



II-135 - TRATAMENTO DO EFLUENTE DA AGROINDÚSTRIA DE COGUMELO CONTENDO METABISSULFITO DE SÓDIO

Polliane Aparecida Silva Dornelas

Química pelas Faculdades Integradas São Pedro – FAESA, ES, Brasil. Técnica em Química da Bureau Veritas Brasil.

Rudson Viturino da Silva

Químico pelas Faculdades Integradas São Pedro – FAESA, ES, Brasil. Químico da Haztec Tecnologia e Planejamento Ambiental S.A

Fabrícia Fafá de Oliveira

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil, pesquisadora do NPA/FAESA e consultora da Terra Consult – Vitória-ES.

Maria Alice Moreno Marques ⁽¹⁾

Química pela UFMG, Brasil. Mestre em Engenharia Ambiental pela UFES, Brasil. Professora e pesquisadora dos cursos de Química e Engenharia Ambiental das Faculdades Integradas São Pedro (FAESA)-ES- Brasil.

Endereço ⁽¹⁾: Av. Dante Micheline, 1947/401 – Mata da Praia – Vitória – ES – 29066-430 – Brasil. Tel: +55(27) 3314-6160 – Fax: +55(27)3325-6082 e-mail: malicemaques@terra.com.br

RESUMO

A atividade de beneficiamento de cogumelos, na etapa de produção da conserva, é responsável pela geração de um efluente que contém metabissulfito de sódio. A indústria é capaz de gerar um grande volume desse efluente, o que pode causar grandes prejuízos ao meio ambiente. De acordo com a legislação ambiental vigente do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/05, o teor de sulfito contido nos efluentes lançados na água não pode ultrapassar 1ppm. O objetivo deste trabalho é o estudo do tratamento desse efluente por processos oxidativos. As atividades desenvolvidas incluíram a caracterização físico-química do efluente gerado tendo como o resultado o analito de interesse com concentração superior ao permitido pela lei. Dessa forma este estudo avaliou a eficiência do tratamento do efluente gerado pela oxidação através de: aeração, adição de peróxido de hidrogênio e adição de peróxido de hidrogênio fotocatalisado. Os métodos usados foram eficientes na oxidação do sulfito a sulfato, porém com H₂O₂/UV a reação foi mais rápida.

PALAVRAS-CHAVE: cogumelo, efluente industrial, metabissulfito de potássio, fotocatalise.

INTRODUÇÃO

O consumo de cogumelos em conserva no Brasil tem crescido nos últimos anos, principalmente, após a abertura do mercado externo. Segundo Bragagnolo *et al* (2001), para serem comercializados em conserva, os cogumelos sofrem a adição direta de dióxido de enxofre ou indiretamente de sais de sulfitos que têm diversas funções nos alimentos e bebidas, atuando como agentes sanitizantes, antioxidantes, anti fermentativos, antifúngicos, inibidores do escurecimento e da deterioração bacteriana.

Estudos sobre os níveis de dióxido de enxofre em cogumelos são escassos e existem evidências de haver um abuso na adição deste conservador, além dos limites permitidos pela legislação brasileira. Dessa forma a atividade do beneficiamento de cogumelos é responsável pela geração de efluente contendo metabissulfito de sódio na etapa de produção da conserva. O efluente não tratado pela indústria responsável pela sua geração pode causar impactos negativos nos corpos de água natural, pois consome o oxigênio dissolvido, diminui a alcalinidade total e ocasiona queda de pH da água, podendo resultar na morte de vários seres vivos no ambiente aquático em que houve o descarte. Conforme a legislação ambiental vigente do Conselho Nacional de Meio Ambiente nº. 357/05, o teor de sulfito contido em efluentes lançados nos corpos d' água não poderá ultrapassar 1ppm.



Segundo Albuquerque (2005), o metabissulfito de sódio é solúvel em água, e reage formando ácido sulfuroso. No caso de derramamento no solo tem que remover toda área contaminada, pois pode causar grandes danos ao meio ambiente.

