodegradáveis. Em consequência, ocorre o aumento da contaminação de águas subterrâneas e de superfície, estações de tratamento de esgoto e de efluentes industriais. Em função disso, novas tecnologias capazes de degradar esta classe de compostos, como os processos de oxidação avançada, estão sendo investigadas, visto que os tratamentos mais comumente utilizados pelas indústrias, os biológicos, são incapazes de degradar compostos persistentes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal investigar a eficiência da aplicação de um processo de oxidação avançada (Fenton) no tratamento terciário de um efluente de um frigorífico de suínos, e na degradação do antibiótico norfloxacina (NFX). Numa primeira etapa, o efluente agroindustrial foi caracterizado e os parâmetros operacionais do processo Fenton: pH de reação, razão $[H_2O_2]/[DQO]$ (m/m), razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ (m/m) e pH de coagulação foram investigados em função da eficiência de remoção de matéria orgânica, por meio da avaliação da demanda química de oxigênio (DQO). Em uma primeira etapa os parâmetros foram investigados por meio dos ensaios definidos em planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com três repetições no ponto central e, após a definição dos parâmetros significativos ($p \leq 0,05$), pH de coagulação e razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ (m/m), esses foram novamente investigados por meio do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2^2 , com três pontos centrais e quatro pontos axiais. A máxima remoção de DQO alcançada foi de 67,71%. Posteriormente realizou-se um estudo, no qual o antibiótico NFX foi submetido ao tratamento pelo processo Fenton. As variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{+2}]$ foram investigadas por meio de um planejamento DCCR, 2^2 , com três pontos centrais e quatro pontos axiais. A eficiência do processo foi avaliada em função da porcentagem de degradação do fármaco, avaliada a partir da sua concentração no decorrer do processo. A máxima degradação do fármaco alcançada foi de 96,41% para tempo reacional de 5 s e, após 10 s de reação a NFX já não foi mais detectada. A avaliação da cinética de degradação da NFX pelo processo Fenton foi investigada e o comportamento de pseudo-segunda ordem foi observado. A partir análise dos resultados obtidos, com remoções satisfatórias de matéria orgânica e NFX pelo processo Fenton, pode-se concluir de forma geral que esse processo é promissor para o tratamento terciário de efluentes agroindustriais com o objetivo de degradação de compostos persistentes ao tratamento biológico normalmente empregado nas indústrias de alimentos.

Palavras-chave: efluente agroindustrial, compostos persistentes, norfloxacina

ABSTRACT

ALMEIDA, Fernanda Salbego Colombari de. **Investigation of the use of fenton process in tertiary treatment of wastewater agroindustrial and degradation of antibiotics norfloxacin**. 2014. 73 f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia em Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

There is a growing presence of persistent compounds, such as pharmaceuticals, personal care products, pesticides, cleaning products, and petroleum in industrial wastewaters to be toxic cause a lot of damage to the environment, when improperly discarded without undergo a treatment that makes them biodegradable. As a result, is increase of contamination of groundwater and surface water, sewage treatment plants and industrial wastewater . Because of this, new technologies capable of degrading this class of compounds, such as advanced oxidation processes, are being investigated, since the treatments most commonly used by industries, biological, are unable to degrade persistent compounds. Thus, the present study aimed to investigate the effectiveness of applying an advanced oxidation process (Fenton) in the tertiary treatment of wasterwaters from a swine slaughterhouse, and the degradation of the antibiotic norfloxacin (NFX). In a first step, the agro-industrial wasterwater and wherein the operating parameters of the process Fenton reaction pH, ratio $[H_2O_2]/[COD]$ (w / w) ratio $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ (w/w) pH and coagulation were investigated depending on the removal efficiency of organic matter, through the evaluation of chemical oxygen demand (COD). In a first step the parameters were investigated by means of tests defined in 2^{4-1} fractional factorial design with three replications at the center point and, after the definition of significant parameters ($p \leq 0.05$), pH and coagulation ratio $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ (w/w), these were again investigated by means of the rotational central composite design (RCCD) 2^2 with three center points and four axial points. The maximum COD removal achieved was 67.71%. Subsequently we performed a study in which the antibiotic norfloxacin was subjected to treatment by the Fenton process. The variables $[H_2O_2]$, and $[Fe^{2+}]$ was investigated by means of a RCCD 2^2 design with three center points and four axial points. Process efficiency was evaluated according to the percentage of degradation of the drug assessed from its concentration in the process. The maximum degradation of the drug achieved was 96.41% for reaction time of 5 if, after 10 s of reaction to NFX was no longer detected. The evaluation of the degradation kinetics of norfloxacin by Fenton process was investigated and the behavior of the pseudo-second order was observed. From analysis of the results obtained with satisfactory removal of organic matter and norfloxacin the Fenton process, it can be concluded that in general this process is promising for tertiary treatment of agroindustrial wasterwater for the purpose of degradation of the biological treatment persistent compounds usually employed in the food industries.

Keywords: agroindustrial wasterwater, persistent compounds, norfloxacin

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ETEs	Estações de tratamento de esgoto
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
NFX	Norfloxacina
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxilo
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos de oxidação avançada
C_{NFX}	Concentração de norfloxacina a um tempo
C^0_{NFX}	Concentração inicial de norfloxacina
C_{OH}	Concentração de radicais hidroxilos a um tempo
k	Constante cinética
k'	Constante cinética de pseudo-segunda ordem
t	Tempo
r_{NFX}	Taxa de reação da norfloxacina
α	Ordem de reação com relação ao oxidante

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 6 – ARTIGO 4

FIGURA 1 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} e H_2O_2	66
FIGURA 2 - CURVAS DE CONTORNO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{+2} E H_2O_2	66
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO INVERSO DE C_{NFX} CONTRA O TEMPO CONSIDERANDO UMA REAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM.....	69

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 4 – ARTIGO 2

TABELA 1 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE UTILIZADO NOS ESTUDOS.....	40
TABELA 2 - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2^{4-1} COM 3 REPETIÇÕES NO PONTO CENTRAL E OS RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA DQO.....	41
TABELA 3 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO OBTIDOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2^{4-1}	41
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL NAS AMOSTRAS DE EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO COM FENTON.....	42
TABELA 5 - CONDIÇÕES DETERMINADAS PARA OS PARÂMETROS OPERACIONAIS, DEFINIDAS PARA O TRATAMENTO TERCIÁRIO FENTON DO EFLUENTE AGROINDUSTRIAL.....	43

CAPÍTULO 5 – ARTIGO 3

TABELA 1- CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE ESTUDO.....	51
TABELA 2 - PLANEJAMENTO DCCR 2^2 PARA O ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA DQO, NO TRATAMENTO FENTON DO EFLUENTE FRIGORIFICO COM RESULTADOS (NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS).....	52
TABELA 3- COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA % DE REMOÇÃO DE DQO OBTIDOS NO DCCR.....	53
TABELA 4- ANOVA PARA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE DQO.....	53
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL NAS AMOSTRAS DE EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO COM FENTON.....	54

CAPÍTULO 6 – ARTIGO 4

TABELA 1 - MATRIZ DO DCCR 2^2 COM 3 PONTOS E CENTRAIS E 4 PONTOS AXIAIS.....	64
TABELA 2 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA DE EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA NFX, NO TEMPO REACIONAL DE 5 S,	64

	DESCONSIDERANDO A INTERAÇÃO DO H ₂ O ₂ E FE ⁺²	
TABELA 3-	ANOVA PARA PORCENTAGEM DE EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DA NFX, PARA T _R = 5 s.....	65
TABELA 4-	VALIDAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO.....	67
TABELA 5 -	CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL NAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO COM FENTON.....	68

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	15
CAPÍTULO 3 - ARTIGO 1.....	16
CAPÍTULO 4 - ARTIGO 2.....	36
CAPÍTULO 5 - ARTIGO 3.....	47
CAPÍTULO 6 - ARTIGO 4.....	58
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO.....	73

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, uma grande atenção tem sido dada para a presença de poluentes emergentes em efluentes industriais, águas superficiais e subterrâneas, fato que tem desafiado as indústrias no que compete ao tratamento dos efluentes (DE SENA et al., 2009; VERLICCHI et al., 2010).

Poluentes emergentes correspondem a contaminantes não regulamentados, ou seja, que não possuem legislação regulatória e, portanto, não são usualmente monitorados, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (LA FARRÉ et al., 2008; VERLICCHI et al., 2010).

Os contaminantes emergentes podem ser também considerados, compostos persistentes (DÍAZ- CRUZ; BARCELÓ, 2009), ao serem resistentes ao tratamento biológico, dentre esses compostos estão os fármacos de uso humano e veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, pesticidas, bem como outros produtos químicos amplamente utilizados (SILVA; COLLINS, 2011).

A grande maioria dos fármacos enquadra-se neste grupo de poluentes, pois não são completamente removidos nas estações de tratamento de efluentes e esgotos (ETEs), resistindo a vários processos de tratamento convencional de água e efluentes (BILA; DEZOTTI, 2007).

Essa persistência é uma das principais razões pelas quais os fármacos são motivo de preocupação como contaminantes ambientais (BARCELÓ, 2003). A presença destas substâncias, em pequenas concentrações na ordem de ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$, já foi identificada em diversas matrizes ambientais, tais como esterco de animais, lagoas de tratamento de resíduos de origem animal, solos e águas subterrâneas (PENA, 2007).

Indústrias de alimentos são importantes consumidores de água e produzem grandes quantidades de efluentes com altas concentrações de matéria orgânica (DURÁN; MONTEAGUDO; CARNICER, 2011). Os efluentes de indústrias frigoríficas estão sujeitos a conter uma série desses poluentes emergentes, tais como os fármacos, administrados aos animais tanto por meio da ração como de forma injetável, os quais, não sendo totalmente absorvidos, são excretados pelos animais, e também os produtos de higiene, provenientes da limpeza de utensílios utilizados no processamento de produtos, bem como na higiene pessoal dos manipuladores dos alimentos. Muitos desses poluentes emergentes são também

biorecalcitrantes (persistentes), ou seja, substâncias químicas altamente perigosas e prejudiciais ao meio-ambiente e que apresentam elevada toxicidade e bioacumulação e que não são degradados nos sistemas de tratamento biológico aplicados nas indústrias (ZHANG et al., 2007). Portanto, esse efluente requer considerável tratamento se o seu lançamento no ambiente deve ser sustentável, para eliminar seus efeitos críticos sobre o meio ambiente e à saúde humana (CAO; MEHRVAR, 2011).

Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados nas indústrias, inclusive nas indústrias de alimentos como abatedouros e frigoríficos, são os tratamentos biológicos, que são muito eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável (DE SENA et al., 2009), porém nem sempre proporcionam resultados satisfatórios, especialmente para o tratamento de águas residuais industriais, dado que, muitas das substâncias orgânicas utilizadas nas indústrias são tóxicas ou resistentes ao tratamento biológico (OLLER et al., 2011).

Assim, é necessário introduzir tecnologias adicionais de tratamento avançado de efluentes em áreas onde um problema de poluição por compostos persistentes tem sido identificado ou é previsto.

Recentes estudos têm demonstrado que os processos de oxidação avançada (POA) representam uma alternativa promissora para a destruição desses compostos (ROSAL et al. 2009; VERLICCHI et al., 2010; DURÁN; MONTEAGUDO; CARNICER, 2011; GENENA et al., 2011; RODRIGUEZ; SANTOS; ROMERO, 2011).

O tratamento adequado desses efluentes corrobora não somente com a sustentabilidade do meio ambiente quando do cuidado com a qualidade do efluente a ser lançado em corpos receptores de água, mas também quando permite que esse efluente seja utilizado como água de reuso dentro da própria indústria, o que vai de encontro com a preservação da água por meio da redução da captação de recursos hídricos. O reuso também é de interesse das indústrias em função da existência de cobrança pela captação e liberação do efluente na bacia hidrográfica, previstas na Lei no 9.433/97 da Agência Nacional de Águas (ANA), a qual institui a cobrança para captação de água e para lançamento dos efluentes tratados, de forma que a conservação da água passa ser então uma ferramenta indispensável para diminuir o consumo e a geração de efluentes (MARTINS; ARSTORGA; SILVEIRA, 2006).

Diante do exposto, o trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do POA Fenton no tratamento terciário de um efluente agroindustrial e na degradação do antibiótico norfloxacina.

REFERÊNCIAS

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

CAO, W.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 89, p. 1136–1143, 2011.

DE SENA, R. F.; TAMBOSI, J. L.; GENENA, A. K.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. Fr.; JOSÉ, H. J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 151–157, 2009.

DÍAZ-CRUZ, M.S., BARCELÓ, D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, p. 708-717, 2009.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; CARNICER, A. Photo-Fenton mineralization of synthetic apple-juice wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 102–107, 2011.

GENENA, A. K.; LUIZ, D. B.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSE, H. J.; SCHRÖDER, H. Fr. Imazalil Degradation upon Applying Ozone — Transformation Products, Kinetics, and Toxicity of Treated Aqueous Solutions. **Ozone: Science & Engineering**, v. 33, n. 4, p. 308–328, 2011.

LA FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.27, p. 991–1007, 2008.

MARTINS, M. V. L.; ASTORGA, O. A. M.; SILVEIRA, J. L.. Conservação de água na indústria. **Revista Ciências Exatas**, Taubaté, v. 12, n. 1, p. 107-113, 2006.

PENA, A; CHMIELOVA, D; LINO, C. M; SOLICH, P. Determination of fluoroquinolone antibiotics in surface waters from Mondego River by high performance liquid

chromatography using a monolithic column. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 17, p. 2924-8, 2007.

PENG, X. et al. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim and chloramphenicol antibiotics in urban Waters in China. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 73-79, 2008.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. **Desalination**, v. 280, p. 108 - 113, 2011.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of Caffeine and Identification of the Transformation Products Generated By Ozonation. **Chemosphere**, v. 74, p. 825-831, 2009.

SILVA, C. G. A. DA; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v. 389, p. 416 - 428, 2010.

