

Avaliação da toxicidade de efluente de laticínio após tratamento fotocatalítico utilizando catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5

Toxicity evaluation of dairy effluent after photocatalytic treatment using TiO_2 , ZnO and Nb_2O_5 catalysts

RESUMO

Sara Letícia Stolfo dos Santos
sara.ss.let@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Andressa Kottvitz
andressakottvitz@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Jessé Rivas Zulian
jessezulian@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Renata Padilha de Souza
renatapsouza@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

A indústria de laticínios é responsável pela geração de efluentes que provocam diversos problemas ambientais, portanto, necessitam de tratamentos eficazes, possibilitando o descarte correto. Um deles é a fotocatalise heterogênea, processo oxidativo avançado envolvendo reações redox induzidas por radiação, utilizando semicondutores como fotocatalisadores. O objetivo deste trabalho foi avaliar a redução da toxicidade, por meio de bioensaios com *Artemia salina*, do efluente de laticínio após tratamento fotocatalítico utilizando os catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 . As condições de pH e concentração de catalisador utilizadas nas reações, otimizadas em estudos prévios, foram: TiO_2 e Nb_2O_5 em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$ e ZnO em pH natural e $0,500 \text{ g L}^{-1}$. Os bioensaios de toxicidade foram realizados utilizando o efluente antes (*in natura*) e após fotodegradação, sendo avaliada a mortalidade de *Artemia salina* nas concentrações de 0%, 15%, 35%, 50%, 75% e 100% de efluente. A ecotoxicidade foi analisada em termos de concentração letal (LC_{50}), sendo obtidos 26,88% para TiO_2 , 217,55% para ZnO e 25,85% para o Nb_2O_5 . O tratamento com ZnO apresentou concentração letal maior que 100%, indicando que a mortalidade dos organismos foi menor que 50% no efluente puro, demonstrando que a toxicidade do efluente após fotocatalise foi eliminada.

PALAVRAS-CHAVE: Fotodegradação. Ecotoxicidade. Mortalidade.

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 is responsible for the generation of effluents that cause several environmental problems, therefore they need effective treatments, allowing the correct disposal. One of them is the heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidation process involving redox reactions induced by radiation, using semiconductors as photocatalysts. The aim of this work was to evaluate the toxicity reduction, through *Artemia salina* bioassays, of dairy effluent after photocatalytic treatment using TiO_2 , ZnO and Nb_2O_5 catalysts. The pH and catalyst concentration conditions used in the reactions, optimized in previous studies, were: TiO_2 and Nb_2O_5 at pH 3.0 and catalyst concentration of 0.250 g L^{-1} and ZnO at natural pH and 0.500 g L^{-1} . The toxicity bioassays were performed using the effluent before (*in natura*) and after photodegradation, and the mortality of *Artemia salina* at concentrations of 0%, 15%, 35%, 50%, 75% and 100% of effluent was evaluated. Ecotoxicity was analyzed in terms of lethal concentration (LC_{50}), obtaining 26.88% for TiO_2 , 217.55% for ZnO and 25.85% for Nb_2O_5 . ZnO treatment presented a lethal concentration

higher than 100%, indicating that the mortality of the organisms was less than 50% in the pure effluent, demonstrating that the effluent toxicity after photocatalysis was eliminated.

KEYWORDS: Photodegradation. Ecotoxicity. Mortality.

INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios é responsável pela geração de efluentes com elevada carga orgânica, quando lançados em corpos hídricos sem o tratamento adequado expõem o sistema aquático a diversos problemas, pois provocam a redução da concentração de oxigênio dissolvido (VILLA et al., 2007). Desta maneira, é notável a necessidade do desenvolvimento de tratamentos eficazes, que possibilitem o descarte correto deste efluente, diminuindo assim os impactos ambientais provocados pelo mesmo.

