

Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{solar}}$) para o pré-tratamento de efluente lácteo

Application of an advanced oxidative process based on heterogeneous photocatalysis ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{solar}}$) to pretreat dairy wastewater

Rodrigo F. S. Salazar ^{a*}, Hélcio J. Izário Filho ^b

Palavras chave: Dióxido de Titânio, laticínios, planejamento fatorial, efluente

Keywords: Titan dioxide, dairy, design of experiment, effluent

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate a pretreatment system for dairy wastewater based on an advanced oxidative process (AOP). An AOP treatment based on photocatalysis was applied to reduce the organic load in dairy effluents obtained from the dairy process, such as cream, yoghurt and pasteurized milk. Titanium dioxide was used as a semiconductor. It was finely distributed and fixed with poliuretanic ink on a flat metallic plate where the effluent was circulated on its catalytic bed fixed at a 23° angle. This AOP process was exposed to direct solar radiation. Some process factors were analyzed: pH influence (5 or 7), reaction time (120 or 180 min), TiO_2 photocatalytic activity (anatase or rutile) and initial organic load in the effluent (In natura or 1:1 v/v of effluent water). The best conditions for AOP process were determined through an experimental design (2^{4-1}). Process efficiency was obtained through chemical oxygen demand (COD) tests. The best conditions for AOP were: reaction time of 180 min; TiO_2 anatase; pH 5 and In natura effluent with percentage removed COD (% COD_{rem}) above $54.77 \pm 1.66\%$, representing a COD reduction from $3782.5 \pm 37.6 \text{ mg.L}^{-1}$ to $1710.4 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ and the reduction of total organic carbon of $983.6 \pm 37.6 \text{ mg.L}^{-1}$ in $606.8 \pm 2.0 \text{ mg.L}^{-1}$.

RESUMO

O foco deste trabalho foi avaliar um sistema de pré-tratamento de efluente lácteo baseado em processo oxidativo avançado (POA) fotocatalítico heterogêneo para redução da carga orgânica de efluentes laticinista oriundos do processamento de lácteos líquidos, como por exemplos, cremes, iogurte e beneficiamento de leite. Empregou-se como semiconductor o dióxido de titânio (TiO_2) finamente distribuído e fixado com tinta poliuretânica sobre uma chapa metálica plana, onde o efluente escoou uniformemente sobre o respectivo leito catalítico posicionado em um ângulo fixo de 23°, recebendo a radiação solar diretamente. Verificaram-se a influência do pH (5 e 7); tempo de reação (120 min ou 180 min); atividade fotocatalítica em dois tipos de TiO_2 (anatase ou rutilo) e carga orgânica inicial de trabalho (efluente bruto e efluente diluído com água 1:1 v/v). Através de planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) determinaram-se as melhores condições entre as variáveis estudadas para as etapas de tratamentos com POA, tendo como fator de resposta a porcentagem de redução da demanda química de oxigênio (% DQO_{red}). Para um tempo de reação de 180 min, TiO_2 anatase, pH 5 e efluente bruto foi possível obter redução de $54.77 \pm 1.66\%$ da DQO, representando a redução da DQO de $3782.5 \pm 37.6 \text{ mg.L}^{-1}$ para $1710.4 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ e, em termos de carbono orgânico total (COT), de $983.6 \pm 37.6 \text{ mg.L}^{-1}$ em $606.8 \pm 2.0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Recibido 22 de julio de 2009; Aceptado 29 de diciembre de 2009

^a Departamento de Química (DQ), Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís, Km 235 Caixa Postal 676 CEP 13.565-905 São Carlos SP Brasil.

r.f.s.salazar@gmail.com

^b Departamento de Engenharia Química (DEQUI), Escola de Engenharia de Lorena / Universidade de São Paulo, Estrada Municipal do Campinho, s/nº - Caixa Postal 116 CEP: 12602-810 Lorena SP Brasil. Helcio@dequi.eel.usp.br

*Autor para correspondência: Tel.: +55 (16) 3351 8058; Fax +55 (16) 3351 8350.

Órgão de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

INTRODUÇÃO

O Setor laticinista está entre as indústrias de alimentos mais poluentes que há em termos de volume de resíduos líquido gerado e pelo alto consumo de volume de água (Vourch et al., 2008). O Brasil é um dos maiores produtores de leite, ocupando o sexto lugar no contexto mundial, com uma produção de 25.4 bilhões de litros de leite em 2006, segundo fontes da EMBRAPA Gado de Leite (EMBRAPA, 2008). Deste total, por volta de 6.1 bilhões de litros são compradas pelas principais indústrias de laticínios do país (EMBRAPA, 2008). Com isto a geração de efluentes em laticínios e derivados está em constante aumento e o gerenciamento, reaproveitamento e tratamento destes resíduos têm se tornado uma preocupação cada vez maior no Brasil e no mundo (Gutiérrez et al., 2003; Demirel, et al., 2005; Leal et al., 2006).

Em relação ao tratamento dos resíduos líquidos, oriundos do processamento ou beneficiamento do leite, observam-se diversos trabalhos na literatura que propõem o tratamento deste rejeito com emprego de: 1) sistemas ecológicos de tratamento (SETs), constituído por reatores aeróbios, anaeróbios, clarificadores e terras úmidas (Morgan & Martin, 2008); 2) sistemas de tratamento físicos, tais como, o emprego de membranas de ultrafiltração e osmose reversa que, na maioria dos casos, buscam o reaproveitamento das águas empregadas no processo (Balannec et al., 2002; Vourch et al., 2008); e 3) sistemas de tratamento baseados em hidrólise enzimática empregando-se lípases para elevar a razão DBO/DQO e, conseqüentemente, elevar a eficiência de degradação do efluente pré-tratado em um posterior tratamento biológico (Leal et al., 2006). Dos sistemas apresentados, a degradação biológica

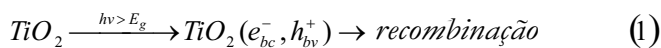
continua sendo uma das opções mais promissoras para a remoção da matéria orgânica dos efluentes lácteos (Alturkmani, 2007). Entretanto, estes sistemas apresentam como limitação a faixa estreita para operar com grande eficiência de degradação, devido a fatores como: faixa de $\text{pH}_{\text{ótimo}}$ restrita, variações bruscas da carga orgânica, bem como, as características físico-químicas do afluente, que podem levar à sobrecarga do sistema de tratamento e intumescimento do lodo (Janczukowicz et al., 2008).

Dentre as novas tecnologias de purificação e processos desenvolvidos com o objetivo de tratar afluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes têm sido empregados com eficientes resultados na remediação de espécies químicas, principalmente espécies químicas recalcitrantes. Os POAs foram definidos por Glaze (1987) (Domènech et al., 2001) como processos físico-químicos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila (OH). Este radical possui alto poder oxidante ($\text{EPH}_{\text{HO}/\text{HO}^-} \sim +2.8\text{V}$, 25 °C), e pode ser gerado por meios fotoquímicos (inclusive luz solar) ou por outras formas de energia, sendo capaz de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas como CO_2 e H_2O (Ferreira e Daniel, 2004).

O dióxido de titânio, TiO_2 , é o semi-condutor mais usado em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas e estabilidade química. É barato e não-tóxico e pode ser excitado, relativamente, com energia baixa de 3.2 eV, correspondendo à radiação UV-A (< 390 nm). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a irradiação

solar pode ser usada no processo, ou seja, o TiO_2 possui um band gap (energia para remover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semiconductor) na região do UV-A para baixo, podendo também ser utilizado à temperatura ambiente, porém a absorção do espectro solar do TiO_2 é de menos de 5 % (Rodríguez *et al.*, 2006).

O processo fotocatalítico consiste na reação envolvendo o redutor D (exemplo: material orgânico) e o oxidante A , como pode ser esquematizado pelo processo observado nas equações (1) a (5).