ZHANG, G.; LI, J.; CHENG, H. R.; LI, X. D.; XU, W. H.; JONES, K. C. Distribution of organochlorine pesticides in the northern South China Sea: implications for land outflow and air - sea exchange. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 3884 - 3890, 2007.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a eficiência do uso do processo Fenton no tratamento terciário de um efluente agroindustrial e na degradação do antibiótico norfloxacina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente agroindustrial;
- Definir as melhores condições operacionais do processo Fenton no tratamento terciário do efluente agroindustrial;
- Definir as melhores condições operacionais do processo Fenton na degradação do antibiótico norfloxacina;
- Estudar a cinética de degradação processo Fenton na degradação do antibiótico norfloxacina;

CAPÍTULO 3

ARTIGO 1

Este capítulo corresponde ao referencial teórico, apresentado pelo artigo de revisão submetido à revista Engenharia Agrícola, no qual esta apresentado nas normas da revista.

DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES EM EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS POR PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA FENTON

FERNANDA S. COLOMBARI DE ALMEIDA¹, AZIZA KAMAL GENENA² e DAIANE
CRISTINA LENHARD³

¹Programa de Pós - Graduação em Tecnologia de Alimentos - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira -fernanda_colombari@yahoo.com.br

²Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira - azizakg@utfpr.edu.br

³Departamento de Tecnologia de Alimentos - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira – daianelenhard@utfpr.edu.br

Resumo: Os compostos persistentes, tais como fármacos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, produtos de limpeza e derivados do petróleo, são tóxicos e causam uma serie de danos ao meio ambiente. Esses compostos são utilizados em larga escala pelas indústrias que, em sua maioria, descartam-os de forma inadequada sem passar por um tratamento capaz de degradá-los. Em consequência, ocorre o aumento da contaminação ambiental. Em função disso, novas tecnologias capazes de degradar esta classe de compostos estão sendo investigadas, visto que os tratamentos comumente utilizados pelas indústrias, os biológicos, são incapazes de degradar compostos persistentes. Assim, o presente trabalho aborda os aspectos relacionados à degradação de compostos persistentes em efluentes agroindustriais, por meio do tratamento com o processo de oxidação avançada Fenton.

Palavras-chave: compostos persistentes, efluente agroindustrial, tratamento.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico industrial tem contribuído de forma significativa para desenvolvimento de vários setores, no entanto, em consequência, há o aumento na poluição ambiental. Este fenômeno ocorre principalmente por dois fatores, o transporte e descarte

incorreto de matérias primas e insumos, e a ineficiência dos processos de conversão, que acarretam na geração de resíduos (FREIRE et al., 2000).

Neste sentido, há uma grande preocupação em relação à contaminação, causada pelos resíduos provenientes de produtos químicos, por persistirem no meio ambiente e por serem dificilmente degradados pelo sistema de tratamento biológico, amplamente utilizado pelas indústrias, tais como, as agroindústrias.

Em função da crescente necessidade de processos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, fundamentada na necessidade de garantir a qualidade do efluente, bem como proteger os corpos receptores (KUMMER et al., 2011), várias técnicas têm sido investigadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados por Processos Oxidativos Avançados (POA), têm surgido como alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes (persistentes) (FREIRE et al., 2000).

A utilização de POA possibilita ainda que o efluente tratado possa ser utilizado como água de reuso, colaborando na resolução de um problema enfrentado por muitas indústrias, por meio da redução do uso de recursos hídricos, que, aliada à cobrança pela captação e liberação do efluente na bacia hidrográfica, previstas na Lei nº 9.433/97 da Agência Nacional de Águas (ANA), a qual institui a cobrança para captação de água e para lançamento dos efluentes tratados, a conservação da água passa ser uma ferramenta indispensável na redução do consumo e geração de efluentes (MARTINS et al., 2006).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo abordar os aspectos relacionados à degradação de compostos persistentes em efluentes agroindustriais, por meio de um sistema de tratamento de oxidação avançada.

EFLUENTE DE FRIGORÍFICO E ABATEDOURO

Os frigoríficos e abatedouros consomem uma grande quantidade de água, que reflete na geração de um grande volume de efluentes, por este motivo as agroindústrias estão entre as maiores fontes poluidoras do Brasil, em função de resíduos ricos em substâncias orgânicas, nutrientes (nitrogênio e fósforo) sólidos, óleos e graxas (RIBEIRO et al., 2013).

A composição do efluente gerado é influenciada pelos diferentes processos que podem variar de indústria para indústria, de acordo com os produtos fabricados, da quantidade e tipo de carne processada, dos equipamentos utilizados, das práticas de gestão ambiental, da quantidade de água consumida nos processos de limpeza/sanitização, dentre outros (RIGO, 2014).

A presença de outros compostos químicos no efluente deve-se, ao uso de fármacos aplicados em animais, produtos de higiene pessoal, utilizados pelos colaboradores das indústrias, produtos utilizados na limpeza e sanitização, bem como, os inseticidas e pesticidas, usados no controle de pragas (AQUINO et al., 2013), o que torna este efluente complexo.

Muitos desses compostos químicos são considerados como “contaminantes emergentes” (SODRÉ et al., 2007), ou seja, são contaminantes que não possuem legislação regulatória não sendo usualmente monitorados, mas que apresentam risco à saúde humana e ao meio ambiente (KUSTER et al., 2009), podendo gerar um impacto negativo nos organismos aquáticos e terrestres, além de exercer possível influência no aumento da resistência de microrganismos aos agentes antibióticos (KEMPER, 2008; REGITANO & LEAL, 2010). Os contaminantes emergentes podem ser também considerados, compostos persistentes (DÍAZ-CRUZ & BARCELÓ, 2009).

COMPOSTOS PERSISTENTES

Os compostos persistentes referem-se a qualquer composto químico presente em produtos comerciais, como medicamentos de uso humano e veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, pesticidas, bem como outros produtos químicos amplamente utilizados (SILVA & COLLINS, 2011).

A grande importância no monitoramento desses compostos é devido ao fato de muitas dessas substâncias serem tóxicas e bioacumulativas, frequentemente encontradas em Estações de Tratamento de Esgotos, ETEs, e águas naturais (BEATI et al., 2009).

A grande maioria dos fármacos enquadra-se neste grupo de poluentes, pois não são completamente removidos nas ETEs, resistindo a vários processos de tratamento convencional de água e efluentes (BILA & DEZOTTI, 2007). De acordo com vários estudos realizados ao longo dos anos (BERGER et al., 1986; KUMMERER, et al., 2000; HALLING-SORENSEN, 2001; HALLER et al., 2002) tem-se comprovado que os antibióticos não são totalmente absorvidos no organismo do animal, os metabolitos e formas inalteradas dos composto farmacêuticos, são excretados pelos animais e descarregados por meio dos efluentes no meio aquático (ZHANG & GEIBEN, 2010).

Uma das opções viáveis para o tratamento de compostos persistentes em águas residuais se faz pelo uso de tecnologias avançadas baseadas na oxidação química, tais como os POA, amplamente reconhecidos como tratamentos altamente eficientes para efluentes recalcitrantes.

TRATAMENTO DE EFLUENTES

A indústria frigorífica gera uma grande quantidade de efluentes que são quase inteiramente orgânicos, estando entre as principais fontes de poluição dos corpos hídricos.

Portanto, é necessário que se tenha um sistema de tratamento eficiente, que atenda às normas estabelecidas pela legislação sobre condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpos receptores. No Brasil, para efluentes líquidos, como no caso dos efluentes agroindustriais, devem ser seguidas as normas de lançamento descritas na resolução do CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), alterada parcialmente e complementada pela resolução do CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011).

Atualmente, os tratamentos mais utilizados para os efluentes de frigoríficos são os biológicos, que apresentam o menor custo por unidade de volume de efluente tratado ou por kg de demanda química de oxigênio (DQO) removida (GENENA, 2009).

Como exemplo, tem-se a utilização de lagoas anaeróbias no tratamento de resíduos líquidos em condições estritamente anaeróbias, e no tratamento de resíduos líquidos com alta carga orgânica, como os efluentes de abatedouros, frigoríficos, laticínios, bebidas, confinamentos, entre outros (SILVA & ROSTON, 2010).

Segundo NUNES (2001) o tratamento de resíduos de um frigorífico normalmente passa pelas etapas descritas a seguir:

Tratamento preliminar: Consiste em remover apenas sólidos muito grosseiros, flutuantes e matéria mineral sedimentável. Processo realizado utilizando grades, desarenadores (caixas de areia), caixas de retenção de óleo e gorduras, peneiras.

Tratamento primário: Consiste na remoção da matéria orgânica em suspensão. Nesta etapa, a demanda biológica de oxigênio (DBO) é removida parcialmente. Os processos de tratamento utilizados são: decantação primária ou simples, precipitação química com baixa eficiência, flotação e neutralização.

Tratamento secundário: Remove matéria orgânica em suspensão e a DBO é removida quase que totalmente, dependendo do sistema adotado. Os processos utilizados são: processos

de lodos ativados, lagoas de estabilização, sistemas anaeróbicos com alta eficiência, lagoas aeradas, filtros biológicos e precipitação química com alta eficiência.

Tratamento terciário ou avançado: Essa etapa, também conhecida como polimento, resulta na obtenção de um efluente de alta qualidade, por meio da remoção substâncias que persistiram aos tratamentos anteriores. Os processos utilizados são: adsorção em carvão ativo, osmose inversa, eletrodialise, troca iônica, filtros de areia, remoção de nutrientes, oxidação química e remoção de organismos patogênicos.

Apesar da vantagem quanto aos custos de implantação, os tratamentos biológicos necessitam de melhorias quanto à remoção de nitrogênio amoniacal, metais pesados e compostos persistentes (AMARAL et al., 2008), pois nem todos os compostos presentes na matriz complexa de um efluente industrial são biodegradáveis (TEKIN et al., 2006).

Sendo necessária a utilização de métodos físico-químicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final. Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas, o que necessariamente implica a geração de fases sólidas (lodos) altamente contaminados (FREIRE et al., 2000), que podem ser tóxicos aos microrganismos, prejudicando a eficiência do tratamento biológico (MANDAL et al., 2010). Por esta razão, os métodos convencionais são inadequados, sendo necessários métodos capazes de degradar estes compostos, como os POA (TEKIN et al., 2006).

PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)

Os POA são classificados como processos de oxidação química, com a produção de radicais hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) livres, que ativos reagem com as moléculas orgânicas de forma rápida e indiscriminadamente, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos

que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem gerar espécies inócuas (BRITTO & RANGEL, 2008).

Estes radicais são capazes de oxidar compostos orgânicos, em sua quase totalidade, a dióxido de carbono e água, pois possuem uma cinética de reação elevada devido ao seu alto poder oxidante, no qual o seu potencial de oxidação é igual a 2,80 eV, sendo superior ao do cloro (Cl₂) e ao do ozônio (O₃) que correspondem respectivamente à 1,36 eV e 2,07 eV (PERA-TITUS et al., 2004).

Devido às muitas aplicações dos POA, vários processos de produção do radical •OH têm sido estudados e dentre os principais estão a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com o ar, com peróxido de hidrogênio e ozônio, sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (ANDREOZZI & MAROTTA, 1999), como reagente Fenton (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

O reagente Fenton é um dos POA que tem se destacado como promissor em termos de custo, facilidade de operação (TEKIN et al., 2006) e eficácia, por ser um método de oxidação capaz de remover diversos poluentes orgânicos perigosos presentes nas águas residuais (NEYENS & BAEYENS, 2003), podendo ser utilizados como pré ou pós-tratamento (FRANCO, 2010).

Processo Fenton

O processo Fenton caracteriza-se principalmente pela geração de •OH e pela reação entre sais ferrosos e peróxido de hidrogênio em meio ácido, no qual o peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante que gerará o radical •OH, e o sais ferrosos atuam como catalisadores da reação (MATTOS et al., 2003). Para cada mol de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que participa da reação é gerado um mol de •OH (BORBA, 2010).

A interação entre H_2O_2 e os íons de Fe^{2+} é capaz de degradar, eficientemente, muitos compostos orgânicos recalcitrantes. Este sistema pode ser mais apropriadamente aplicável à descoloração e ou à remoção dos compostos e dos odores, com boa eficiência energética. Além disso, o sistema de oxidação pode ser eficazmente utilizado para a destruição de resíduos tóxicos e não biodegradáveis em efluentes para torná-los mais adequados para um tratamento biológico (GOGATE & PANDIT, 2004 b).

Etapas do processo Fenton

Segundo BIGDA (1995), o processo Fenton é composto de quatro etapas: ajuste do pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. As substâncias orgânicas são removidas em duas fases, oxidação e coagulação (KANG & HWANG, 2000).

O pH inicial do meio tem um papel muito importante na eficiência do processo, para que ocorra a reação de Fenton, o ajuste do pH inicial é necessário, pois os radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados pela decomposição do H_2O_2 na presença dos íons ferrosos em meio ácido (MELO et al., 2009).

Na etapa de oxidação, na qual ocorre em um reator sob agitação constante, o processo se inicia com a presença do H_2O_2 e íons ferros (LANGE et al., 2006). O mecanismo da reação de Fenton em meio ácido (WALLING & KATO, 1971), pode ser ilustrado pelas equações de 1 a 4:





A reação entre o Fe^{2+} dissolvido com o H_2O_2 em meio ácido promove a oxidação do Fe^{2+} em Fe^{3+} formando o radical $\bullet OH$ (NOGUEIRA et al., 2007), de acordo com as equações 1 e 2, desencadeando uma reação em cadeia conforme as equações 3 e 4 (SAGAWA et al., 2001).

Após a oxidação, deve ser realizado o ajuste do pH para um pH alcalino, possibilitando a precipitação do hidróxido de ferro, bem como, a remoção de outros metais pesados por precipitação (LANGE et al., 2006). Esse mecanismo faz com que ocorra a desestabilização das partículas coloidais pela adição de íons de carga contrária (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

O aumento do valor do pH devido ao consumo de prótons diminui a solubilidade do ferro e conduz à precipitação do mesmo (PEREIRA & FREIRE, 2005). Os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} formam espécies hidrolisadas que atuam como coagulantes, assim, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento (JULIO et al., 2009).

Fatores que influenciam no processo Fenton

Alguns fatores influenciam, de forma significativa, no processo Fenton. Os mais importantes são: pH de reação, concentração de H_2O_2 e concentração de íons ferrosos.

