

II-217 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 EM REATOR COM FONTE DE RADIAÇÃO ARTIFICIAL NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA PAPELEIRA – INFLUÊNCIA DA CARGA DO CATALISADOR

Flávia Lima Cordeiro de Moura⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Laíse Alves Candido

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Carlos Antônio Pereira de Lima

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professor da Universidade Estadual da Paraíba.

Fernando Fernandes Vieira

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professor da Universidade Estadual da Paraíba.

Geralda Gilvânia Cavalcanti de Lima

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professor da Universidade Estadual da Paraíba.

Endereço⁽¹⁾: Rua José Francisco Sobrinho, 254 - Centenário – Campina Grande - PB - CEP: 58428-140 - Brasil - Tel: (83) 3341-6325 - e-mail: flavialcmoura@gmail.com

RESUMO

A indústria é um dos maiores responsáveis pela contaminação ambiental, devido ao grande volume de água utilizado em seus processos produtivos, que, após seus diferentes usos, tornam-se águas residuárias. Dentre estas, a indústria de papel à base de reciclagem de aparas é considerada uma das mais poluidoras, uma vez que, embora haja redução no consumo de água quando comparado ao processo de produção de papel a partir da celulose extraída da madeira, o volume de efluente gerado ainda é muito elevado, além de conter forte coloração, alto teor de matéria orgânica e substâncias muitas vezes tóxicas, necessitando, portanto, de destinação adequada. Diversos estudos de novos processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos e, entre eles, a degradação fotocatalítica heterogênea vem obtendo destaque como tecnologia de tratamento para este rejeito. Esta se baseia na combinação de fotoquímica e catálise, onde se faz necessário a presença de luz (UV) e de um catalisador (semicondutor) para conduzir a reação química. Neste contexto, desenvolveu-se este trabalho buscando avaliar a eficiência das reações fotocatalíticas, utilizando fonte de radiação artificial e dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, na degradação de efluentes provenientes do processo de produção de papel a partir da reciclagem de aparas, através da variação de parâmetros operacionais, destacando a influência da carga do catalisador. O sistema experimental consistia de um reator do tipo tanque, contendo um volume definido do efluente e um agitador magnético para garantir a homogeneização da amostra durante a exposição, por 4 horas consecutivas, à radiação de lâmpadas germicidas de 15 W, que emitiam radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm. Em cada experimento foram utilizados 1000 mL do efluente e a este aplicadas diferentes cargas do catalisador (0,1 e 0,5 %), intensidades luminosas ($1,209 \text{ mW/cm}^2$ e $1,679 \text{ mW/cm}^2$) e pH do meio (5,0 e 9,0). Durante o processo, as amostras, retiradas inicialmente e a cada 60 minutos, eram centrifugadas e submetidas à análise para acompanhar a taxa de variação da demanda química de oxigênio (DQO). Como resultado observou-se que a elevação da carga de TiO_2 , de 0,1% para 0,5%, representou uma redução da eficiência de remoção da DQO na maioria dos experimentos realizados, quando mantidas constantes as demais condições. O melhor resultado foi obtido para o experimento envolvendo pH ácido, carga do catalisador de 0,1% e intensidade máxima de radiação, sendo estas as condições otimizadas para o processo, com uma eficiência de 44,84%.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria de Papel, Tratamento de Efluentes, Processos Oxidativos Avançados, Fotocatálise Heterogênea, DQO.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico industrial acarretou o surgimento de diversos produtos que são essenciais na sociedade contemporânea. Entretanto, essa atividade é um dos fatores de contaminação ambiental, principalmente pelo acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve riscos através do transporte e disposição inadequada; e a ineficiência dos processos de degradação do produto, o que implica na geração de resíduos (WEBER, 2009).

Os recursos hídricos têm demasiada importância no desenvolvimento das atividades econômicas. As indústrias utilizam estes recursos em diversos processos, entre eles, na incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; em sistemas de resfriamento e geradores de vapor; e esgotos sanitários dos funcionários (WEBER, 2009).

Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando, assim, os efluentes líquidos. A preocupação com a destinação adequada desses efluentes tem crescido a cada dia, aumentando a responsabilidade das indústrias poluidoras em se adequarem aos padrões exigidos pela legislação.

