

## TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO COM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Rogério F. da Silva<sup>1</sup>; Guilherme B. Ximendes<sup>2</sup>; Luanda S. G. Mendonça<sup>3</sup>; Marcelo F. Araújo<sup>4</sup>; Gilson L. da Silva<sup>5</sup>

<sup>(1)</sup>: Av. Sebastião Rodrigues da Costa, s/n - São Pedro, Belo Jardim - PE, 55145-065- Tel: (81) 98650-8863 - e-mail: [rogerio.silva@belojardim.ifpe.edu.br](mailto:rogerio.silva@belojardim.ifpe.edu.br)

<sup>(2)</sup>: Av. Sebastião Rodrigues da Costa, s/n - São Pedro, Belo Jardim - PE, 55145-065- Tel: (81) 98124-2140 - e-mail: [gbx1@discente.ifpe.edu.br](mailto:gbx1@discente.ifpe.edu.br)

<sup>(3)</sup>: Av. Sebastião Rodrigues da Costa, s/n - São Pedro, Belo Jardim - PE, 55145-065- Tel: (87) 99114-0970 - e-mail: [menlucas2020@gmail.com](mailto:menlucas2020@gmail.com)

<sup>(4)</sup>: Av. Sebastião Rodrigues da Costa, s/n - São Pedro, Belo Jardim - PE, 55145-065- Tel: (81) 99284-7581 - e-mail: [marcelo.fabricio@ufpe.br](mailto:marcelo.fabricio@ufpe.br)

<sup>(5)</sup>: Av. Marielle Franco, s/n - Km 59 - Nova, PE, 55014-900 - Tel: (81) 99996-8941 - e-mail: [glimasilva21@yahoo.com.br](mailto:glimasilva21@yahoo.com.br)

**Palavras-Chave:** Efluentes Lácteos; POA heterogêneo; Oxidação Avançada.

### Introdução

A indústria alimentícia está entre as maiores consumidoras de água e de geração de efluentes líquidos, sendo assim, a água pode ser considerada um dos seus principais insumos, a indústria alimentícia é a terceira maior consumidora de água, estando atrás da petrolífera e química (Tekerlekopoulou *et al.*, 2020). No segmento alimentício, pode-se destacar a indústria de laticínios, responsável pelo processamento do leite cru, processando-o nos mais diversos produtos como leite comercial, leite condensado, queijos, iogurtes e muitos outros (Birwal *et al.*, 2017). Todas as etapas que compõem o processamento do leite geram resíduos, em especial os efluentes, estima-se que para cada litro de leite processado são gerados cerca 0,2 a 10 litros de efluentes, podendo variar de acordo com o produto processado, além da geração de resíduos sólidos e emissões atmosféricas (Ahmad *et al.*, 2019; Agrawal; Sarode, 2021; Guerreiro *et al.*, 2020; Stasinakis *et al.*, 2022).

Os efluentes da indústria de laticínios são basicamente leite simples diluído, contendo perdas de materiais dos produtos lácteos, com a presença dos constituintes básicos do leite, como gorduras, proteínas, lactose, minerais e sólidos totais. A depender de outros processamentos, o efluente de laticínio pode conter outras diluições, além de sanitizantes e detergentes, provenientes das lavagens do piso e equipamentos (Agrawal; Sarode, 2021; Ahmad *et al.*, 2019; Birwal *et al.*, 2017).

A presença desses constituintes no efluente, torna-o bastante rico em matéria orgânica, com cerca de 70% dessa matéria orgânica sendo a lactose, podendo ser caracterizados por altas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), diferentes valores de pH, cloretos e temperaturas variadas (Stasinakis *et al.*, 2022; Tekerlekopoulou *et al.*, 2020).