Em que:

h^+ : lacuna fotogerada;

e^- : elétron fotogerado;

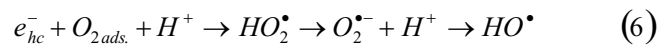
bv : banda de valência do semiconductor;

bc : banda de condução do semiconductor;

D : redutor (Ex.; material orgânico, efluente lácteo);

A : oxidante (Ex.: O_2^-)

Geralmente, A (O_2) é adsorvido na superfície do catalisador. Pela combinação de elétron da banda de condução o O_2 pode ser transformado em ânion radical superóxido (O_2^-), conduzindo à formação adicional de OH , como observado na equação (6).



Conforme Carp *et al.* (2004), o uso de radiação solar como suprimento de energia para iniciar reações químicas é, hoje em dia, uma idéia bem estabelecida. Recentemente Villa *et al.* (2007) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton/solar na redução da carga orgânica do efluente lácteo oriundos de um laticínio na cidade de São Carlos-SP, visando sua aplicação como etapa de pré-tratamento ou de tratamento emergencial. Ao analisar a eficiência do processo para diferentes cargas orgânicas (COT de 350, 2500 e 5000 $mg.L^{-1}$) observou a redução do COT em 90, 86 e 50 %, respectivamente, para um tempo de radiação de 3.5 h. Em outro estudo, Banu *et al.* (2008) avaliaram a eficiência de um sistema híbrido, constituído por um tratamento primário anaeróbico (UASB) e um pós-tratamento por POA fotocatalisado por TiO_2 /solar. Banu *et al.* (2008) otimizaram um sistema de tratamento capaz de tratar 19.2 $kg DQO.m^{-3}$.dia de uma planta laticinista com 95 % de remoção da DQO. Estes trabalhos são um dos pioneiros na aplicação de POA para o tratamento de efluente lácteo e estimulam os novos estudos que possam aumentar ainda mais sua eficiência em diferentes cargas orgânicas e incentivar suas aplicações. Em função do que foi exposto teve como objetivo avaliar e propor um sistema baseado em POA fotocatalítico heterogêneo (TiO_2/UV_{solar}) para o pré-tratamento de efluente lácteo.

METODOLOGIA

Amostragem

Foram recolhidos efluentes da linha de produção que alimentava a estação de tratamento de um laticínio da cidade de Guaratinguetá SP, com volume de geração de efluente superior a $30 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$. As amostras foram acondicionadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ (Villa et al., 2007). Ao avaliar a razão de biodegradabilidade (DBO/DQO) obteve-se como resultado uma razão variando entre 0.16 a 0.54, representando um material que, ora promoveria a sobrecarga de uma estação de tratamento, ora acarretaria dificuldades de tratamento por processos aeróbios (Salazar, 2009).

É sabido da contribuição de óleos e graxas (O&G) na resposta da DQO; bem como é bem reportado que um sistema de tratamento biológico baseado em processos anaeróbios sofre sérias interferências em sua eficiência de degradação, em função dos teores de O&G e de lactose presentes no afluente (Perle et al., 1995; Mendes et al., 2004; Demirel et al., 2005; Leal et al., 2006; Umaña et al., 2008). Como demonstrado por Leal et al. (2006), ao avaliar o efeito de diferentes concentrações de O&G presente no efluente lácteo, verificaram a redução da eficiência de degradação da matéria orgânica em um reator em reator anaeróbico de fluxo ascendente (RAFA) à medida que os teores de O&G aumentavam. Ao analisar os teores

de O&G contidos no afluente empregado neste trabalho verificaram-se, através de ensaios de biodegradação em sistema de lodo ativado, a necessidade de um pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade do mesmo (Salazar, 2009).

Preparação de reagentes para quantificação de DQO

Para a determinação da DQO em efluente lácteo foram necessárias adaptações da metodologia 5220 D Closed Reflux, Colorimetric Method do APHA Standard Methods (APHA-AWWA, 1998; Salazar et al., 2010). De acordo com a metodologia, a análise fundamentou-se na reação da amostra, sob aquecimento por 2 h, com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico solúvel de coloração verde. Quando o método espectrofotométrico para DQO de baixo teor foi utilizado abrangendo uma concentração de até $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a quantidade de íon dicromato restante foi determinada ($\lambda = 420 \text{ nm}$). Quando o método espectrofotométrico para DQO de alto teor foi utilizado e que abrange a concentração de até $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a quantidade de Cr^{3+} reduzido foi determinada ($\lambda = 620 \text{ nm}$) (Salazar et al., 2010).

A tabela 1 representa o esquema de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

Reagentes	DQO (Alto teor)	DQO (Baixo teor)
HgSO_4	40 mg	40 mg
$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Ag}_2\text{SO}_4$	2.5 mL	2.5 mL
H_2O (deionizada)	0.3 mL	0.3 mL
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1.0 \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5 mL	--
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0.1 \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}$	--	0.5 mL
Amostra	2.0 mL	2.0 mL
Comprimento de onda	620 nm	420 nm

Tabela 1. Relação de reagentes e respectivas quantidades para o preparo dos frascos para a determinação de DQO.

Table 1. Reagents and respective amount for flask preparation in order to determine COD (=DQO).

H_2SO_4 / Ag_2SO_4 : este reagente foi preparado com o sulfato de prata P.A. (catalisador) e com o ácido sulfúrico concentrado (0.67 % m.v⁻¹). Após preparo desta solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

Solução de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 eq.L⁻¹ (0.1668 mol.L⁻¹) e 1.0 eq.L⁻¹ (0.0167 mol.L⁻¹): primeiramente secou-se o sal a 105 °C por 2 h e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99.9 % (m.m⁻¹) pesaram-se 49.0790 g e 4.9079 g para a preparação das soluções padrões de dicromato de potássio a 1.0 eq.L⁻¹ (ou 0.1668 mol.L⁻¹) e 0.1 eq.L⁻¹ (ou 0.0167 mol.L⁻¹), respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, transferiu-se quantitativamente para balões volumétricos de 1000 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Alguns cuidados foram necessários para este procedimento: 1) a adição dos reagentes foi feita em ordem decrescente até a adição final da amostra do efluente; 2) homogeneizaram-se bem os tubos digestores antes e durante a digestão; 3) quando necessário, mantiveram-se os tubos guardados em local adequado e protegido de luz devido a fotodegradabilidade do dicromato de potássio. Para a oxidação das amostras e padrões aqueceram-se os frascos por 2 h a 150 °C. Empregou-se como padrão solução de biftalato de potássio 850 mg.L⁻¹, representando uma DQO 1060 mg.L⁻¹.

Determinação de carbono orgânico total (COT)

As medidas de COT foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas, e determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho (NDIR). Para a determinação do carbono orgânico foi necessário preparar uma curva de calibração a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo a faixa de 0 a

500 mg.L⁻¹. Para o carbono inorgânico (CI) a curva foi preparada com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃ na faixa compreendida entre 0 e 500 mg.L⁻¹. As amostras foram preparadas a partir de uma alíquota do efluente de 1.0 mL, previamente filtrado em membrana (0.45 µm) e diluída a 25.0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento, em outra câmara de reação com adição de ácido clorídrico, para a determinação de carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO₂ foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o TOC determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a equação (7).

$$COT = CT - CI \quad (7)$$

Processo fotocatalítico

Para a degradação do efluente lácteo foi utilizado como pré-tratamento um sistema baseado em fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio fixo e radiação solar. Um reator operando em sistema contínuo (escala de bancada) foi empregado no processo de fotocatalise, para a absorção da radiação UV solar. O reator consistia de um reservatório (~15.0 L) destampado que recebia o efluente advindo do leito catalítico (placa metálica de aço inox contendo a mistura 'resina poliuretânica + TiO₂'). O efluente foi bombeado até o topo da placa metálica contendo o leito catalítico e o efluente escoava uniformemente o leito por ação gravitacional até ser novamente recolhido no reservatório e bombeado. Foram mantidos constantes o volume (5.0 L) e a vazão de escoamento (13 L.min⁻¹). Este sistema (Figura 1) era composto basicamente por um reservatório de vidro (28 x 20.5 x 26 cm), uma bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH30PXT 13 L.min⁻¹) e uma placa metálica revestida por uma tinta contendo TiO₂ (25 cm de largura e 75 cm de comprimento).

