

Avaliação da atividade fotocatalítica de ZnO e ZnO/NaA na degradação de efluente real de laticínios

Evaluation of the photocatalytic activity of ZnO and ZnO/NaA in the degradation of real dairy effluent

RESUMO

Jessé Rivas Zulian

jessezulian@alunos.utfr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Sara Letícia Stolfo dos Santos

sara.ss.let@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Andressa Kottvitz

andressakottvitz@alunos.utfr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Renata Padilha de Souza

renatapsouza@utfr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

A indústria de laticínios, dentre as indústrias de alimentos, é considerada uma das mais poluentes, pois produz volume elevado de efluentes, com alta carga orgânica tóxica, necessitando de tratamento adequado antes de seu lançamento em corpos hídricos. Portanto, no presente trabalho, a capacidade de fotodegradação do efluente real de laticínios foi avaliada utilizando catalisadores de ZnO impregnados em zeólita NaA com 5%; 10% e 15% de ZnO. A caracterização dos catalisadores foi realizada por análise textural (BET), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDX) e ponto zero de carga (pH_{pcz}). A eficiência de fotodegradação foi avaliada por meio da porcentagem de redução de absorvância, eficiência cinética e influência do pH após 300 min de reação. A redução máxima de absorvância de 24,0% e 29,3% foram obtidas para os catalisadores ZnO e 15% ZnO/NaA, respectivamente, em pH 3,0, sendo que ZnO puro obteve o menor tempo de meia-vida de aproximadamente 770 min e a maior velocidade de degradação.

PALAVRAS-CHAVE: Fotodegradação. Fotocatálise. Indústria de laticínios.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The dairy industry, among the food industries, is considered one of the most polluting, because it produces high volume of effluents, with high toxic organic load, requiring adequate treatment before its release in water bodies. Therefore, in the present work, the photodegradation capacity of the real dairy effluent was evaluated using ZnO catalyst impregnated on NaA zeolite with 5%; 10% and 15% of ZnO. The catalysts characterization was performed by textural analysis (BET), scanning electron microscopy with X-ray dispersive energy spectroscopy (SEM/EDX) and zero point of charge (pH_{zpc}). The photodegradation efficiency was evaluated by percentage of absorbance reduction, kinetic efficiency and pH influence after 300 min of reaction. The maximum absorbance reduction of 24.0% and 29.3% was obtained for the ZnO and 15% ZnO/NaA catalysts, respectively, at pH 3.0, and pure ZnO obtained the shortest half-life of approximately 770 min and the highest degradation speed.

KEYWORDS: Photodegradation. Photocatalysis. Dairy Industry.

INTRODUÇÃO

De acordo com Maculan et al. (2016), entre as indústrias da área alimentícia, a de laticínio, é considerada uma das que mais poluem o meio ambiente, pois geram 2,5 litros de efluente para cada litro de leite. Além disso, apresenta alto índice de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio), possui alto nível de sólidos dissolvidos, gorduras e nutrientes.

Segundo Freire et al. (2000), os processos mais usados pelas indústrias são os métodos clássicos, tais como, biológico, coagulação, decantação, entre outros. Porém, os processos citados anteriormente não são destrutivos, isto é, geram resíduo que deve ter tratamento e destino final adequado. Desta forma, novas formas de tratamento tem despertado o interesse de pesquisadores.

Souza et al. (2016), relatam que a fotocatalise heterogênea vem se mostrando altamente promissora por se tratar de um processo simples, barato e eficiente, o qual pode degradar por mineralização o efluente até a formação de CO_2 , H_2O e outras moléculas inorgânicas.

Dentre os catalisadores, o óxido de zinco (ZnO) tem se mostrado promissor e vem sendo bastante usado por possuir alta atividade fotocatalítica, não tóxico, quimicamente estável e de baixo custo (BATISTELA et al., 2017). Entretanto o ZnO possui baixa adsorção, por isso o foco deste trabalho é trabalhar com ZnO impregnado em zeólita NaA para aumentar sua área superficial e avaliar sua atividade. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a atividade fotocatalítica do ZnO impregnado em zeólita NaA, aplicados na degradação de efluente de laticínios.

MATERIAL E MÉTODOS

O efluente foi generosamente doado por uma empresa de laticínio da região sudoeste, localizada no estado do Paraná. O efluente foi coletado diretamente da terceira lagoa de tratamento biológico da empresa. Após a coleta foi armazenado à 5°C até o seu uso. A caracterização do efluente foi realizada por meio de varredura de 200 a 800 nm em espectrofotômetro UV-Vis Genesys 10S e foi medido o pH.

