

## Degradação de efluente de Laticínios por ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>: efeito do pH, concentração e tempo de reação

## Degradation of dairy effluent by ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>: effect of pH, catalyst concentration and reaction time

### RESUMO

**Andressa Kottvitz**  
[andressakottvitz@alunos.utfpr.edu.br](mailto:andressakottvitz@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

**Sara Letícia Stolfo dos Santos**  
[sara.ss.let@gmail.com](mailto:sara.ss.let@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

**Jessé Rivas Zulian**  
[jessezulian@alunos.utfpr.edu.br](mailto:jessezulian@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

**Renata Padilha de Souza**  
[renatapsouza@utfpr.edu.br](mailto:renatapsouza@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

O efluente real de laticínios, altamente poluente, foi tratado por meio da fotocatalise heterogênea, que promove a destruição dos contaminantes recalcitrantes, empregando-se os catalisadores TiO<sub>2</sub>, ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, avaliando o efeito do pH da solução, da concentração de catalisador e do tempo de reação por meio da porcentagem de redução da absorbância no comprimento de máxima absorção do efluente. Os valores de pH avaliados foram 3,0; 5,0 e natural e as concentrações de catalisadores de 0,125; 0,250 e 0,500 g L<sup>-1</sup> em 300 minutos de reação. Os melhores resultados de redução de absorbância obtidos na fotodegradação do efluente de laticínio foram: 36% para ZnO em pH 8,0 (natural) utilizando 0,500 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 22 e 20 % para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> respectivamente, ambos em pH 3,0 e contração de catalisador de 0,250 g L<sup>-1</sup>, todos a 300 minutos de reação. Os tempos de meia vida foram 435 min para ZnO e 866 min para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>. Quando comparados aos tratamentos tradicionais, que podem chegar a meses de duração, e considerando a mineralização dos contaminantes, os resultados foram satisfatórios, demonstrando que a fotocatalise heterogênea é uma potencial alternativa para o tratamento de efluente real de laticínios.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalise. Catalisador. Mineralização.

**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 real dairy effluent, highly polluting, was treated by heterogeneous photocatalysis, which promotes the destruction of contaminants using the TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts, evaluating the effect of solution pH, catalyst concentration and reaction time by the percentage of absorbance reduction in the maximum absorption wavelength of the effluent. The pH values evaluated were 3.0; 5.0 and natural and the catalysts concentrations of 0.125; 0.250 and 0.500 g L<sup>-1</sup> in 300 minutes of reaction. The best results of absorbance reduction obtained in the photodegradation of dairy effluent were: 36% for ZnO at pH 8.0 (natural) using 0.500 g L<sup>-1</sup> of catalyst, 22 and 20% for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> respectively, both at pH 3.0 and 0.250 g L<sup>-1</sup> of catalyst contraction, all at 300 minutes of reaction. The half-life times were 435 min for ZnO and 866 min for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>. Compared to traditional treatments, which may last for months, and considering the mineralization of contaminants, the results were satisfactory, showing that heterogeneous photocatalysis is a potential alternative for the treatment of real dairy effluent.

**KEYWORDS:** Photocatalysis. Catalyst. Mineralization.

## INTRODUÇÃO

Os derivados de leite são produtos amplamente consumidos pelos brasileiros, no ano de 2018, 7,5 bilhões de litros de leite foram processados apenas nas 13 maiores indústrias de laticínios do Brasil (EMBRAPA GADO DE LEITE, 2019, p. 20). O processo produtivo destas indústrias é caracterizado pela grande demanda de água, gerando grandes volumes de efluente líquido; de acordo com Begnini e Ribeiro (2014), para cada litro de leite processado são gerados cerca de 2,5 litros de efluente, assim, no ano 2018 foram gerados cerca de 18,75 bilhões de litros de efluente apenas nos 13 maiores laticínios nacionais. Essas águas residuais possuem composição variada, com maiores contribuições sendo os resíduos dos produtos, como o soro resultante da produção de queijos, e a água utilizada na limpeza dos equipamentos e caminhões, contando também com menores contribuições de descartes, derrames acidentais e fluidos carregados dos equipamentos como lubrificantes; o efluente de laticínios é altamente poluente devido a carga orgânica que comporta, sua composição complexa e variada torna seu tratamento difícil, exigindo várias etapas. Atualmente diversos tratamentos são propostos para esse efluente, baseado em sistemas físicos e biológicos como o lodo ativado ou o sistema de lagoas, mas esses tratamentos não destroem os contaminantes, gerando um resíduo que precisa ser tratado, além de não possuírem eficiência satisfatória e exigirem longo tempo de permanência.

