

Estudo comparativo entre a fotocatalise com TiO_2 e ZnO para com a eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais de papel e celulose

Comparative study between photocatalysis with TiO_2 and ZnO with eletrofloculação for the treatment of industrial effluent of pulp and paper

Estudio comparativo entre la fotocatalisis con TiO_2 y ZnO para con la electrolfloculación para el tratamiento de efluentes industriales de papel y celulosa

Marco Antonio Cardoso de Souza

Mestrando em Engenharia e Ciências de Materiais, UEPG, Brasil
marko.cardoso@hotmail.com

Diéury de Lima Carvalho

Mestrando em Engenharia e Ciências de Materiais, UEPG, Brasil
dieury_tb@hotmail.com

Jefferson Alex do Nascimento Colc

Graduando em Engenharia Civil, FATEB, Brasil.
jcolc.eng@gmail.com

RESUMO

Devido as grandes preocupações em relação a poluição ambiental seja a mesma proveniente do descarte inadequado de materiais domésticos ou indústrias, hodiernamente buscam-se alternativas para que promovam um bom desenvolvimento de produtos sem agredir o meio ambiente ou que permitam o tratamento dos resíduos gerados no decorrer do processo industrial de uma maneira eficiente e barata. O presente artigo tem como finalidade avaliar e comparar a eficiência do tratamento de efluentes industriais de papel e celulose utilizando a eletrofloculação que consiste em uma floculação sem a utilização de produtos químicos e a fotocatalise heterogênea que promove uma oxi-redução dos compostos orgânicos presentes no efluente industrial utilizando para tanto óxidos semicondutores como dióxido de titânio TiO_2 e o óxido de zinco ZnO , promovendo assim um tratamento do efluente sem geração de lodo residual. Para tanto se avaliaram os parâmetros de pH, coloração e demanda química de oxigênio. A maior eficiência foi observada na coloração do efluente industrial com uma redução de 82,34% para eletrofloculação e de 72,07% para o dióxido de titânio e 67,34% para o óxido de zinco; para a demanda química de oxigênio se obteve uma redução de 72,90% para eletrofloculação e de 69,49% para o TiO_2 e 61,09% para o óxido de zinco. Desta maneira pode-se concluir que ambas as técnicas são alternativas eficientes para o tratamento de efluentes indústrias de papel e celulose.

Palavras Chaves: Efluente Industrial, Eletrofloculação, Fotocatálise

ABSTRACT

Due to major concerns about environmental pollution, be the same from improper disposal of domestic materials or industries. Nowadays, alternatives are sought to promote a good product development without harming the environment or that allow the treatment of the waste generated in the course of the industrial process in an efficient and inexpensive way. The purpose of this article is to evaluate and compare the efficiency of the treatment of industrial paper and cellulose effluents using the electroflocculation that consists of a flocculation without the use of chemical products and the heterogeneous photocatalysis that promotes an oxy-reduction of the organic compounds present in the effluent industrial process using both semiconductor oxides such as titanium dioxide TiO_2 and zinc oxide ZnO , promoting a treatment of the effluent without generation of residual sludge. For that, the parameters of pH, coloration and chemical oxygen demand were evaluated. The highest efficiency was observed in the color of the industrial effluent with a reduction of 82.34% for electroflocculation and of 72.07% for titanium dioxide and 67.34% for zinc oxide; for the chemical oxygen demand, a reduction of 72.90% was obtained for electroflocculation and 69.49% for TiO_2 and 61.09% for zinc oxide. In this way, it can be concluded that both techniques are efficient alternatives for the treatment of effluent pulp and paper industries.