O valor do pH de reação deve ser ácido para gerar uma quantidade máxima de $\bullet OH$ para oxidar compostos orgânicos. No entanto, não deve ser muito baixo, uma vez que para valores de pH inferiores a 2,5, a reação é retardada, devido à formação de íons $(Fe(II)(H_2O)^{2+}$, que

reagem mais lentamente com H_2O_2 , produzindo uma menor quantidade de $\bullet OH$ e, consecutivamente, reduzindo a eficiência de degradação (GALLARD et al., 1998). Por outro lado, para um pH superior a 4, a geração de $\bullet OH$ fica mais lenta devido a diminuição das espécies de ferro livre na solução, ocorrendo à formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e à precipitação de hidróxidos de ferro (LIN & LO, 1997). Portanto, o valor inicial de pH indicado deve estar entre 2 e 4, para gerar uma maior quantidade de $\bullet OH$ (TEKIN et al., 2006). Em estudo realizado por KANG & HWANG (2000), no qual estudaram o tratamento do lixiviado de aterro pelo processo Fenton, observaram que a eficiência na remoção de DQO por oxidação foi influenciada pelo pH de reação, que para o estudo o melhor pH foi pH 4,0. Na maioria dos casos o pH ótimo de reação é pH 3,0 (GOGATE & PANDIT, 2004 a).

Um dos parâmetros mais importantes para o tratamento com o Fenton, é a concentração do H_2O_2 . Vários estudos relatam que quanto maior a concentração, maior a degradação (LIN et al., 1999; KANG & HWANG, 2000 e GOGATE & PANDIT, 2004 a). Porém, o aumento da concentração de H_2O_2 pode acarretar em um excesso, que irá atuar como sequestrador de $\bullet OH$, gerando intermediários que dificultam a reação, havendo a competição entre os intermediários e o poluente alvo pelo $\bullet OH$ (ARAUJO et al., 2006). Ainda, é importante considerar que este excesso de H_2O_2 é tóxico para os microrganismos em concentrações acima de 10 mg.L^{-1} (FRANCO, 2010).

Em relação à concentração de íons ferrosos, quanto maior a concentração maior a taxa de degradação (LIN et al., 1999), pois os sais ferrosos atuam como agentes catalisadores da reação de degradação do H_2O_2 em $\bullet OH$ (GOGATE & PANDIT, 2004 a). Porém, o aumento irá contribuir para o excesso dos sólidos totais dissolvidos (STD) no efluente tratado. Assim, aconselha-se o uso de mínima concentração de íons ferrosos, mas que seja suficiente para catalisar a decomposição do H_2O_2 (GOGATE & PANDIT, 2004 a).

Aplicações do processo Fenton

Este método pode ser empregado para tratar uma grande variedade de resíduos industriais, contendo diferentes compostos orgânicos, como os fenóis, que foram investigados no trabalho de HEREDIA et al., (2001), no qual foi desenvolvido um modelo cinético para a oxidação de compostos fenólicos.

Estudos com a aplicação do processo Fenton como pré-tratamento de efluentes apresentaram um aumento considerável da biodegradabilidade, possibilitando o uso do tratamento biológico em efluentes agroindustriais (MARTINS et al., 2010; ZHANG et al., 2014).

O processo Fenton também foi investigado para o tratamento de pesticidas, como paraquat e resultou na total mineralização da matéria orgânica a CO₂ e H₂O (SANTOS et al., 2011), mineralização do inseticida acetamiprida (MITSIKA et al., 2013), pesticida imazalil (GENENA, 2009), dentre outros.

O uso do reagente Fenton também pode ser aplicado em efluentes têxteis, na remoção de corantes (SALVADOR et al., 2012) e no aumento da biodegradabilidade (RODRIGUES et al., 2009).

Este método também foi utilizado na remoção de fármacos de uso humano e veterinário, como um pré-tratamento, para os antibióticos, amoxicilina, ampicilina e cloxacilina (Elmolla & Chaudhuri, 2009), e também como tratamento final ou de polimento (MELO et al., 2009).

A eficiência na remoção varia de fármaco para fármaco. Alguns estudos relatam 37% de mineralização para antibiótico amoxicilina (AY & KARGI, 2010), para o diclofenaco foi relatada 65% remoção (BAE et al., 2013). BEN et al. (2009) avaliaram o uso do processo Fenton como tratamento final na remoção de cinco antibióticos da classe das sulfonamidas (sulfatiazol, sulfametoxazol, sulfametizol, sulfadimetoxina e sulfametazina) e um da classe

dos macrolídeos (tiamulina fumarato) em um efluente de suínos tratado biologicamente, o método aplicado foi capaz de remover eficazmente todos os antibióticos investigados.

REUSO DE ÁGUA EM INDÚSTRIA FRIGORÍFICA

A escassez da água e períodos de seca são as principais forças motrizes por trás do reuso da água em alguns países, enquanto outros têm sido motivados pelas crescentes restrições e preocupações ambientais e pelo fato de que os regulamentos de qualidade no descarte da água tornaram-se mais rigorosos (CASANI et al., 2005), resultando no aumento dos custos para água limpa e, em particular, para o descarte de águas residuárias (CASANI & KNOCHEL, 2002). Dentre os instrumentos legais de gerenciamento e conservação dos recursos hídricos no Brasil, estão a Lei nº 9.433, de 9 de janeiro de 1997, que estabelece a outorga e a cobrança pelo direito de uso da água (MARTÍNS et al., 2006) e a Portaria nº. 54 de 28 de novembro de 2005 do Ministério do Meio Ambiente, que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso.

Em muitos países, a água de reuso é principalmente utilizada para irrigação de áreas agrícolas (ANGELAKIS et al., 1999), mas a indústria de alimentos tem demonstrado um grande potencial para reciclagem e reutilização da água (CASANI et al., 2005), porém de forma limitada. No caso de abatedouros e frigoríficos, a Portaria nº 711 de 1º de novembro de 1995 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) ressalta que, para todos os processos produtivos, deverá ser utilizada água com padrões de potabilidade apresentados no Decreto nº 30.691/1952 – Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de origem Animal – Riispoa (MAPA, 1998), que impede o retorno das águas servidas, mas não estabelece nada para o reuso das águas após o tratamento adequado (SCHATZMANN et al., 2009).

A substituição de água potável por água de reuso, em processos onde a qualidade da água potável não é necessária e a saúde pública não será comprometida, traz uma alternativa para o manejo adequado dos recursos hídricos, de forma a garantir água com qualidade e quantidade na medida desejada aos diversos fins, considerando ainda as suas disponibilidades e a capacidade dos mananciais de diluir e depurar resíduos líquidos (MOTA, 1997; NAGEL et al., 2012).

Nesse sentido, é necessário que se tenha tecnologias eficientes, especialmente quando há uma exigência maior na qualidade da água. Os POA são uma das ferramentas utilizadas para este propósito.

CONCLUSÃO

Com base nos estudos apresentados, podem – se constatar o crescente aumento da contaminação ambiental pelos compostos persistentes encontrados nos efluentes, de forma que se torne necessário o monitoramento, bem como, a necessidade de uma legislação adequada que determinem o controle e limites desses compostos.

Diante deste fato, é de fundamental importância, o uso de medidas que possibilitem a redução da contaminação, como, controle de uso e descarte dos produtos químicos em geral, uso de processos capazes de degradar ou oxidar os compostos persistentes e também o desenvolvimento de tecnologias para aprimorar esse sistema de tratamento.

Nesse contexto, os processos de oxidação avançada surgem como alternativa promissora, possibilitando o tratamento adequado dos resíduos gerados pelas indústrias, sobretudo as agroindústrias, e permitindo ainda o reuso de água, que minimiza os impactos ambientais, vindo ao encontro com necessidade de se produzir de forma sustentável.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, M.C.S.; FERREIRA, C.F.A.; LANGE, L.C. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 38-45, jan/mar, 2008.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 69, n. 3, p. 303-317, 1999.
- ANGELAKIS, A. N.; MARECOS DO MONTE, M. H. F.; BONToux, L.; ASANO T. The status of wastewater reuse practice in the mediterranean basin: need for guidelines. *Water Research*, v.33, n.10, p. 2201-2217, 1999.
- AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187-204, jul/set, 2013.
- ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14. jan/feb. 2006.
- AY, F.; KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, n.1-3, p.622-627, 2010.
- BAE, S.; KIM, D.; LEE, W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 134-135, p.93-102, 2013.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, 2003.
- BEATI, A. A. G. F. ROCHA, R. S; OLIVEIRA, J. G; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 125-130, 2009.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, 2003.
- BEN, W. QUIANG, Z; PAN, X; CHEN, M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Research*, v. 43, n. 17, p. 4392-4402, 2009.
- BERGER, K; PETERSEN, B; BUNING-PFAUE, H. Persistence of drugs occurring in liquid manure in the food chain. *Archives Lebensmittelhygiene*, v.37, p.99-102, 1986.

BIGDA, R. J. Consider Fenton`s chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BORBA, F. H. Aplicação dos processos foto – fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo, 2010.

BRASIL. Portaria nº 711, de 1º de novembro de 1995. Estabelece normas técnicas de instalações e equipamentos para abate e industrialização de suínos. Publicado no Diário Oficial da União de 03/11/1995, Seção 1, 17.625 p.

BRASIL. Decreto nº 30.691/52. Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA). Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. Publicado no Diário Oficial da União de 07/07/1952, Seção 1, 10.785 p.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a política nacional de recursos hídricos e cria o sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos, regulamenta o Inciso XIX do art. 21º da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.

BRASIL. Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005. Estabelece critérios gerais para reuso de água potável. Ministério do Meio Ambiente.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, alterada pela nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

CASANI, S.; KNOCHEL, S. Application of HACCP to water reuse in the food industry. *Food Control*, v. 13, n. 4–5, p. 315-327, 2002.

CASANI, S.; ROUHANY, M.; KNOCHEL, S. A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry. *Water Research*, v. 39, n. 6, p. 1134-1146, 2005.

- DÍAZ-CRUZ, M.S., BARCELÓ, D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 28, p. 708-717, 2009.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. São Carlos: Rima. 2005, 2^a ed., v. 1.
- ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2–3, p. 666-672, 2009.
- FRANCO, M. S. Estudo da otimização do processo H₂O/UV para o desenvolvimento de um efluente de indústria têxtil. São Carlos: USP, 2010. 68 P. Dissertação Mestrado
- FREIRE, R. S; PELEGRINI, R; KUBOTA, L. T; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Revisão. *Química nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 507, 2000.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H₂O₂ Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, v. 22, n. 3, p. 263-268, 1998.
- GENENA, A. K. Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação - floculação, fenton, foto-fenton, foto-peroxidação e ozonização. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2009.
- 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, n. 3-4, p. 501-551, 2004 a.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004 b.
- HALLER, MICHEL Y.; MULLER, STEPHAN R.; MCARDELL, CHRISTA S.; ALDER, ALFREDO C.; SUTER, MARC J. F. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamids and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 952, p. 111–120, 2002.
- HALLING-SORENSEN, B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 40, p. 451-460, 2001.

HEREDIA, B. D.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, v. 45, n. 1, p. 85-90, 2001.

JULIO, M. D.; JULIO, T. S. D.; BERNARDO, L. D. Efeito Sinérgico do Fe^{+2} e H_2O_2 na reação de fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas. *Engenharia Ambiental*, v. 6, p. 718-737, 2009.

KANG, Y. W.; HWANG, K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, v. 8, n.1, p. 1-13, 2008.

KUMMER, A. C. B.; ANDRADE, L.; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; HASAN, S. D. M.; MACHADO, F. Tratamento de efluente de abatedouro de tilápia com adição de manipueira na fase anóxica. *Engenharia Agrícola*, v.31, n.1, p.150-157, 2011

KUMMERER, K; AL-AHMAD, A; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*. v. 40, n. 7, p. 701-710, 2000.

KUSTER, M., AZEVEDO, D. A., ALDA, M.J.L., AQUINO NETO, F.R., BARCELÓ, D. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). *Environment International*, v. 35, p. 997-1003, 2009.

LANGHE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S. MELO W. R. D. J. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n.2, p. 175-183, 2006.

LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

MANDAL, T; MAITY, S; DASGUPTA, D; DATTA, S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination*, v. 250, n. 1, p. 87-94, 2010.

MARTINS, R. C.; ASTORGA, O, A. M; SILVEIRA, J. L. Conservação de água na indústria. *Revista Ciências Exatas de Taubaté*. v. 12, n. 1, p. 107-113, 2006.

MARTINS, R.C; ROSSI, A; QUINTA-FERREIRA, R. M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*. v. 180, n. 1-3, p. 716-721, 2010.

MATTOS, I. L. DE; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R.; Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, São Paulo, v.26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, NOGUEIRA, I. R.; R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, São Paulo v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MITSIKA, E. E.; CHRISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. *Chemosphere*, v. 93, n. 9, p. 1818-1825, 2013.

MOTA, S. Introdução a Engenharia Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, p 280, 1997.

NAGEL, C. C.; COSTA, A. C. S. DA.; PADRE, J. G. Destinação ambientalmente correta de resíduos das indústrias de abate bovino e couro. Artigo apresentado ao CNPq. Universidade Estadual de Maringá, 2012.

NEYENS, E; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. São Paulo, v. 21. p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A; VILLA, R., Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007

NUNES, J. Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais. Aracaju, 2001. 3.ed.Gráfica e Editora Triunfo.

PERA-TITUS, M; GARCÍA-MOLINA, V; BAÑOS, M, A; GIMÉNEZ, J; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PEREIRA, S. W; FREIRE, R, S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, São Paulo, v.28, n. 1,p. 130-136, jan./feb, 2005

REGITANO, J. B; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v.34, p.601-616, 2010.

RIGO, A. Aplicação de lipases como auxiliar no pré tratamento de efluentes de frigoríficos de suínos e bovinos. 2014. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Erechim, 2014.

RIBEIRO, E. A.; SANDRI, D.; BOÊNHO, J. A. Qualidade da água de córrego em função do lançamento de efluente de abate de bovino. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.17, n.4, p.425-433, 2013.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n.2-3, p. 1551-1559, 2009.

SAGAWA, G., LEHNARD, A., LÜBER, M. & BAHNEMANN, D. The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helvetica Chimica Acta*, v. 84, n. 12, p. 3742-3752, 2001.

SALVADOR, T; MARCOLINO, L. H. JR.; PERALTA-ZAMORA, .P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. *Revista Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012

SANTOS, M. S. F.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 279-290, 2011.

SCHATZMANN, A. P. M; KREUTZ, C; ARANTES, E. J; PASSIG, F. H; CARVALHO, R. Q. Avaliação da Possibilidade de Uso da Água de Chuva no Campus Barigui da Universidade Tuiuti do Paraná. In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife, Pernambuco, Brasil, 2009.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, E. M; ROSTON, D. M. Tratamento de efluentes de sala de ordena de bovinocultura: lagoas de estabilização seguidas de leito cultivado. *Engenharia Agrícola*, v.30, n.1, p.67-76, 2010

SODRÉ, F. F., MONTAGNER, C. C., LOCATELLI, M. A. F., JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, FURG/DOC - Rio Grande, RS, v.2, p.187-196, 2007.