Dentre os diversos tipos de indústrias, a de papel se destaca não apenas pela sua importância econômica, mas por serem as grandes potenciais poluidoras de corpos hídricos, pois necessita de uma grande quantidade de água em seu processo produtivo, o que acaba gerando também grande volume de efluentes contendo forte coloração, alto teor de matéria orgânica e substâncias muitas vezes tóxicas. Embora haja redução no consumo de água quando comparado ao processo de produção de papel a partir da celulose extraída da madeira, no processo de reciclagem de aparas este volume ainda é muito elevado. O lançamento desses despejos in natura gera inconvenientes, como por exemplo, alterações nos corpos hídricos, o desprendimento de odores desagradáveis, mortandade de peixes dentre outros.

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais. Devido às elevadas concentrações de compostos minerais, removidos dos papéis a serem reciclados, presentes no efluente, buscou-se avaliar a viabilidade da aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) como tecnologia de tratamento para este rejeito. Estes baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), agentes oxidantes capazes de mineralizar os compostos orgânicos presentes nos efluentes e gerar produtos não tóxicos e de fácil degradação.

Dentre os POAs, encontra-se a fotocatalise heterogênea que envolve a combinação de fotoquímica e catálise na presença de luz solar ou artificial e de um catalisador para conduzir a reação química, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais utilizado por apresentar, dentre outras vantagens, não toxicidade, baixo custo e estabilidade química.

Neste contexto, desenvolveu-se este trabalho com objetivo avaliar a eficiência do TiO_2 , quando utilizado na aplicação da fotocatalise heterogênea com fonte de radiação artificial na degradação de efluentes provenientes da indústria de papel, através da variação de parâmetros operacionais, tais como carga do catalisador, pH do meio e intensidade de radiação, destacando a influência da carga do catalisador. Ao final, propõem-se modelos cinéticos para a degradação do efluente estudado, levando em consideração o tipo de reator e o catalisador utilizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida nas dependências do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), em Campina Grande – PB, no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

O sistema experimental consiste de um reator tipo tanque, composto por um vaso cilíndrico (Becker) e confeccionado em vidro pirex com capacidade de 1000 mL, contendo um volume definido do efluente, periodicamente cedido por uma indústria de papel a partir de reciclagem de aparas localizada na cidade de Campina Grande – PB, ao qual era adicionado o catalisador (TiO_2), e um agitador magnético para garantir a homogeneização do efluente durante a exposição por 4 horas à radiação de lâmpadas germicidas de 15 W, que emitiam radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm, como ilustra a Figura 1.



Figura 1: Reator fotocatalítico tipo tanque.

Com o objetivo de aperfeiçoar o processo da fotocatalise, foi realizado um planejamento experimental 2^3 , obtendo-se 8 experimentos a serem realizados. Em cada experimento eram utilizados 1000 ml do efluente, o qual era analisado frente à influência da variação dos parâmetros: pH do meio, carga do catalisador e intensidade de radiação. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados o planejamento e a matriz experimental utilizados na pesquisa, respectivamente.

Tabela 1: Planejamento experimental.

Parâmetros	Níveis	
pH do meio	5,0	9,0
Carga catalisador (%)	0,1	0,5
Intensidade de radiação (mW/cm^2)	1,209	1,679

Tabela 2: Matriz experimental.

Exp.	Carga de catalisador	pH	Intensidade de Radiação
1	0,1 %	5,0	1,209 mW/cm^2
2	0,5 %	5,0	1,209 mW/cm^2
3	0,1 %	9,0	1,209 mW/cm^2
4	0,5 %	9,0	1,209 mW/cm^2
5	0,1 %	5,0	1,679 mW/cm^2
6	0,5 %	5,0	1,679 mW/cm^2
7	0,1 %	9,0	1,679 mW/cm^2
8	0,5 %	9,0	1,679 mW/cm^2

Inicialmente, retirava-se uma amostra do efluente bruto e, posteriormente, uma a cada 60 minutos, totalizando 5 amostras por experimento, que eram centrifugadas e, em seguida, analisadas em triplicata para acompanhar a taxa de variação demanda química de oxigênio (DQO), de acordo com a metodologia padrão (APHA, 1995).

