



II-056 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Mayara de Sousa Moura⁽¹⁾

Graduanda de Química Industrial (UEPB). Aluna de Iniciação Científica PIBIC/UEPB

Vanessa C. Lacerda Santos

Graduanda de Química Industrial (UEPB), Aluna de Iniciação Científica PIBIC/UEPB

FERNANDO FERNANDES VIEIRA

Engenheiro Químico (UFPB, 1986), Mestre em Engenharia Química (UFPB, 1989), Doutor em Engenharia Mecânica (UFPB, 2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Carlos Antônio Pereira de Lima

Engenheiro Químico (UFPB, 1988), Mestre em Engenharia Química, (UFPB, 1992), Doutor em Engenharia Mecânica, (UFPB, 2002). Professor Titular do Departamento de Química (UEPB).

Geralda Gilvânia de Lima

Engenheira Química (UFPB, 1988), Mestre em Engenharia Química, (UFPB, 1992), Doutora em Engenharia Mecânica, (UFPB, 2002). Professora Titular do Departamento de Química (UEPB).

Endereço⁽¹⁾: Rua Quitéria Batista da Silva, nº 46 - PB - CEP: 58108-403 - Brasil - Tel: (83) 3339-5936 - e-mail: mayarpk@hotmail.com

RESUMO

O soro de queijo é o líquido remanescente da precipitação e remoção da gordura e da caseína do leite. Este subproduto representa 85 a 95% do volume de leite e retém cerca de 55% dos nutrientes deste, contendo cerca 4 a 5% de lactose, 0,6 a 0,8% de proteínas, 0,03 a 0,01% de gordura, 0,5 a 0,8% de minerais e 0,2 a 0,8% de ácido lático. No Brasil, as indústrias produtoras de queijo em geral são de pequeno porte, não possuindo meios econômicos ou tecnologia disponível para o reaproveitamento do soro de queijo. Neste caso, este rejeito pode ser considerado um poluente extremamente problemático, devido à sua elevada carga orgânica e grande volume gerado, devendo ser tratado antes de ser descartado. Isto porque o soro possui Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 50 a 80 g L⁻¹ sendo este valor cerca de 100 vezes maior que a carga orgânica presente no esgoto doméstico. Sua descarga em cursos d'água pode provocar a destruição da fauna e da flora por ser um rejeito sujeito à rápida degradação por microrganismos, além de ocasionar problemas às estações de tratamento de esgotos e alterar a estrutura físico e química do solo reduzindo sua produtividade. Então surge a necessidade da aplicação dos processos oxidativos avançados como a Fotocatálise Heterogênea. As amostras de soro de queijo submetidas a esses tratamentos mostrou uma forte dependência com o pH do meio onde os melhores resultados ocorreram em pH 3 provocando uma maior remoção. Conforme os resultados obtidos a Fotocatálise Heterogênea mostrou-se bastante eficiente no tratamento de efluentes não biodegradáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise, Radiação, Laticínios

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial das últimas décadas tem gerado efluentes potencialmente poluidores causando grande impacto ambiental constituindo-se assim em um dos maiores problemas da sociedade moderna. Por isso tem havido uma preocupação e conscientização cada vez maior com relação aos problemas ambientais associados às atividades industriais, de maneira que os órgãos ambientais das esferas federais, estaduais e municipais têm procurado fazer cumprir as leis de controle de emissão de poluentes que estão cada vez mais restritivas pelas indústrias, e estas, por sua vez vêm buscando alternativas para se adequar às normas impostas pela legislação ambiental.

Devido às suas características nutricionais, este rejeito poderia ser reaproveitado. No entanto, em nosso país (onde o soro de queijo é produzido em pequenas e médias empresas, e geralmente não há investimentos nem interesse no reaproveitamento), o soro vem sendo descartado em corpos aquáticos e solos, causando muitos danos a esses ecossistemas. Sendo assim, é preciso encontrar soluções viáveis para a disposição deste efluente.



Dentre os processos físicos e químicos aplicáveis ao tratamento do soro de queijo, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são as alternativas tecnológicas extremamente eficientes para degradação dos compostos orgânicos presentes no mesmo.

