

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TiO_2 NA FOTODEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE LIGNINA

C. A.A.PEREIRA¹, L. J. TABORDA², J. QUINTILIANO^{2,3}, O.J. MELO², A.M. FERRARI-LIMA⁴, A.C. BARANA³, R.G. MARQUES¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química

² Faculdade de Telêmaco Borba, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Eng. Sanitária

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: rubianemarques@utfpr.edu.br

RESUMO – O efluente industrial de celulose e papel, apresenta uma alta carga orgânica, sendo de difícil tratamento por métodos convencionais, por isso faz-se necessário o estudo de técnicas avançadas de tratamento de efluentes para este setor. Uma alternativa complementar do tratamento é a fotocatalise heterogênea. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da concentração de catalisador na degradação de uma solução sintética de lignina, um composto presente em grandes quantidades no efluente de indústria de celulose e papel. Observou-se que a concentração de catalisador influi positivamente com limite de 1,5g/L de concentração na eficiência catalítica, e com concentrações maiores ocorreu uma diminuição da degradação da DQO do efluente, ocasionada pelo aumento da turbidez da amostra e redução da penetração da luz no sistema. Observa-se que a atividade do fotocatalisador sob irradiação ultravioleta teve um melhor desempenho para a degradação do efluente isto ocorre devido ao band gap do catalisador ser próximo de 3,2 eV o que leva a um comprimento de onda na região do UV.

1. INTRODUÇÃO

O setor de celulose e papel é um setor de grande representatividade mundial (Ko et al, 2009). Observa-se que no ano de dois mil e doze a produção mundial de polpas e papel foi estimada em torno de 166 milhões de toneladas de celulose e 400 milhões de toneladas de papel. E dentro deste quadro o Brasil ocupa o 4º lugar na produção de celulose e o 9º lugar na produção de papel no mundo. Sendo mais de 222 empresas ligadas diretamente ou indiretamente ao setor com atividade em mais de 539 municípios localizados em 18 estados brasileiros (BRASCELPA, 2014).

No mundo verifica-se que o processo de polpação predominante é a polpação kraft (Peralta-Zamora et al., 1997, Cardoso, 2006). Neste processo ocorre a deslignificação da polpa onde é gerado uma substância de alta carga orgânica, denominado “licor preto”, o qual passa por diversos processos de recuperação química, para poder reaproveitar os reagentes residuais e para ser utilizado como combustível em caldeiras de recuperação. A polpa produzida então passa por um processo chamado branqueamento o qual ocorre em diversas

etapas em que geram um efluente com elevada DQO, elevada toxicidade, turbidez, cor, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (Ali e Sreekrishnan, 2001; Andrade, 2006; Oliveira, 2010).

Muitas fábricas além de produzir a celulose tem a produção de papel integrada ao seu processo. Estas geram um efluente com uma mistura de resíduos oriundos da polpação e do efluente das máquinas de papel. Os efluentes gerados apresentam alta carga orgânica e são tratados em sua maioria através de processos químicos e biológicos. Mas muitas vezes esses processos não eliminam toda a carga tóxica, sendo necessário um polimento adicional utilizando técnicas avançadas de tratamento de efluentes para que este fique dentro das especificações ambientais (Ali e Sreekrishnan, 2001). Como exemplo tem-se a utilização do processo de ultrafiltração para completar o tratamento (Lopes, 2007 e Amaral, 2006).

Uma alternativa para o polimento destes efluentes estão no tratamento através dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) os quais são definidos como processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Polezi, 2003). Os processos de oxidação avançada (POA) são usados para oxidar os componentes orgânicos, complexos encontrados em águas residuais que são difíceis de degradar biologicamente em produtos finais mais simples (Metcalf&Eddy, 2003).

Os POAs podem ser utilizados em conjunto com outros tratamentos de efluentes, como pré-tratamento para a facilitação de operação de tratamento biológico posterior, ou como pós-tratamento para mineralização de compostos recalcitrantes de outros tratamentos.

Teixeira e Jardim (2004) afirmam que os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV).

Quando a oxidação química é utilizada, pode não ser necessária para oxidar completamente um dado composto ou grupo de compostos. Em alguns casos, a oxidação parcial é suficiente para tornar os compostos específicos mais sensíveis ao tratamento biológico subsequente ou para reduzir a sua toxicidade. O grau de degradação dos produtos de oxidação final pode ser caracterizado pela oxidação de um composto específico:

- Degradação primária: A mudança estrutural no composto de origem;
- Degradação aceitável (desarmar): A mudança estrutural no composto original, na medida em que a toxicidade é reduzida;
- Degradação final (mineralização): A conversão de carbono orgânico a CO_2 inorgânicos;
- Degradação inaceitável (fusão): A mudança estrutural no composto resultando em toxicidade aumentada (METCALF & EDDY, 2003).