Os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam entre os tratamentos que buscam reduzir a poluição causada por efluentes de laticínios. Os POAs são processos físico-químicos que liberam espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxila (OH^\bullet), que apresenta alto poder oxidante. O radical OH^\bullet pode ser gerado por meios fotoquímicos e tem a capacidade de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas. Uma vantagem destes processos é que os poluentes são destruídos durante o tratamento, e não apenas transferidos de uma fase para outra (FERREIRA e DANIEL, 2014)

Um importante POA é a fotocatalise heterogênea, que envolve reações redox induzidas por radiação utilizando catalisadores, que são semicondutores minerais. A reação se baseia na absorção de radiação pelo semicondutor, fazendo com que suas partículas absorvam fótons e excitem os elétrons da sua banda de valência para a banda de condução, gerando os elétrons de vacância, que por sua vez irão formar sítios oxidantes e redutores na superfície da partícula. Entre as duas bandas citadas anteriormente, existe uma região denominada *band gap*, que significa largura de banda, uma característica importante do catalisador. Dentre os catalisadores utilizados para esse processo, podem ser citados o óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (SALAZAR, 2009).

Salazar (2009), apresenta o dióxido de titânio como um semicondutor de energia moderada da *band gap*, o que possibilita a fotoativação dos elétrons, situada dentro do intervalo de luz UV-visível. Outras características importantes são a estabilidade química, não é tóxico, possui elevada área específica e resistência a fotocorrosão, além do baixo custo, mostrando ser um vantajoso semicondutor.

Óxido de zinco por sua vez, possui uma *band gap* de banda larga e direta, grande energia de ligação de excitação, além disso é barato e não tóxico, também é fotossensível e tem maior potencial para operar na região visível visto que absorve uma porção maior do espectro UV do que outras estruturas de óxidos metálicos, apresentando maior eficiência quântica (PRASAD et al., 2018).

O pentóxido de nióbio é caracterizado por grande absorção de energia na região do ultravioleta. O Brasil detém grande maioria das reservas desse material, que possui características similares ao dióxido de titânio. O Nb_2O_5 é mais facilmente recuperado, podendo ser utilizado como fase ativa ou suporte; esse catalisador apresenta potencial aplicação para a fotocatalise heterogênea (LOPES, et al. 2014).

Após a realização do tratamento do efluente, a utilização de bioensaios é uma ferramenta essencial para a previsão de riscos ambientais para ecossistemas aquáticos, esses ensaios mostram os efeitos de diferentes concentrações de uma amostra do efluente tratado em indivíduos de uma mesma espécie. Ensaios que definem a toxicidade aguda analisam apenas parte do ciclo de vida do organismo, normalmente avaliam a mortalidade ou imobilidade dos mesmos. A partir disso, é possível obter a concentração letal (LC_{50}), ou seja, a concentração necessária para matar 50% dos organismos (GARCIA et al., 2013).

Um organismo amplamente utilizado em ensaios de toxicidade é a *Artemia salina*, um micro crustáceo que pode ser observado a olho nu, tem preferência por águas salinas e alimenta-se de microalgas, matéria orgânica e fungos. Após algumas horas em contato com a água, os cistos se rompem e nasce uma larva náuplio, é nesse estágio que a *Artemia* é utilizada nos ensaios de toxicidade, avaliando-se a perda da capacidade de movimentação das larvas após determinado tempo em diferentes concentrações de efluente (GARCIA et al., 2013). Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar através de bioensaios com *Artemia salina*, a toxicidade de efluente de laticínio após tratamento fotocatalítico utilizando os catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 .

MATERIAL E MÉTODOS

O efluente a ser tratado foi coletado em um laticínio localizado no sudoeste do Paraná e foi caracterizado em termos de pH e varredura em espectrofotômetro nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Os catalisadores avaliados foram ZnO , TiO_2 e Nb_2O_5 , os quais foram ativados por meio de lavagem com água destilada, secos em estufa a 105 °C por 24h e calcinados em mufla a 500 °C por 4h.

As reações ocorreram em reator de madeira fechado, em que na parte superior foi fixada uma lâmpada de 125W (Empalux) de mercúrio sem o bulbo de vidro fixada a 20 cm das amostras e duas ventoinhas de cada lado da caixa para evitar o aquecimento e foi usado dois agitadores magnéticos. Foram coletadas sete alíquotas durante as reações, a primeira antes do tratamento, a segunda após 30 minutos com agitação na ausência de luz, para atingir o equilíbrio de adsorção-desorção, após a reação prosseguiu sob luz UV artificial e foram coletadas amostras a cada 60 min durante 300 min de reação.

