

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTE LÁCTEO TRATADO PELOS PROCESSOS FOTO-FENTON E ELETROCOAGULAÇÃO

Luana Braun (*), Isabella Cristina Dall Oglio, Caroline Ribeiro, Daniela Estelita Goes Trigueros, Aparecido Nivaldo Módenes

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná. E-mail: luhbraun@hotmail.com

RESUMO

Planejamentos experimentais do tipo Box-Behnken Design (BBD) foram aplicados para o tratamento de efluente lácteo pelos processos foto-Fenton e eletrocoagulação para determinar as condições ótimas de operação de ambos reatores. Os parâmetros operacionais avaliados no processo foto-Fenton foram as concentrações adicionadas de Fe^{2+} (150 - 450 mg L^{-1}) e H_2O_2 (6000 - 14000 mg L^{-1}) e pH (2 - 4), e para o processo de eletrocoagulação foram intensidade de corrente (42,85 - 128,57 A m^{-2}), tempo de tratamento (10 - 60 min) e pH (7 - 9). A partir da função de desejabilidade do software Statistica determinou-se as condições ótimas de tratamento para cada processo, sendo nestas condições aplicado o teste de toxicidade aguda pelo microcrustáceo *Artemia Salina*. O efluente tratado por foto-Fenton apresentou uma toxicidade aguda extremamente alta para *Artemia salina*. Para a condição do processo de eletrocoagulação, estimou-se o valor de CL_{50} de 65%, indicando este tratamento ser mais adequado para o tratamento do efluente lácteo quanto comparado ao processo foto-Fenton. Apesar de melhor resultado de toxicidade para o processo de eletrocoagulação, este ainda não apresentou níveis considerados satisfatórios para o descarte ambientalmente seguro.

PALAVRAS-CHAVE: toxicidade, efluente lácteo, foto-Fenton, eletrocoagulação, *Artemia salina*.

INTRODUÇÃO

O aumento da produtividade e, conseqüentemente da quantidade de substâncias nocivas ao meio ambiente e a saúde humana, que advém do crescimento industrial, traz consigo a necessidade de tratamento e gerenciamento de efluentes cada vez mais eficientes para seu adequado descarte. Para isso, legislações tornam-se fundamentais na fiscalização de impactos ambientais, impondo restrições às indústrias quanto ao lançamento e descarte de efluentes em corpos hídricos. Para atender a essa necessidade, a comunidade acadêmica vêm avaliando e estudando os diversos processos de tratamento sob diferentes aspectos, seja de viabilidade técnica e/ou econômica, com o objetivo de aprimorar e propor tecnologias e metodologias que sejam capazes de minimizar os riscos ambientais inerentes à geração e/ou descarte de efluentes industriais.

No tratamento de efluentes lácteos são utilizados os métodos físico-químicos convencionais, seguidos de processos biológicos (KÁRPÁTI *et al.*, 1995; RUSTON, 1993), apesar da desvantagem dessa aplicação ser o acúmulo de lipídios, principalmente de ácidos graxos, que pode inibir a digestão anaeróbia (DEMIREL *et al.*, 2005). Por outro lado, os Processos Oxidativos Avançados têm mostrado resultados satisfatórios no tratamento de efluentes que apresentam alta carga orgânica.

Os Processos Oxidativos Avançados são eficientes na degradação de compostos orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos e/ou transformando as substâncias recalcitrantes em biodegradáveis (MALATO *et al.*, 2000). São processos que envolvem a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um forte oxidante ($E^\circ_{\text{OH}}=2.80$ V), e outros radicais intermediários ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2}=1.78$ V) (DOMÈNECH *et al.*, 2001; GLIGOROVSKI *et al.*, 2015), os quais reagem com as moléculas do poluente durante as reações químicas ou fotoquímicas.

Pelo processo de eletrocoagulação, a corrente elétrica aplicada proporciona a geração de hidróxidos metálicos que são responsáveis pela desestabilização e remoção de muitas espécies remanescentes em solução (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009; MOLLAH *et al.*, 2004).

O desenvolvimento desse trabalho justifica-se pela constante demanda por tecnologias e metodologias aprimoradas de tratamento de efluentes em geral, seja a partir de processos conhecidos pela sua fácil aplicabilidade, menor custo de tratamento ou eficiência, seja a partir da combinação de processos capazes de alcançar padrões de lançamento de efluente em corpos hídricos.

OBJETIVO

O trabalho tem como objetivo, após a aplicação de processos alternativos para o tratamento do efluente lácteo, a determinação da toxicidade aguda do efluente tratado por *Artemia Salina*, visando os padrões de lançamento de acordo com as legislações vigentes.