Os catalisadores estudados foram: ZnO (Dinâmica) e ZnO suportado em zeólita NaA (Baylith - Bayer). A síntese dos catalisadores suportados em zeólita foi realizada com base na metodologia proposta por Souza et al. (2013), que consistiu na impregnação por via úmida, utilizando solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, solubilizado em quantidade necessária para produzir o catalisador no teor de 5%, 10% e 15% de ZnO (% em massa). Foram levados à estufa por 24 h e em seguida peneirados (100 e 50 mesh), para obtenção de partículas com granulometria entre 0,150 e 0,300 mm, respectivamente. Em seguida, os catalisadores foram calcinados a 500 °C por 5 h. Os catalisadores foram caracterizados por análise textural (BET), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDX) e ponto de carga zero (pH_{pcz}).

Para a degradação foi construído uma caixa de madeira (80x80x50 cm largura, altura e profundidade). Na parte superior, fixou-se uma lâmpada de 125W (Empalux) de mercúrio sem o bulbo a 20 cm das amostras, duas ventoinhas de cada lado da caixa e dois agitadores magnéticos. As reações de fotodegradação utilizaram 350,0 mL de efluente de laticínio e os parâmetros analisados foram: pH da solução e teor de ZnO impregnado em zeólita NaA: ZnO puro; 5%; 10% e 15% de ZnO/NaA, usando concentração fixa de 0,250 g L⁻¹ para cada catalisador. Todas soluções foram submetidas à agitação constante por 30 minutos (escuro) para estabelecer o equilíbrio adsorção-dessorção, depois submetidas a irradiação UV por 5 horas com temperatura mantida em torno de 25°C. Amostras de 6 mL foram feitas para a solução inicial, após 30 minutos do equilíbrio adsorção-dessorção e em seguida em intervalos de 1 hora e analisados em termos de redução de absorvância em espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis.

Foi avaliado influência da variação do pH das soluções de 350,0 mL de efluente de laticínio e concentração 0,250 g L⁻¹ dos catalisadores em: pH natural e 3,0. O pH foi ajustado usando solução de HCl e NaOH 0,10 mol/L.

Para avaliação da degradação do efluente, as amostras foram analisadas por espectrofotometria de varredura em espectrofotômetro Genesys 10S, nos comprimentos de 200 a 800 nm. A eficiência de cada catalisador foi medida através da redução no pico de máxima absorvância ($\lambda_{m\acute{a}x}$), utilizando a Eq. (1):

$$\% \text{ redução em } \lambda_{m\acute{a}x} = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100 \quad (1)$$

A eficiência cinética de cada reação foi analisada mediante a determinação da constante de velocidade utilizando a equação de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, conforme Eq. (2). Além disso, foi calculado o tempo de meia vida do poluente, aplicando a Eq. (3).

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = k_{ap} \cdot t \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (3)$$

em que: k_{ap} : constante de velocidade aparente; Abs_0 : absorvância inicial; Abs : absorvância final; t : tempo de irradiação; $t_{1/2}$: tempo de meia vida.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 foram apresentados resultados da caracterização textural dos catalisadores e os valores do ponto de carga zero pH_{pcz} . A utilização da zeólita como suporte aumentou a área superficial do ZnO em 89%.

Tabela 1 – Caracterização dos catalisadores

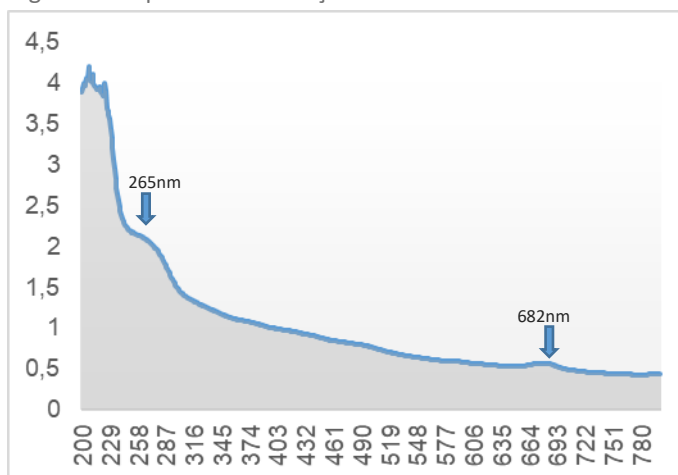
Catalisador	S_{BET}^1	V_p^2	d_p^3	% ZnO	pH_{pcz}
ZnO	8	1,35	6,66	-	8,07
NaA	5	1,26	9,42	-	-
5% ZnO/NaA	76	18,95	10,00	6,4	8,81
10% ZnO/NaA	25	5,62	9,22	12,4	8,70
15% ZnO/NaA	38	5,31	5,87	20,8	8,70

Fonte: Autoria própria (2019)

A análise elementar EDX confirmou a presença de ZnO impregnado na zeólita NaA. ZnO aderiu à matriz da zeólita tornando improvável a lixiviação do fotocatalisador. O teor de óxido de zinco encontrado nos catalisadores foi de 6,4%; 12,4% e 20,8% (Tabela 1). Provavelmente, a variação em relação aos valores planejados (5%; 10% e 15%) pode ser justificada quanto: (i) a presença de água na zeólita antes do procedimento de síntese; (ii) a perda de moléculas de água a partir do nitrato de zinco hexahidratado ou (iii) algum teor de Zn^{2+} adsorvido na zeólita em vez de ZnO. Esses fatores maximizam a proporção em peso de óxido de zinco em relação ao peso da zeólita, aumentando a porcentagem de ZnO (BATISTELA et al., 2017). No ponto de carga zero (pH_{pcz}) a superfície do catalisador é neutra. Este fenômeno afeta a fotocatalise. Nota-se que o pH_{pcz} para o catalisador ZnO aumentou após a impregnação na zeólita NaA em todas as proporções (% em massa), indicando que a superfície estará carregada positivamente quando $pH < pH_{pcz}$ e negativamente quando $pH > pH_{pcz}$.