Por meio de estudos prévios foram determinadas as melhores condições de pH e concentração de catalisadores para cada tratamento, para o TiO_2 e Nb_2O_5 , utilizou-se pH 3,0 e concentração de 0,250 g L^{-1} , para ZnO pH natural e concentração de 0,500 g L^{-1} , portanto as reações e os bioensaios de toxicidade foram realizados nessas condições.

Os bioensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina* foram realizados com base na metodologia proposta por Garcia et al. (2013). Para isso foram preparadas

triplicatas e os testes acompanhados de um controle negativo, apenas com solução salina, e um controle positivo com dicromato de potássio $1,0 \text{ g L}^{-1}$. O procedimento ocorreu conforme as seguintes etapas:

- Foram preparados 2,0 L de solução salina, adicionando 46 g de NaCl em 2000 mL de água destilada, o pH foi ajustado entre 8,0 e 9,0 por meio da adição de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e a solução permaneceu sob aeração por 24 horas;
- Cistos de *Artemia salina* foram adicionados a solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 48 horas;
- Após a eclosão, com auxílio de uma pipeta de Pateur, 8 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em tubos de ensaios contendo as diluições apresentadas na tabela 1, e deixados sob iluminação constante por 24 horas;

Tabela 1 – Diluições das amostras para os bioensaios com *Artemia salina*

Porcentagem de Efluente (%)	0	15	35	50	75	100
Volume de efluente (mL)	0,0	0,3	0,7	1,0	1,5	2,0
Volume de solução salina (mL)	2,0	1,7	1,3	1,0	0,5	0,0

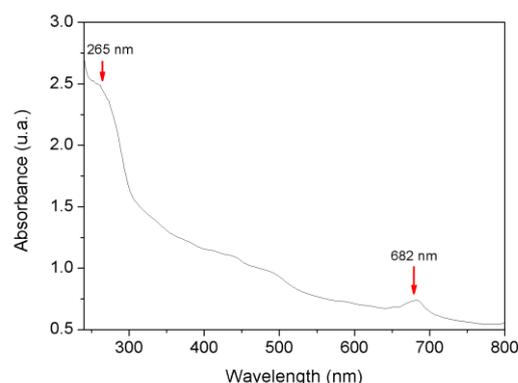
Fonte: Autoria própria (2019).

- Após esse período, avaliou-se a mortalidade dos náuplios para cada diluição e foram obtidos valores médios de mortalidade;
- A partir desses dados foram construídas curvas de toxicidade (Mortalidade vs. Diluição do efluente) e determinada a concentração letal das amostras através do ajuste linear das curvas de toxicidade, utilizando o programa Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

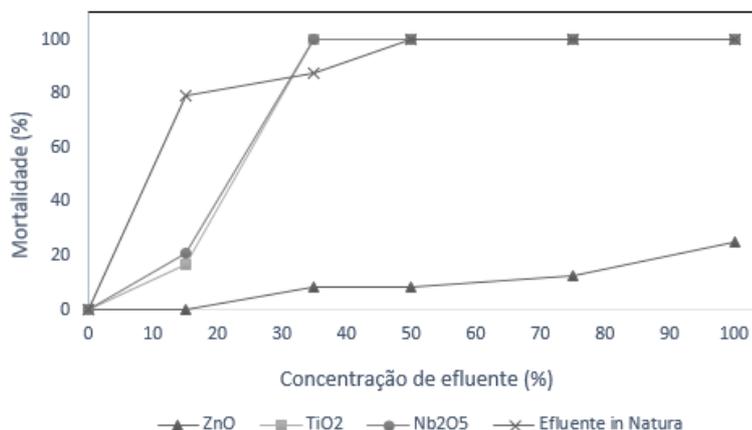
A Figura 1 apresenta o espectro de absorção UV-Vis para o efluente real de laticínio. Foi observado dois picos, um em torno de 682 nm e outro em 265 nm. O efluente possuía pH em torno de 8,0.