Este trabalho avaliou a aplicabilidade do processo de Fotocatálise Heterogênea em escala de bancada, no tratamento do soro de queijo proveniente de uma queijaria da cidade de Campina Grande - PB. Foi avaliado a influência de diversos parâmetros operacionais tais como: tempo, pH, concentração da carga de catalisador (TiO_2) e incidência de radiação, sobre a taxa de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e minimizar o impacto causado por este efluente.

O soro de queijo é o líquido remanescente da precipitação e remoção da gordura e da caseína do leite. Este subproduto representa 85 a 95% do volume de leite e retém cerca de 55% dos nutrientes deste, contendo cerca 4 a 5% de lactose, 0,6 a 0,8% de proteínas, 0,03 a 0,01% de gordura, 0,5 a 0,8% de minerais e 0,2 a 0,8% de ácido láctico (RÉVILLION et. all., 2000; HOSSEIN et all., 2003).

Estudos da aplicação de processos químicos para o tratamento do soro de leite, que vêm sendo lançado no ambiente, vão de encontro com a necessidade de propostas para solucionar a problemática de disposição do soro pelas indústrias queijeiras.

Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em energia química. Durante o ano de 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em uma suspensão de TiO_2 irradiada em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, inúmeras pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983) onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor é ativado (geralmente TiO_2 devido a sua estabilidade sob várias condições, alto potencial para produzir radicais, baixo custo, possibilidade de imobilização em sólidos e ausência de toxicidade) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de "bandgap". A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, o suficiente para gerar radicais OH^\cdot a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor.

O diagrama esquemático de uma partícula de um semicondutor é mostrado na Figura 01.

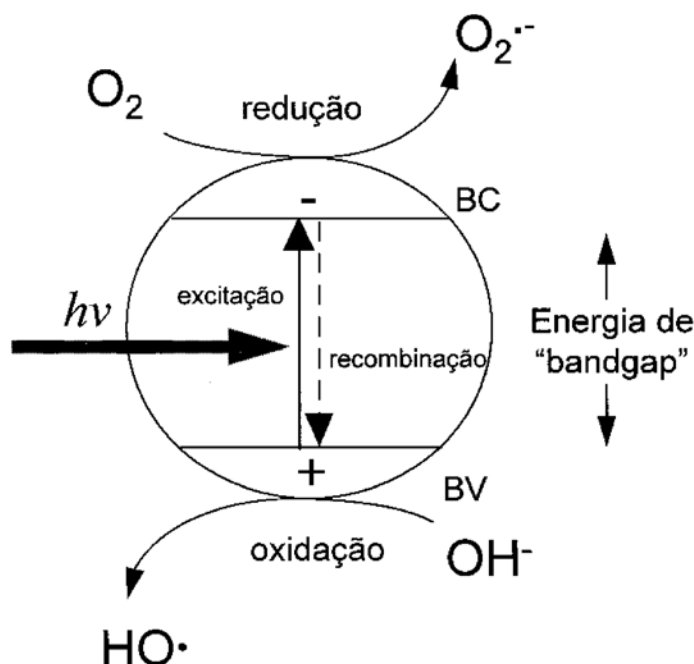


Figura 01. Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Fonte: DEZOTTI, M. AND RUSSO, C., (1998), **Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos**. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro.

Na ausência de doadores e receptores de elétrons adequados, a energia acumulada é dissipada em poucos nanossegundos por recombinação. Este processo de recombinação é evitado principalmente pela presença de oxigênio adsorvido. Outros receptores de elétrons, como peróxido de hidrogênio e íons metálicos, também contribuem para evitar o processo de recombinação (NOGUEIRA, 1995). Fatores como área superficial, concentração do semicondutor, intensidade luminosa, íons presentes e pH, têm sua influência na velocidade de degradação de diferentes compostos.