METODOLOGIA

O efluente lácteo foi coletado em uma indústria de beneficiamento de produtos lácteos, localizada no oeste do estado do Paraná. As amostras foram coletadas, armazenadas e acondicionadas de acordo com as recomendações da Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2005). Os reagentes utilizados nos processos de foto-Fenton, de eletrocoagulação e nos ensaios de toxicidade apresentavam grau de pureza analítica.

Tanto para o processo foto-Fenton quanto para o processo de eletrocoagulação foram aplicados planejamentos experimentais Box-Behnken Design (BBD) 3^3 , consistindo num total de 17 experimentos cada.

Para verificar os efeitos tóxicos causados pela presença de subprodutos formados durante os tratamentos foi realizado o teste de toxicidade aguda (ecotoxicidade) com o microcrustáceo *Artemia Salina*. Os testes seguiram a metodologia de Meyer *et al.* (1982), onde uma solução nutritiva foi preparada por meio da solubilização dos sais: cloreto de sódio, cloreto de magnésio hexahidratado, sulfato de sódio, cloreto de cálcio diidratado e cloreto de potássio.

RESULTADOS

A partir dos resultados dos planejamentos experimentais BBD para o processo foto-Fenton e para o processo de eletrocoagulação, obteve-se a otimização das condições experimentais que apresentaram as maiores remoções de demanda química de oxigênio (DQO) e de carbono orgânico dissolvido (COD) para cada processo (Figuras 1 e 2).

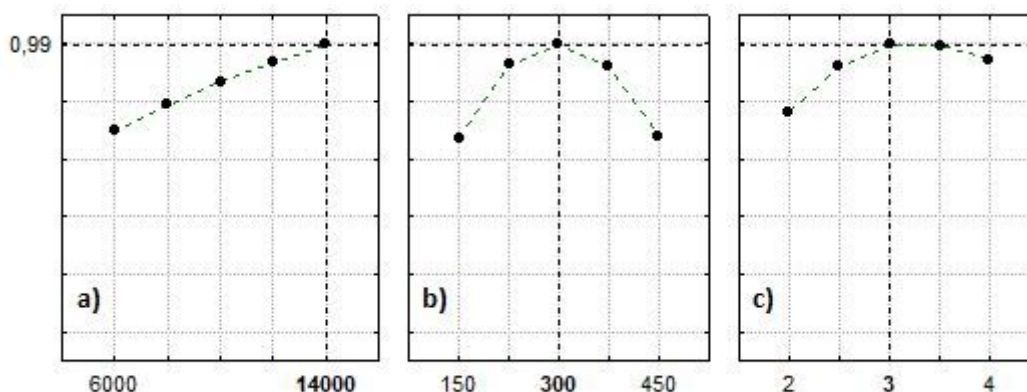


Figura 1: Perfis dos valores preditos pela função desejabilidade para o processo foto-Fenton nas condições de a) concentração de H₂O₂ (mg L⁻¹), b) concentração de Fe²⁺ (mg L⁻¹) e c) pH. Fonte: Autor do trabalho.

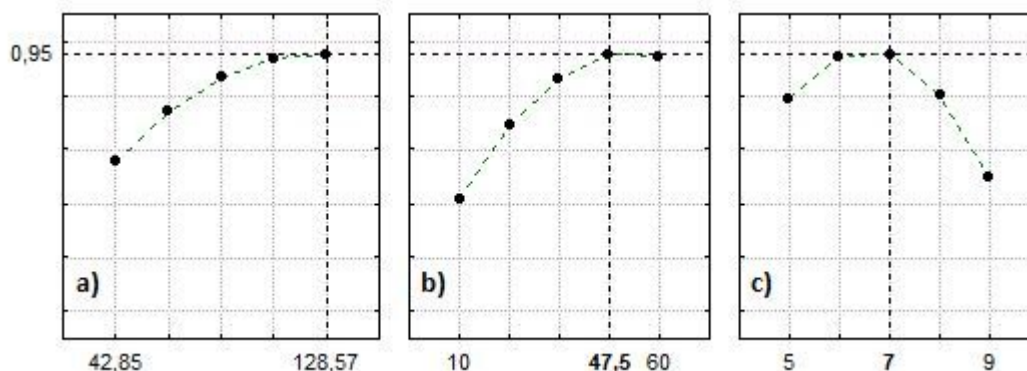


Figura 2: Perfis dos valores preditos pela função desejabilidade para o processo de eletrocoagulação nas condições de a) intensidade de corrente (A m⁻²), b) tempo de tratamento (min) e c) pH. Fonte: Autor do trabalho.