A insatisfação com os tratamentos empregados e a preocupação com o crescimento do volume de efluente gerado fomentam a busca por novas alternativas, dentre as quais se destacam os processos oxidativos avançados (POAs), processos físico-químicos baseados na liberação de espécies altamente oxidantes, como a hidroxila (OH), que causam a mineralização da matéria orgânica a gás carbônico e água. A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA em que são empregados catalisadores na fase sólida, baseada na ativação da partícula do catalisador por luz solar ou artificial. Um catalisador é essencialmente uma partícula semicondutora que possui uma banda de valência e uma banda de condução, regiões com diferentes energias, a região entre elas é dita “bandgap”, quando fótons são absorvidos, com quantidade de energia maior do que a região de “bandgap”, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna com potencial positivo na banda de valência capaz de formar radicais hidroxila a partir da água do meio e o elétron promovido a banda de condução é cedido a outras moléculas do meio formando outros radicais que auxiliam a hidroxila na mineralização da matéria orgânica (NUGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dentre os catalisadores utilizados atualmente, destacam o óxido de zinco e o dióxido de titânio e o pentóxido de nióbio ( $ZnO$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ ), pois são não tóxicos, foto-estáveis, de baixo custo, insolúveis em água, possuem ampla faixa pH de atividade e são ativados pela luz solar diminuindo os custos da aplicação, o  $ZnO$  se destaca por absorver uma porção maior do espectro UV do que outros óxidos metálicos garantindo maior eficiência quântica (PRASAD; AMMAL; JOSEPH, 2018; NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997)

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi aplicar a fotocatalise heterogênea ao efluente real de laticínios utilizando os catalisadores  $ZnO$ ,  $Nb_2O_5$  e

TiO<sub>2</sub>, e avaliar os efeitos do pH, da concentração de catalisador e do tempo de reação sob luz UV artificial.

## MATERIAL E MÉTODOS

O efluente utilizado foi cedido por uma indústria de laticínios localizada no sudoeste do Paraná, coletado diretamente da terceira lagoa, após o tratamento biológico realizado pela indústria. Após a coleta, o efluente foi armazenado em frascos de polietileno sob refrigeração a -5 °C até o uso. A caracterização deste efluente foi realizada por varredura em comprimentos de onda de 200 a 800 nm em espectrofotômetro de UV-Vis Genesys 10S e medição de pH.

Os catalisadores avaliados foram: ZnO (Dinâmica), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cedido pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e TiO<sub>2</sub> (Kronos). Os catalisadores comerciais foram lavados com água destilada, secos em estufa a 100°C durante 12 horas e ativados em mufla a 500 °C por 4 horas. Os parâmetros avaliados nas reações fotocatalíticas foram: pH do efluente em 3,0; 5,0 e pH natural, com concentração fixa de catalisador de 0,250 g L<sup>-1</sup>; os valores de pH foram ajustados usando solução de HCl e NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Com o valor de pH otimizado, o efeito da concentração de catalisador foi avaliado para os valores: 0,125; 0,250 e 0,500 g L<sup>-1</sup>.

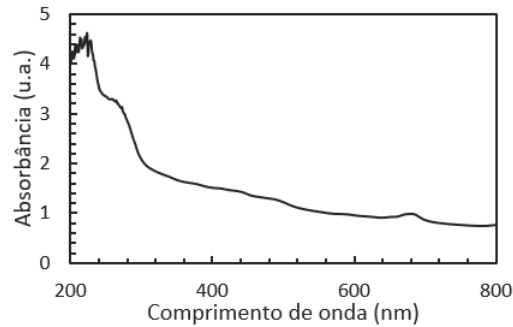
As reações ocorreram aos pares em um reator em batelada composto por uma caixa de madeira (80x80x50 cm de largura, altura e profundidade) equipado com ventiladores e com agitação promovida por dois agitadores magnéticos, utilizando um volume de reação de 350 mL (em béqueres de borossilicato 600 mL). A iluminação consistiu em luz artificial UV promovida por lâmpada de 125 W (Empalux) fixada no topo do reator a 20 cm das amostras. Alíquotas de 6 mL do meio reacional foram coletadas em estágios distintos: a primeira alíquota consistiu de efluente não tratado, a segunda foi coletada após 30 min no escuro (equilíbrio de adsorção/dessorção) e então a reação fotocatalítica prosseguiu sob irradiação artificial UV por 300 min com amostragem a cada 60 min.