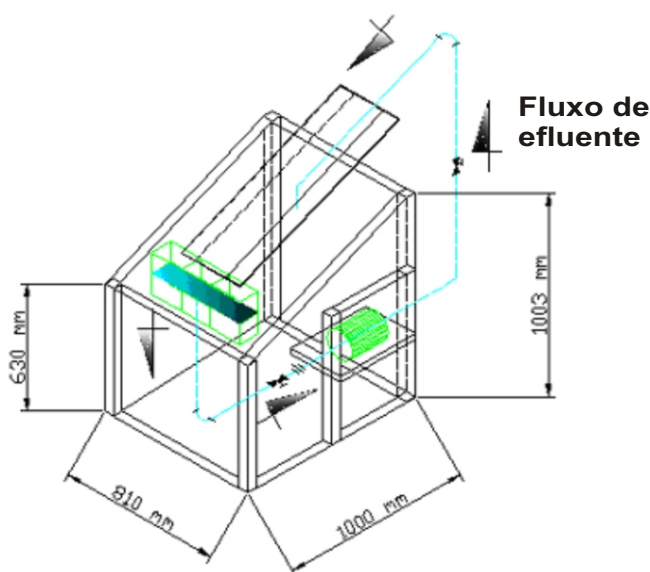


Figura 1. Reator Solar com placa metálica revestida com TiO_2 .

Figure 1. Solar reactor with plain metallic plate containing TiO_2 .

A tinta aplicada sobre as placas metálicas foi produzida com elevada concentração do catalisador ($0.025 \text{ g TiO}_2 \text{ cm}^{-2}$) para possibilitar uma maior eficiência deste na degradação do efluente. Após a aplicação, as placas metálicas foram colocadas em uma estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Basicamente a tinta era constituída de uma solução de resina acrílica (responsável pela umectação do pigmento e formação do filme: 28.38 %); dióxido de titânio (pigmento de cor e semicondutor empregado para a fotocatalise: 22.97 %); aditivo controlador de escoamento ou reológico (10.81 %) e solvesso 100 (ajuste de viscosidade e balanço de evaporação: 9.46 %) e outros solventes para proteção, dispersão do TiO_2 e estabilização do leito catalítico (28.38 % - todos os valores percentuais correspondem à percentagem em massa).

Uma estrutura feita em alumínio suportava o sistema (reservatório + bomba centrífuga + placa contendo o leito catalítico), e permitia a fixação e a troca de placas de aço inox com os diferentes leitos catalíticos conforme os experimentos desenvolvidos. Empregaram-se dois tipos de TiO_2 (Anatase ou Rutilo) para

os ensaios fotocatalíticos. O sistema contendo o leito catalítico foi direcionado em sentido ao Equador com um ângulo de inclinação de 23° , como mostra a figura 2. O substrato a ser tratado era bombeado até a parte superior da placa, escoando uniformemente enquanto era fotoirradiado.

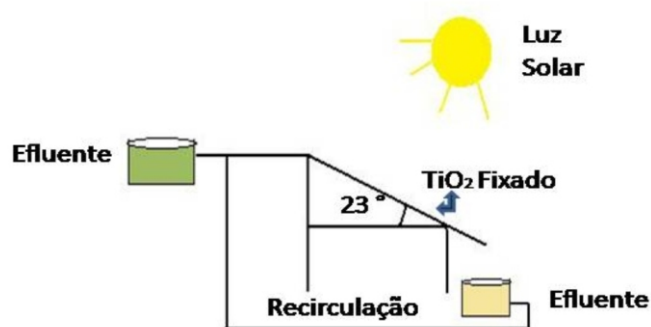


Figura 2. Esquema do posicionamento do reator solar com TiO_2 fixado em placa metálica.

Figure 2. Schematic solar reactor with TiO_2 fixed in plane metallic plate.

Os valores de pH das amostras ao longo dos ensaios foram mantidos constantes pela adição de soluções de H_2SO_4 (5.0 mol.L^{-1}) e/ou de NaOH (5.0 mol.L^{-1}). Estes valores de pH da amostra eram corrigidos para valores de pH iguais a 5.0 ou a 7.0, conforme fixados no planejamento fatorial adotado. Estes valores foram monitorados por um pHmetro adaptado ao reservatório.

Para a determinação da temperatura ao longo dos testes empregou-se um termômetro de infravermelho digital da INCOTERM®, modelo MULT TEMP.

Para a verificação da taxa de evaporação do reator em sistema aberto foi colocado um sistema em paralelo, utilizando-se uma placa metálica sem o revestimento, para acompanhamento da percentagem evaporada e também do teste em branco, para avaliar possíveis efeitos de degradação por fotólise.

Os primeiros testes com o fotorreator foram conduzidos de maneira a verificar o comportamento das variáveis testadas para a execução do planejamento fatorial adotado, bem como, as possíveis dificuldades deste processo (POA: $\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{solar}}$) para a degradação do afluente lácteo. Para isto foram feitos testes com afluente bruto, sem correções de pH e sem adequação à matriz experimental. O objetivo desta etapa foi simplesmente exploratório, observando o comportamento do sistema em condições não otimizadas. Mediu-se a taxa de evaporação média ao longo do experimento; a variação do pH; a variação da temperatura e efeitos de diluição em função da adição de $\text{H}_2\text{O}_{\text{destilada}}$ para a correção da taxa de evaporação. A taxa de radiação UVA e UVB foram fornecidas pelo Laboratório de Ozônio - INPE.

Planejamento experimental

Realizou-se um Planejamento de Experimentos Fatorial Fracionado (2^{4-1}) (Tabela 2) para otimizar o pré-tratamento via processo oxidativo avançado. Para este estudo avaliaram-se: tempo de reação (120 min e 180 min), tipo de TiO_2 (Anatase e Rutilo), pH (5 e 7) e concentração do efluente (1:1 v/v e bruto). A variável de resposta foi a porcentagem de remoção da DQO (% DQO_{rem}). Deste modo foi verificada a eficiência cinética da degradação do afluente. Para a análise estatística foram empregados os softwares MINITAB® Release 14.12.0 Statistical Software, 2004, Oringin 6.0 e planilha Excel Windows 2007.

Fatores	Nível	
	Baixo (-)	Alto (+)
A – Tempo de reação	120 min	180 min
B – Tipo de TiO_2	Anatase	Rutilo
C – pH	5	7
D – Conc. Do Efluente	1:1 v/v	Bruto

Tabela 2. Fatores e Níveis do planejamento de experimentos para otimização do tratamento do efluente lácteo por POA.

Table 2. Factors and levels of design of experiment to optimize the AOP-system for dairy effluent treatment.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação dos parâmetros do processo fotocatalítico

Buscando-se uma melhor efetividade da radiação solar para os testes fotocatalíticos, em função de sua intensidade durante o período do dia, avaliaram-se os valores de radiação UVA+B que chegaram à região (Figura 3), durante o período de 25 a 27 de março de 2008. Os valores de intensidade de irradiação solar e os fatores que influenciam na intensidade, como a temperatura ambiente e o ângulo Zenital posição do sol em relação à Terra e ao equipamento no momento da medida (Souza, 2007). Estes dados foram fornecidos pelo Laboratório de Ozônio - INPE. Para a obtenção destes valores de radiação empregou-se espectrofotômetros Brewer que se encontravam em operação na cidade de Cachoeira Paulista (22° 39' 54" Sul, 45° 00' 34" Oeste) a 13 quilômetros dos testes fotocatalíticos (22° 43' 51" Sul, 45° 07' 29" Oeste).