A solução de metabissulfito de sódio reage com o oxigênio dissolvido na água formando sulfato ácido de sódio, este por sua vez dissocia-se em sódio, íons sulfito e íons hidrogênio. Os íons hidrogênio vão causar queda de pH e da alcalinidade total das águas receptoras através da neutralização dos bicarbonatos. Cada miligrama de metabissulfito de sódio pode consumir 0,15 mg de oxigênio dissolvido e também pode resultar em íons hidrogênio suficiente para reduzir a alcalinidade total em torno de 0,48 mg.

Reações do Metabissulfito de Sódio

O metabissulfito de sódio quando dissolvido na água sofre hidrólise que produz a formação de íons hidrogenossulfito e sulfito. Em determinadas condições os íons levam a abstração do oxigênio em fase aquosa.

Reação de hidrólise do metabissulfito de sódio



Reação de oxidação do hidrogenossulfito com oxigênio molecular.

O metabissulfito de sódio ao se dissolver na água se dissocia em íons, e é um sequestrante de oxigênio.



A seguinte reação com peróxido de hidrogênio leva o rápido consumo do hidrogenossulfito.



Existem vários métodos tratamento de efluentes contendo metabissulfito de sódio, todos eles envolvendo a oxidação do mesmo sob diferentes condições. De acordo com Bigda, *et al.* (1995), os processos químicos e biológicos de tratamento de rejeitos líquidos indústrias devem ser capazes de tratar efluente contendo uma grande variedade de contaminantes como, por exemplo, orgânicos tóxicos, inorgânicos e metais pesados. Com relação à grande variação de concentrações e combinações com outros contaminantes, estes resíduos devem ser tratados do modo mais barato e seguro possível, de preferência de processos que sejam fáceis de operar no local e que necessitem de um mínimo de trabalho e conhecimento técnico. Além disso, o tratamento deve assegurar que a água tratada esteja de acordo com todos os regulamentos federais, estaduais e locais. O peróxido de hidrogênio apresenta grandes vantagens como oxidante, pois ele é capaz de oxidar a maioria das substâncias orgânicas, assim como substâncias inorgânicas.

Rademaker *et al.* (2003), sugere um tratamento de oxidação de efluentes industriais, da seguinte forma: a solução residual de metabissulfito deve ser depositada em lagoas de oxidação ou tanques com aeração mecânica até que todo o sulfito seja oxidado a sulfato. A solução ácida resultante deverá ser neutralizada com hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio, utilizando para cada 1 kg de sulfito 0,36Kg de hidróxido de cálcio e 0,38kg de hidróxido de sódio. Para se verificar se todo o sulfito foi oxidado, deve-se monitorar o oxigênio dissolvido na água, quando este se estabilizar acima de 4 ou 5 mg/l, pode-se concluir que a reação de oxidação ocorreu. Para lançar o efluente nos corpos de água, deve-se realizar antes, a neutralização com produto alcalino.

Segundo Albuquerque (2005), o efluente do beneficiamento de camarão, rico em metabissulfito de sódio, deve ser tratado com peróxido de hidrogênio. O efluente deve receber dosagens de peróxido de hidrogênio e seguir para um tanque onde sofrerá uma aeração para em seguida ser descartado ou adequado para reuso.

Apesar da dificuldade de informações sobre oxidação de sulfito com peróxido, o processo fotoquímico tem sido bastante investigado e pode ser uma alternativa viável para a diminuição do impacto ambiental causado por esse efluente. O processo fotoquímico é a ciência que estuda as alterações químicas nas quais a luz está envolvida direta ou indiretamente.



De acordo com Andreozzi, *et al.* (1999), o método UV/H₂O₂ é o mais antigo e tem sido usado na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais. As vantagens deste processo são a constante de velocidade, o fácil manuseio do oxidante, sua infinita solubilidade em água, além do emprego de reatores de simples construção, já que se opera a baixas pressões e temperaturas. A principal desvantagem é o baixo coeficiente de absorção do peróxido de hidrogênio e baixa eficiência quântica da produção de radicais hidroxilas no comprimento de onda empregado (254 nm), o que diminui a eficiência global do processo.

Existem vários estudos sobre a utilização dos processos fotoquímicos no tratamento de efluentes diversos. Dentre eles podemos citar:

- Oliveira (apud Albuquerque, 2005) que utilizou o processo UV/H₂O₂ na degradação de gomas a base de poliacrilatos em efluentes aquosos. A degradação dessas gomas foi superior a 90% pela aplicação desse processo.
- Nascimento (apud albuquerque, 2005) comprovou a degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton de 80% a 90% de hidrocarbonetos presentes na gasolina em efluentes aquosos.