TEKIN, H; BILKAY, O; ATABERK, S. S; BALTA, T. H; CERIBASI, I. H; SANIN, F, D; DILEK, F, B; YETIS; U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 2, p. 258-265, 2006.

ZHANG, Y.; GEIBEN, S. Prediction of carbamazepine in sewage treatment plant effluents and its implications for control strategies of pharmaceutical aquatic contamination, v.80 n°11, p. 1345-1352, 2010.

ZHANG, J; CHEN, S; ZHANG, Y; QUAN, X; ZHAO, H; ZHANG, Y. Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluent using Fenton-coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. v. 274, p. 198-204, 2014.

WALLING, C.; KATO, S. Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: the effect of copper ion . *Journal American Chemical Society*, v. 93, p.4271-4281. 1971.

CAPÍTULO 4

ARTIGO 2

Este capítulo corresponde ao estudo realizado para determinar as condições operacionais do processo Fenton no tratamento terciário de um efluente frigorífico, o qual está apresentado pelo artigo seguinte.

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO FENTON PARA O TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE FRIGORÍFICO

Fernanda S. Colombari de Almeida^a, Aline Cavalli^b, Aziza K. Genena^c e Daiane C. Lenhard^d

^aPós-Graduanda do Programa de Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.

^bGraduanda do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.

^cPrograma de Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.

^dDepartamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.

Resumo: Os Processos de Oxidação Avançada (POAs), como o Fenton, têm se apresentado como métodos eficientes e promissores na degradação e remoção de compostos persistentes em efluentes industriais. O presente trabalho teve como objetivo principal determinar as condições operacionais do processo Fenton no tratamento terciário de um efluente frigorífico. Para realização do estudo o efluente foi caracterizado e, com base em estudos na literatura, os parâmetros pH de reação, razão $[H_2O_2]/[DQO]$, razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ e pH de coagulação foram investigados, a partir dos ensaios definidos por meio do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com três repetições no ponto central, para avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta, determinada em função da remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO). A máxima remoção de DQO, 65,81%, ocorreu nas condições de pH de reação 4,0, razão $[H_2O_2]/[DQO]$ 1,5, razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ 0,5 e pH de coagulação 6,0. Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do processo Fenton no tratamento terciário de efluentes agroindustriais.

Palavras-chave: efluente agroindustrial, processo Fenton, degradação.

INTRODUÇÃO

O crescimento econômico tem colaborado com aumento da poluição ambiental, causada principalmente pelo descarte e tratamento incorreto dos resíduos industriais,

sobretudo os efluentes agroindustriais, que apresentam uma matriz complexa, pela presença de compostos persistentes, frequentemente detectados, conforme estudos realizados por Pala e Erden (2005); Elmolla e Chaudhuri (2009); Lucas e Peres (2009); Zorpas e Costas (2010) e Mandal et al., (2010).

Os compostos persistentes incluem fármacos de uso humano e veterinário, pesticidas, produtos de higiene pessoal, metabólitos de detergentes, retardadores de chama, produtos de consumo de petróleo e de combustão e outros produtos químicos amplamente utilizados (GIBS et al., 2010).

Estudos demonstram que várias dessas substâncias não são completamente removidas nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) (BILA; DEZOTTI, 2003), pelos sistemas convencionais de tratamento como a coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica, dentre outros (SALGADO et al., 2009). A grande importância no monitoramento desses compostos é devido ao fato de muitas dessas substâncias serem tóxicas e bioacumulativas (BEATI et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido utilizados como alternativa para o tratamento desses compostos orgânicos persistentes. Os POAs caracterizam-se pela produção de um radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), capaz de mineralizar contaminantes a dióxido de carbono e água, ou oxidá-los a compostos biodegradáveis e não tóxicos (ANDREOZZI; MAROTTA, 1999). Vários processos de produção de $\bullet\text{OH}$ têm sido estudados, como a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com ar, com peróxido de hidrogênio e ozônio, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores, como o processo Fenton (BRITTO; RANGEL, 2008).

O reagente Fenton é um dos POA que tem se destacado como promissor em termos de custo, facilidade de operação e eficácia, por ser um método de oxidação capaz de remover diversos poluentes orgânicos perigosos presentes nas águas residuais (TEKIN et al., 2006; NEYENS; BAEYENS, 2003), podendo ser utilizado como pré ou pós-tratamento (FRANCO, 2010).

O sistema Fenton emprega íons ferrosos e H_2O_2 , sob condições de pH ácido, o que resulta na formação do radical $\bullet\text{OH}$, e os íons ferrosos são oxidados a íons férricos (FARHADI et al., 2012). Os radicais $\bullet\text{OH}$ formados não são seletivos e atuam como um agente oxidante intermediário, capaz de oxidar efetivamente numerosas substâncias orgânicas (JULIO et al., 2009).

De acordo com o exposto acima, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton como tratamento terciário na degradação de compostos orgânicos de um efluente agroindustrial. Utilizou-se como ferramenta o planejamento fatorial fracionário, para determinação as condições operacionais a fim de se obter a maior porcentagem de remoção de matéria orgânica (demanda química de oxigênio – DQO).

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

O efluente de estudo, proveniente de uma indústria frigorífica (abatedouro e frigorífico) situada na região Oeste do Paraná, foi coletado após o tratamento biológico realizado. Os reagentes utilizados para realização dos experimentos foram: Sulfato Ferroso Heptahidratado PA (Êxodo Científica) e Peróxido de Hidrogênio 35% PA (Êxodo Científica). Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

Processo Fenton

Os estudos preliminares foram conduzidos no equipamento tipo “Jar Test” (Poli Control, modelo Floc Controll III) composto de seis reatores (beckers de polietileno), com capacidade de 400 mL cada, mantidos sob agitação constante (100 rpm).

O processo foi conduzido em temperatura ambiente (23 ± 2 °C). A quantidade de ferro desejada ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada ao efluente. O pH da mistura reacional foi ajustado com NaOH (0,1M) ou H_2SO_4 (0,1M), seguido da adição de H_2O_2 na concentração desejada. Na primeira etapa do processo Fenton (oxidação química), a mistura reacional foi agitada por 1 h e, logo em seguida, realizou-se a segunda etapa do processo (coagulação química), na qual o pH da solução foi ajustado com NaOH (0,1M) sob agitação para a faixa desejada, e então, a agitação foi interrompida. A solução permaneceu em repouso por 1 h para sedimentação dos flocos formados (lodo). Ao final do processo obteve-se o efluente tratado (sobrenadante).

Planejamento Experimental

Com base em dados encontrados na literatura por Gallard et al., (1998), Tekin et al., (2006), Lin; et al., (1999), Gogate e Pandit (2004), Lin e Lo (1997) e Kang e Hwang (2000), as faixas de estudo dos quatro parâmetros operacionais, para o tratamento Fenton do efluente de estudo, foram investigadas com base na eficiência de remoção da DQO, utilizando como ferramenta um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com 03 (três) repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios. As variáveis independentes investigadas, com suas respectivas faixas, foram: pH de reação de 2,5 à 4,0, pH de coagulação de 6,0 à 11,0, razão $[H_2O_2]/[DQO]$ de 1,50 à 3,00 e razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ de 0,25 à 0,50.

Determinações Analíticas

Para determinação dos parâmetros de caracterização das amostras de efluente foram utilizadas as metodologias descritas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999). A cor real foi determinada pelo método platina-cobalto, com leitura em espectrofotômetro HACH (DR 2800) no comprimento de onda de 455 nm. A DQO foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado. A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, por meio do uso de um turbidímetro (Poli Control, Ap 200), cujos resultados foram expressos em NTU (Unidades Nefelométrica de Turbidez), e o pH foi medido pelo método potenciométrico em um pHmetro digital (Hanna pH/mV meter).

Análise de H_2O_2 Residual

O H_2O_2 residual nas amostras de efluente tratadas foi determinado por meio do método iodométrico catalisado com molibdato de amônio (KOLTHOFF, 1920). As correções da interferência do H_2O_2 na DQO foram realizadas de acordo com Kang et al., (1999).

Determinação de Ferro Total

A concentração de ferro total nas amostras de efluente tratadas foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, realizada em um espectrômetro marca Varian, modelo SpectrAA 240FS (Mulgrave, Victoria, Australia). Para as

determinações, foram utilizadas as seguintes condições: vazões de ar e acetileno de 13,5 L.min⁻¹ e 2,0 L.min⁻¹ (respectivamente), comprimento de onda de 248,3 nm, fenda espectral de 0,2 nm, corrente da lâmpada de cátodo oco de 10 mA. A absorvância foi medida em altura de pico, e a concentração de ferro total das amostras foi determinada a partir da equação obtida na curva de calibração.

Análise Estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e, quando detectadas diferenças significativas entre os tratamentos ao nível de 5% de significância, foram avaliadas pelo Teste de *Tukey*. Para avaliar o efeito das variáveis sobre as respostas foi realizada a análise de efeitos. Para estas análises, foi utilizado o programa *Statistica*, versão 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises de caracterização do efluente de estudo.

Tabela 1. Resultados da caracterização do efluente utilizado nos estudos

Parâmetros	Média	Unidade
Cor real	719,67 ± 1,53	mg PtCo L ⁻¹
DQO	129,17 ± 2,05	mg O ₂ L ⁻¹
Turbidez	50,10 ± 0,50	NTU
pH	7,63 ± 0,01	-

Planejamento experimental

A seguir são apresentados os resultados obtidos no planejamento fatorial fracionário, referentes à eficiência de remoção de DQO, na Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com 3 repetições no ponto central e os resultados da eficiência de remoção da DQO

Tratamento s	Variáveis				Eficiência de Remoção de DQO(%)
	pH de Reação	pH de Coagulação	[H ₂ O ₂]/[DQO]	[Fe ⁺²]/[H ₂ O ₂]	
T1	-1(2,5)	-1(6,0)	-1(1,50)	-1(0,250)	44,15 ± 2,457
T2	+1(4,0)	-1(6,0)	-1(1,50)	+1(0,500)	65,81 ± 3,091
T3	-1(2,5)	+1(11,0)	-1(1,50)	+1(0,500)	48,14 ± 2,512
T4	+1(4,0)	+1(11,0)	-1(1,50)	-1(0,250)	34,07 ± 1,463
T5	-1(2,5)	-1(6,0)	+1(3,0)	+1(0,500)	58,02 ± 2,087
T6	+1(4,0)	-1(6,0)	+1(3,0)	-1(0,250)	47,23 ± 1,784
T7	-1(2,5)	+1(11,0)	+1(3,0)	-1(0,250)	32,85 ± 1,053
T8	+1(4,0)	+1(11,0)	+1(3,0)	+1(0,500)	43,92 ± 1,891
T9	0(3,25)	0(8,5)	0(2,25)	0(0,375)	51,99 ± 2,369
T10	0(3,25)	0(8,5)	0(2,25)	0(0,375)	52,34 ± 3,127
T11	0(3,25)	0(8,5)	0(2,25)	0(0,375)	52,58 ± 1,942

De acordo com os resultados apresentado na Tabela 2, o tratamento terciário do efluente agroindustrial pelo processo Fenton nas condições investigadas resultou em remoção de DQO entre 32,85 a 65,81%. Os resultados são considerados satisfatórios, visto que esse foi um tratamento terciário para o polimento do efluente que já havia passado pelo tratamento secundário (biológico).

Na Tabela 3 pode-se observar os efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta analisada. Dentre as 04 (quatro) variáveis independentes estudadas, somente o pH de coagulação e a razão [Fe⁺²]/[H₂O₂] foram estatisticamente significativas (p<0,05) para a remoção da DQO. O pH de coagulação teve efeito negativo, indicando que ao passar de 6 para 11 ocorreu uma diminuição na remoção da DQO.

Tabela 3. Coeficientes de regressão para eficiência de remoção de DQO obtidos no planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	Valor t	P - valor
Média	49,2263	1,092107	45,07463	1,014E-07

pH de Reação	-0,6286	2,647093	-0,23748	0,821710
pH de Coagulação	-16,6504	2,647093	-6,29009	0,001493
[H₂O₂]/[DQO]	-5,1333	2,647093	-1,93923	0,110179
[Fe⁺²]/[H₂O₂]	11,8027	2,647093	4,45874	0,006648

Por outro lado para a razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ o efeito foi positivo para remoção da DQO, indicando que ao passar de 0,25 para 0,50 da razão molar de $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ ocorreu um aumento na remoção da DQO, implicando em um favorecimento da degradação da matéria orgânica presente no efluente, pois os sais ferrosos atuam como agentes catalisadores da reação de degradação do H_2O_2 em $\bullet OH$ (GOGATI; PANDIT, 2004), ou seja, quanto maior à concentração de íons ferrosos, maior a taxa de degradação (LIN et al., 1999).

Os parâmetros pH de reação e a razão $[H_2O_2]/[DQO_{EFLUENTE}]$ não foram significativos ($p < 0,05$), com efeito negativo para ambos. Em relação à concentração de H_2O_2 , a diminuição na remoção da DQO com o aumento da concentração de H_2O_2 , pode ser explicada em função do caráter sequestrante exercido pelo excesso de H_2O_2 (MONDEY et al., 2002). Quanto ao pH de reação, para valores superiores a 4, a geração de $\bullet OH$ foi mais lenta, devido à diminuição das espécies de ferro livre na solução, causada pela formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e à precipitação de hidróxidos de ferro (LIN; LO, 1997). Segundo Tekin et al., (2006) o valor inicial de pH indicado deve estar entre 2 e 4, para gerar uma maior quantidade de $\bullet OH$.

Em função do limite de ferro imposto pela resolução do CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), a determinação da concentração de ferro total no efluente tratado foi realizada, conforme os resultados apresentados na Tabela 4,

Tabela 4. Concentração de Ferro total nas amostras de efluente após o tratamento com Fenton

Tratamento	Concentração de Ferro total (mg. L⁻¹)
T1	1,413 ± 0,194
T2	0,950 ± 0,106
T3	1,563 ± 0,265
T4	1,138 ± 0,230
T5	0,900 ± 0,035
T6	1,475 ± 0,106
T7	1,225 ± 0,071
T8	2,638 ± 0,053

T9	2,063 ± 0,265
T10	2,388 ± 0,194
T11	2,363 ± 0,088

Conforme observado na Tabela 4, todos os tratamentos realizados resultaram em concentrações de ferro inferiores ao limite máximo de 15 mg. L⁻¹ estabelecido pela legislação.