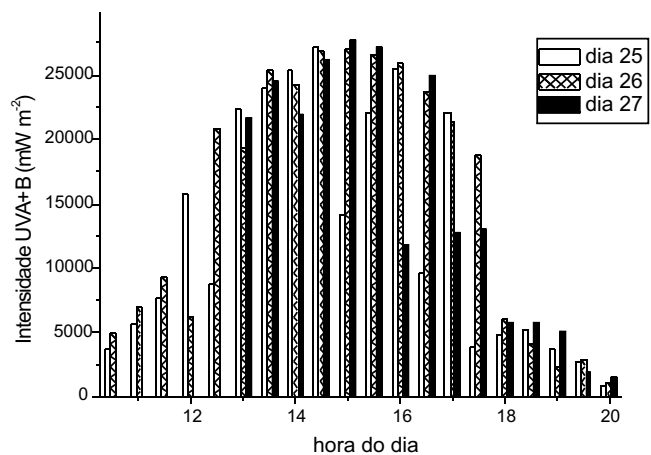


Figura 3. Intensidade de irradiação UV-A+B na região durante o período de 25 a 27 de março de 2008. (Fonte: Laboratório de Ozônio - INPE). [Região dos experimentos (Lorena SP): 22° 43' 51" Sul, 45° 07' 29" Oeste; local das medidas de UVA+B (Cachoeira Paulista SP): 22° 39' 54" Sul, 45° 00' 34" Oeste].

Figure 3. UV-A+B radiation intensity in the region between 25 to 27 of march in the 2008. [Experimental place (Lorena SP): 22° 43' 51" South, 45° 07' 29" West. Region of UVA+B measurements (Cachoeira Paulista SP): 22° 39' 54" South, 45° 00' 34" West].

Ao analisar a figura 3 observa-se que em alguns intervalos houve queda da taxa de irradiação. Isto foi devido à obstrução da radiação UV-A+B por passagem de nuvens durante algumas medidas (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos/INPE, 2008; Laboratório de Ozônio/INPE, 2008). De modo geral observou-se que a intensidade de radiação solar diferenciada neste período ilustrado, teve sua intensidade máxima entre o período das 12:30 às 15:30 h, variando de 25300 a 27000 mW m^{-2} . Consequentemente se adotou este intervalo de tempo para a realização dos experimentos fotocatalíticos.

Comportamento do afluente em função do pH

Sabe-se que a caseína e proteína que perfazem a maior parcela protéica do leite e do soro precipitam em meio ácido (Faria et al., 2004). Avaliou-se o comportamento físico-químico do efluente lácteo variando-se o pH. Verificou-se em quais faixas de pH ocorria a precipitação dos sólidos dissolvidos no efluente, pois estes poderiam influenciar no processo fotocatalítico. A figura 4 mostra o comportamento do afluente em função a variação do pH.

Observou-se que na Região I, compreendendo a faixa de pH entre 3.5 a 5.0 a formação de grânulos finamente divididos e em suspensão. Na Região II, faixa de pH < 3.5, verificou-se a ocorrência de um material particulado em suspensão com grânulos maiores e mais irregulares que aqueles observados na Região I. Em meio alcalino não foi observado a precipitação química dos sólidos dissolvidos para nenhum dos valores apresentados. Em função destes resultados, pode-se considerar que os níveis de pH (5 e 7) adotados no planejamento para a condução do processo fotoquímico foram quimicamente favoráveis, pois se encontraram acima da região em que ocorre a precipitação dos sólidos dissolvidos neste efluente.

Determinação da taxa de evaporação

O processo fotoquímico se comportou como um sistema em semi-batelada que, neste caso, iniciava-se o processo com um volume fixo de amostra (5.0 L) e, ao final do experimento, pode-se observar a redução do volume de controle, devido à taxa de evaporação e a retirada de alíquotas de 50 mL para os testes analíticos. Deste modo,

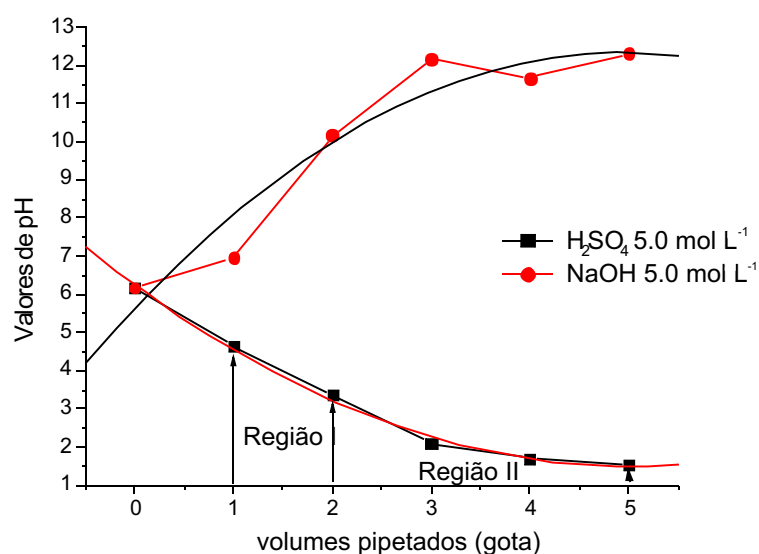


Figura 4. Variação de pH em função da adição de ácido e de base (T = 23.3 °C; 29/02/2008).

Figure 4. pH variation in relation to addition of acid and alkali (T = 23.3 °C; date 29/02/2008).

determinou-se a taxa de evaporação média do efluente, permitindo que fosse adicionada a quantidade teórica de água destilada durante todo o processo fotocatalítico, minimizando os efeitos da evaporação e da retirada das alíquotas na cinética da reação fotoquímica. Para o cálculo da taxa média de evaporação (T_{ev}) utilizaram-se as equações 7 e 8.

$$T_{ev} = \frac{V_0 - V_f}{t_e} \quad (7)$$

$$V_f = V_r + n \cdot V_a \quad (8)$$

Em que:

V_0 : volume inicial (mL);

V_f : volume final (mL);

t_e : tempo de experimento (h);

V_r : volume do efluente no reator no final do experimento (mL);

V_a : volume das alíquotas retiradas durante o experimento (mL);

n : número de alíquotas retiradas (mL);

T_{ev} : taxa média de evaporação ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$).

Foram realizados 4 ensaios para a determinação da taxa de evaporação. A taxa média de evaporação para os ensaios realizados foi de $182.8 \pm 8.1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$. Com base nesse resultado foram feitos, ao longo dos experimentos fotocatalíticos, adições periódicas de água destilada, numa proporção de $180 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ de reação.

Efeitos de diluição e fotólise sobre a eficiência de degradação do efluente

Com a adição de água ao sistema poderia descaracterizar a amostra durante o processo fotoquímico, devido à diluição e, conseqüentemente, obter informações de DQO e COT não correspondentes à eficiência da degradação real. Para determinar os possíveis efeitos de diluição e, paralelamente, verificar se a eficiência de degradação foi efetivamente resultado do POA ou à fotólise dos compostos orgânicos, realizaram-se ensaios ($n = 4$) com brancos para observar estes efeitos.

Os ensaios com branco de reação foram realizados conforme a metodologia descrita para os ensaios de POA, entretanto empregou-se uma placa de aço inox sem o leito catalítico.

Durante os testes não foram feitos correções do pH e da temperatura; nestes sistemas somente foi adicionada água destilada ($V = 180 \text{ mL H}_2\text{O} \cdot \text{h}^{-1}$) para compensar a taxa de evaporação. As variações observadas nos primeiros 30 minutos de reação ocorreram devido ao regime transiente de calor, pois o efluente foi retirado de uma condição a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que a temperatura ambiente registrada nos dias dos experimentos foram de $25 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$.