RESULTADOS

O planejamento experimental consistia em avaliar a influência da variação da carga de TiO_2 aplicada ao processo fotocatalítico na redução da DQO do efluente da indústria papelreira. As Figuras 2 a 5 representam o comportamento cinético destas reduções para os experimentos realizados, destacando a influência da carga de TiO_2 e considerando os diferentes valores do pH do meio e da intensidade de radiação.

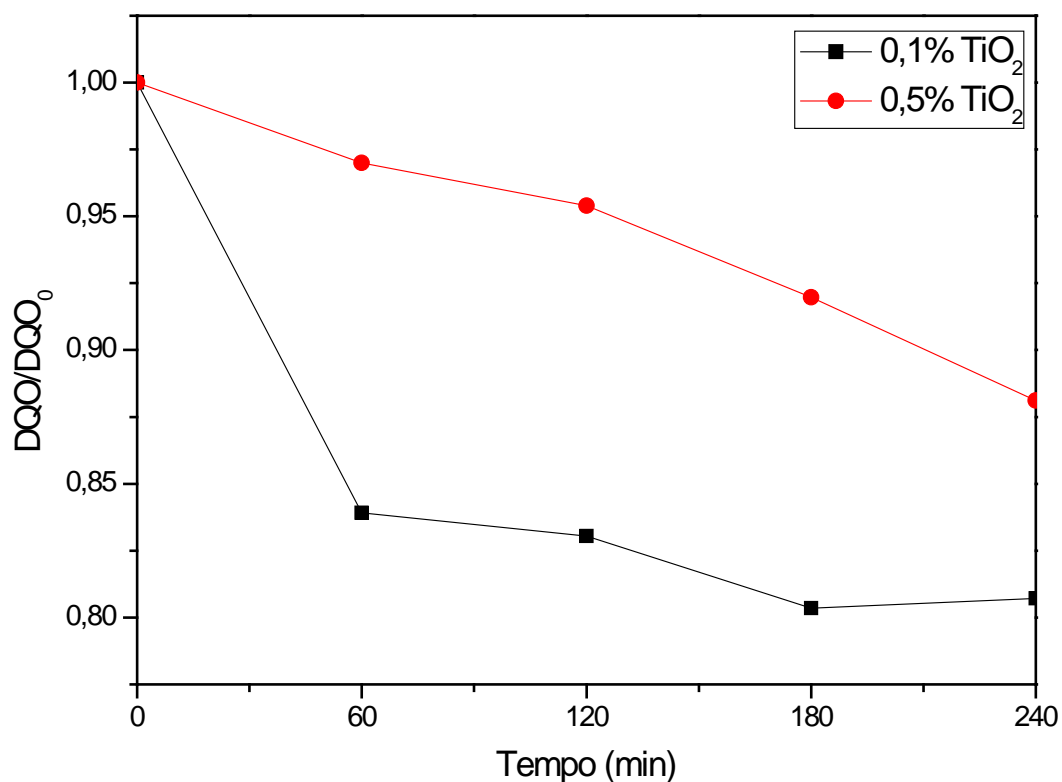


Figura 2: Redução da DQO para os experimentos com pH 5,0 e potência de 1,209 mW/cm².