Dessa maneira, o descarte desses efluentes com altas concentrações de matéria orgânica não tratados ou parcialmente tratados, lançados diretamente no meio ambiente, apresenta riscos à saúde e causando impactos ambientais, como a salinização química e microbiológica dos solos, redução da qualidade das águas subterrâneas e superficiais, além de promover um esgotamento do oxigênio dissolvido, levando a desequilíbrios ecológicos (Guerreiro *et al.*,

2020; Kaur, 2021). Portanto, torna-se necessário o conhecimento das características do efluente para aplicação de algum método de tratamento, a fim de diminuir os impactos ambientais e adequar os lançamentos dos efluentes aos parâmetros mínimos exigidos pela legislação.

As características dos efluentes variam dependendo do tipo de material processado, o que pode interferir na escolha de um método de tratamento. O tratamento dos efluentes tem como objetivos a redução da matéria orgânica; remoção e/ou redução de nutrientes altamente biodegradáveis, responsáveis pela poluição das águas e minimizar os problemas ambientais associados ao descarte dos efluentes (Birwal *et al.*, 2017).

Diversos métodos podem ser empregados sejam eles químicos, físicos, biológicos e químicos, estes apresentam algumas limitações como no caso do método físico, onde ocorre apenas uma sedimentação da matéria orgânica, não sendo capaz de degradá-la. Porém os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem sendo utilizados devido a sua capacidade de mineralizar a matéria orgânica, pois este método baseia-se na geração de uma espécie oxidante muito forte conhecida como radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), promovendo a mineralização da matéria orgânica e de outros poluentes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou ainda a transformação em intermediários mais biodegradáveis (Badvi; Javanbakht, 2021; Domingues *et al.*, 2022; Nidheesh *et al.*, 2022)

Assim como os métodos de tratamento variam, os POAs também variam de acordo com o tipo de efluente, pode-se destacar o foto-Fenton, ozonização, fotocatalise e outros. Esses métodos podem ser aplicados separadamente ou em conjunto dependendo das características do efluente, porém com o objetivo de uma geração mais eficiente dos radicais hidroxila. A degradação dos poluentes por associação entre os processos foto-Fenton que corresponde ao uso do reagente Fenton (íons ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com a fotocatalise heterogênea que compreende o uso de um semicondutor (fotocatalisador), comumente o dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$ , juntamente com a irradiação de luz eletromagnética sobre esses reagentes, promove de maneira mais eficiente a geração dos radicais hidroxila, tornando-os muito reativos com as moléculas orgânicas presentes nos efluentes, degradando-as (Badvi; Javanbakht, 2021; Campiol, 2020; Domingues *et al.*, 2022; Jaltade *et al.*, 2020; Wolff *et al.*, 2022).

Portanto, os POAs vêm se consolidando como uma alternativa eficiente no tratamento de efluentes. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo tratar um efluente modelo de laticínio por meio da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio e analisar as alterações dos parâmetros cor, turbidez e DQO.

## Material e Métodos

O experimento está atrelado a basicamente três etapas: preparo de amostra, determinação de parâmetros físico-químicos e aplicação de tratamento por processo oxidativo avançado, a saber: a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio.

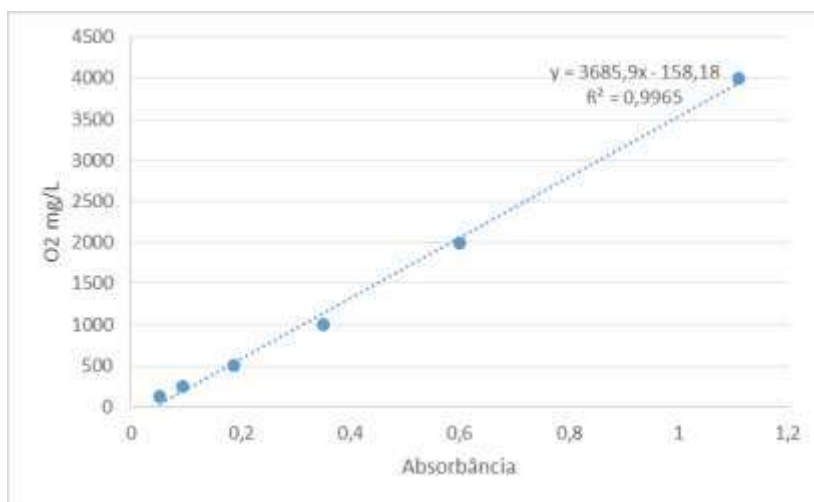
Quanto ao preparo das amostras, adquiriu-se 1 L de leite integral comercial e antes de submetê-lo ao tratamento, realizaram-se diluição de 50% v/v e medição do pH (phmetro sympla pH 140), houve medição da cor (colorímetro DLA - COR), neste caso, as amostras precisaram ser diluídas 100 vezes, e turbidez (Turbidímetro DLT - WV).