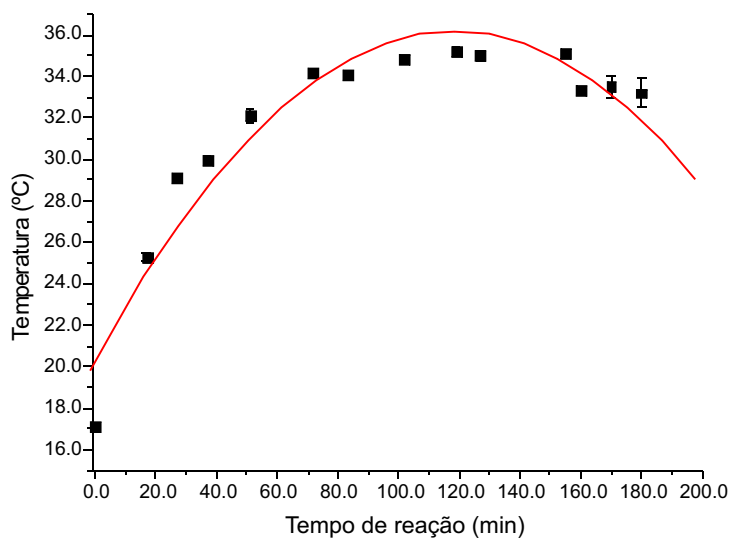


Figura 5. Variação da temperatura em função do tempo de reação no teste branco (180 min).

Figure 5. Temperature behavior during the blank reaction (180 min).

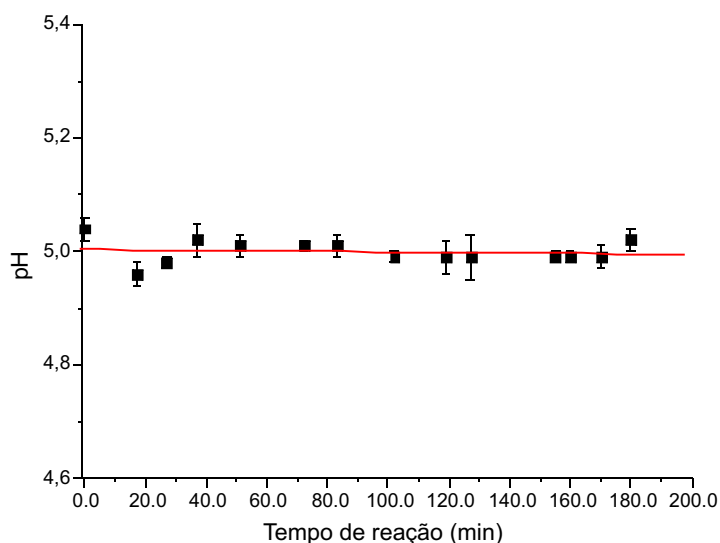


Figura 6. Variação do pH em função do tempo de reação no teste branco (180 min).

Figure 6. pH behavior versus time throughout blank reaction (180 min).

Na figura 5 observa-se um comportamento parabólico decrescente, com pequena variação da T (°C) a partir de 100 min de reação. Também, não se observa variações significativas do pH nos testes em branco (Figura 6). Mesmo com a adição de H₂O destilada para a correção da taxa de evaporação durante os testes, o comportamento da temperatura mostrou-se

normal em função da radiação absorvida, mas o comportamento do pH foi questionado, pois no mínimo esperava-se que houvesse perda dos ácidos orgânicos voláteis. Para uma melhor avaliação deste comportamento, buscando um indicativo mais técnico em função de reações de degradação ao longo do processo, determinações de DQO e COT foram

realizadas, cujos resultados são apresentados na tabela 3. A intensidade de irradiação média durante estes experimentos foi de $18820.8 \pm 1394.1 \text{ mW.m}^{-2}$ (Laboratório de Ozônio/INPE, 2008).

Tempo de reação (min)	DQO (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
0	2186 ± 81	613 ± 3
90	1917 ± 101	616 ± 3
180	2161 ± 70	606 ± 2

Tabela 3. Resultados de DQO e COT ao longo dos testes de branco de reação por POA (n= 4).

Table 3. COD (=DQO) and TOC (=COT) results of the blank reaction tests by AOP (n= 4).

Ao analisar os valores da tabela 3 verifica-se que os efeitos devido à diluição e/ou à fotólise

representaram, em termos percentuais, uma redução média de $1.14 \pm 0.99 \%$ do COT e de $1.14 \pm 1.27 \%$ da DQO. Em função destes baixos resultados percentuais nos testes de branco, verifica-se que não foram necessárias correções das taxas de degradação nos experimentos por POA, devido à degradação do efluente por fotólise ou à diluição do meio (acréscimo de água destilada para corrigir a taxa de evaporação).

Avaliação do sistema de tratamento POA Reação Fotoquímica

Aplicou-se um planejamento fatorial do tipo fracionado para a avaliação das variáveis investigadas do processo POA, tendo como fator de resposta o percentual de DQO_{removido} (Tabela 4). Como pode ser observado nos dados da tabela 4, a condição experimental 7 foi a que apresentou as melhores percentagens de degradação da matéria orgânica do efluente lácteo.

Teste	Tempo de reação (min)	TiO ₂	Intensidade Radiação média (mW.m ⁻²)	pH Sob controle	Conc. do Efluente	% DQO(removido)			
						1 ^a batelada	2 ^a batelada	média	desvio
1	180	Anatase	20427	7	1:1 v / v	16.5	12.4	14.45	2.90
2	120	Anatase	23870	5	1:1 v / v	14.0	10.6	12.30	2.40
3	120	Rutilo	21737	7	1:1 v / v	14.4	41.0	27.70	18.81
4	180	Rutilo	19776	5	1:1 v / v	16.4	20.6	18.50	2.97
5	180	Rutilo	16858	7	Bruto	9.33	4.71	7.02	3.27
6	120	Anatase	18994	7	Bruto	12.5	22.5	17.50	7.07
7	180	Anatase	26219	5	Bruto	56.5	53.1	54.7	1.6
8	120	Rutilo	24544	5	Bruto	11.6	10.0	10.8	1.13

Tabela 4. Resultados (% DQO_{removido}) do planejamento fracionado (2⁴⁻¹) para avaliação dos fatores do POA (TiO₂ - UV_{solar}) (n=2).

Table 4. Results of % COD_{removed} (=DQO_{removed}) obtained from design of experiments (2⁴⁻¹) for validation of factors employed in AOP (TiO₂ - UV_{solar}) (n=2).

Em função dos valores experimentais obtidos e dos valores residuais para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a

distribuição residual deste planejamento (Figura 7).