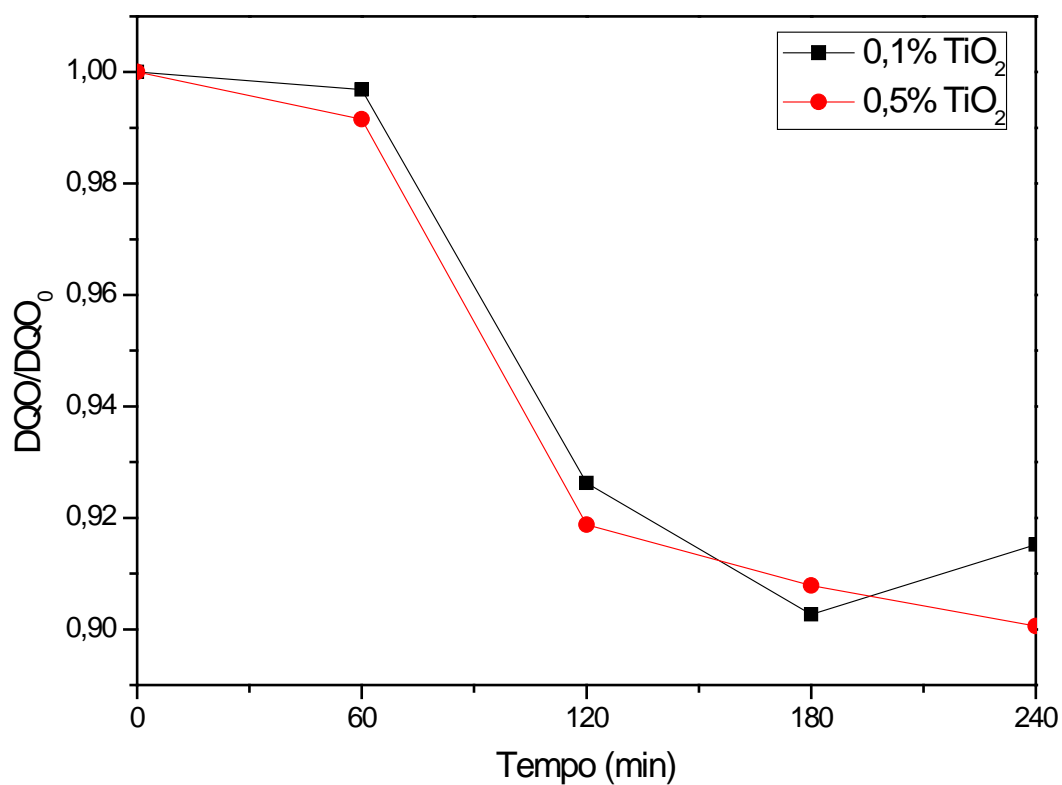


Figura 3: Redução da DQO para os experimentos com pH 9,0 e potência de 1,209 mW/cm².

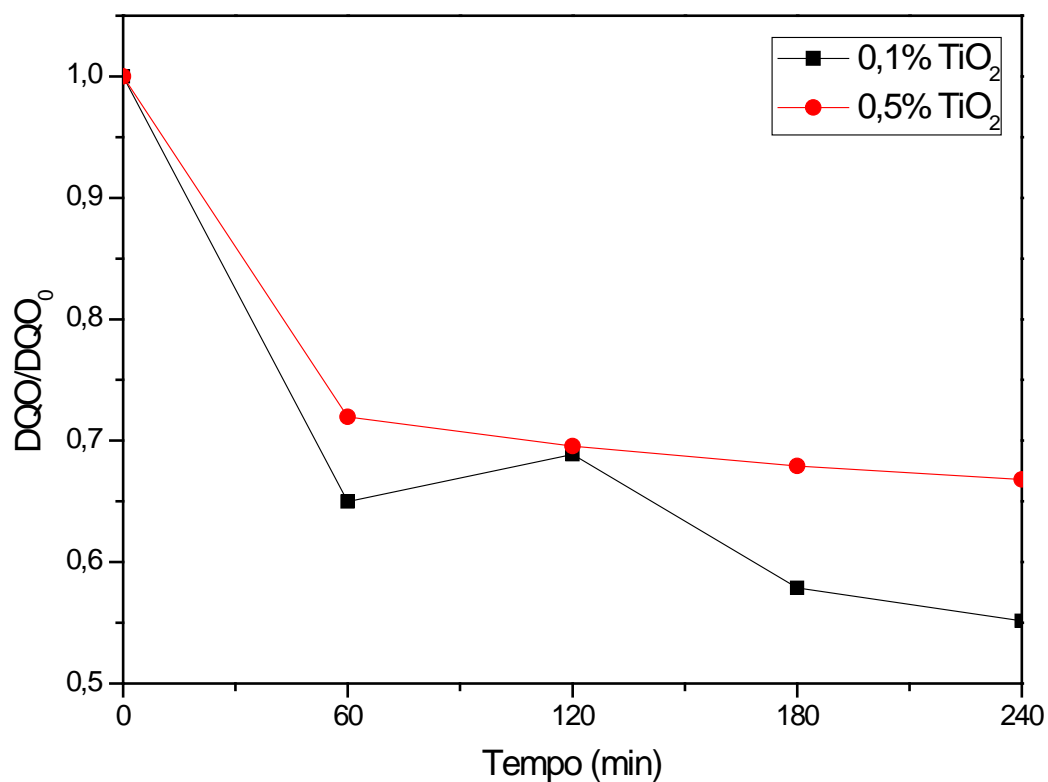


Figura 4: Redução da DQO para os experimentos com pH 5,0 e potência de 1,679 mW/cm².