O aumento da concentração do semicondutor quando utilizado na forma de suspensão dentro do reator induz a um aumento da velocidade de degradação devido ao aumento da quantidade de sítios ativos para a absorção da luz incidente e conseqüentemente a geração de radicais OH^\cdot . Entretanto, um limite é atingido em cerca de 0,1 %, quando acima deste valor ocorre uma limitação da transferência de luz devido à opacidade da suspensão desfavorecendo a absorção da radiação pelo semicondutor.

O Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos devido a sua estabilidade sob várias condições, alto potencial para produzir radicais, baixo custo, possibilidade de imobilização em sólidos e ausência de toxicidade. Por estas razões, tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos. Entretanto, muitos outros semicondutores, como o CdS, ZnO, WO_3 e Fe_2O_3 , podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação mediados por luz (FREIRE, 2002).

Entretanto, para que o semicondutor seja fotoativo a ponto de oxidar a matéria orgânica até dióxido de carbono e água via radicais OH^\cdot , é necessário que o potencial de óxido-redução da lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais OH^\cdot , e o potencial da banda de condução seja suficientemente negativo para reduzir O_2 adsorvido, gerando o íon superóxido. Em muitos casos, o semicondutor é capaz de atuar como oxidante através da lacuna fotogerada.

O dióxido de titânio é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma anatase possui uma maior fotoatividade que a forma rutilo. A baixa fotoatividade da forma rutilo tem sido explicada pela mais alta taxa de recombinação elétron/lacuna que a forma anatase, devido à sua mais baixa capacidade de adsorção de O_2 (LEWIS & ROSENBLUTH, 1989). No



entanto, alguns autores têm constatado que a forma rutilo apresenta atividade mais seletiva para determinados compostos. Foi observado que a forma rutilo é mais fotoativa que a anatase, para a oxidação de CN⁻ (PERAL & DOMENECH, 1992).

O dióxido de titânio é amplamente utilizado como pigmento para papel e tintas e mais recentemente como bloqueador solar devido às suas características óticas únicas quando partículas ultrafinas são utilizadas (JUDIN, 1993).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), do Departamento de Química (DQ) do Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. O soro do queijo foi originado de uma queijeira da cidade de Campina Grande. Inicialmente o soro de queijo foi tratado em um reator fotocatalítico de batelada.

Foi feito um planejamento experimental do tipo fatorial, cujo objetivo foi determinar o número de experimentos a ser realizado, para que seja possível avaliar a influência de diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento e montado um reator fotocatalítico do tipo tanque operando em batelada, em escala de bancada (Fig. 02). O sistema experimental possui uma câmara com lâmpadas ultravioletas, sistema de agitação eletromagnético e aquecimento elétrico.

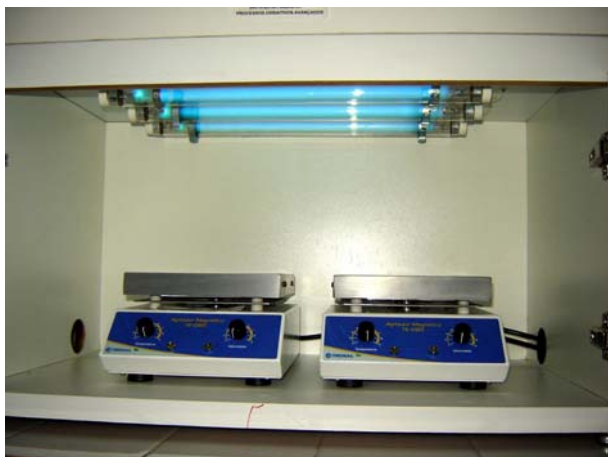


Figura 02 – Sistema Experimental

Ensaio Cinético de Degradação Usando o Processo de Fotocatálise Heterogênea

Para a realização do tratamento do soro de queijo foi utilizado um reator fotocatalítico. Nele o tratamento foi efetuado através da utilização de um volume de 500 mL de soro de queijo, ajustando seu pH nas faixas 3 e 9 mediante a adição de um ácido (ácido clorídrico) ou base (hidróxido de sódio), conforme o necessário. A concentração do catalisador TiO₂ foi na faixa de 0,25 (carga de 0,05% de TiO₂) e 0,50 (carga de 0,10% de TiO₂) g/mL. As soluções foram mantidas sob agitação vigorosa fazendo-se assim uso de agitadores magnéticos para promover uma completa homogeneização do catalisador em suspensão e manter o meio racional saturado com oxigênio. Depois de determinados intervalos de tempo (30 min.), amostras de 15 mL eram retiradas, centrifugadas durante 30 minutos e diluídas (1:500) para que fossem feitas as caracterizações químicas das mesmas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Influência do pH