Na Figura 1 foi apresentado o espectro de absorção UV-Vis para o efluente de laticínio. Foi observado dois picos, um em torno de 265 nm e outro em 265 nm. O efluente possuía pH em torno de 8,0.

Figura 1 – Espectro de absorção UV-Vis do efluente de laticínio



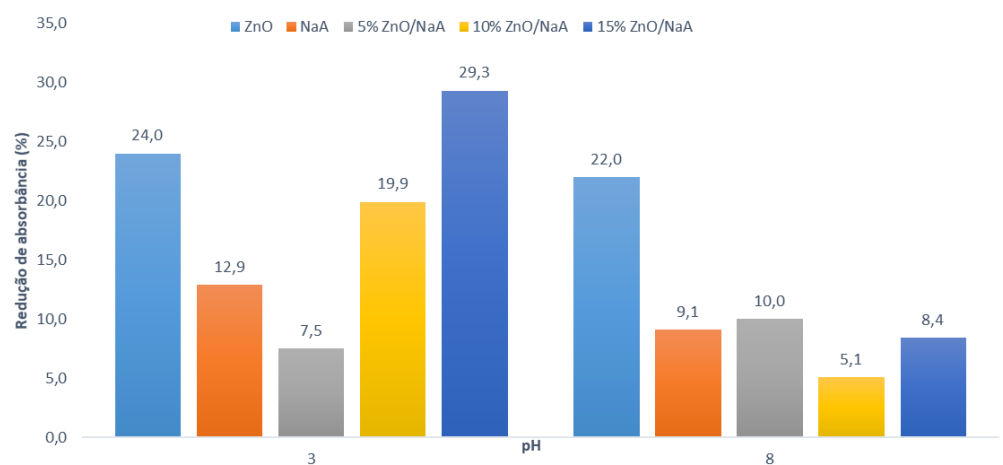
¹ Área superficial BET em $P/P_0 = 0,05 - 0,35$ ($m^2 g^{-1}$);

² Volume total de poros $P/P_0 = 0,99$ ($10^{-2} cm^3 g^{-1}$);

³ Diâmetro médio dos poros (nm).

Na Figura 2 pode ser observado a influência do pH na redução de absorvância em 265 nm ($\lambda_{\text{máx}}$). A maior porcentagem de redução foi para o ZnO em pH 3,0 com redução de 24,0% e 29,3% para 15% ZnO/NaA. A adsorção dos compostos presentes no efluente real de laticínio foi favorecida em pH 3,0, devido as características aniônicas desses compostos, que acabou promovendo um aumento na atividade fotocatalítica.

Figura 2 – Porcentagem de redução de absorvância em função do pH 3,0 e 8,0 para os diferentes catalisadores em 265 nm.



O catalisador ZnO puro em pH 3,0 possui a maior eficiência cinética e o menor tempo de meia vida, ou seja, maior velocidade de degradação, seguido do catalisador 15% ZnO/NaA, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para os catalisadores em pH 3,0.

Catalisador	K_{ap}	$t_{1/2}$ (min)
ZnO	0,0009	770
NaA	0,00046	1495
5% ZnO/NaA	0,00020	3515
10% ZnO/NaA	0,00074	915
15% ZnO/NaA	0,00076	866

CONCLUSÃO

O catalisador ZnO puro e com 15% em zeólita NaA foram os mais eficientes na degradação do efluente real de laticínio, sendo mais favorecido em pH 3,0 devido à atração aniônica dos compostos presentes no efluente.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem o apoio da CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelos recursos fornecidos.

REFERÊNCIAS

MACULAN, Jaqueline Luiza et al. APLICAÇÃO DE FOTOIRRADIAÇÃO SOLAR PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS. *Tecnologia e Ambiente*, v. 22, 2016. Disponível em:

<http://periodicos.unesc.net/tecnoambiente/article/viewFile/2960/2744>. Acesso em 27/07/2019

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química nova*, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v23n4/2650.pdf>. Acesso em: 27/07/2019

SOUZA, Renata P. et al. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 329, p. 9-17, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603015303051>. Acesso em 27/07/2019.

BATISTELA, Vagner Roberto et al. ZnO supported on zeolites: photocatalyst design, microporosity and properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 513, p. 20-27, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775716309608>. Acesso em 27/07/2019.