Keywords: Industrial Effluent, Electroflocculation, Photocatalysis

RESUMEN

Debido a las grandes preocupaciones en relación a la contaminación ambiental es la misma proveniente del descarte inadecuado de materiales domésticos o industrias, se buscan alternativas para que promuevan un buen desarrollo de productos sin agredir el medio ambiente o que permitan el tratamiento de los residuos generados en el transcurso del proceso industrial de una manera eficiente y barata. El presente artículo tiene como finalidad evaluar y comparar la eficiencia del tratamiento de efluentes industriales de papel y celulosa utilizando la electrofloculación que consiste en una floculación sin la utilización de productos químicos y la fotocatalisis heterogénea que promueve una oxi-reducción de los compuestos orgánicos presentes en el efluente industrial utilizando para tanto óxidos semicondutores como dióxido de titanio TiO_2 y el óxido de zinc ZnO , promoviendo así un tratamiento del efluente sin generación de lodo residual. Para ello se evaluaron los parámetros de pH, coloración y demanda química de oxígeno. La mayor eficiencia fue observada en la coloración del efluente industrial con una reducción del 82,34% para electrofloculación y del 72,07% para el dióxido de titanio y el 67,34% para el óxido de zinc; para la demanda química de oxígeno se obtuvo una reducción del 72,90% para electrofloculación y del 69,49% para el TiO_2 y el 61,09% para el óxido de zinc. De esta manera se puede concluir que ambas técnicas son alternativas eficientes para el tratamiento de efluentes industrias de papel y celulosa.

Palabras Claves: Efluente Industrial, Electrofloculación, Fotocatálisis

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais um dos grandes problemas que a humanidade está sofrendo é com os recursos naturais, sendo os mesmos limitados, para não falar temos as fontes de água ao redor do planeta, sendo contaminados diariamente sendo os mesmos por fatores industriais, residenciais entre outros. Por este motivo buscam-se técnicas de custo baixo e de fácil aplicação para o tratamento de efluentes industriais, para que assim não haja um controle de poluição. Um dos grandes fatores que é considerado para tal estudo de contaminação é a redução da DQO (demanda química de oxigênio), e a cor do efluente, para assim ser descartado, algumas das técnicas que mais se sobressaem para tal tratamento é a eletrofloculação e fotocatalise heterogênea pelo seu baixo custo.

2. OBJETIVOS

- Analisar como ocorre os processos de eletrofloculação e fotocatalise heterogênea para tratamento de efluentes industriais.
- Analisar qual dos processos apresenta uma maior eficiência para o tratamento de efluentes industriais.
- Avaliar a redução dos parâmetros de coloração, pH, condutividade, DQO do efluente durante o decorrer do tratamento.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada no decorrer do presente artigo consiste em se avaliar a eficiência de dos processos durante o tratamento de efluentes industriais de papel e celulose, analisando a eficiência dos mesmos através de testes laboratoriais aferindo-se parâmetros característicos dos efluentes como pH, coloração, demanda química de oxigênio, condutividade elétrica, com a finalidade de determinar se os mesmos proporcionam um adequado tratamento do efluente industrial analisado.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Tratamento de Efluentes

Para BELAN (2014) a maior parte dos geradores de efluentes e águas residuais que necessitam de tratamentos antes de serem descartadas adequadamente são as grandes indústrias devido ao grande consumo de água existe nos processos industriais.

De acordo com NETO (2011) nos dias atuais existem inúmeras técnicas que permitem se promover um tratamento de efluentes industriais e água com a finalidade de remover dos mesmos substâncias tóxicas perigosas para o meio ambiente se por métodos de coagulação ou flotação entre outros.

Desta maneira torna-se necessário a criação ou aprimoramento de processos que tenham como finalidade promover um tratamento adequado de efluentes industriais sem que os

mesmos por sua vez agridam ao meio ambiente, no presente artigo será analisado a aplicação de duas técnicas para se realizar o tratamento de efluentes industriais de papel e celulose.