Dentro desse contexto, esta pesquisa teve por objetivo caracterizar o efluente de uma indústria de conserva de cogumelo e comparar a eficiência de três métodos de tratamento, através da oxidação utilizando ar difuso, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e peróxido de hidrogênio catalizado com radiação ultravioleta (H₂O₂/UV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Biologia 1 das Faculdades Integradas São Pedro – FAESA. As amostras foram coletadas na agroindústria de cogumelo São Floriano em Domingos Martins – ES, durante o período de março a agosto de 2007. As amostras foram coletadas e preservadas segundo as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, APHA, 1998. Foram realizados ensaios com efluente sintético e real. Durante a oxidação, foram coletados pequenos volumes das amostras de 30 em 30 minutos para análise de sulfato até o final do consumo de todo sulfato nas amostras. Os experimentos com adição de H₂O₂ (etapas 4 e 5) foram realizados com duas proporções de peróxido de hidrogênio (35%)/sulfato, 1;1 e 1;2.

1ª etapa: Caracterização do efluente

As características do efluente influenciam na escolha do processo de tratamento e na avaliação de possíveis impactos ambientais que o mesmo pode causar. Os parâmetros analisados foram: pH, sulfato e sulfato.

2ª etapa: Preparo de efluente sintético

O preparo da solução sintética consistiu em dissolver 2 g de metabissulfato de sódio para um litro de água destilada. Esta quantidade é a mesma utilizada no processo de preparação da conserva na agroindústria. Foram preparados 5L de efluente sintético para cada ensaio.

3ª etapa: Tratamento dos efluentes por aeração

Foi utilizado um tanque com um volume de 20L (figura 1) e a aeração foi efetuada com uma bomba de ar.

4ª etapa: Tratamento dos efluentes por adição de peróxido de hidrogênio

Inicialmente determinaram-se as concentrações iniciais de sulfato destas soluções. A concentração de sulfato obtida nas soluções é utilizada para calcular o volume de H₂O₂ a ser adicionado nas soluções sintéticas e reais. A proporção estequiométrica é de 1mol de H₂O₂ para 2 mols de metabissulfato de sódio. As soluções foram colocadas no equipamento jar-test (figura 2) da marca Policontrol, para reagirem com H₂O₂.

5ª etapa: Tratamento dos efluentes por adição de peróxido de hidrogênio ativado com radiação ultravioleta

Inicialmente determinou-se as concentrações iniciais de sulfato destas soluções. Para os ensaios de fotocatalise foi desenvolvido um reator em aço inox (figura 3), em escala de bancada. O reator tem capacidade para tratar 1 litro de efluente que é inserido juntamente com um agente oxidante na célula de reação. Dentro do reator existe uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Philips, HPL 125W) envolta por um tubo de

quartzo (que favorece a passagem de radiação UV e protege a lâmpada). A temperatura é controlada por resfriamento através de circulação de água fria em outra célula que envolve a célula de reação. A homogeneização do efluente é feita por um agitador magnético.



Figura 1: Tanque de aeração



Figura 2: Jar Test



Figura 3: Reator em aço inox

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados dois experimentos com efluente sintético (I e II) e dois com efluente real (III e IV). Inicialmente foram determinadas as concentrações iniciais de sulfato tendo-se observado a presença de sulfato nas amostras sintéticas, ou seja, o reagente metabissulfito de sódio contém certo teor de sulfato. As concentrações iniciais de sulfato das amostras encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Experimento de oxidação do sulfito com injeção de ar difuso.

Experimento	Tipo de Efluente	Volume do efluente (L)	Concentração de SO_4^{2-} (mg/L)
I	Sintético	5	40,32
II	Sintético	5	38,70
III	Real	5	88,30
IV	Real	5	100,21

As figuras 4 e 5 apresentam alguns dos resultados obtidos na etapas 3, oxidação por ar difuso, no efluente sintético e real, respectivamente.