De acordo com os resultados expostos, as melhores condições para cada parâmetro operacional estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições determinadas para os parâmetros operacionais, definidas para o tratamento terciário Fenton do efluente agroindustrial

Parâmetros			
pH de Coagulação	pH de Reação	[H ₂ O ₂]/[DQO]	[Fe ⁺²]/[H ₂ O ₂]
6,0 a 8,0	4,0	1,5	0,3 a 0,5

Em função do efeito negativo não significativo ($p < 0,05$) para as variáveis razão [H₂O₂]/[DQO_{EFLUENTE}] e pH de reação, estas foram fixadas para níveis inferiores, fixando a razão [H₂O₂]/[DQO_{EFLUENTE}] em 1,5, e para o pH de reação, fixou-se para o pH 4. Para variáveis significativas ($p < 0,05$), pH de coagulação e razão [Fe⁺²]/[H₂O₂], os níveis foram deslocados, considerando o efeito para cada variável, conforme apresentado na Tabela 5.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos na investigação da eficiência de remoção de matéria orgânica no efluente a partir dos ensaios para determinação dos parâmetros operacionais do processo Fenton para a degradação dos compostos orgânicos persistentes ao tratamento biológico, confirmou-se a eficiência do processo Fenton como tratamento terciário (polimento) em efluentes agroindustriais, o qual resultou na redução de aproximadamente 66% da DQO do efluente. Por meio do planejamento experimental fatorial fracionário, verificou-se o efeito das variáveis independentes sobre a porcentagem de remoção de DQO, possibilitando definir as variáveis que desempenharam efeito significativo no processo, e seus respectivos níveis, com o objetivo de obter-se condições operacionais que resultem em uma

maior eficiência do processo e paralelamente evitem que o excesso dos reagentes interferisse negativamente na eficiência do processo.

REFERÊNCIAS

APHA, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20thEd. American Public Health Association, Washington DC, USA.

ANDREOZZI, R., MAROTTA, R. Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 69, n.3, p.303-317, 1999.

BEATI, A. A. G. F., ROCHA, R. S., OLIVEIRA, J. G., LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 125-130, 2009.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, **CONAMA**.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, p. 31 , n.1, p. 114-122, 2008.

ELMOLLA, E., CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 666-672, 2009.

FARHADI, S., AMINZADEH, B., TORABIAN, A., KHATIBIKAMAL, V., ALIZADEH, M. F. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p.35-42, 2012.

FRANCO, M. S.: **Estudo da otimização do processo H₂O₂/UV para um escoramento de um efluente de indústria têxtil**. 2010. 67f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GALLARD, H., DE LAAT, J., LEGUBE, B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H₂O₂ Mécanismes réactionnels et modélisation. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 263-268, 1998.

GIBBS, J., STACKELBERG, P. E., FURLONG, E. T., MEYER, M., ZAUGG, S.D, LIPPINCOTT, R.L. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. **Science of the Total Environment**, v. 373, p.241, 2007.

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, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

JULIO, M. D., JULIO, T. S. D., BERNARDO, L. D. Efeito Sinérgico do Fe⁺² e H₂O₂ na reação de fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas. **Engenharia Ambiental**, v. 6, p. 718-737, 2009.

KANG, Y. W., CHO, M. J., HWANG, K. Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33 , n. 5, p. 1247-1251, 1999.

KANG, Y. W., HWANG, K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KOLTHOFF, I. M. **Chemisch Weekblad**, v. 17, p. 197, 1920.

LIN, S. H., LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LIN, S. H., LIN, C. M., LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

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.1254, 2009.

MANDAL, T., MAITY, S., DASGUPTA, D., DATTA, S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 87-94, 2010.

MONDEY, A., LIBRA, J. A., WIESMANN, U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and uv radiation. **Chemosphere**, v. 52, p. 1069-1077, 2003.

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p.33-50, 2003.

PALA, A., ERDEN, G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by fenton's oxidation", **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p.141-148, 2005.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p. 2703–2710, 2002.

SALGADO, B. C. B., NOGUEIRA, M. I. C., RODRIGUES, K. A., SAMPAIO, G. M. M., BUARQUE, H. L. B., ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 1-8, 2009.

TEKIN, H., BILKAY, O., ATABERK, S. S., BALTA, T. H., CERIBASI, I. H., SANIN, F, D., DILEK, F. B., YETIS, U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 258-265, 2006.

ZORPAS A. A.; COSTA, C. N. Combination of Fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mill wastewater from the olive oil industry in Cyprus. **Bioresource Technology**, v.101, p.7984–7987, 2010.

CAPÍTULO 5

ARTIGO 3

Com base em estudos preliminares apresentados no artigo 2 do capítulo 4, os parâmetros operacionais do processo Fenton foram determinados, após a eficiência da aplicação do processo no tratamento de um efluente frigorífico foi investigada, conforme apresentado pelo artigo 3.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON COMO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE FRIGORÍFICO

Fernanda S. Colombari de Almeida^a, Aline Cavalli^b, Aziza K. Genena^c e Daiane C. Lenhard^d

^a*Pós-Graduanda do Programa de Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

^b*Graduanda do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

^c*Programa de Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

^d*Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

Resumo: Os efluentes agroindustriais são normalmente tratados por processos biológicos convencionais, os quais são eficientes na remoção da matéria orgânica. No entanto, não degradam os compostos persistentes que podem estar presentes. Os Processos de Oxidação Avançada (POA) têm se apresentado como métodos eficientes e promissores na degradação de compostos persistentes. O presente trabalho teve como objetivo principal investigar a eficiência da aplicação do processo Fenton no tratamento terciário de um efluente frigorífico. Para a realização do estudo o efluente foi caracterizado, em função do pH de coagulação e razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$, foram investigados, a partir dos ensaios definidos por meio do Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2^2 , com três pontos centrais e quatro pontos axiais. A eficiência do processo foi determinada em função da degradação da matéria orgânica por meio da avaliação da demanda química de oxigênio (DQO). Dentre os experimentos realizados, foi possível obter a máxima remoção de DQO de 67,71%, operando nas condições de pH de coagulação 6,75 e razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ de 0,8. Estes resultados demonstraram aplicabilidade do processo Fenton no tratamento terciário de efluentes agroindustriais.

Palavras-chave: efluente de frigorífico, matéria orgânica, degradação.

INTRODUÇÃO

A indústria frigorífica gera uma grande quantidade de efluentes. Cerca de 80 a 95% da água consumida por este setor durante o processo é descartada como efluente líquido (UNEP, 2000), cuja composição é influenciada por diferentes fatores, tais como: processo industrial, produtos fabricados, quantidade e tipo de carne processada, equipamentos utilizados, práticas de gestão ambiental, quantidade de água consumida nos processos de limpeza/sanitização, dentre outros compostos (RIGO, 2014). De forma geral, o efluente da indústria frigorífica apresenta como características: alta carga orgânica e inorgânica, alto conteúdo de sólidos suspensos, cor escura e odor desagradável (COUILLARD et al., 1989). Esses efluentes, quando não são devidamente tratados, apresentam-se dentre as principais fontes de poluição dos corpos receptores de água.

A presença de outros compostos químicos no efluente deve-se ao uso de fármacos administrados nos animais, produtos de higiene pessoal, utilizados pelos colaboradores das indústrias, produtos utilizados na limpeza e sanitização, bem como, os inseticidas e pesticidas, utilizados no controle de pragas (AQUINO et al., 2013), o que torna este efluente complexo.

Neste contexto, os processos biológicos convencionais empregados no tratamento desses efluentes nem sempre proporcionam resultados satisfatórios, dado que, muitas das substâncias orgânicas presentes no efluente são tóxicas ou resistentes ao tratamento biológico (OLLER et al., 2011).

Uma das opções promissoras para o tratamento desses compostos persistentes são as tecnologias avançadas baseadas na oxidação química, tais como os processos de oxidação avançada (POAs), que se caracterizam pela produção do radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), um potente agente oxidantes, capaz de mineralizar contaminantes a dióxido de carbono e água, ou oxidá-los a compostos biodegradáveis e não tóxicos (ANDREOZZI et al., 1999). Dentre os vários processos de produção de $\bullet\text{OH}$ estudados (BRITTO; RANGEL, 2008), o processo Fenton destaca-se em termos de custo/eficácia e facilidade de operação (TEKIN et al., 2006).

O sistema Fenton emprega, sob condições de pH ácido, os íons ferrosos para decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em um radical $\bullet\text{OH}$ (FARHADI et al., 2012). Os radicais $\bullet\text{OH}$ não são seletivos, sendo capazes de degradar efetivamente numerosas substâncias orgânicas. Ainda, os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} formam espécies hidrolisadas que atuam como coagulantes, assim, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação no processo Fenton (JULIO et al., 2009).

O mecanismo da reação de Fenton em meio ácido (WALLING; KATO, 1971) pode ser ilustrado pelas equações de 1 a 4:



De acordo com o exposto, portanto, o presente trabalho tem como objetivo, investigar a eficiência do uso do processo Fenton no tratamento terciário de um efluente agroindustrial.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O efluente de estudo, proveniente de uma indústria frigorífica situada na região Oeste do Paraná, foi coletado após o tratamento biológico realizado. Os reagentes utilizados para realização dos experimentos foram, Sulfato Ferroso Heptahidratado PA ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Êxodo Científica) e Peróxido de Hidrogênio PA (H_2O_2 35%, Êxodo Científica), os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

Reator químico

Os estudos foram conduzidos no equipamento tipo “Jar Test” (Poli Control, modelo Floc Control III) composto de seis reatores (béckers de polietileno), com capacidade de 400 mL cada, mantidos sob agitação constante (100 rpm).

Procedimento experimental

O processo foi conduzido em temperatura ambiente (23 ± 2 °C). A quantidade de ferro desejada ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada ao efluente, após procedeu-se o ajuste do pH ($3,0 \pm 0,1$) da mistura reacional com H_2SO_4 (0,1 M), seguido da adição de H_2O_2 na concentração desejada (proporção H_2O_2 (mg.L⁻¹):DQO (mgO₂.L⁻¹) de 3:2). Na primeira etapa do processo Fenton (oxidação química), a mistura reacional foi agitada por 1 h e, logo em seguida, realizou-se a segunda etapa do processo (coagulação química), na qual o pH da solução foi ajustado com NaOH (0,1 M) sob agitação para a faixa desejada, e então, a agitação foi interrompida. A solução permaneceu em repouso por 1 h para sedimentação dos flocos formados (lodo). Ao final do processo obteve-se o efluente tratado (sobrenadante).

Planejamento experimental

Os ensaios para o presente estudo foram definidos a partir de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2² com 04 (quatro) pontos axiais e 03 (três) pontos centrais, com o intuito de verificar a interação entre as variáveis a partir da análise dos coeficientes de regressão, a fim de determinar a condição com máxima porcentagem de remoção de DQO. As variáveis independentes utilizadas, com suas respectivas faixas investigadas foram: pH de coagulação de 5,5 à 8,0 e razão $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, em termos de concentração de 0,3 à 0,8.

Determinações analíticas

Para determinar os parâmetros físico-químicos das amostras de efluente foram utilizadas as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999). A cor real foi mensurada pelo método platina-cobalto em espectrofotômetro HACH (DR 2800) no comprimento de onda de 455 nm. A DQO foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado. A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, utilizando um turbidímetro (Poli Control, Ap 200), cujos resultados foram expressos em NTU (Unidades Nefelométrica de Turbidez). O pH foi determinado pelo método potenciométrico em pHmetro digital (Hanna pH/mV meter).

Análise de H₂O₂ residual

A determinação do H₂O₂ residual é uma análise importante no estudo realizado, pois o excesso de H₂O₂ interfere nas análises de determinação de DQO ao consumir K₂Cr₂O₇ (TALINLI; ANDERSON, 1992). O H₂O₂ residual nas amostras de efluente tratadas foi determinado por meio do método iodométrico catalisado com molibdato de amônio (KOLTHOFF, 1920). As correções da interferência do H₂O₂ na DQO foram realizadas de acordo com Kang et al. (1999).

Determinação de ferro total

A determinação da concentração de ferro total nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, em espectrômetro marca Varian, modelo SpectrAA 240FS (Mulgrave, Victoria, Australia). Para as determinações, foram utilizadas as seguintes condições: vazões de ar de 13,5 L.min⁻¹ e de acetileno de 2,0 L.min⁻¹; comprimento de onda de 248,3 nm, fenda espectral de 0,2 nm, corrente da lâmpada de cátodo de 10 mA. A absorvância foi medida em altura de pico, e a concentração de ferro total das amostras foi determinada a partir da equação obtida na curva de calibração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente

Os resultados das análises físico-químicas de caracterização do efluente em estudo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do efluente de estudo

Parâmetros	Média	Unidade
Cor real	719,67 ± 1,53	mg PtCo L ⁻¹
DQO	129,17 ± 2,05	mg O ₂ L ⁻¹
Turbidez	50,10 ± 0,50	NTU
pH	7,63 ± 0,01	-

Avaliação dos parâmetros operacionais

Dentre os parâmetros operacionais do processo Fenton, o pH de reação foi fixado em 3,0 com base em dados encontrados na literatura (PÉREZ et al., 2002; DURIGAN et al., 2012), este valor de pH é considerado ótimo, em razão de prevenir a precipitação das formas férricas geradas no processo. A razão H_2O_2/DQO em termos de concentração foi fixada em 1,5, com base em ensaios preliminares que indicaram que para uma faixa de 1,5 à 3,0 não houve diferença significativa ($p > 0,05$). Os parâmetros investigados no planejamento DCCR 2² foram pH de coagulação e a razão Fe^{+2}/H_2O_2 .

Os resultados obtidos no planejamento DCCR com 04 pontos axiais e 03 repetições no ponto central estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento DCCR 2² para o estudo da eficiência de remoção da DQO, no tratamento Fenton do efluente frigorífico com resultados (níveis codificados e reais).