A Figura 03 mostra a influência do pH, sobre o decaimento da DQO no soro de queijo, mantendo-se constante as quantidades da carga do catalisador em 0,10% de TiO₂ e irradiação UV, e variando o pH em 3 e 9.

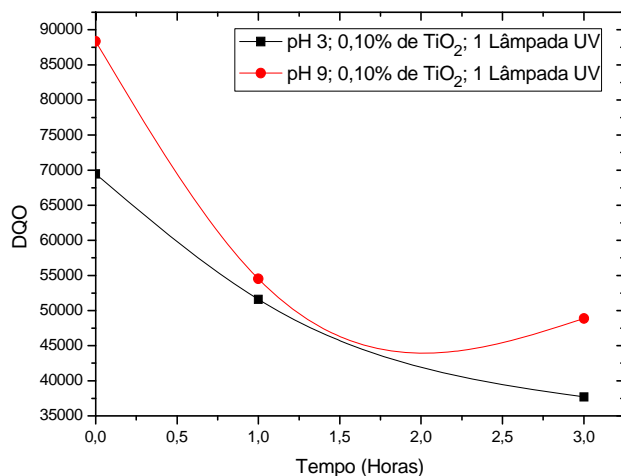


Figura 03 – Decaimento da DQO em função do pH (Fotocatálise Heterogênea)

A Figura 03 demonstra que com o pH 3 apresentou uma maior remoção da DQO isso ocorreu porque o meio ácido permite uma eficiente remoção de matéria orgânica devido a própria estrutura do catalisador (TiO_2) que em solução apresenta características anfóteras que favorecem a adsorção do substrato sobre a partícula de dióxido de titânio.

Influência da Carga do Catalisador

A Figura 04 mostra a influência da carga do catalisador, sobre o decaimento da DQO no soro de queijo, mantendo-se constante a quantidade da irradiação UV, com pH 3 e variando a carga do catalisador em 0,10% e 0,05% de TiO_2 .

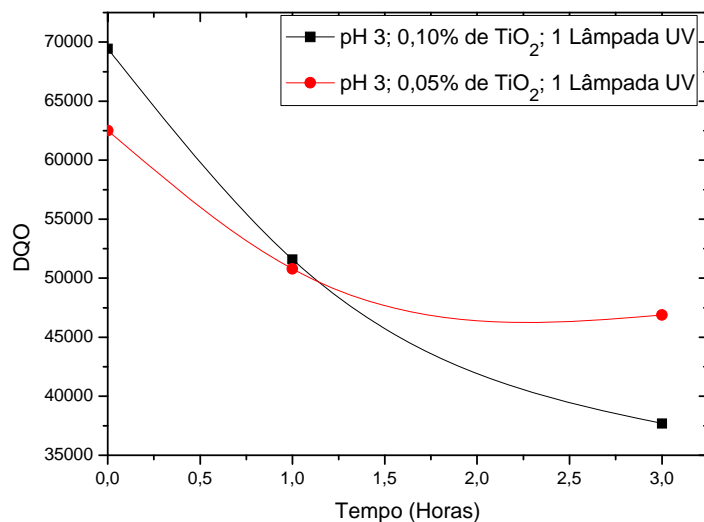


Figura 04 – Decaimento da DQO em função da Carga do Catalisador (Fotocatálise Heterogênea)

A Figura 04 demonstra que há uma maior remoção da DQO isso ocorreu devido à maior concentração da carga do catalisador, pois uma maior concentração da carga do catalisador (TiO_2) provoca aumento da velocidade de degradação e consequentemente à geração de radicais hidroxila.