4.2. Eletrofloculação

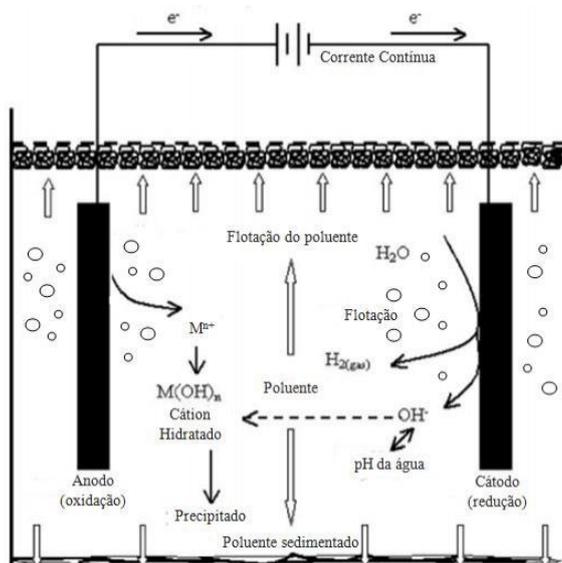
O processo de eletrofloculação se baseia no princípio da floculação convencional que por sua vez de acordo com MACHADO (2007) consiste em se promover uma maior aglomeração das partículas elevando desta maneira a sua granulometria e assim facilitar com que ocorra uma remoção deste aglomerado do meio líquido.

A principal finalidade do processo de eletrofloculação consiste em promover uma eliminação de contaminantes estando os mesmos em suspensão ou emulsificados no efluente analisado (NETO,2011).

No decorrer do processo de eletrofloculação utiliza-se uma determinada corrente elétrica para promover a formação dos flocos e que por sua vez não resulta na formação de lodo residual (FLECK,2013).

Para a realização da eletrofloculação acrescenta-se o efluente industrial em um copo de Becker e é colocado no interior do mesmo e em contato com o efluente dois eletrodos metálicos por aonde se passa uma corrente elétrica que por sua vez promove o processo, portanto pode-se concluir que o mesmo se comporta como uma célula eletrolítica. (BELAN,2014) conforme demonstrado na figura 1.

Figura 1: Exemplo de célula eletrolítica



Fonte: GOBBI

De acordo com BELAN (2014) durante a eletrofloculação durante a passagem de uma corrente elétrica através dos eletros que podem ser de ferro, alumínio ou outros metais ocorre a liberação de íons metálicos de acordo com o material do eletrodo que por sua vez possibilitam para que ocorra um processo de oxidação no efluente industrial e assim aglomerando as partículas presentes no mesmo em flocos maiores.

Para EWERLING (2014) O processo eletroquímico pode ser dividido em quatro etapas principais sendo as mesmas:

1. Geração de pequenas bolhas de gás no interior do efluente;
2. Interação entre as bolhas de gás e partículas suspensas no meio;
3. Adsorção das bolhas de gás na superfície das partículas;
4. Elevação do floculo formado.

Para NETO (2011) a eletrofloculação tem como vantagem em relação as outras técnicas o fato de que a mesma proporciona além da transferência de fases presentes nos efluentes, o fato de que a mesma proporciona uma oxidação do mesmo possibilitando desta maneira uma elevada eficiência do mesmo.

De acordo com DELLAGO (2012) o processo eletroquímico pode ser utilizado para o tratamento de diversos efluentes industriais pois o mesmo apresenta uma elevada eficiência para a remoção de matéria orgânica e inorgânica suspensa nos mesmos, utilizando para tantos equipamentos de simples montagem e compactados e que permitem um fácil controle e operação do processo.

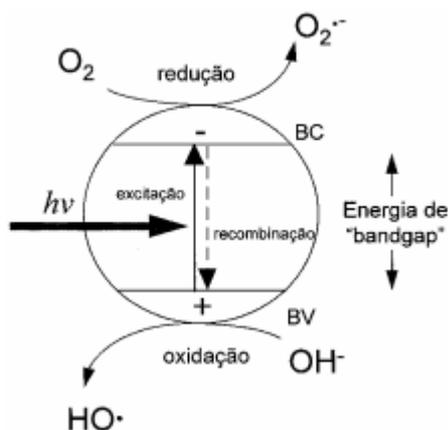
4.3 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea consiste em um processo oxidativo avançado (POA) que vem sendo amplamente estudados e utilizados com a finalidade de se promover a remoção de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais e no tratamento de água (NETO,2011).

Para a realização do mesmo é necessário que um fóton emitido por uma determinada fonte luminosa como uma lâmpada interaja com os elétrons presentes na banda de valência de um catalisador fornecendo desta forma uma energia de gap gerando uma excitação do elétron que por sua vez resultara em um salto quântico do elétron da banda de valência para a banda de condução, dando origem a um par elétron buraco (Nogueira, 1997).