Dentre os processos oxidativos avançados, tem-se a fotocatalise heterogênea, a qual se baseia na irradiação de um semicondutor. O processo se inicia com a radiação do semicondutor cuja energia seja igual ou superior à sua energia de “band gap”, ocorrendo a absorção de fótons e a geração de pares elétron-lacuna, os quais se dissociam em elétrons livres na banda de condução e lacunas na banda de valência com potencial para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água ou efluente adsorvido (HERRMANN, 1999; NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Os radicais hidroxilas são altamente oxidantes, e reagem com compostos orgânicos, podendo levar a mineralização completa dos mesmos.

Nesse contexto, a fotocatalise apresenta-se como uma alternativa para o polimento do efluente de celulose e papel em substituição à ultrafiltração. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da concentração de fotocatalisador no meio reacional e o comportamento deste sob irradiação visível ou ultravioleta.

2. Materiais e Métodos

O preparo do catalisador mássico foi o mesmo seguido por MARQUES (2005) e FERRARI (2011). A primeira etapa para a preparação do catalisador foi a lavagem do catalisador com água deionizada para a retirada de impurezas. A mistura foi filtrada à vácuo e o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h para a eliminação da água.

Após a limpeza do catalisador, o mesmo foi peletizado sob pressão de $3,0 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ em peletizador, triturado e peneirado (0,150 e 0,300 mm). O catalisador então foi calcinado a 500°C por 5 horas e armazenado.

A unidade reacional consistiu em um béquer de vidro de 1000 mL, com sistema de agitação magnética, um suporte, lâmpada 125 W da General Eletric (GE) emitindo luz ultravioleta (sem bulbo) ou visível (com bulbo), e caixa protetora para impedir a passagem da radiação ao exterior.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na unidade reacional em batelada, por 5 h, à temperatura ambiente, na presença de catalisador, variando a concentração de catalisador de 0,5 a 2,0g/L de concentração, contendo 500mL de solução de lignina (Audrich) a 200ppm, sob agitação magnética e irradiação de luz.

Foi realizado teste de fotólise, utilizando as mesmas condições reacionais do teste fotocatalítico, mas sem utilizar o catalisador.

3. Resultados

A DQO inicial da solução de lignina foi de 198mg/L e coloração de 560ppm de Co-Pt. No teste de fotólise e de adsorção, não foi verificada redução de DQO nem de cor. Os resultados obtidos de degradação de DQO estão apresentados na Figura 1 e de redução de coloração na Figura 2.

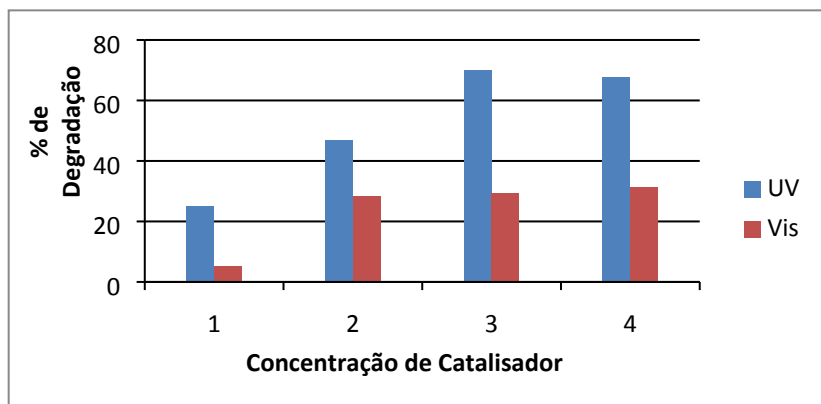


Figura 1- Porcentagem de degradação de DQO da solução de lignina sob radiação UV e Visível.

Observa-se na Figura 1 que o aumento de concentração até 1,5g/L levou a uma melhoria para a fotodegradação do efluente, reduzindo a DQO inicial em 69%. Verifica-se que a concentração de 2g/L acarretou em uma diminuição da redução da DQO isto ocorre devido ao aumento de turbidez no meio reacional levando a uma diminuição da penetração da radiação desfavorecendo o processo fotocatalítico em si, pois o mesmo depende da irradiação do semicondutor para a gerar os radicais hidroxila.

A radiação ultravioleta foi mais eficiente pois o seu comprimento de onda encontra-se na faixa ideal de comprimento de onda para o “band gap” de 3,2 eV.