Com a maximização destas respostas experimentais, procedeu-se com o estudo da toxicidade aguda para estas condições, e estimou-se a concentração letal média (CL₅₀) e seu respectivo intervalo de confiança (IC), a partir dos dados de mortalidade das *Artemias salina*, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Mortalidade de *Artemia salina* em função da diluição (%) e CL₅₀ estimados para os tratamentos do efluente lácteo. Fonte: Autor do trabalho.

Tratamento	Condição	Fração de efluente					CL ₅₀	IC (95%)
		20	40	60	80	100		
Efluente bruto		29/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
Foto-Fenton	14000 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ 300 mg L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 3	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
Eletrocoagulação	128,57 A m ⁻² ; 47,5 min; pH 7	0/30	5/30	6/30	19/30	28/30	65,35	59,60-73,12

NA: não avaliado. Amostras nas quais a mortalidade ultrapassa 50% da população, impossibilitando a estimativa da concentração letal média e/ou intervalo de confiança.

O efluente tratado por foto-Fenton apresentou uma toxicidade aguda extremamente alta para *Artemia salina*, uma vez que as amostras resultaram a mortalidade total da população, impossibilitando a estimativa da concentração letal média e/ou intervalo de confiança. Segundo informações obtidas da literatura, no processo foto-Fenton pode ocorrer a formação de subprodutos aumentando os níveis tóxicos do efluente (BORBA *et al.*, 2012; TAMIMI *et al.*, 2008; KOLTHOFF & MEDALIA, 1949).

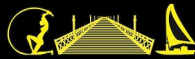
Para a condição do processo de eletrocoagulação, estimou-se o valor de CL₅₀ de 65%, indicando este tratamento ser mais adequado para o tratamento do efluente lácteo quanto comparado ao processo foto-Fenton. Olivero-Verbel *et al.* (2008) associaram a toxicidade de efluentes tratados por eletrocoagulação com a remoção da DQO, sendo que para a redução completa da toxicidade seria necessária a formação de complexos das substâncias responsáveis pelos efeitos tóxicos com a matéria orgânica. Dessa forma, sugere-se que o valor de CL₅₀ estimado para a amostra de efluente tratado por eletrocoagulação tenham ocorrido devido à remoção parcial da matéria orgânica, cuja reação eletroquímica forneceu em torno de 50% de remoção de DQO.

CONCLUSÃO

O estudo mostrou que o tratamento de efluente lácteo pelo processo de eletrocoagulação apresentou melhores índices de toxicidade aguda quando comparado ao processo de foto-Fenton. Entretanto, o valor de toxicidade observado (65%) não mostrou-se ambientalmente seguro para descarte no meio ambiente, sendo adequada a aplicação de outros processos para o tratamento ou ainda a combinação de processos a fim de alcançar os padrões considerados seguros para descarte adequando no ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
2. BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. **Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process**. *Environmental Technology*, p. 1–9, 2012.
3. DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. **Anaerobic treatment of dairy wastewaters : a review**. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2583–2595, 2005.
4. DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, p. 3–26, 2001.
5. GLIGOROVSKI, S.; STREKOWSKI, R.; BARBATI, S.; VIONE, D. **Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (OH)**. *Chem. Rev.*, v. 115, p. 13051-13092, 2015.



6. KÁRPÁTI, I., BENCZE, L., BORSZÉRKI, J. **New process for physic-chemical pretreatment pf dairy effluents whit agricultural use of sludge produced.** Water Science and Technology, v. 22, n. 9, p. 93-100, 1995.
7. KOLTHOFF, I. M., MEDALIA, A. I. **Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen.** Journal of American Chemistry Society, p. 3777-3783, 1949.
8. MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. **Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin.** Chemosphere, v. 40, p. 403–409, 2000.
9. MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTMAN, 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.
10. MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, v. 114, p. 199-210, 2004.
11. OLIVERO-VERBEL, J.; PADILLA-BOTTET, C.; DE LA ROSA, O. **Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 70, p. 294-299, 2008.
12. RUSTON, B. **Chemical pretreatment of dairy wastewater.** Water Science and Technology, v. 28, p. 67-72, 1993.
13. SEIFRTOVÁ, M.; NOVÁKOVÁ, L.; LINO, C.; PENA, A.; SOLICH, P. **An overview of analytical methodologies for the determination of antibiόtics in environmental Waters.** Analytica Chimica Acta, v. 649, p. 158-179, 2009.
14. TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton’s reagent and the photo-Fenton system.** Separation and Purification Technology, v. 61, p. 103–108, 2008.