Tratamentos	Variáveis		Eficiência de Remoção de DQO (%)
	pH de Coagulação	$[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$	
T1	-1 (5,86)	-1 (0,373)	42,017 ± 1,732
T2	+1 (7,63)	-1 (0,373)	34,935 ± 1,051
T3	-1 (5,86)	+1 (0,727)	41,248 ± 2,413
T4	+1 (7,63)	+1 (0,727)	55,985 ± 3,541
T5	-1,41 (5,50)	0 (0,550)	66,977 ± 1,556
T6	+1,41 (8,00)	0 (0,550)	36,896 ± 1,928
T7	0 (6,75)	-1,41 (0,300)	54,324 ± 3,284
T8	0 (6,75)	+1,41 (0,800)	67,707 ± 2,378
T9	0 (6,75)	0 (0,550)	58,585 ± 1,507
T10	0 (6,75)	0 (0,550)	58,361 ± 1,434
T11	0 (6,75)	0 (0,550)	58,619 ± 1,751

A máxima remoção de DQO (67,707%) foi obtida operando em pH de coagulação 6,75 e razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ de 0,800. Valor semelhante de 66,977% de remoção de DQO foi observado no tratamento com pH de 5,50 e razão $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ de 0,55, não tendo diferença significativa ($p < 0,05$) entre as duas condições, como pode ser verificado na Tabela 2.

Resultado semelhante no uso do processo Fenton como tratamento terciário de efluente industrial, foi obtido por Mota e Brito (2008) obtiveram 50% de remoção no processo Fenton após o tratamento biológico em efluente de indústria química de cola e verniz.

A partir da análise dos coeficientes de regressão (Tabela 3) é possível observar que nenhuma das condições investigadas para as variáveis apresentaram diferença significativa ao nível de 5%. Apesar disso, é importante ressaltar que a variável pH de coagulação apresentou efeito negativo, de forma que ela pode ser utilizada no nível inferior investigado, possibilitando a realização do processo com menor adição de reagente.

Tabela 3. Coeficientes de regressão para % de Remoção de DQO obtidos no DCCR.

Fatores	Efeitos	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	Valor <i>t</i>	P - valor
Média	58,5730	58,57298	6,570524	8,91451	0,000296
X ₁ (L)	-8,7158	-4,35792	4,029654	-1,08146	0,328870
X ₁ (Q)	-13,1737	-6,58684	4,808426	-1,36985	0,229045
X ₂ (L)	9,8169	4,90846	4,029654	1,21808	0,277530
X ₂ (Q)	-4,0399	-2,01996	4,808426	0,42009	0,691863
X ₁ X ₂	10,9095	5,45475	5,690308	0,95860	0,381783

X₁ pH de Coagulação; X₂ [Fe⁺²]/[H₂O₂]; p≤0,05; L – termo linear; Q – termo quadrático.

Resultado semelhante foi obtido por Kang et al. (1999) no uso do processo Fenton como tratamento terciário de chorume. A maior eficiência ocorreu com pH de coagulação na faixa entre 3 a 6.

Em relação a variável referente à razão de concentrações [Fe⁺²]/[H₂O₂] o efeito foi predominantemente positivo, isso ocorreu devido o Fe⁺² atuarem como catalisadores acelerando a reação, ou seja, quando maior a concentração e íons ferrosos, maior porcentagem de remoção de DQO. Portanto, a razão definida para o tratamento foi de 0,8.

Tabela 4. ANOVA para porcentagem de remoção de DQO

Fonte Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (MQ)	F _{calc}	F _{tabelado}	p-valor
Regressão	735,795	5	147,159	1,363	4,387	0,354
Resíduos	646,780	6	107,963			

Total 1383,575 11

R²= 52,15%; Radj = 43%

Conforme apresentado na Tabela 4 da análise de variância (ANOVA), o modelo gerado não pode ser considerado válido dentro do intervalo de confiança de 95%, pois o fator resultante da análise da ANOVA Fcalculado (1,363) foi menor que o Ftabelado (4,387), ou seja, o modelo matemático não se ajustou aos dados experimentais. Esse fato é plausível uma vez que se trata de um efluente industrial real, com uma matriz complexa.

Considerando que o objetivo do planejamento foi aumentar a eficiência da porcentagem de remoção da DQO, mesmo que o modelo matemático não tenha se ajustado aos dados experimentais, foi possível chegar aos melhores parâmetros (pH de reação 3,0; razão [Fe⁺²]/[H₂O₂] de 0,8; razão [H₂O₂]/[DQO] de 1,5 e pH de coagulação 5,5).

Determinação do ferro total

Na Tabela 5 estão apresentados os dados de concentração de ferro total nas amostras de efluente tratado.

Tabela 5. Concentração de Ferro total nas amostras de efluente após o tratamento com Fenton

Tratamento	Concentração de Ferro total (mg. L⁻¹)
T1	3,378 ± 0,155
T2	3,049 ± 0,069
T3	2,061 ± 0,155
T4	2,427 ± 0,259
T5	2,220 ± 0,103
T6	2,695 ± 0,017
T7	3,073 ± 0,138
T8	2,549 ± 0,052
T9	5,951 ± 0,138
T10	2,238 ± 0,101
T11	2,571 ± 0,067

Os resultados apresentados na Tabela 5 permitem verificar que, para todos os ensaios, a quantidade de ferro presente encontra-se abaixo do valor máximo de 15 mg.L⁻¹ definido na resolução do CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), para o lançamento

de efluentes em corpos hídricos.

Portanto, pode-se concluir que o valor definido para a concentração de ferro (nível superior para razão $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 0,8) pode ser utilizado sem restrições ambientais.

CONCLUSÃO

A utilização do planejamento experimental DCCR permitiu verificar a interação entre as variáveis estudadas, e determinar os melhores parâmetros. Dessa forma, o tratamento terciário do efluente de estudo nas condições pH de coagulação 6,75 e razão $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 0,8, resultou em uma eficiência de 67,71% em termos de remoção de DQO. Esse resultado é considerado satisfatório uma vez que se trata do tratamento de polimento de um efluente para remoção da matéria orgânica persistente ao tratamento biológico realizado. Os resultados obtidos permitem concluir que o processo Fenton nas condições determinadas nesse estudo é um tratamento terciário eficiente e promissor para o efluente frigorífico, capaz de remover grande parte da matéria orgânica persistente ao tratamento biológico convencional.

REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R., MAROTTA, R. Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 69, n.3, p.303-317, 1999.

APHA, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20thEd. American Public Health Association, Washington DC, USA.

AQUINO, S. F. de.; BRANDT, E. M. F., CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, **CONAMA**.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, p. 31 , n. 1, p. 114-122, 2008.

COUILLARD, D., GARIÉPY, S., TRAN, F. T. Slaughterhouse effluent treatment by thermophilic aerobic process. **Water Research**, v. 23, n. 5, p. 573-579, 1989.

DURIGAN M. A. B., VAZ, S. R., ZAMORA, P. P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012.

FARHADI, S., AMINZADEH, B., TORABIAN, A., KHATIBIKAMAL, V., ALIZADEH, M. F. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p.35-42, 2012.

JULIO, M. D., JULIO, T. S. D., BERNARDO, L. D. Efeito Sinérgico do Fe^{+2} e H_2O_2 na reação de fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas. **Engenharia Ambiental**, v. 6, p. 718-737, 2009.

KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33 , n. 5, p. 1247-1251, 1999.

KOLTHOFF, I. M. **Chemisch Weekblad**, v. 17, p. 197, 1920.

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. **Journal of Medicinal Plant Research**, v. 45, p. 31-34, 1982.

MOTA, M., BRITO, A. G. Estudo da tratabilidade de um efluente da indústria química por um reactor SBR complementado por reagente de Fenton. Conferência nacional sobre a qualidade do ambiente, 6, Lisboa, 1999 - "Actas da 6.^a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente". Lisboa : Universidade Nova, v. 3. p. 475-479, 1999.

OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n.20, p. 4141-4166, 2011.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p. 2703–2710, 2002.

RIGO, A. Aplicação de lipases como auxiliar no pré tratamento de efluentes de frigoríficos de suínos e bovinos. Erechim: URI, 2014. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional do Alto Uruguai e das Missões - Campus Erechim, 2014.

TALINLI, I., ANDERSON, G. K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. **Water Research**, v. 26, p. 107 - 110, 1992.

TEKIN, H; BILKAY, O; ATABERK, S. S; BALTA, T. H; CERIBASI, I. H; SANIN, F, D; DILEK, F, B; YETIS; U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 258-265, 2006.

UNEP – United Nations Environment Programme; Depa – Danish Environmental Protection Agency; COWI Consulting Engineers and Planners AS, Denmark. Cleaner production assessment in meat processing. Paris: UNEP, 2000.

WALLING, C.; KATO, S. Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: the effect of copper ion. **Journal American Chemical Society**, v. 93, p.4271-4281. 197

CAPITULO 6

ARTIGO 4

Este capítulo corresponde ao estudo da aplicação do processo Fenton na degradação do antibiótico norfloxacin, o qual esta apresentado pelo artigo seguinte.

INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO NORFLOXACINA POR MEIO DO PROCESSO FENTON

Fernanda S. Colombari de Almeida^a, Aline Cavalli^b, Aziza K. Genena^c, Daiane C. Lenhard^d e Eder L. de Mourais Flores^e

^a*Pós-Graduanda do Programa de Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

^b*Graduanda do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

^c*Programa de Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

^d*Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.* ^e*Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.*

Resumo: É crescente a contaminação do meio ambiente por produtos químicos, em destaque estão os fármacos, frequentemente identificados em matrizes ambientais, em sua grande maioria são persistentes ao tratamento biológico. Como alternativa, estudos utilizando os Processos de Oxidação Avançada (POA) vêm sendo realizados para degradação de fármacos. Com o objetivo de degradar o antibiótico norfloxacin, procedeu-se um estudo com POA Fenton, no qual as variáveis concentração de peróxido de hidrogênio e ferro foram investigadas utilizando o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), 2², com três pontos centrais e quatro pontos axiais. Soluções aquosas do antibiótico foram tratadas pelo processo Fenton e a eficiência do processo foi avaliada em função da concentração do fármaco, determinada pela porcentagem de degradação do mesmo. Com base nos resultados obtidos com DCCR, as condições operacionais ótimas, foram em pH de reação 3,0, concentração de H₂O₂ de 306,38 mg.L⁻¹ e concentração de Fe⁺² de 112,5 mg.L⁻¹, obtendo a maior porcentagem de degradação de 96,41% para tempo reacional de 5 s, após 10 s de reação a concentração de norfloxacin foi inferior ao limite de quantificação (0,5 mg.L⁻¹), estabelecido para fármaco, podendo considerar que ocorreu a degradação do mesmo, com cinética de degradação de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: norfloxacin; degradação; processo Fenton.

INTRODUÇÃO

Frequentemente tem-se verificado a presença de fármacos em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) e em águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} (BILA; DEZOTTI, 2003), pois não são completamente removidos nas ETEs, resistindo a vários processos de tratamento convencional de água e efluentes (BILA; DEZOTTI, 2007). Essa persistência é uma das principais razões pelas quais os fármacos são motivo de preocupação como contaminantes ambientais (BARCELÓ, 2003).

Dentre todas as drogas farmacêuticas que causam a contaminação do meio ambiente, os antibióticos ocupam um importante lugar devido às suas altas taxas de consumo tanto na medicina veterinária quanto na humana. Dentre os problemas que podem ser criados pela presença dos antibióticos no meio ambiente, mesmo que em baixas concentrações, está o desenvolvimento de bactérias resistentes aos antibióticos (WALTER; VENNES, 1985; KEMPER, 2008; REGITANO; LEAL, 2010).

A presença de antibióticos em efluentes tem aumentado nos últimos anos e sua degradação será um desafio em um futuro próximo (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010). A norfloxacin é uma droga da classe das fluoroquinolonas mais prescrita (CUI et al., 2011), frequentemente usada na medicina humana e veterinária no controle dos distúrbios gastrointestinais e problemas respiratórios (CHEN; CHU, 2012).

A norfloxacin tem sido detectada em diferentes efluentes (COSTANZO et al, 2012; WATKINSONA et al., 2007) e em vários países, como em águas residuais nos Estados Unidos (KOLPIN, et al., 2002), em efluentes de esgoto no Canadá (LEE et al., 2007), em águas superficiais do Rio Lambro, na Itália (CALAMARI et al., 2003) e em Portugal (PENA et al., 2007).

A detecção da norfloxacin em efluentes de diversos países comprova a ampla utilização e descarte incorreto desse fármaco, podendo ser considerado como contaminante emergente, não sendo degradado pelos tratamentos biológicos.

Novas alternativas para degradação dos fármacos têm sido estudadas, dentre as várias técnicas de tratamento podem ser aplicadas para purificar efluentes que contém compostos farmacêuticos. Os processos de oxidação avançada (POAs) são mais eficazes em comparação às outras técnicas (adsorção em carbono ativado, arraste com ar e osmose reversa) porque essas técnicas somente transferem os poluentes de uma fase para outra sem destruí-los. Já o

tratamento biológico é limitado para efluentes que contêm substâncias biodegradáveis que não sejam tóxicas à cultura biológica (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010).

POAs são comumente utilizados para remediação de efluentes contaminados com poluentes orgânicos persistentes (não-biodegradáveis) e, dentre os diferentes POAs, o processo Fenton homogêneo é um dos mais potentes tratamentos oxidativos disponíveis à temperatura e pressão ambiente (KAVITHA; PALANIVELU, 2005). A oxidação com o reagente Fenton é baseada na produção de radicais hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em solução ácida (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010). O alto potencial de oxidação do $\text{OH}\bullet$ ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), pode oxidar substratos orgânicos e mineralizá-los a CO_2 e H_2O (KAVITHA; PALANIVELU, 2005).

O sistema de oxidação pode ser eficazmente utilizado para a destruição de resíduos tóxicos e não biodegradáveis em efluentes para torná-los mais adequados para um tratamento biológico (GOGATE; PANDIT, 2004).

De acordo com o exposto acima, o objetivo do presente trabalho foi investigar a eficiência do uso do processo Fenton na degradação do antibiótico norfloxacina.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes

Peróxido de hidrogênio (35%) e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Êxodo Científica. Norfloxacina (NFX) padrão (pureza $\geq 98\%$ (TLC) foi adquirida da Sigma Aldrich para construir as curvas analíticas do HPLC para determinação e quantificação do antibiótico. A NFX usada para preparar a solução aquosa do antibiótico foi obtida de uma fonte comercial (Norflomax®). Os produtos comerciais foram usados como recebidos sem nenhuma purificação adicional. Álcool butílico terciário ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) foi adquirido da Biotec, a acetonitrila de grau HPLC da Merck, o Hidróxido de sódio da Química Moderna, o ácido sulfúrico e ácido fosfórico, ambos da Vetec. Todos os demais reagentes utilizados para o preparo de soluções e realização das análises foram de pureza analítica.