Para o experimento de degradação pela fotocatalise heterogênea, as amostras foram submetidas a exposição solar por 4h, com monitoramento da irradiação de 15 em 15 minutos com um luxímetro, modelo Metrins INS-1381, as coordenadas da localização de realização do experimento foram (-8.320274, -36.419653), medidas com auxílio do Google Maps®. Para

diluição supracitada, separam-se 2 alíquotas de 400 mL do leite em béqueres de 500 mL, em seguida, adicionaram-se 0,4 g e 0,2 g de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), tomando como referência a quantidade adicionada por Teodoro (2017) e adicionou-se 2,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e homogeneizou-se. Depois do tratamento, realizou-se o teste de filtração com filtro quantitativo com diâmetro de 8 micrômetros.

A fim de verificar o efeito da área de superfície de contato, realizou-se o experimento em placa de Petri, adicionando-se 50 mL da amostra de leite 50% v/v, 30 mg de  $\text{TiO}_2$  e 250  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio e agitou-se lentamente.

Para determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO), primeiramente, preparou-se uma curva padrão (Figura 1) com biftalato de potássio, simulando uma DQO artificial, para tal, preparou-se uma solução padrão de biftalato de potássio de DQO 4000 mg/L de  $\text{O}_2$  e, a partir desta, realizaram-se diluições para concentrações 2000, 1000, 500, 250 e 125 mg/L de  $\text{O}_2$ , considerando que 1 mg de biftalato de potássio corresponde a 1,171 mg/L de  $\text{O}_2$ .



**Figura 1: Curva padrão de Biftalato de Potássio para determinação de DQO**

A determinação da DQO seguiu a seguinte metodologia: 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução de digestão (2,554g de dicromato de potássio, 125 mL de água destilada, 42,75 mL de ácido sulfúrico e 8,325 g de sulfato de mercúrio) e 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico (200 mL de ácido sulfúrico com 2,03 g de sulfato de prata).

## Resultados e Discussão

Inicialmente, a partir de uma amostra de leite comercial, mediu-se o pH e obteve-se o valor de 6,57, não houve necessidade de ajuste, pois, equivale ao valor ideal para fotocatalise heterogênea, em seguida, procedeu-se com a diluição de 50 % v/v, simulando uma eventual diluição em um laticínio. Abaixo, na Tabela 1 estão os valores de cor, turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO) antes do tratamento com a fotocatalise heterogênea.

**Tabela 1: Parâmetros Físico-Químicos antes do tratamento**

Concentração de leite (V/V)	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )
50%	20300	58900	210.000

Fonte: o autor

Os valores apresentados na Tabela 1 foram obtidos com o leite diluído em 50% v/v. O valor de DQO foi baseado no Guia Técnico Ambiental de Produtos Lácteos, da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, que menciona que um litro de leite integral equivale aproximadamente a uma DQO de 210.000 mg/L, este valor foi tomado como referência.

O tratamento via fotocatalise heterogênea foi executado adicionando-se 0,2 g e 0,4 g de dióxido de Titânio a amostra, após homogeneização, adicionou-se 2,2 mL de peróxido de hidrogênio, os parâmetros físico-químicos obtidos após 4h de experimento estão na Tabela 2.