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



Os resultados dos bioensaios realizados com as amostras de efluente após tratamento fotocatalítico na presença dos catalisadores estudados são apresentados na Figura 2. O controle negativo, com solução salina, apresentou mortalidade de 0,00% dos náuplios, enquanto o controle negativo com dicromato de potássio apresentou mortalidade de 100% dos náuplios.

Figura 2 – Porcentagem de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente de laticínio in natura e após fotodegradação na presença de TiO₂, ZnO e Nb₂O₅



Pode-se observar para os tratamentos na presença dos catalisadores TiO₂ e Nb₂O₅, os náuplios sobreviveram apenas nas concentrações de 15% de efluente, acima disso houve 100% de mortalidade, ainda assim esses valores indicam redução da mortalidade quando comparados aos do efluente *in natura*. Já no tratamento utilizando ZnO, observa-se um aumento da mortalidade acompanhado pelo aumento da concentração do efluente, sendo que mesmo no efluente puro, ou seja, 100% de efluente, após fotocatalise, não houve 100% de mortalidade, apresentando mortalidade em torno de 20%. A partir dos gráficos com as regressões lineares foi possível calcular a concentração letal (LC₅₀) de efluente de laticínio antes e após o tratamento fotocatalítico com os catalisadores TiO₂, ZnO e Nb₂O₅, em suas respectivas concentrações e pH do meio, esses valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração Letal (LC₅₀) para o efluente após fotodegradação com o respectivo catalisador, concentração e pH para cada tratamento

Catalisador	Concentração Catalisador	pH	LC ₅₀ (%)
Efluente in natura	0,00 g L ⁻¹	Natural	9,71
TiO ₂	0,250 g L ⁻¹	3	26,88
ZnO	0,500 g L ⁻¹	Natural	217,55
Nb ₂ O ₅	0,250 g L ⁻¹	3	25,85

Através desses dados é possível notar que houve significativa redução na toxicidade do efluente após a fotodegradação, principalmente através do tratamento utilizando o catalisador ZnO, que foi 217,55%. A concentração letal (LC₅₀) maior que 100%, indica que quando os náuplios foram submetidos ao efluente tratado com ZnO, a mortalidade foi menor que 50% no efluente puro, portanto eliminou-se a toxicidade do efluente.

CONCLUSÃO

Os bioensaios com *Artemia salina* comprovaram a eficiência dos tratamentos realizados, que diminuíram a toxicidade do efluente, isso é verificado através do aumento da concentração letal (LC_{50}) do efluente de 9,71% (*in natura*) para 25,85%, 26,88% e 217, 55% após a fotodegradação com Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO , respectivamente. Além disso, dentre as condições e catalisadores testados, o melhor tratamento pode ser considerado aquele na presença de ZnO , com concentração de $0,500\text{ g L}^{-1}$ e pH 8,0, pois apresentou concentração letal (LC_{50}) maior que 100%, o que demonstra que a mortalidade dos náuplios no efluente puro foi menor que 50%, indicando que a toxicidade do efluente de laticínio foi eliminada através desse tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelos recursos financeiros fornecidos para o desenvolvimento dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 9, n. 4, p. 335-342, out/dez. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v9n4/v9n4a10.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2019.
- GARCIA, J. C., FREITAS, T. K. F. S., PALÁCIO, S. M., AMBRÓSIO, E., SOUZA, M. T. F., SANTOS, L. B., ALMEIDA, V. C., SOUZA, N. E., Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/ TiO_2 and UV/ TiO_2/H_2O_2) in the species *Artemia salina* L., *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 2179-2187, 2013.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Quim. Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, ago/out. 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422015000100106&script=sci_abstract. Acesso em: 25 jul. 2019.
- PRASAD, A. R.; AMMAL, P.R; JOSEPH, A. Effective Photocatalytic removal of diferente dye stuffs using green synthesized zinc nanogranules. *Materials Research Bulletin*, v. 102, p. 116-121, dez. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540817344902>. Acesso em: 24 jul. 2019.
- SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, mai./out. 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000800002&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 24 jul. 2019.