Desta maneira para que o processo fotocatalítico ocorra torna-se necessário que exista uma ativação do catalisador utilizado através de uma fonte luminosa como demonstrado na figura 2.

Figura 2: Esquemática do Processo de Fotocatálise Heterogênea



Fonte: Nogueira

Posteriormente devido a formação do par elétron buraco ocorre a geração de radicais hidroxilas devido a interação dos óxidos dos catalisadores com a luz e a água presente no efluente industrial que por sua vez interagem com a matéria orgânica proporcionando uma reação de oxi-redução degradando a mesma.

4.4 Parâmetros de Análise

Para se realizar a determinação da eficiência do tratamento do efluente industrial através dos processos de fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio, óxido de zinco e da eletrofloculação realizou-se a análise de determinados parâmetros antes e após os tratamentos para comprovar a técnica utilizada é viável. Os parâmetros utilizados para tanto foram as análises do pH, coloração do efluente industrial, a demanda química de oxigênio (DQO), temperatura e a condutividade do mesmo.

PH: O pH por sua vez determina a alcalinidade e acidez do efluente variando seu valor de 0 a 14 através da análise da concentração de íons de hidrogênio existente no mesmo o que por sua vez pode influenciar na carga das partículas presente no efluente industrial (BELLAN, 2014).

Coloração: A coloração do efluente industrial que analisa principalmente a quantidade de material orgânico que se encontra suspenso no efluente industrial o mesmo depende também dos componentes químicos que são utilizados no decorrer do processo industrial bem como das substâncias que podem ser obtidas no decorrer do mesmo.

Turbidez: A turbidez verifica a redução da transparência do efluente baseada na quantidade de materiais em suspensão que dificultam a passagem de luz do meio para o efluente (BELAN, 2014).

Demanda química de oxigênio: A DQO ou demanda química de oxigênio que por sua vez analisa a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) consumido em meio ácido que ocasiona à

degradação de matéria orgânica presente no efluente industrial, desta maneira determinando se o mesmo é biodegradável ou não;

Condutividade: A condutividade elétrica consiste na capacidade de uma quantidade do efluente industrial conduzir ou não corrente elétrica, e a temperatura que consiste na agitação das moléculas do efluente quando ocorre o aquecimento ou resfriamento do mesmo.

4.5. Efluente Industrial

De acordo BELLAN (2014) os efluentes indústrias carregam diversas substâncias e contaminantes no decorrer do processo industrial devido a grande utilização de água nos mesmos, resultando desta maneira uma grande quantidade de efluente industriais que necessitam de um tratamento antes de serem descartados.

Para a realização do presente estudo o uma certa quantidade de efluente industrial foi coletado em uma determinada indústria produtora de celulose e papel e o mesmo foi caracterizado para determinação dos parâmetros, cor aparente, Demanda Química de Oxigênio, pH; condutividade, temperatura e turbidez para realizar uma caracterização do mesmo e posteriormente uma comparação destes valores para com os obtidos após os tratamentos e assim determinar a eficiência dos processos utilizados.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente para a realização dos experimentos para o tratamento do efluente industrial se utilizou os seguintes materiais:

- tubos cilíndricos;
- Efluente industrial;
- Água destilada;
- Sal (cloreto de sódio);
- Solução catalítica;
- Solução digestora;
- Bloco digestor;
- Tubos de ensaio de vidro;
- Cubeta de vidro;
- 1 espátula;
- Garras do tipo “jacaré”;
- 2 fios de cobre de cerca de 20 cm cada um;
- Filtro de papel;
- Funil;
- 2 béqueres de 1000 mL ou 500mL;
- 1 condutivímetro;
- 1 calorímetro;
- 1 pHmetro;

- 1 espectrômetro;
- transformador de energia;

Realizou-se uma coleta de uma determinada amostra de efluente industrial bruto em uma empresa produtora de papel e celulose e se analisou os parâmetros de pH, demanda química de oxigênio, coloração temperatura, condutividade e turbidez do mesmo obtendo assim os valores apresentados na tabela 1 com a finalidade se comparar os mesmos com os resultados obtidos após a realização dos tratamentos.