**Tabela 2: Parâmetros Físico-Químicos após tratamento por fotocatalise heterogênea e filtração com filtro qualitativo com poros de 8 micrômetros**

Concentração de leite (V/V)	TiO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	Redução de DQO (%)
50%	0,2	2,2	23400	19800	91626	56,4
	0,2					
	0,4	2,2	21200	9060	57716	72,5
	0,4					

Fonte: o autor

O experimento que originou os dados da Tabela 2 foi realizado em béqueres de 500 mL para um volume de amostra de 400 mL, os valores de cor, turbidez e DQO são valores médios, uma vez que os testes foram realizados em duplicata, tanto para massa de 0,2 g, quanto para massa de 0,4 g de dióxido de titânio. Após 4 h de reação, sob uma irradiação solar média de  $1,4 \cdot 10^5$  lux, a amostra foi filtrada em filtro qualitativo com poros de 8 micrômetros. Ao comparar os dados da Tabela 1 e 2, observa-se que o valor da cor aumentou, indo de 20300 uC para 23400 uC, podendo ser explicado pela inserção do catalisador na amostra e subprodutos da reação. Quanto ao valor de turbidez, percebe-se uma redução de 66 % quando utilizado 0,2 g de dióxido de titânio e de 84 %, quando utilizado 0,4 g de dióxido de titânio. O valor aceitável para turbidez é abaixo de 100 NTU de acordo com o CONAMA 430/11, que amostra diluída 50% v/v precisa ser tratada e mesmo após o tratamento, nas condições utilizadas, ainda necessita de etapa para redução da turbidez (Brasil, 2011). A faixa de turbidez encontrada foi de 9060 a 58900 NTU, sendo maior que o encontrado por Soares (2018), que foi de  $1.104 \pm 313,9$  para amostra bruta, deve-se considerar que a diluição na amostra de Soares (2018) é maior, por se tratar de um efluente, enquanto neste trabalho, é uma amostra de leite *in natura*, diluído em 1:1, o que justifica o valor mais elevado. Em relação ao valor de DQO, observa-se que ao duplicar a quantidade do catalisador, houve um aumento da remoção de DQO de 56,4 para 73%.

A seguir, na Tabela 3, são apresentados os valores médios de cor, turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO) para 50 mL de leite diluído 50 % v/v submetido ao tratamento por fotocatalise heterogênea em placa de Petri. As condições experimentais foram: 30 mg de  $\text{TiO}_2$ , 250 uL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4h de reação e intensidade luminosa média de 140.000 lux. Vale salientar que as amostras foram tratadas em duplicata e filtradas em filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 3: Parâmetros Físico-Químicos após tratamento por fotocatalise heterogênea em placa de Petri e filtração com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$**

Amostras	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Degradação (%)
Sem filtração.1				
Sem filtração.2	17100	15100	90151	57
Filtrado.1				
Filtrado.2	12500	5630	57900	72,4

Fonte: o autor

Comparando os dados da Tabela 2 e 3, percebe-se que o experimento realizado em placa de Petri com filtração em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  apresentou melhores resultados, podendo ser explicado pela maior superfície de contato, maior interação da amostra com o catalisador e filtração mais eficiente, os valores de cor e turbidez reduziram a valores melhores que o experimento realizado em béqueres, auxiliado pela filtração mais eficiente com poros menores, enquanto que, o valor de DQO ficou muito próximo e o percentual de redução foi praticamente o mesmo, com a vantagem do experimento em placa de Petri, no qual a quantidade de catalisar utilizada foi menor e igual a 30 mg, enquanto para obter a melhor eficiência no experimento com béquer, foi necessário 40 mg de catalisador.