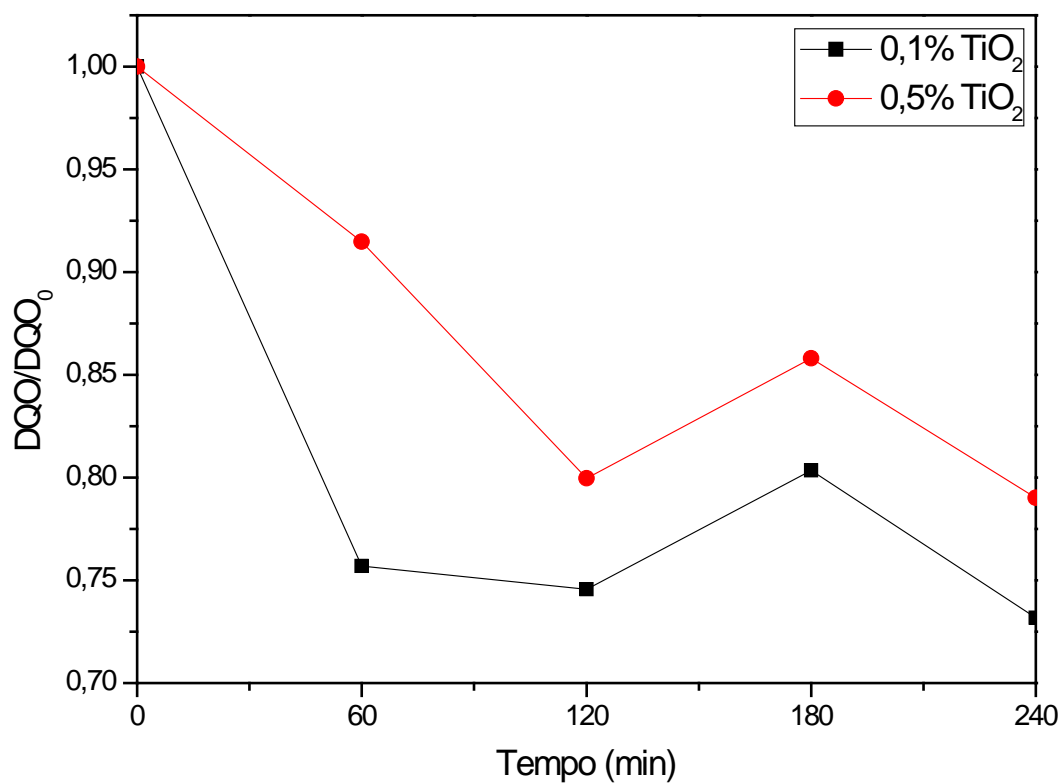


Figura 5: Redução da DQO para os experimentos com pH 9,0 e potência de 1,679 mW/cm².

Com os dados obtidos através do monitoramento do efluente durante o processo fotocatalítico foi possível obter ainda as constantes cinéticas de degradação (K). As Tabelas 3 e 4 apresentam estes valores, assim como os valores iniciais e finais da DQO, DQO_i e DQO_f , respectivamente, e as eficiências de degradação, para cada um dos experimentos realizados.

Tabela 3: Eficiências de degradação e constantes cinéticas para os experimentos com 0,1% TiO_2 .

Experimento com 0,1% TiO_2	DQO_i (mgO_2/L)	DQO_f (mgO_2/L)	Degradação (%)	Constante Cinética (K) (min^{-1})	R^2
pH 5,0 e 1,209 mW/cm^2	536,51	433,03	19,29	$7,87 \times 10^{-4}$	0,57
pH 9,0 e 1,209 mW/cm^2	262,68	240,41	8,48	$4,61 \times 10^{-4}$	0,73
pH 5,0 e 1,679 mW/cm^2	234,15	129,16	44,84	$2,18 \times 10^{-3}$	0,70
pH 9,0 e 1,679 mW/cm^2	316,21	231,38	26,83	$9,42 \times 10^{-4}$	0,31

Tabela 4: Eficiências de degradação e constantes cinéticas para os experimentos com 0,5% TiO_2 .