A eficiência de fotodegradação foi avaliada por meio da redução da absorbância (%) monitorada no comprimento máximo de absorção do efluente real usando uma cubeta de quartzo com 1 cm de trajetória óptica e a eficiência cinética foi avaliada por meio da constante de velocidade ( $k_{ap}$ ) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) pelo ajuste dos dados ao modelo de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood.

## RESULTADOS

O espectro de absorção de UV-Vis para o efluente real de laticínio obtido por espectrofotômetro de varredura de 200 a 800 nm, é representado na figura 1.

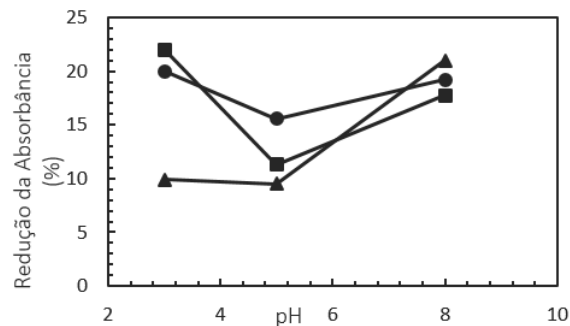
Figura 1 – Espectro de absorção UV-Vis do efluente real de laticínio



Fonte: Autoria própria (2019).

Um pico de absorção máxima foi observado em torno de 265 nm, característico dos compostos aromáticos, devido a estabilidade, estes compostos são os mais difíceis de degradar e portanto um bom parâmetro para acompanhar o processo de degradação de compostos poluentes; outro pico foi observado em torno de 680 nm, característico dos compostos de cromóforos, esse pico encontra-se dentro da faixa de comprimento de onda da luz visível vermelha, sendo apresentada portanto a cor verde, resultado condizente com o aspecto visual do efluente. O efluente apresentou pH em torno de 8,0. A figura 2 apresenta a influência do pH avaliado em termos da porcentagem de redução da absorbância a 265 nm.

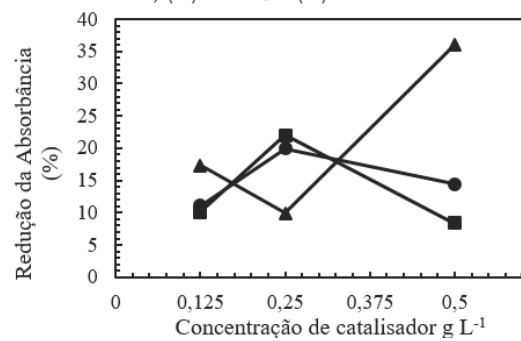
Figura 2 – Redução de absorbância (%) em função do pH do efluente de laticínio para os catalisadores: (▲) ZnO; (■) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (●) TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria (2019).

O catalisador ZnO obteve melhor valor de remoção em pH 8,0, pH natural do efluente, consistente com a literatura. O catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou o maior percentual de redução de absorbância em pH 3,0. Existem poucos estudos na literatura que utilizaram o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no tratamento de efluentes de laticínios, no entanto, quando aplicado a degradação de efluentes têxteis, esse catalisador apresentou melhores resultados em pH 3,0 (LOPES *et al.*, 2015). O catalisador TiO<sub>2</sub> obteve melhor resultado também em pH 3,0, no trabalho realizado por Salazar (2009), usando TiO<sub>2</sub> associado a tinta como revestimento de uma placa metálica para pré-tratamento de efluente de laticínios, avaliou o efeito do pH 5 e 7, obtendo melhores resultados no menor valor avaliado. A figura 3 apresenta os resultados do efeito da concentração de catalisador na redução da absorbância em 265 nm, as reações foram realizadas ao valor de pH de maior atividade para cada catalisador, sendo pH 8,0 para ZnO e pH 3,0 para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>.