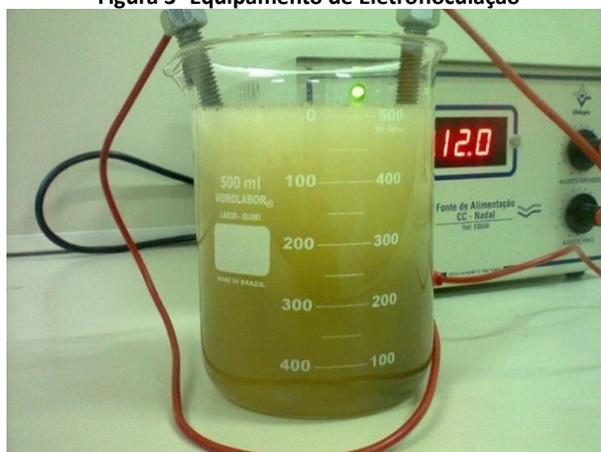
Tabela 1- Resultados obtidos da análise do efluente bruto

| Parâmetro | Valor |
|-----------|--------------------------------|
| pH | 9,84 |
| Cor | 3124 uC |
| DQO | 2587,6 mg de O ₂ /L |

Fonte: Elaborado pelos autores

A seguir se realizou a montagem dos equipamentos necessários para a realização dos tratamentos por eletrofloculação conforme demonstrado na figura 1 aonde para o mesmo foi utilizando para tanto uma fonte alimentadora, dois cabos banana , e duas barra metálicas para promover a passagem de corrente elétrica e um copo de bécker de 500mL.

Figura 3- Equipamento de Eletrofloculação



Fonte: Elaborado pelos autores

Para a montagem do equipamento de fotocatalise heterogênea utilizou-se um suporte universal com garras, uma lâmpada de luz ultravioleta um agitador com aquecimento, copo de Becker de 500mL e um gerador de hidrogênio como mostrado na figura 4.

Figura 4 – Equipamento para fotocatalise heterogenia

Fonte: Elaborado pelos autores

Após realizar o tratamento do efluente, o mesmo foi filtrado em filtro simples, para assim verificar o resultado obtido dos procedimentos realizados, como mostrado na figura 5.

Figura 5 – Filtragem do efluente após tratamentos

Fonte: Elaborado pelos autores

Para a realização do tratamento do efluente industrial através da eletrofloculação acrescentou-se em um copo de Becker 500 mL o efluente industrial com o auxílio de uma proveta graduada e juntamente com o mesmo uma amostra de 15 gramas de cloreto de sódio (NaCl) e colocou-se no interior do mesmo as barras metálicas para promover a passagem de corrente elétrica para o meio conectados a mesma com um fonte elétrica de aproximadamente 12 volts, realizou-se o tratamento por volta de aproximadamente 30 min ,

realizando coletas do mesmo de 10 em 10 min para realização da análise dos parâmetros característicos do efluente, aonde se obteve os valores presentes na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros após tratamento com eletrofloculação

| Tempo (min) | Degradação | Remoção de Cor | pH | Condutividade |
|-------------|-------------|----------------|------|---------------|
| 0 | 0 | 0 | 10,6 | 47 |
| 5 | 0,176807783 | 0,168834356 | 10,8 | 42,5 |
| 10 | 0,364915839 | 0,480698705 | 11 | 51,9 |
| 15 | 0,549496318 | 0,629764826 | 11 | 44,8 |
| 20 | 0,605664968 | 0,718537832 | 11,5 | 52,3 |
| 25 | 0,597572021 | 0,736463767 | 11,8 | 45,1 |
| 30 | 0,729082666 | 0,823405669 | 12 | 52,7 |