Métodos Analíticos

A concentração de NFX nas amostras foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC (Varian 920 LC), em coluna C18 Microsorb MV 100-5 (250 x 4,6 mm) e coluna de guarda (A0382-MG, nº 99777568F). A fase móvel foi acetonitrila:água ultra pura (70:30 v/v), acidificada com ácido fosfórico para pH $3,0 \pm 0,01$ e degaseificada. As condições operacionais utilizadas foram taxa de fluxo de $1,4 \text{ mL.L}^{-1}$, volume de injeção de 20 μL e detector UV-Vis no comprimento de onda de 275 nm.

O ferro total nas amostras tratadas pelo processo Fenton foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, em espectrômetro marca Varian, modelo SpectrAA 240FS (Mulgrave, Victoria, Australia), nas condições operacionais de vazões de ar e acetileno de $13,5 \text{ L.min}^{-1}$ e $2,0 \text{ L.min}^{-1}$, respectivamente, comprimento de onda de 248,3 nm, fenda espectral de 0,2 nm, corrente da lâmpada de cátodo oco de 10 mA. A absorvância foi medida em altura de pico, e a concentração de ferro total das amostras foi determinada a partir da equação obtida na curva de calibração.

Solução aquosa de antibiótico

A solução aquosa de antibiótico na concentração desejada (50 mg.L^{-1}) foi preparada pela dissolução de quantidade específica de NFX em água ultrapura.

Procedimento experimental

Os ensaios experimentais de tratamento da solução aquosa do antibiótico NFX pelo processo Fenton em batelada foram conduzidos em equipamento tipo “*Jar Test*” (Poli Control, modelo Floc Control III) composto de seis reatores de polietileno, com capacidade de 500 mL cada, mantidos sob agitação constante (100 rpm).

O processo foi conduzido em temperatura ambiente ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). A quantidade de ferro desejada ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada à solução aquosa e misturada com agitador magnético para completa homogeneização da solução. O pH foi ajustado para $3,0 \pm 0,1$ com H_2SO_4 (0,1 M). Depois disso, a quantidade necessária de H_2O_2 foi adicionada à mistura esse tempo foi considerado como o início do experimento. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos e a reação foi interrompida pela adição de $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, um agente sequestrante

de radicais hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), adicionado em uma concentração molar 70 vezes superior à do oxidante (H_2O_2). Em função das baixas concentrações de NFX e coagulante ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) utilizadas nos experimentos, não houve geração de lodo e, portanto, não houve a etapa de coagulação-floculação química ao fim da reação. As amostras foram submetidas às análises.

Planejamento Experimental

No processo Fenton os parâmetros operacionais concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{+2} são decisivos para formação e potencialização da reação de Fenton (DURIGAN et al., 2012). Nesse trabalho foi investigado o efeito dessas variáveis operacionais a partir de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2^2 , com 03 (três) repetições no ponto central e 04 (quatro) pontos axiais, totalizando 11 ensaios. Neste estudo o pH de reação foi fixado em $3,0 \pm 0,1$, valor considerado ótimo, em, razão de prevenir a precipitação das formas férricas geradas no processo (PÉREZ et al., 2002; DURIGAN et al., 2012) [19,18]. As variáveis independentes utilizadas, com suas respectivas faixas foram concentração de H_2O_2 (50 à 350 mg.L^{-1}) e concentração Fe^{+2} (25 à 150 mg.L^{-1}).

Cinética de degradação da norfloxacin

Para o estudo da cinética de degradação da NFX, procedeu-se com ensaio Fenton nas melhores condições operacionais determinadas no DCCR, no qual amostras foram retiradas periodicamente durante o tempo reacional total de 15 segundos. As amostras coletadas foram submetidas à análise de HPLC para a avaliação da variação na concentração do antibiótico com o tempo.

Assumindo que dentre as reações que ocorrem no processo Fenton, a reação entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e o antibiótico determinam a taxa de reação, a equação da taxa é dada por:

$$r_{\text{NFX}} = -k \cdot C_{\text{OH}}^{\alpha} \cdot C_{\text{NFX}}^{\beta} \quad (1)$$

Em que C_{NFX} e C_{OH} são as concentrações do antibiótico e de radicais $\bullet\text{OH}$, e que k é a constante da taxa de reação, e α é a ordem de reação com relação ao radical $\bullet\text{OH}$.

Por meio da utilização do método em excesso (FOGLER, 1999), no qual a reação é conduzida com um excesso de $\bullet\text{OH}$, de modo que C_{OH} mantém-se essencialmente constante durante o andamento da reação, a equação (1) pode ser escrita como:

$$r_{\text{NFX}} = -\frac{dC_{\text{NFX}}}{dt} = k' \cdot C_{\text{NFX}}^{\beta} \quad (2)$$

em que $k' = k \cdot C_{\text{OH}}^{\alpha} \cong k \cdot C_{\text{OH}_0}^{\alpha}$

Sob a suposição de uma reação de segunda ordem ($\alpha = 2$), e integrando-a, a equação (2) resulta em:

$$\frac{1}{C_{\text{NFX}}} = \frac{1}{C_{\text{NFX}_0}} + k't \quad (3)$$

RESULTADO E DISCUSSÃO

O tempo reacional total para o tratamento da solução aquosa de NFX pelo processo Fenton nesse estudo foi definido, a partir de ensaios preliminares, como 15 s, pois a partir de 10 s de reação a NFX não foi mais detectada por meio das análises de HPLC, ou por ter sido totalmente degradada na reação ou devido aos níveis de concentração do composto estarem abaixo do limite de quantificação de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Definição das condições operacionais ótimas

Os resultados do planejamento DCCR estão apresentados na Tabela 1, no qual, verificou-se o aumento da degradação da NFX (expressada em porcentagem degradação) com aumento do tempo reacional.

As maiores eficiências de degradação da NFX ocorreram no tempo reacional de 10 s, cuja degradação apresentou variações entre 84,8% e 98,10%. Não foi possível determinar a porcentagem de degradação nos tratamentos T4 e T6, pois a eficiência de degradação foi >99%, impossibilitando a análise estatística para este tempo. Portanto, a análise estatística entre os ensaios experimentais foi realizada no segundo melhor tempo reacional ($t_r = 5 \text{ s}$) para o qual a máxima porcentagem de degradação da NFX foi de 96,13%

Tabela 1. Matriz do DCCR 2² com 3 pontos e centrais e 4 pontos axiais.

	Variáveis manipuladas		Eficiência de degradação (%) (t _r = 1 s)	Eficiência de degradação (%) (t _r = 5 s)	Eficiência de degradação (%) (t _r = 10 s)
	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Fe ⁺² (mg.L ⁻¹)			
T1	-1 (93,61)	-1 (62,5)	67,733 ± 0,305	91,121 ± 0,053	88,539 ± 0,163
T2	+1 (306,38)	-1 (62,5)	74,567 ± 0,051	90,513 ± 0,107	96,892 ± 0,117
T3	-1 (93,61)	+1 (112,5)	75,478 ± 0,077	96,133 ± 0,108	97,803 ± 0,121
T4	+1 (306,38)	+1 (112,5)	93,095 ± 0,123	96,133 ± 0,107	>99%*
T5	-1,41 (50)	0 (87,5)	46,927 ± 0,542	84,742 ± 0,229	84,894 ± 0,176
T6	+1,41 (350)	0 (87,5)	95,981 ± 0,108	96,133 ± 0,118	>99%*
T7	0 (200)	1,41 (25)	68,189 ± 0,473	90,513 ± 0,503	90,817 ± 0,191
T8	0 (200)	+1,41 (150)	95,373 ± 0,168	96,133 ± 0,064	98,107 ± 0,223
T9	0 (200)	0 (87,5)	93,551 ± 0,427	95,069 ± 0,116	97,651 ± 0,137
T10	0 (200)	0 (87,5)	93,703 ± 0,153	95,373 ± 0,168	97,651 ± 0,107
T11	0 (200)	0 (87,5)	93,551 ± 0,481	95,221 ± 0,130	97,803 ± 0,152

*Eficiência de degradação >99%

A partir dos resultados obtidos (Tabela 1) para tempo reacional de 5 s foi possível determinar os coeficientes de regressão, no qual a média dos resultados das variáveis e o termo linear da variável concentração de Fe⁺² apresentaram efeito estatisticamente significativo (p<0,10) sobre a resposta estudada, a contribuição da variável interação entre H₂O₂ e Fe⁺² foi muito baixa, sendo a menos significativa, devido a isto foi realizado um novo cálculo dos coeficientes de regressão desconsiderando a variável interação entre H₂O₂ e Fe⁺², os quais estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficientes de regressão para a resposta de eficiência de degradação da NFX, no tempo reacional de 5 s, desconsiderando a interação do H₂O₂ e Fe⁺²

	Efeitos	Coefficientes de Regressão	Erro Padrão	t (6)	p-valor
Média	95,21491	95,21491	1,513199	62,92294	1,083E-09*
X ₁ (L)	3,87509	1,93755	0,928034	2,08780	0,081847*
X ₁ (Q)	-3,99414	-1,99707	1,107386	-1,80341	0,121378
X ₂ (L)	4,65269	2,32635	0,928034	2,50675	0,046106*
X ₂ (Q)	-1,09138	-0,54569	1,107386	-0,49277	0,639686

X₁: [Fe⁺²]; X₂: [H₂O₂]; *p<0,1; L- termos lineares; Q- termos quadráticos.

Como pode ser observado na Tabela 2, desconsiderando a variável interação entre H₂O₂ e Fe⁺², o termo linear da variável concentração de H₂O₂ passa a apresentar um efeito estatisticamente significativo (p<0,10) sobre a resposta estudada, o que implica no fato de que a concentração de H₂O₂ dentro da faixa estudada exerce um efeito positivo, ou seja, ao passar da concentração 93,61 mg.L⁻¹ para 306,38 mg.L⁻¹ há um aumento na porcentagem de degradação da NFX.

O aumento do H₂O₂ acima da concentração ótima pode causar efeitos negativos ao processo devido ao sequestro do •OH (KAVITHA; PALANIVELU, 2005), exercido pelo excesso de H₂O₂ (MOHEY; LIBRA, 2003), com a formação de radicais perhidroxilas, menos potentes, resultando na diminuição do ataque dos radicais ao grupo cromóforo da molécula (WANG, 2008). O que justifica o efeito negativo para o termo quadrático da variável concentração de H₂O₂.

Em relação a variável concentração de Fe⁺², que apresenta um efeito estatisticamente significativo (p<0,10) sobre a resposta estudada, seu efeito positivo para o termo linear, é justificado pela sua atuação como agente catalisador da reação.

Considerando-se os parâmetros significativos (p<0,10) obteve-se a equação (4) que representa o modelo codificado da resposta de eficiência de degradação da NFX, em função das variáveis estudadas. Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), de acordo com o apresentado na Tabela 3.

$$\text{Eficiência de degradação da NFX (\%)} = 95,215 + 3,875 x_1 - 3,994x_1^2 + 4,652 x_2 - 1,091 x_2^2 \quad (4)$$

Tabela 3. ANOVA para porcentagem de eficiência de degradação da NFX, para t_r = 5 s

Fonte Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (MQ)	F _{calc}	F _{tabelado}	p-valor
Regressão	95,459	4	23,865	3,474	3,181	0,08489
Resíduos	41,217	6	6,869			
Total	136,676	10	13,668			

R² = 69,84%; Radj = 49,73%

Como o F_{calculado} para a regressão foi maior (3,474) que o F_{tabelado} (3,181), concluiu-se que o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais, sendo possível gerar a superfície de resposta.