Experimento com 0,5% TiO_2	DQO_i (mgO_2/L)	DQO_f (mgO_2/L)	Degradação (%)	Constante Cinética (K) (min^{-1})	R^2
pH 5,0 e 1,209 mW/cm^2	364,56	321,23	11,88	$5,11 \times 10^{-4}$	0,97
pH 9,0 e 1,209 mW/cm^2	329,60	296,84	9,94	$4,96 \times 10^{-4}$	0,82
pH 5,0 e 1,679 mW/cm^2	214,74	143,42	33,21	$1,44 \times 10^{-3}$	0,55
pH 9,0 e 1,679 mW/cm^2	249,61	197,24	20,98	$8,92 \times 10^{-4}$	0,66

Com relação à influência da carga do catalisador, os resultados obtidos nos mostraram que a elevação da carga de TiO_2 , de 0,1% para 0,5%, representou uma redução da eficiência de remoção da DQO na maioria dos experimentos realizados, quando mantidas constantes as demais condições. Isto pode ser atribuído ao fato de que a concentração de 0,5% de TiO_2 pode ser muito elevada, chegando a impedir a penetração da radiação e reduzindo, assim, a eficiência do processo. Além disso, deve-se considerar que os demais parâmetros, pH do meio e intensidade de radiação, também exercem influência nas reações fotocatalíticas e serão, portanto, discutidas em trabalhos futuros.

Considerando as variações de carga do catalisador, pH do meio e intensidade de radiação, a utilização do TiO_2 como catalisador alcançou a eficiência máxima de redução de DQO para o efluente em questão na ordem de 44,84%, com constante cinética de $2,18 \times 10^{-3} min^{-1}$. Este desempenho foi verificado no experimento que envolvia pH 5,0, carga do catalisador de 0,1% e potência de 1,679 mW/cm^2 , sendo estas as condições otimizadas para o processo. Este resultado pode ser explicado devido ao pH, que em meio ácido favorece a formação de radicais hidroxilas, aumentando, assim, a velocidade da reação.

CONCLUSÕES

A maioria dos experimentos nos quais foram empregadas carga de TiO_2 de 0,1% apresentou maiores reduções da DQO do efluente da indústria papaleira. Entretanto, não se pode considerar que esta seja a carga ótima para o processo, devido ao amplo intervalo de variação. Sugere-se, portanto, que outras pesquisas sejam realizadas com intervalos de variação da carga de TiO_2 menores, afim de se obter a concentração ideal do catalisador para o processo em questão.

Concluiu-se, ainda, que o experimento que envolvia carga de TiO_2 de 0,1%, potência de 1,679 mW/cm^2 e pH do meio 5,0 apresentou o melhor resultado, chegando a uma redução de 44,84% na DQO inicial do efluente. Este resultado indica que, nestas condições, o processo fotocatalítico irradiado com fonte artificial e utilizando o TiO_2 como catalisador em suspensão apresenta eficiência significativa na redução da carga poluidora do efluente da indústria papaleira.

Neste trabalho foi avaliada apenas a influência da variação da carga de TiO_2 . Entretanto, deve-se considerar que os demais parâmetros, pH do meio e intensidade de radiação, também exercem influência nas reações fotocatalíticas e serão, portanto, discutidas em futuros trabalhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. AWWA.WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 15 ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1995, 1134p.
2. FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, n.4, p. 335-342, out/dez 2004.
3. MACEDO, L.C. Remediação de Águas Residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos Parâmetros Experimentais Aplicados a Fotocatálise Eletroquímica. Londrina: Universidade Estadual de Londrina - UEL. Artigo Semina: Ciências Exatas e Tecnologias, Londrina, Vol 27, 2006.
4. PASCHOALINO, M. P. Utilização da fotocatálise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas. Campinas. 2006. Dissertação de Mestrado em Química Analítica. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, 2006.
5. WEBER, A., HAIDUK, A., SLOBODA, J., LORSCHIEDER, C. A. Tratamento de Efluentes Líquidos da Indústria de Papel. 9ª SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - FAFIUV. 2009. União da Vitória, 2009.