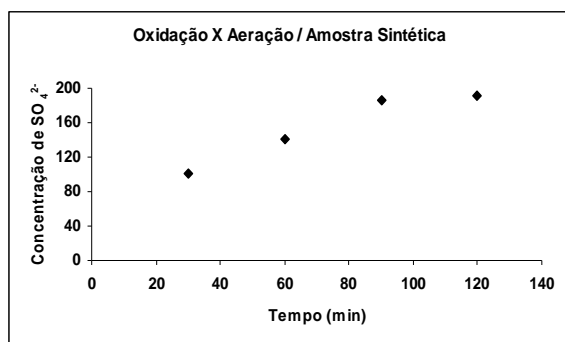


Figura 4: Oxidação com ar difuso em amostra sintética experimento I

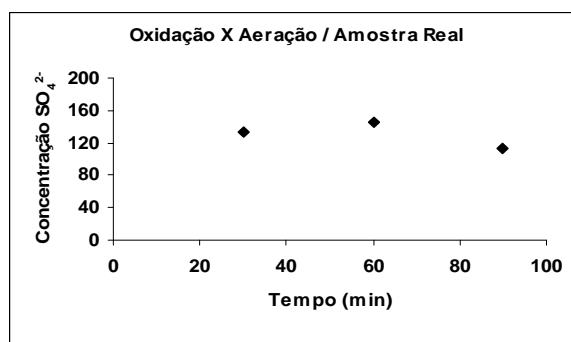


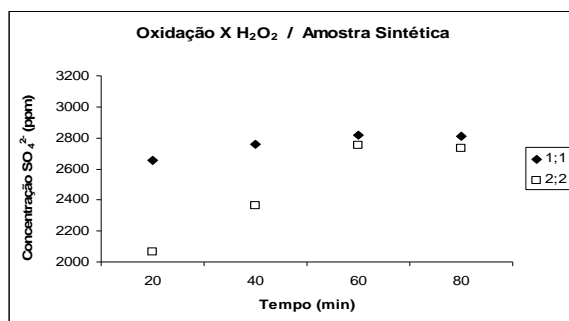
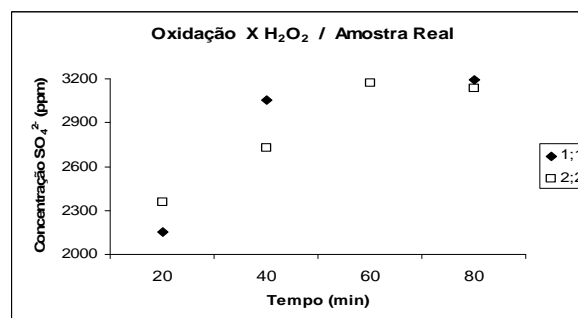
Figura 5: Oxidação com ar difuso em amostra real experimento III

Os resultados apresentados nas figuras 4 e 5 mostraram que o tempo de reação ideal foi de 90 min para o efluente sintético e de 60 min para o efluente real, isso se justifica pelo fato da concentração de sulfato inicial ser maior no efluente real devido ao tempo da coleta até a chegada ao laboratório.

Os resultados da caracterização inicial e dos experimentos com oxidação por adição de H_2O_2 em amostras sintéticas e reais encontram-se na tabela 2 e nas figuras 6 e 7.

**Tabela 2. Experimento de oxidação do sulfito por adição de H_2O_2 .**

Experimento	Tipo de efluente	Concentração de sulfito inicial (mg/L)	Concentração de sulfato inicial (mg/L)	Concentração de sulfato final (mg/L)	Proporção molar (peróxido: sulfito)
V	Sintético	1474, 76	179,92	2810,61	1:1
VI	Sintético	1474, 76	179,92	2731,02	1:2
VII	Real	2099,66	195,08	3194,28	1:1
VIII	Real	2099,66	195,08	3135,10	1:2