Influência da Irradiação UV

A Figura 05 mostra a influência da irradiação UV, sobre o decaimento da DQO no soro de queijo, mantendo-se constante a quantidade da carga do catalisador em 0,10% de TiO_2 , com pH 3 e variando a irradiação UV.

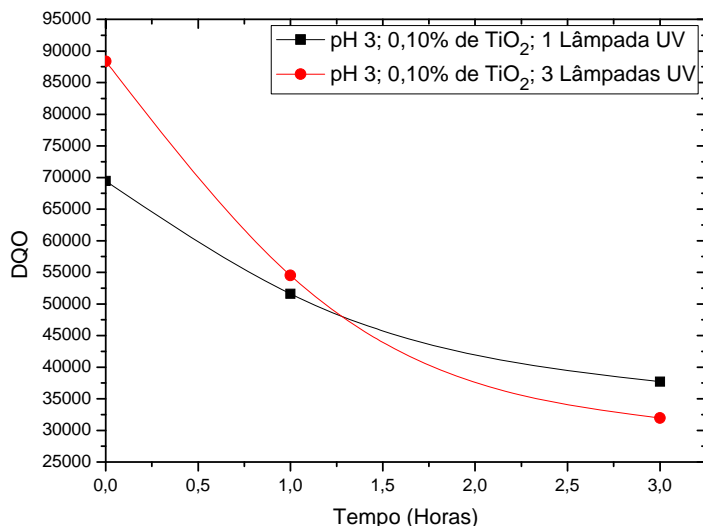


Figura 05 – Decaimento da DQO em função da Irradiação UV (Fotocatálise Heterogênea)

A Figura 05 demonstra que uma maior incidência de irradiação UV implica numa remoção um pouco maior da DQO, pois uma maior incidência de irradiação aumenta a velocidade de degradação na realização da remoção da matéria orgânica.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que a Fotocatálise Heterogênea apresentou-se de forma satisfatória no tratamento do soro de queijo, onde verificou-se uma maior remoção da DQO da amostra do soro de queijo em pH 3 porque o meio ácido juntamente com uma maior concentração da carga do catalisador (TiO_2) e uma maior incidência de irradiação UV permitem uma eficiente remoção da matéria orgânica, em comparação com pH 9 (alcalino) onde ocorreu uma menor remoção da DQO. Apesar do promissor potencial de aplicação como método de descontaminação, a implantação de sistemas de tratamento em escala real ainda está no início, devido à escassez de estudos sobre engenharia do processo fotocatalítico. No entanto, a adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando a minimização da geração de resíduos é sem dúvida a estratégia mais adequada para garantir a melhor qualidade do meio ambiente a longo prazo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DEZOTTI, M. AND RUSSO, C., (1998), **Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos**. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro.
2. FREIRE, R. S.; Efluente da indústria papelreira: processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos, Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 2002.
3. FUJISHIMA, A., HONDA, K., (1972), Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, v. 238, p. 37-38.
4. HOSSEINI, M.; Shojaosadati, S. A.; Towfighi, J.; Application of a bubble-column reactor for the production of a single-cell protein from cheese whey; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 764, 2003.
5. JUDIN, V. P. S., (1993), the lighter side of TiO_2 . **Chemistry in Britain**, June, p. 503-505.
6. LEWIS, N. S. AND ROSENBLUTH, M. L., (1989), Theory of semiconductors in **Photocatalysis: Fundamentals and Applications**. Serpone, N and Pelizzetti, E., (Eds): John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 45-98.



7. NOGUEIRA, R. F. P., (1995), **Fotodestruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando TiO_2 e Luz Solar**, Tese de Doutorado, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
8. PERAL, J. AND DOMENECH, X., (1992), Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper cyanide solutions over TiO_2 and ZnO . **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 53, p.93-96.
9. PRUDEN, A. L. E OLLIS, D. F. (1983). Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science Technology**, v. 17, p. 628-631.
10. RÉVILLION, J. P.; Brandelli, A.; Ayub, M. A. Z.; Produção de extratos de levedura para uso alimentar a partir de soro de queijo: abordagem de elementos técnicos e mercadológicos relevantes; *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 20, 2, 2000.