### Conclusões

Diante do exposto, os resultados obtidos mostraram que o tratamento por fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio do leite com concentração 50% v/v reduziu a matéria orgânica do leite, obtendo-se uma eficiência de 73% aproximadamente. Os parâmetros cor e turbidez apresentaram redução de 20300 uC para 12500 uC e de 58900 NTU para 5630 NTU, respectivamente. Considerando que os tratamentos, geralmente, ocorrem em efluentes, que são mais diluídos quando comparados ao nível de concentração de leite utilizado de 50% v/v, os dados sugerem que o tratamento podem ser bem sucedidos em amostras reais e mais diluídas que a amostra utilizada.

### Agradecimentos

Agradecimento ao Pró-Reitoria de Pesquisa do IFPE-Recife e ao Laboratório de Solos e Sustentabilidade do IFPE Campus Belo Jardim.



## Referências

- AGRAWAL, V.; SARODE, D. D. An Overview on Dairy Industry Wastewater and Its Indian Scenario. *International Journal of Engineering Applied Sciences and Technology*, v. 6, n. 1, p. 363-368, 2021.
- AHMAD, T. *et al.* Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review. *Trends in Food Science and Technology*, Rio de Janeiro, v. 88, n. December 2018, p. 361–372, 2019.
- BADVI, K. JAVANBAKHTR, V. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO<sub>2</sub> immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, v. 280, p. 1244518, 2021.
- BIRWAL, Preeti *et al.* Advanced Technologies for Dairy effluent treatment. *J Food Nutr Popul Health*, v. 1, n.1, p. 7, 2017.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 16 maio 2011.*
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Guia Técnico Ambiental de Produtos Lácteos - Série P + L, 2008.
- CAMPIOL, J. L. M. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico: efeito do tempo reacional e otimização da fotocatalise heterogênea. 92 p. 2020. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.
- DOMINGUES, E. *et al.* Sulfate radical based advanced oxidation processes for agro-industrial effluents treatment: A comparative review with Fenton's peroxidation. *Science of the Total Environment*, v. 832, p. 155029, 2022.
- GONZÁLEZ, F. H. D.; DÜRR, J. W.; FONTANELI, R. S. Uso do leite para monitorar a nutrição e o metabolismo de vacas leiteiras. UFRGS, Porto Alegre, RS, 72 p, 2001.
- GUERREIRO, R. C. S. *et al.* Cheese manufacturing wastewater treatment by combined physicochemical process for reuse and fertilizer production. *Journal of environmental management*, v. 264, 110470, 2020.
- JALTADE, A. S.; MOKADAM, A. M.; GULHANE, M. L. Treatment of dairy wastewater using the Fenton's oxidation process (FOP). *Global Challenges in Energy and Environment: Select Proceedings of ICEE 2018*. Springer Singapore, p. 131-137, 2020.
- KAUR, N. Different treatment techniques of dairy wastewater. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 14, p. 100640, 2021.
- NIDHEESH, P. V. *et al.* A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal. *Chemical Engineering Communications*, v. 209, n. 3, p. 390-432, 2022.
- SHIRAI, M. A. Conservação do leite cru pela aplicação de dióxido de carbono. 2010, 90f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, 2010.
- SOARES, J. M. C. Tratamento Alternativo de Efluentes de uma Indústria de Laticínios. 46p. 2018. Dissertação (Mestrado em Conservação de Recursos Naturais do Cerrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí, 2018.
- STASINAKIS, A. S. *et al.* Dairy wastewater management in EU: Produced amounts, existing legislation, applied treatment processes and future challenges. *Journal of environmental management*, v. 303, p. 114152, 2022.
- TEKERLEKOPOULOU, A. G. *et al.* Wastewater treatment and water reuse in the food industry. *The Interaction of Food Industry and Environment*. Academic Press, 2020. p. 245-280.
- WOLFF, G. S. *et al.* Fotocatálise heterogênea: uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. *Revista Técnico-Científica do IFSC*, v. 1, n. 12, p. 1-19, 2022.