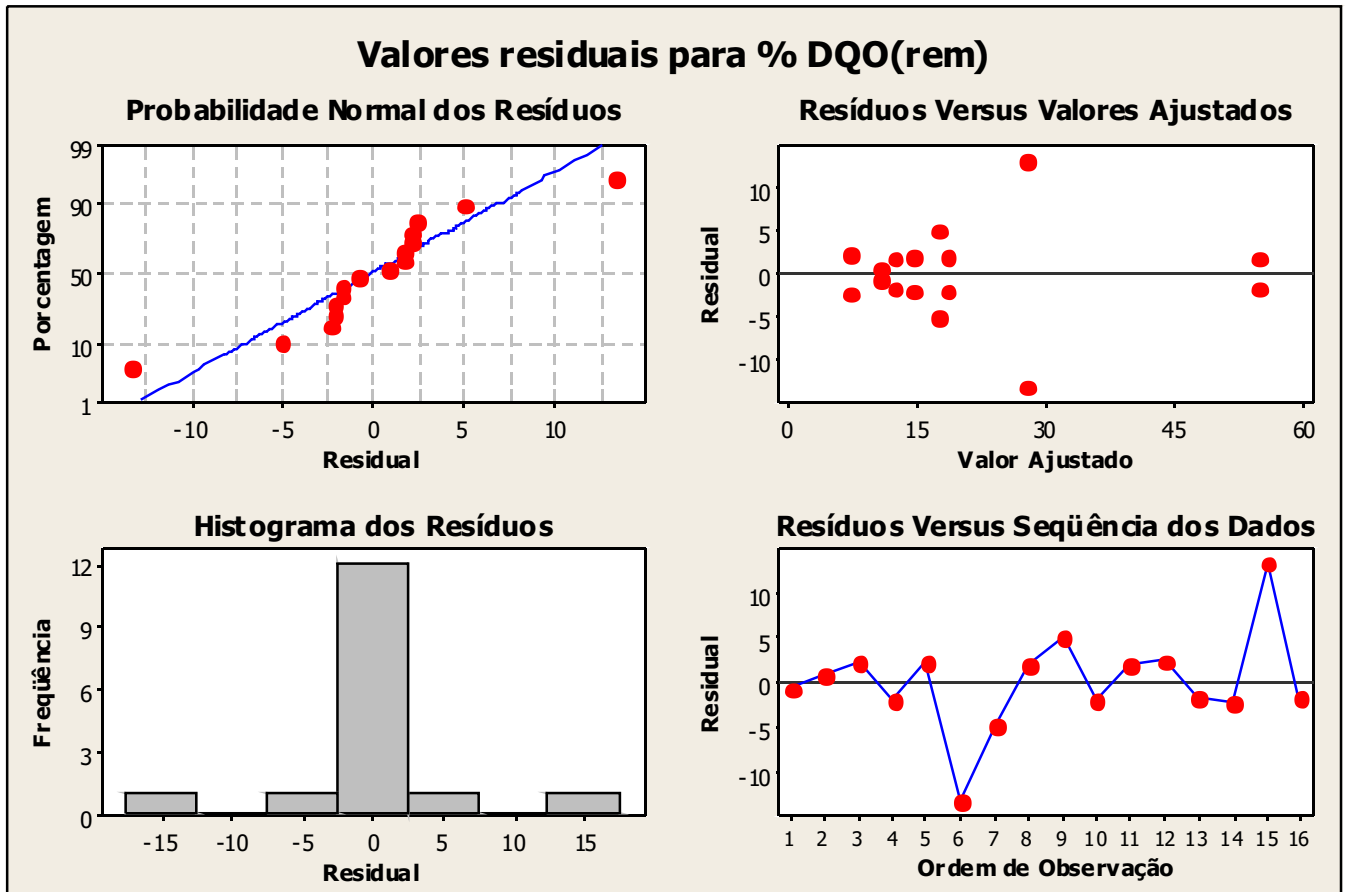


Figura 7. Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial (2^{4-1}) para a avaliação dos fatores do POA ($\text{TiO}_2 - \text{UV}_{\text{solar}}$).

Figure 7. Residual analyses of values obtained from fractional design of experiment (2^{4-1}) for factors evaluation employed in AOP ($\text{TiO}_2 - \text{UV}_{\text{solar}}$).

Analisando-se a probabilidade normal verificou-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 16), provenientes da matriz fatorial 2^{4-1} , apresentou comportamento normal, confirmado pela distribuição do histograma dos resíduos. Observou-se também que os valores de resíduos estiveram distribuídos simetricamente ao redor de zero, mostrando

a confiabilidade dos pontos experimentais (Peixoto *et al.*, 2008). Em seguida, elaborou-se a figura 8 para a análise dos efeitos de 1ª ordem dos parâmetros empregados para a fotodegradação do efluente lácteo.

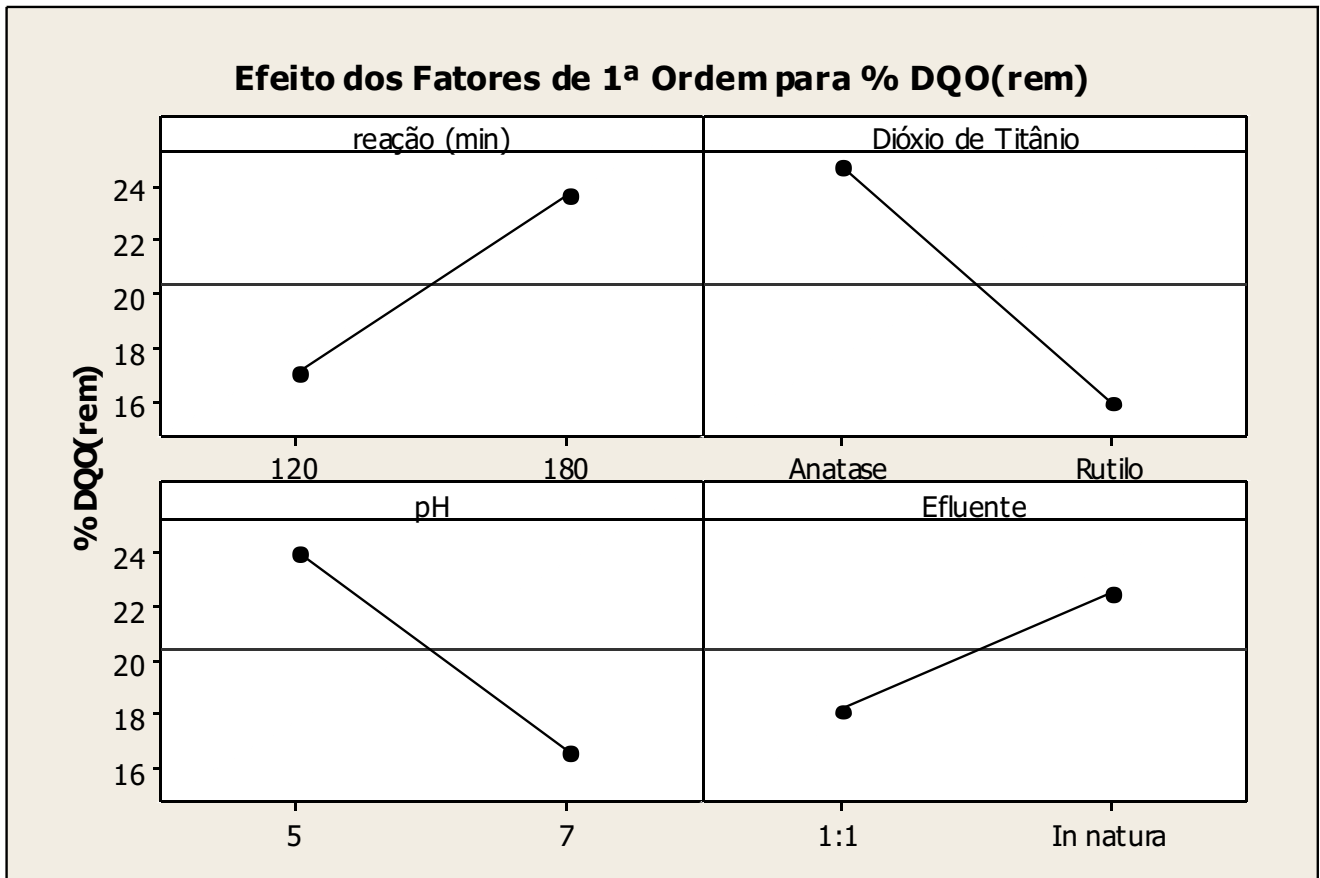


Figura 8. Efeitos de 1ª ordem sobre % DQO_{removido} obtidos do planejamento fatorial fracionado 2⁺¹ do POA.

Figure 8. Effects of 1st order over % COD_{removed} (=DQO_{removed}) obtained from fractional design of experiment 2⁺¹ of AOP.

Em função dos resultados obtidos e avaliação dos efeitos de 1ª ordem, observou-se que todos os parâmetros estudados contribuíram de forma significativa no processo oxidativo para a degradação da matéria orgânica presente no efluente lácteo. Os resultados significativos em função ao % DQO_{removida} foram nos seguintes níveis: 1) o processo fotocatalítico com tempo de reação igual a 180 minutos; 2) o leito catalítico era constituído de TiO₂ na fase cristalina anatase; 3) a condição do meio reacional do efluente foi em pH 5 e; 4) a concentração do efluente utilizado para o tratamento possuía a maior carga orgânica (Bruto). A partir da análise da figura 8 pode-se confirmar que as melhores condições são as mesmas observadas para a condição experimental 7.