Fonte: Elaborado pelos autores

Para o processo de fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio se acrescentou aproximadamente uma amostra de 500 ml de efluente industrial em um copo de Becker e em seguida adicionou-se uma amostra de dióxido de titânio deixando uma concentração de 1g/L e se realizou uma homogeneização do mesmo no meio, posteriormente se ligou a lâmpada de luz ultravioleta para a realização do processo fotocatalítico, durante aproximadamente 5 horas, posteriormente se coletou as amostras de hora em hora para determinação dos parâmetros analisados, obtendo os valores da tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros após tratamento com fotocatalise e TiO2

| Tempo (h) | Catalisador | Degradação | Remoção de Cor | Temperatura (°C) | pH |
|-----------|-------------|-------------|----------------|------------------|------|
| 0 | TiO2 | 0 | 0 | 23 | 10,6 |
| 1 | TiO2 | 0,185626726 | 0,174011588 | 31 | 9,64 |
| 2 | TiO2 | 0,255609048 | 0,302532379 | 37 | 8,33 |
| 3 | TiO2 | 0,38571251 | 0,416373551 | 37,5 | 7,81 |
| 4 | TiO2 | 0,555946172 | 0,547931152 | 40 | 7,45 |
| 5 | TiO2 | 0,640690203 | 0,659969325 | 40 | 7,35 |
| 6 | TiO2 | 0,694948709 | 0,720749345 | 40 | 7,3 |

Fonte: Elaborado pelos autores

A seguir se realizou o mesmo procedimento utilizando para tanto como óxido catalisador óxido de zinco (ZnO) no lugar do dióxido de titânio e após o tratamento obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 4.

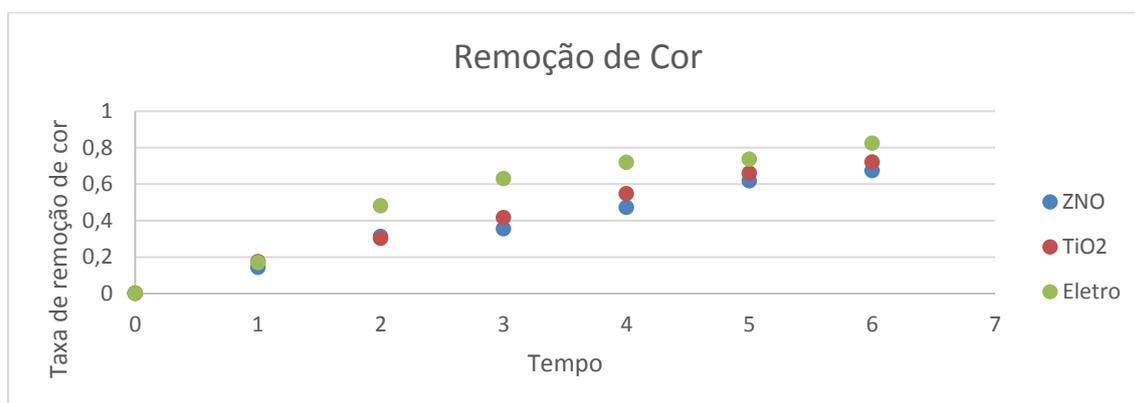
Tabela 4 - Parâmetros após tratamento com fotocatalise e ZnO

| Tempo (h) | Catalisador | Degradação % | Remoção de Cor % | Temperatura (°C) | pH |
|-----------|-------------|--------------|------------------|------------------|------|
| 0 | ZnO | 0 | 0 | 23 | 10,6 |
| 1 | ZnO | 0,153152973 | 0,143490116 | 31 | 9,73 |
| 2 | ZnO | 0,291157406 | 0,312883436 | 37 | 9,31 |
| 3 | ZnO | 0,379859939 | 0,354805726 | 37.5 | 8,47 |
| 4 | ZnO | 0,472615177 | 0,47273347 | 40 | 7,52 |
| 5 | ZnO | 0,591290091 | 0,616905249 | 40 | 7,31 |
| 6 | ZnO | 0,610900467 | 0,673461998 | 40 | 7,3 |

Fonte: Elaborado pelos autores

Após a análise dos resultados obtidos com os tratamentos seja a pôr eletrofloculação ou fotocatalise heterogênea com ambos catalisadores pode-se observar que as duas as técnicas se mostraram eficientes para o tratamento do efluente industrial de celulose e papel, para ter uma maior evidências do mesmo, foi realizado gráficos para melhor verificação.