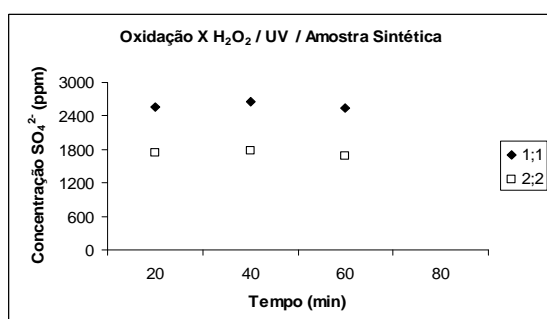
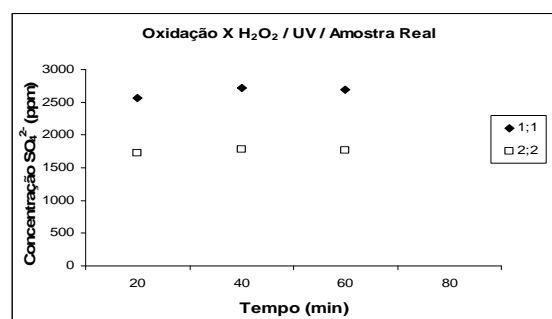
**Figura 6: Oxidação com H_2O_2 em amostra sintética experimento V e VI****Figura 7: Oxidação com H_2O_2 em amostra real Experimento VII e VIII**

Os experimentos de oxidação com H_2O_2 (figuras 6 e 7) mostraram que o tempo de reação foi o mesmo, 90 min, para os dois efluentes, nas duas proporções estequiométricas testadas

Os resultados da caracterização inicial e dos experimentos com oxidação por adição de H_2O_2 fotocatalizada com radiação UV em amostras sintéticas e reais encontram-se na tabela 3 e nas figuras 8 e 9.

Tabela 3. Experimento de oxidação do sulfito com adição de H_2O_2 /UV.

Experimento	Tipo de efluente	Concentração de sulfito inicial (mg/L)	Concentração de sulfato inicial (mg/L)	Concentração de sulfato final (mg/L)	Proporção molar (peróxido: sulfito)
IX	Sintético	1599, 74	173,87	2533,06	1:1
X	Sintético	1999,68	161,63	1688,16	1:2
XI	Real	2749,72	165,71	2694,28	1:1
XII	Real	1899, 69	173,87	1759,59	1:2

**Figura 8: Oxidação com H_2O_2 /UV em amostra sintética experimento IX e X****Figura 9: Oxidação com H_2O_2 /UV em amostra real experimento XI e XII**

Observou-se que o tempo de reação foi muito menor, 20 minutos, para os dois efluentes, sintético e real, nas duas proporções estequiométricas estudadas.



CONCLUSÕES

De acordo com o estudo realizado no processo de oxidação do sulfito contido no efluente gerado da produção dos cogumelos em conserva, os resultados mostraram que tanto a oxidação do sulfito a ar, quanto com H_2O_2 e H_2O_2/UV , podem ser aplicadas. Entretanto, com o processo de aeração e H_2O_2 verificou-se o mesmo tempo de reação para a oxidação do sulfito e estabilização do sulfato, 90 minutos. Com o peróxido de hidrogênio/UV verificou-se uma rápida oxidação do sulfito e a estabilização do sulfato, o tempo de reação ocorreu em 20 minutos, pois a luz ultravioleta acelera a reação de oxidação.

O aumento da relação H_2O_2 /metabissulfito de sódio não influenciou no resultado, portanto deve-se usar a relação estequiométrica prevista pela reação, 1:2, que leva a um menor consumo de reagente.

RECOMENDAÇÕES

Realizar estudo de custos das metodologias empregadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBUQUEQUE, Liana Figueira. Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Ambiental, Natal/ RN, Brasil.
2. ANDREOZZI, R. et al. Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*. V.53, p. 51-59, 1999.
3. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed., Washington, APHA 1998.
4. BIGDA, R. Consider Fenton's Chemistry For Wastewater Treatment. *Chem. Eng. Prog.* P.62-66, dec., 1995.
5. BRAGAGNOLO, N et al. Avaliação dos Teores de Dióxido de Enxofre e da Qualidade Microbiológica de Cogumelos em Conserva. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 60 (2) : 103 -107, 2001.
6. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005. In: BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente; CONAMA; IBAMA. *Resoluções CONAMA*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cf?codlegitipo=3>. Acesso em: 17 de outubro de 2007.
7. RADEMARKER, A. Tratamento de Efluentes. *Panorama da Aquicultura*, p.73-74, março/abril. 2003.