Conforme Carp *et al.* (2004) e Rodríguez *et al.* (2006), a forma cristalina anatase apresenta maior atividade fotocatalítica por possuir maior band gap (3.23 eV, 384 nm) comparada à rutilo (3.02 eV, 411 nm). Este menor band gap da forma rutilo favorece recombinação elétron/vacância (equação 1) com maior frequência. Este fator, aliado aos efeitos de superhidrofilicidade do TiO₂ quando fixados em um leito catalítico e dopados com óxido de silício (Carp *et al.*, 2004; Tobaldi *et al.*, 2008), têm sido consideradas as causas principais para a maior atividade fotocatalítica na forma anatase (Carp *et al.*, 2004). Em função do que foi exposto, observa-se que os melhores resultados de degradação foram obtidos nos processos fotocatalisados com TiO₂ na forma anatase,

quando comparados com àqueles conduzidos com TiO_2 na forma rutilo.

O pH é considerado uma variável importante na avaliação da atividade fotocatalítica em meio aquoso, influenciando na adsorção e dissociação do substrato (Carp et al., 2004; Rodríguez et al., 2006). Banu et al. (2008) reportaram os efeitos do pH sobre a atividade fotocatalítica com pó de TiO_2 (Degussa P-25) para a degradação de

efluente lácteo sintético, previamente tratado em reator UASB. Foi observado um aumento na taxa de degradação à medida que se aumentava o pH, exibindo um máximo de degradação em pH 5.

Complementando a análise dos resultados obtidos, avaliaram-se os efeitos de 2ª ordem e os sinergismos sobre a eficiência de fotodegradação da matéria orgânica láctea, mostrado na figura 9.

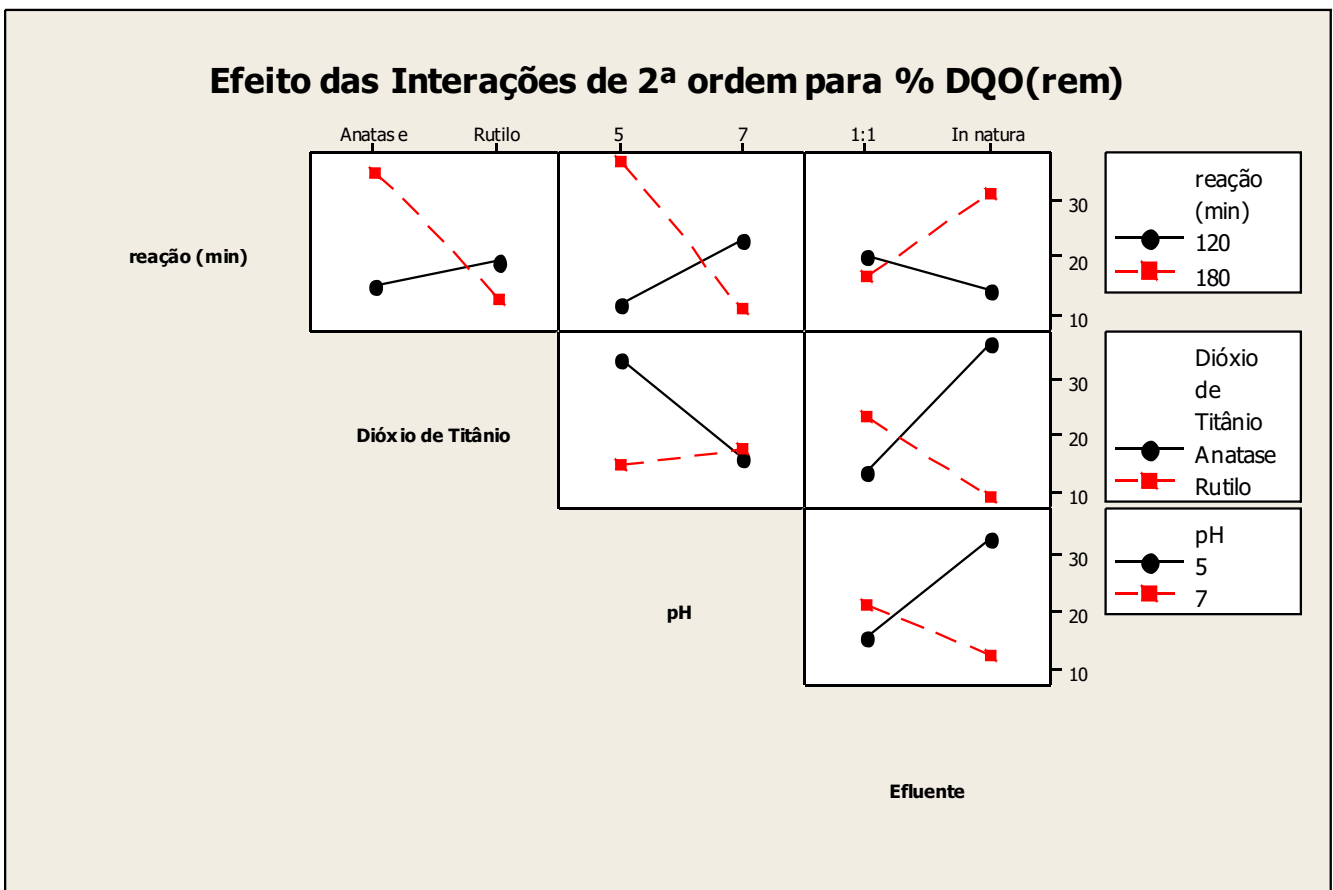


Figura 9. Avaliação das interações de 2ª ordem sobre o sinal de resposta (% $\text{DQO}_{\text{removido}}$) no POA investigado.

Figure 9. Effects of 2nd order over % $\text{COD}_{\text{removed}}$ (= $\text{DQO}_{\text{removed}}$) obtained from dairy effluent biodegradation employing multivariable design of experiment (2x3).

Como pode ser observado nas interações de 2ª ordem, houve significativas interações entre todos os parâmetros avaliados sobre a % DQO_{removido}. Para melhor interpretação dos

efeitos e das interações foi realizada a análise de variância do processo fotoquímico (Tabela 5) e a análise de Pareto (Figura 10).

Fontes	GI ¹	SQ ²	MQ ³	F ⁴	P ⁵
Efeitos principais	4	776.6	194.15	3.49	0.062
Interações	3	2465.1	821.71	14.79	0.001
Erro residual	8	444.5	55.56		
Total	15	3686.2			

¹graus de liberdade; ²soma quadrática; ³média quadrática;

⁴Fator F; ⁵grau de confiança.

Tabela 5. Análise de variância dos resultados obtidos em função planejamento fatorial (2⁴⁺¹) para avaliação do POA.

Table 5. Analyses of variance for results obtained from factorial design of experiments (2⁴⁺¹) in order to available the AOP system.

Observa-se, da análise de variância, que os efeitos das interações foram analiticamente mais significativos sobre o sinal de resposta (> 95 % de confiança), em relação aos efeitos principais (93.8 % de confiança). Estes resultados foram confirmados pela

análise de Pareto com 95 % de confiança (Figura 10), a qual mostra a influência significativa de três interações (tempo de reação/pH; tempo de reação/TiO₂; tempo de reação/efluente) e um efeito principal (fase cristalina do TiO₂).