Figura 6 – Remoção de Cor para os três processos analisados



Fonte: Elaborado pelos autores

Pode se verificar atrás da figura X, que a taxa da remoção da cor é maior para a eletrofloculação levando como base os outros dois processos realizados, mesmo sendo uma taxa pequena, o valor final resultante apresenta um grande maior fator de remoção.

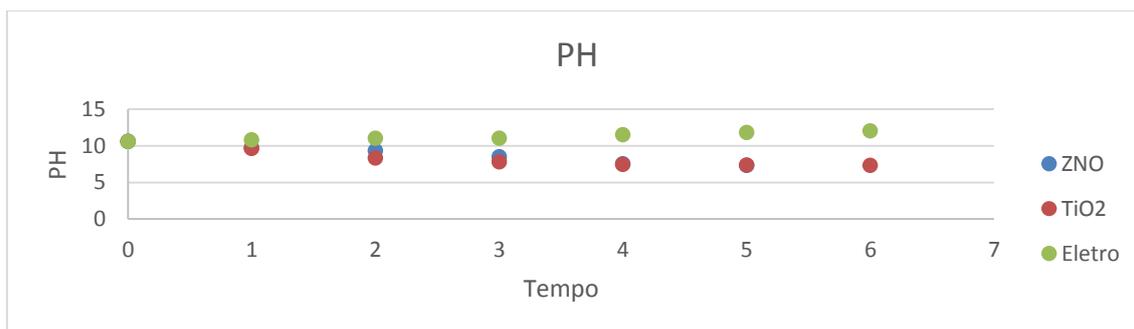
Figura 7 – Degradação da DQO para os três sistemas analisados.



Fonte: Elaborado pelos autores

Através dos dados da figura x, pode determinar que os resultados obtidos para eletrofloculação e fotocatalise heterogenia utilizando TiO2 obtiveram pouca variação levando em conta o processo utilizando fotocatalise heterogenia com ZNO.

Figura 8 – Análise da variação do pH para os três sistemas analisados.



Fonte: Elaborado pelos autores

De acordo com a figura x, o pH para a eletrofloculação teve um crescimento até realizar uma estabilização do sistema, já para os dois processos da fotocatalise heterogenia tiveram valores praticamente iguais, havendo também uma estabilização permanece constante reduzindo de 11 para aproximadamente 7.

6. CONCLUSÃO

Através da comparação dos resultados dos tratamentos utilizados por eletrofloculação e fotocatalise heterogênea com óxido de zinco e dióxido de titânio concluiu-se que ambas as técnicas obtiveram uma elevada eficiência para o tratamento de efluentes industriais tanto para a remoção da cor quanto para a diminuição da DQO, os maiores resultados foram obtidos com a utilização da eletrofloculação seguido da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio e óxido de zinco respectivamente, não resultando na formação de lodo residual e de baixo custo.

7. REFERÊNCIAS

BELAN, ANDRÉ LUIZ DAMASCENO. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes têxteis. Trabalho de conclusão para obtenção de título de Especialista na Pós-Graduação em Gestão Ambiental, UTFPR, Medianeira, 2014

DALLAGO, R. M. et al. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de Efluente de Laticínio. PERSPECTIVA, Erechim. v.36, n.135, p.101-111, setembro de 2012.

EWERLING, ALESSANDRO; et al. Eficiência do processo de eletrofloculação no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014

GOBBI, LORENA CRISTINA ABRAHÃO. Tratamento de água oleosa por eletrofloculação. Dissertação de Pós em Energia pelo Centro Universitário Norte do Espírito Santo, São Mateus, 2013

LEANDRO FLECK et al. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. Revista EIXO, Brasília -DF, v.2 n.2, julho. Dezembro de 2013.

MACHADO, FELIPE GOMES et al. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de água de produção. XI Encontro da SBQ-Rio de Janeiro Universidade Federal Fluminense, 29 a 31 de outubro de 2007.

NETO, Sidney de Aquino; et al. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. Química Nova, vol 34. São Paulo, 2011

NOGUEIRA, RAQUEL F. P. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, Janeiro de 1998.