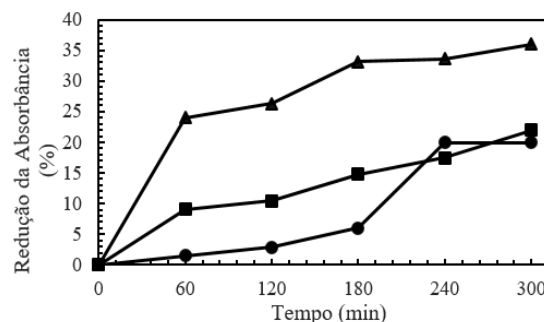
Figura 3 – Redução de absorvância (%) em função da concentração de catalisador: (▲) ZnO; (■) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (●) TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para o ZnO a melhor concentração foi 0,500 g L<sup>-1</sup>; para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> a melhor concentração foi 0,250 g L<sup>-1</sup>; com 0,125 g L<sup>-1</sup>, provavelmente havia catalisador insuficiente no meio, e na maior concentração havia excesso e nem todas as partículas foram adequadamente irradiadas, ficando inativas. A figura 4 apresenta o efeito do tempo de reação na degradação fotocatalítica do efluente em condições ótimas:

Figura 4 – Redução de absorvância (%) em função do tempo de reação para os catalisadores: (▲) ZnO; (■) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (●) TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para todos os catalisadores, quanto maior o tempo de reação, maior a redução da absorvância, ZnO apresentou uma grande redução nos primeiros 60 minutos e se destacou com maior redução de absorvância, 36 %. Enquanto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumentou de forma mais equilibrada e apresentou valor máximo de redução de 22 % e TiO<sub>2</sub> reduziu mais entre 180 e 240 minutos, com máximo de 20%. A tabela 1 apresenta os resultados da eficiência cinética para os catalisadores.

Tabela 1 - Constantes de velocidade ( $k_{ap}$ ), tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) e coeficientes de regressão linear (R) para os catalisadores.

Catalisador	$K_{(ap)}$	$t_{(1/2)}$ (min)	$R^2$
ZnO	0,0016	435	0,9867
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0008	866	0,9964
TiO <sub>2</sub>	0,0008	866	0,9832

Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados da tabela confirmam que o tratamento mais eficiente foi utilizando o ZnO, pois apresentou maior constante de velocidade e menor  $t_{1/2}$ , de 435 minutos, aproximadamente 7 horas. Os catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> apresentaram

tempo de meia vida 866 minutos, cerca de 14 horas, considerando que este é o tempo para redução dos contaminantes em 50% da concentração inicial, e levando em consideração os atuais tratamentos em que o efluente permanece por vários meses nas lagoas dos laticínios, os resultados obtidos são excelentes.

### CONCLUSÃO

Os melhores valores de redução de absorvância encontrados foram: 36% - 0,500 g L<sup>-1</sup> de ZnO em pH 8,0 após 300 minutos de reação; 22% - 0,250 g L<sup>-1</sup> de Nb2O5 e pH 3,0 após 300 minutos de reação e 20% - 0,250 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e pH 3,0 após 300 minutos de reação. O catalisador ZnO foi o mais eficiente, com maior velocidade de reação com menor tempo de meia vida; os resultados foram satisfatórios principalmente considerando que o tratamento causa a mineralização dos contaminantes, ou seja, sua destruição completa, em poucas horas.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelos recursos financeiros que possibilitaram esta pesquisa.

### REFERÊNCIAS

- BEGNINI, B. C.; RIBEIRO, H. B. Plano para redução de carga poluidora em indústrias de laticínios. **Saúde e Meio Ambiente**. V.3, n.1, p. 19 -30, jan/jun. 2014.
- EMBRAPA GADO DE LEITE. Crescimento tímido na capitação dos principais laticínios do País. Anuário leite. P. 20-21. maio 2019. Disponível em: <file:///C:/Users/akott/Downloads/Anuario-LEITE-2019.pdf>. Acesso em: 09 ago.2019.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb2O5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quim. Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura**, v.49, n.1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W. F. A Fotocatalise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Quim. Nova**, vol. 21, n. 1, pag. 69-72, 1998.
- PRASAD, A. R.; AMMAL, P. R.; JOSEPH, A. Effective photocatalytic removal of different dye stuffs using green synthesized zinc oxide nanogranules. **Materials Research Bulletin**, v. 102, n. December 2017, p. 116–121, 2018.
- SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 2009. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.