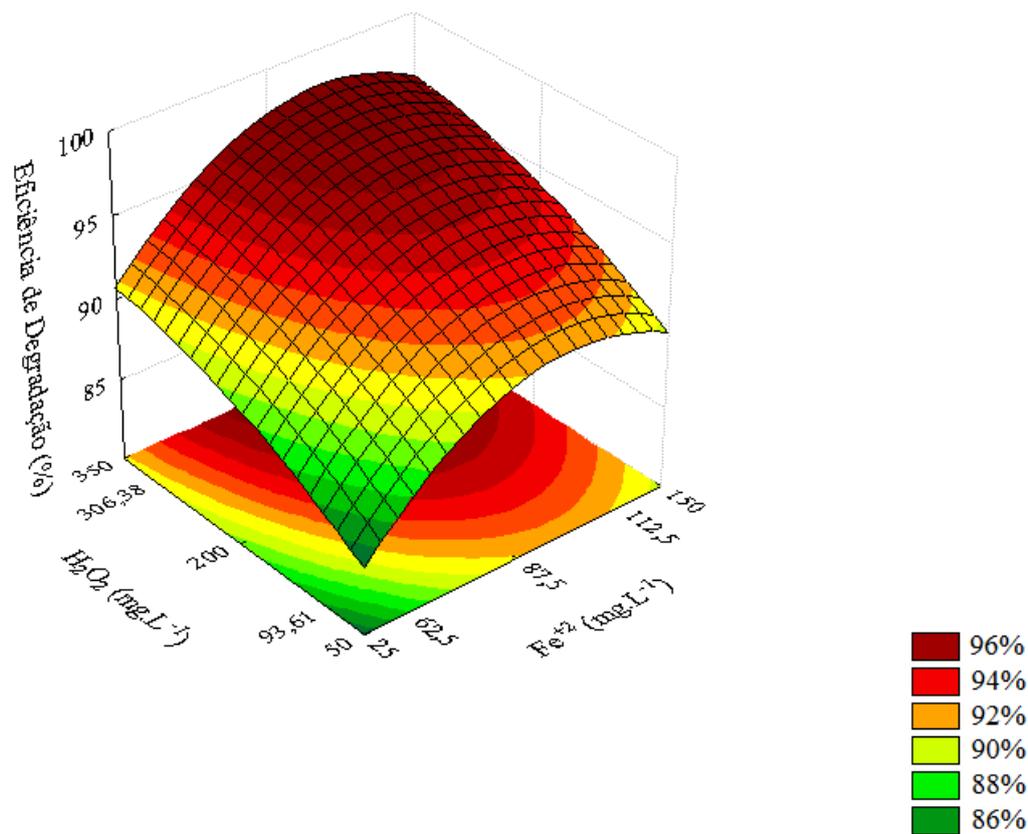


Fig. 1. Superfície de resposta em função da concentração de Fe^{+2} e H_2O_2

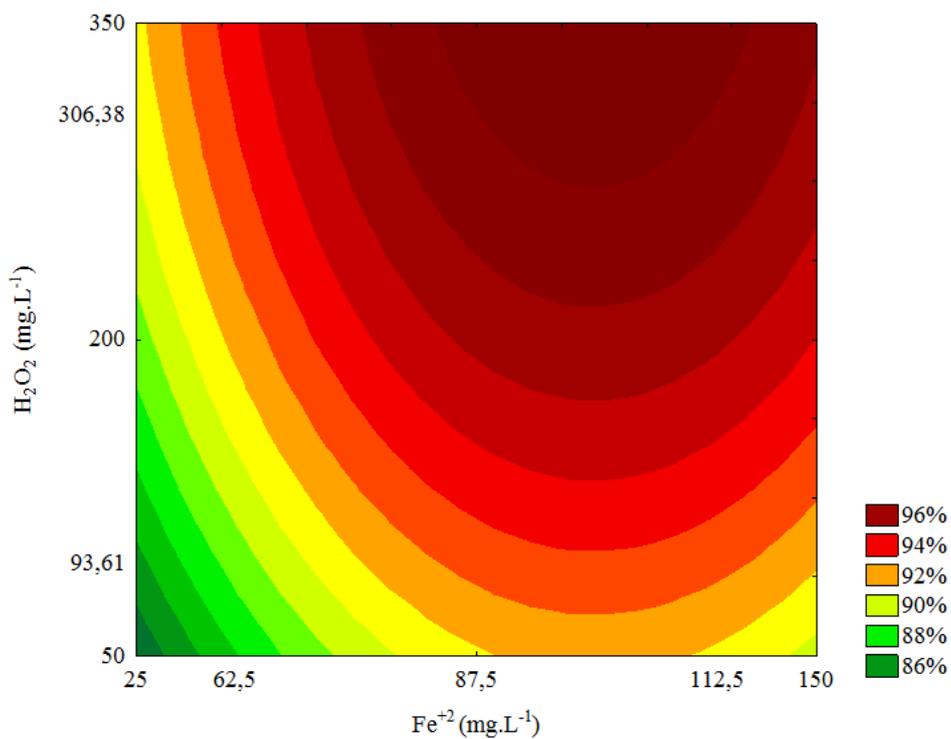


Fig. 2. Curvas de contorno em função da concentração de Fe^{+2} e H_2O_2

A análise da superfície de resposta gerada pelo modelo (Figs. 1 e 2) permite concluir que há uma região ótima para maior eficiência de degradação da NFX, dada na faixa das variáveis concentração de Fe^{+2} na região de 87,5 à 112,5 mg.L^{-1} e concentração de H_2O_2 na região de 200 à 350 mg.L^{-1} .

O critério para definição da melhor condição na região otimizada foi em função do efeito significativo ($p < 0,10$) das variáveis, de forma que para o H_2O_2 optou-se pela concentração de 306,38 mg.L^{-1} e para o Fe^{+2} optou-se pela concentração de 112,5 mg.L^{-1} .

Após a definição da melhor condição na região otimizada para as variáveis estudadas, foram realizados ensaios experimentais (em triplicata) para o tratamento da solução aquosa de NFX pelo processo Fenton nas condições operacionais de pH de reação $3,0 \pm 0,1$, concentração de H_2O_2 de 306,38 mg.L^{-1} e concentração de Fe^{+2} de 112,5 mg.L^{-1} . Os resultados obtidos para eficiência de degradação da NFX estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Validação da melhor condição

Eficiência de degradação (%) ($t_r = 1$ s)	Eficiência de degradação (%) ($t_r = 5$ s)	Eficiência de degradação (%) ($t_r = 10$ s)
91,679 \pm 0,205	96,136 \pm 0,298	>99%*

*Eficiência de degradação >99%

Nas condições utilizadas para validação do processo Fenton, o valor previsto pelo o modelo foi de 98,657% de eficiência de degradação da NFX, e o valor encontrado experimentalmente foi de 96,136 \pm 0,298 % no tempo de 5 s de reação Fenton, com erro de 2,62% entre valor previsto e o valor real para tempo de 5 s de reação, o que indica que o modelo encontrado se ajustou bem aos dados experimentais.

Para o tempo reacional de 10 s (Tabela 4) não foi possível determinar a concentração da NFX na solução após o tratamento, possivelmente devido à alta degradação deste composto na solução (>99%). Esse resultado confirma o processo Fenton como técnica promissora e eficaz na degradação de antibióticos. Indica ainda que o Fenton destaca-se quando comparado à outros POAs. Chu (2012) obteve a total degradação da NFX (0,2 g.L^{-1}) pelo processo de fotocatalise C -TiO₂ após um tempo reacional de 20 min. Já Rivas et al. (2010) investigaram a aplicação da fotocatalise com irradiação UV-C na presença ou ausência de peróxidos inorgânicos (peróxido de hidrogênio e monopersulfato de sódio) para degradação da NFX e, no qual nenhum dos processos investigados alcançou níveis aceitáveis de mineralização do fármaco.

Determinação do ferro total nas amostras tratadas

Para que não ocorra um excesso dos íons de ferro e este venha comprometer o resultado final da degradação do composto alvo, e em função do limite imposto pela resolução do CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), determinou-se a quantidade de ferro total após os tratamentos. Pode-se observar, na Tabela 4, as concentrações de ferro total nas amostras após o tratamento com Fenton.

Tabela 5. Concentração de Ferro total nas amostras após o tratamento com Fenton

Tratamento	Ferro Total (mg.L ⁻¹)
T1	9,522 ± 0,060
T2	10,070 ± 0,017
T3	9,460 ± 0,007
T4	10,007 ± 0,069
T5	8,410 ± 0,075
T6	10,195 ± 0,026
T7	9,778 ± 0,013
T8	9,736 ± 0,041
T9	9,714 ± 0,018
T10	9,735 ± 0,029
T11	9,265 ± 0,578

Conforme apresentado na Tabela 5, verificou-se que para todos os tratamentos realizados as concentrações de ferro foram inferiores ao limite máximo de 15 mg.L⁻¹ estabelecido pela legislação [22], viabilizando o tratamento da solução aquosa de NFX pelo processo Fenton com a concentração ótima de ferro determinada anteriormente (112,5 mg.L⁻¹).

Cinética

Ensaio experimentais foram conduzidos em triplicata nas condições otimizadas pré-determinadas para o estudo da cinética de degradação da NFX pelo processo Fenton.

Com o objetivo de avaliar a cinética de desaparecimento da norfloxacin, plotou-se, em cada experimento, os dados de $1/C_{\text{NFX}}$ versus tempo. A título ilustrativo tem-se na Fig. 3 o

gráfico para um dos experimentos. Os demais gráficos apresentaram o mesmo comportamento, e por isso não estão aqui reportados.

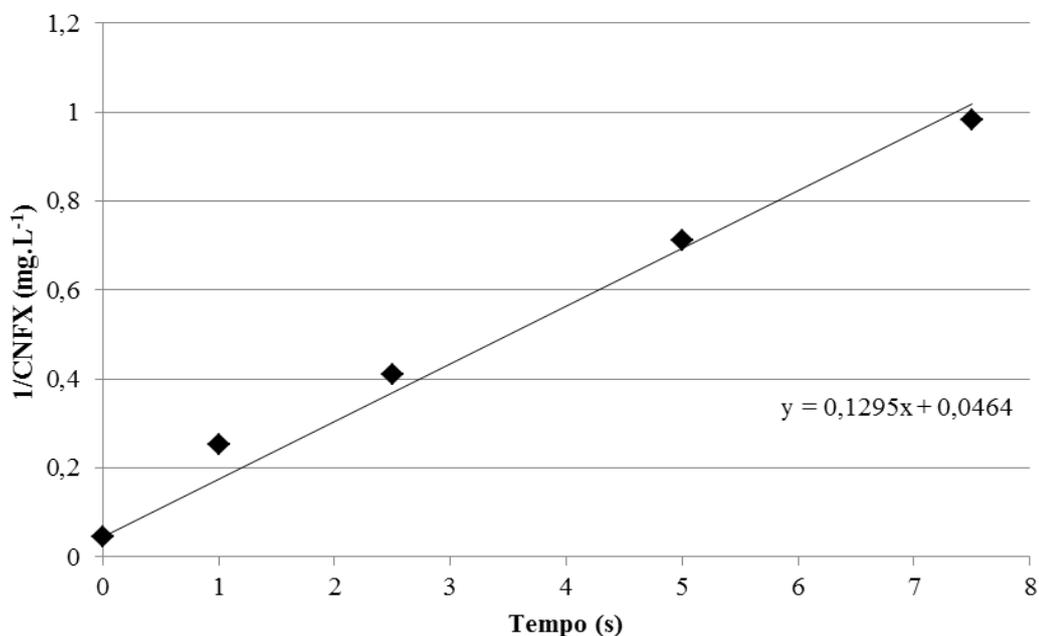


Fig. 3. Representação gráfica do inverso de C_{NFX} contra o tempo considerando uma reação de segunda ordem

A regressão linear em todos os ensaios resultou em valores de R^2 (quadrado do coeficiente de correlação amostral) superiores a 0,98, de forma que se concluiu que a degradação NFX pelo processo Fenton seguiu a lei cinética de pseudo-segunda ordem. Para cada experimento a constante cinética de pseudo-segunda ordem, k' , foi determinada pelo cálculo de inclinação da reta obtida. A partir da consideração do valor obtido em cada um dos ensaios, determinou-se o valor médio de $0,129 \pm 0,002 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{s})^{-1}$.

Conclusão

O tratamento da solução aquosa de NFX por meio do processo Fenton nas condições otimizadas, determinadas a partir do planejamento DCCR, resultou em eficiente degradação do antibiótico NFX, que alcançou $96,136 \pm 0,298 \%$ de degradação no tempo de 5 s, não sendo mais detectado no tempo de reação de 10 s. O estudo da cinética de degradação da NFX indicou que a mesma ocorre segundo a lei de pseudo-segunda ordem, com uma constante cinética de $0,129 \pm 0,002 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$. Os resultados obtidos nesse estudo confirmam a utilização do processo Fenton como técnica promissora na degradação de compostos recalcitrantes como o antibiótico NFX.

Referências

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, 2003.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BILA, D. M., DEZOTTI, M., Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, **CONAMA**.

CALAMARI, D., ZUCACATO, E., CASTIGLIONI, S., BAGNATI, R., FANELLI, R. Strategic survey of therapeutic drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 1241-1248, 2003.

COSTANZO, S. D., MURBY, J., BATES, J. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. **Marine Pollut Bull**, v. 51, p. 218-223, 2005.

CHU, M. C. W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p.183– 189, 2012.

CHEN, M., CHU, W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p. 183-190, 2012.

CUI, J., ZHANG, K., HUANG, Q., YU, Y., PENG, X., An indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for determination of norfloxacin in waters using a specific polyclonal antibody. **Analytica Chimica Acta**, v. 688, p. 84-89, 2011.

DURIGAN, M. A. B., VAZ, S. R., ZAMORA, P. P. Degradação De Poluentes Emergentes Por Processos Fenton E Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012.

ELMOLLA, E. S., CHAUDHURI, M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. **Desalination**, v. 256, p. 43–47, 2010.

FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.

KAVITHA, V., PALANIVELU, K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process. **Water Research**. v. 39,p. 3062–3072, 2005.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, v. 8, p. 1-13, 2008.

KOLPIN, D. W., FURLOG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUXTON, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1202, 2002.

LEE, H. B., PEART, T. E., SVOBODA, M. L. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1139, p. 45-52, 2007.

MOHEY, A., LIBRA, J. A., U. Wiesmann, Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. **Chemosphere**, v. 52, p. 1069-77, 2003.

PENA, A., CHMIELOVA, D., LINO, C. M., SOLICH, P., Determination of fluoroquinolone antibiotics in surface waters from Mondego River by high performance liquid chromatography using a monolithic column. **Journal of Separation Science**, v. 30, p. 2924-2928, 2007.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research** v. 36, p. 2703–2710, 2002.

REGITANO, J.B., LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 601-616, 2010.

RIVAS, J., GIMENO, O., BORRALHO, T., CARBAJO, M.. UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p.393–397, 2010.

WALTER, M. V., VENNES, J.W., Occurrence of multiple-antibiotic-resistant enteric bacteria in domestic sewage and oxidation lagoons. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 50, p. 930–933, 1985.

WANG, S. A. Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 3714–720, 2008.

WATKINSONA, A.J., MURBYC, E. J., COSTANZOA, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**. v. 41, p. 4164-4176, 2007.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

Neste trabalho, o processo Fenton foi aplicado como tratamento terciário de um efluente de um frigorífico e abatedouro de suínos, e na degradação do antibiótico norfloxacin, nas quais as seguintes conclusões foram obtidas:

- A utilização do processo Fenton no tratamento terciário do efluente agroindustrial foi eficiente com uma remoção de DQO de 67,71%, quando conduzido na melhor condição operacional, determinadas por meio do planeamento experimental. Pode-se concluir a aplicabilidade promissora do processo Fenton no tratamento terciário (polimento) em efluentes agroindustriais, com o objetivo de degradar àqueles compostos que persistiram ao tratamento biológico.

- A aplicação do processo Fenton na degradação da NFX resultou em uma degradação máxima de 96% do composto no tempo de 5 s de reação, e, após 10 s de reação o composto já não foi mais detectado por meio das análises de HPLC, ou por ter sido totalmente degradado na reação ou devido aos níveis de concentração do composto estarem abaixo do limite de quantificação de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. O estudo da cinética de degradação da NFX indicou que a mesma ocorre segundo a lei de pseudo-segunda ordem, com uma constante cinética de reação de $0,129 \pm 0,002 \text{ mg.}(L.s)^{-1}$. Os resultados obtidos nesse estudo para a degradação da NFX confirmam o uso do processo Fenton como técnica promissora e eficaz na degradação de antibióticos.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto para o tratamento do efluente quanto para degradação do antibiótico estudado o processo Fenton mostrou-se eficiente, podendo ser utilizado como alternativa no tratamento de compostos persistentes em efluentes agroindustriais.