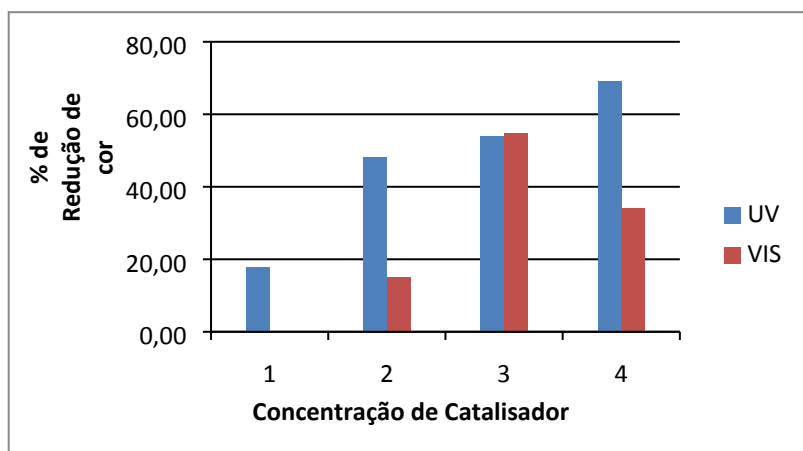


Figura 2- Porcentagem de redução da coloração da solução de lignina sob radiação UV e Visível

Para a coloração observa-se que ocorre uma maior redução com o aumento da concentração de catalisador com a radiação UV levando a uma redução máxima em torno de 68% para a concentração de 2,0g/L, e para a radiação visível ocorre uma queda de 20% da eficiência de degradação, quando a concentração do catalisador é elevada de 1,5g/L para 2,0 g/L, tendo um comportamento diferente do observado para a redução da DQO.

Essa diferença entre os comportamentos obtidos de coloração para a radiação visível e UV pode ser explicada devido ao fato de ser possível a formação de intermediários diferentes levando a compostos menos coloridos em radiação ultravioleta do que em radiação visível, por isso não observa-se o mesmo comportamento obtido com a degradação da DQO.

5. CONCLUSÃO

Verificou-se que o aumento de concentração do fotocatalisador levou a uma melhoria do processo até o limite de 1,5g/L, a partir deste valor observa-se que há uma perda de eficiência na redução de DQO, devido ao aumento de turbidez e uma diminuição da penetração de radiação.

Levando em consideração a concentração do catalisador, observa-se que correu a diminuição tanto da cor quanto da DQO do efluente, mostrando a eficiência do processo.

A fotocatalise heterogênea se demonstra um tratamento promissor para o polimento final do efluente oriundo de indústria de celulose e papel, já que este tem atividade de degradação da solução de lignina.

6. REFERÊNCIAS

- ALI, M., SREEKRISHNAN, T.R., 2001, "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review", **Advances in Environmental Research**, v. 5, pp 175–196
- AMARAL, K.J., 2006, Otimização e reuso da água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos, **Relatório Técnico**, Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ANDRADE, A. S., 2006, Qualidade da madeira, celulose e papel em Pinus taeda L.: Influência da idade e classe de produtividade, Dissertação de mestrado, UFPR
- CARDOSO, G., 2006, Fabricação de Celulose. Vol. 1, Ed: Senai. Curitiba – PR.
- FERRARI, A. M. C. C., 2011, Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível: Coagulação/Floculação/Fotocatalise, **Dissertação de mestrado**, Universidade Estadual de Maringá.

- HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, pp. 115–129, 1999.
- KO, C. H., HSIEH, P. H., CHANG, M.W., CHERN, J. M., CHIANG, S. M., TZENG, C. J., 2009, “Kinetics of pulp Mill effluent treatment by ozone-based process”, *Journal of Hazardous Materials*, v.168, pp. 875-881
- LOPES, R. J. F., 2007, Relatório de estágio supervisionado realizado na indústria KLABIN unidade MONTE ALEGRE, no município de Telêmaco Borba-PR, UTFPR, Campo Mourão.
- MARQUES, R. G., 2005, Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial. **Dissertação de Mestrado**. PEQ/DEQ/Universidade Estadual de Maringá.
- METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*. 4^o ed, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*. v. 21, n. 1, pp. 69-72. 1998.
- OLIVEIRA, S. C. T., 2010, Efeito do Tratamento do Hiperbárico na hidrólise de pasta Kraft com xilanase, **Dissertação de mestrado**, Universidade de Aveiro.
- PERALTA-ZAMORA, P. ESPÓSITO, E. REYES, J. DURAN, N., 1997, Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. *Química Nova*. v.20, pp.186-190.
- POLEZI, M. Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H₂O₂/UV) no Efluente de uma ETE para fins de Reuso. 2003. 97 p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)** – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.
- TEIXEIRA, C. P. A, JARDIM W. F., 2004, Caderno temático volume 3, **Processos oxidativos avançados**, Campinas.

<http://bracelpa.org.br/bra2/index.php>, acesso em 25/03/2015.