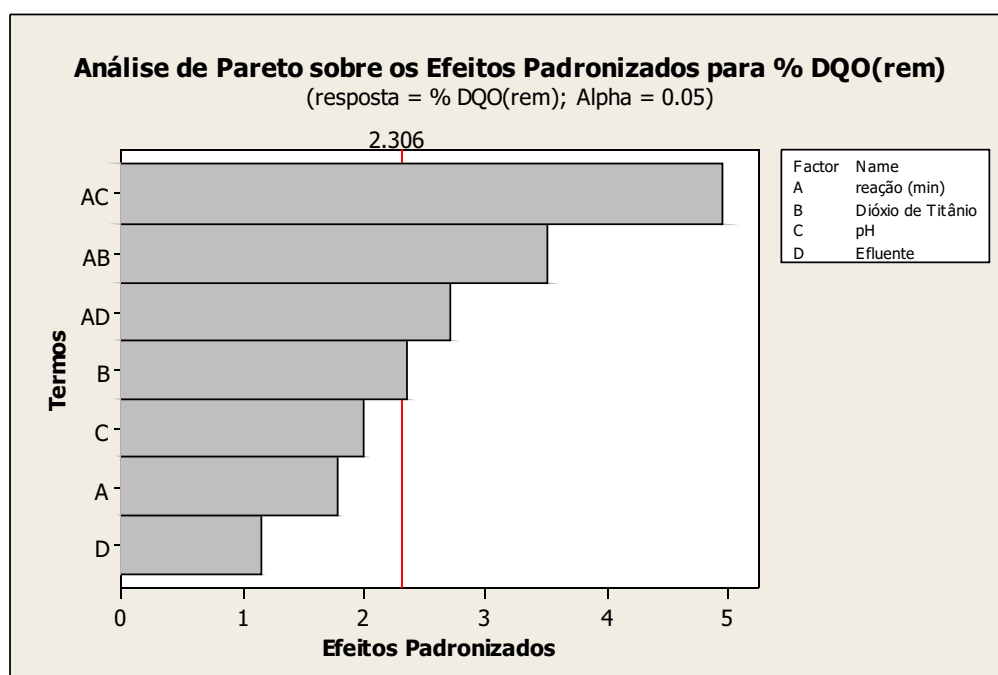


Figura 10. Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram o POA.

Figure 10. Pareto analysis for effects from studied variables over AOP system.

CONCLUSÕES

O uso de um reator fotoquímico aberto, caracterizado pela evaporação do efluente durante o processo oxidativo, pode ser empregado com eficiência para o pré-tratamento de afluente lácteo, sem comprometer a avaliação da cinética de reação. Ao avaliar a influência dos parâmetros investigados no POA, utilizando-se uma placa sem a presença de TiO_2 (teste em branco), verificou-se que a adição de água destilada (~ 180 mL) para a correção da taxa de evaporação, não alterou a redução nos valores de DQO. Também, os testes em branco possibilitaram comprovar um baixo rendimento da reação de fotólise dos compostos orgânicos no efluente lácteo, o que não interferiu propriamente na cinética do processo fotocatalítico. O planejamento de experimentos mostrou que, dentre as variáveis estudadas, a fase cristalina do TiO_2 anatase e os fatores de 2ª ordem envolvendo o tempo de reação foram as que apresentaram significância para o processo POA estudado.

A condição experimental 7 do planejamento fatorial (180 minutos de reação, TiO_2 -anatase, pH 5 e efluente *in natura*) foi a que apresentou o melhor resultado de degradação da matéria orgânica no afluente lácteo, resultando em remoção de DQO e de COT de, respectivamente, 54.77 ± 1.66 % e 38.37 ± 0.37 %. Possivelmente um sistema de pré-tratamento baseado em POA pode apresentar potencial aplicabilidade ao ser acoplado a sistemas biológicos para o posterior tratamento de afluentes lácteos, como por exemplo, o sistema de biodegradação por lodo ativado ou RAFA, reduzindo-se os riscos de sobrecarga e lavagem dos sistemas biológicos devido a oscilações da concentração de matéria orgânica neste afluente.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Marcos Fernandes de Oliveira, químico de Pesquisa e Desenvolvimento da DuPont. À Profª. Drª. Neusa Paes Leme e grupo de trabalho do Laboratório de Ozônio do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Aos revisores pelas contribuições técnicas e gramaticais para a melhoria deste artigo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alturkmani, A. 2007. Anaerobic Treatment of Whey in Stirred Batch Reactor. *Dairy Industry Effluents Treatment*: 1 - 8. Disponível em: <http://www.scribd.com/doc/7104871/Dairy-Industry-Effluents-Treatment-For-Publication>
- APHA-AWWA. 1998. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association American Water Works Association, (CD-ROM)
- Balannec B, Guiziou GG, Chaufer B, Baudry MR & Daufin G. 2002. Treatment of dairy process water by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination*, 147 (1-3): 89 - 94
- Banu JR, Anadan S, Kaliappan S & Yeom IT. 2008. Treatment of dairy wastewater using anerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*, (in press)
- Carp O, Huisman CL & Reller A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (1-2): 33-177
- Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC - INPE). 2008. <http://www7.cptec.inpe.br>
- Demirel B, Yenigun O & Onay TT. 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewater: a review. *Process Biochemistry*, 40 (8): 2583-2595
- EMBRAPA Gado de Leite (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária). 2008. <http://www.cnpqgl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/mercado/mercado.php>
- Faria EA, Rodrigues, IC & Borges RV. 2004. Estudo do impacto ambiental gerado nos corpos d'água pelo efluente da indústria de laticínio em Minas Gerais. Monografia para Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil: 74 p
- Ferreira IVL & Daniel LA. 2004. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 9 (4): 335-342
- Gutiérrez JLR, Encina PAG & Polanco FF. 2003. Anaerobic treatment of cheese production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, 37 (3): 271-276
- Janczukowicz W, Zielinski M & Debowski M. 2008. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology*, 99 (10): 4199 - 4205
- Laboratório de Ozônio / Divisão de Geofísica Espacial DGE/CEA/INPE. 2008. <http://www.dge.inpe.br/ozonio>

- Leal MCMR, Freire DMG, Cammarota MC & Sant'anna Jr GL. 2006. Effect of enzymatic hidrolisis on anaerobic treatment of dairy wastewater. *Process Biochemistry*, 41 (5): 1173-1178
- Mendes AA. 2004. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes com alto teor de lipídios previamente tratados com enzimas hidrolíticas. Dissertação Mestre em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, Brasil: 135 p
- Morgan J & Martin JF. 2008. Performance of an ecological treatment system at three strengths of dairy wastewater loading. *Ecological Engineering*, 33 (4): 195 - 209
- Peixoto ALC, Brito RA, Salazar RFS, Guimarães OLC & Izário Filho HJ. 2008. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. *Química Nova*, 31 (7): 1641 - 1647
- Perle M, Kimchies S & Shelef G. 1995. Some biochemical aspects of the anaerobic of dairy wastewater. *Water Research*, 29 (6): 1549-1554
- Rodríguez J, Candal RJ, Solís J, Estrada W & Blesa MA. 2006. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 135-152
- Salazar RFS. 2009. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, Brasil: 215 p
- Salazar RFS, Peixoto, ALC & Izário Filho HJ. 2010. Avaliação da metodologia 5220 D. closed reflux, colorimetric method para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em efluente lácteo. *Revista Analytica*, 44 (8): 55-61
- Souza TR. 2007. Proposta de um evaporador de um filme descendente com promotor de película usando energia solar. Tese Doutorado em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil
- Tobaldi DM, Tucci A, Camera-Roda G, Baldi G & Esposito L. 2008. Photocatalytic activity for exposed building materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 28: 2645-2652
- Umaña O, Nikolaeva S, Sánchez E, Borja R & Raposo F. 2008. Treatment of screened dairy manure by upflow anaerobic fixed bed reactors packed with waste tyre rubber and zeolite: Effect of the hydraulic retention time. *Bioresource Technology*, 99 (15): 7412 -7417
- Villa RD, Silva MRA, Nogueira RFP. 2007. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova*, 30 (8): 1799-1803
- Vourch M, Balannec B, Chaufer B, Dorange G. 2008. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 219: 190-202.