



## **ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL EMPREGANDO OS FOTOCATALISADORES DE TiO<sub>2</sub>, ZnO E Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**Rubiane Ganascim Marques**

**Veronice Slusarki Santana**

**Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado**

**RESUMO:** O setor de celulose e papel apresenta um efluente com uma elevada carga orgânica e alta coloração. Os tratamentos convencionais são eficientes para redução de DQO e DBO do efluente, mas mesmo após tratamento biológico, o efluente apresenta uma elevada coloração. Muitas indústrias já estão utilizando técnicas de tratamento terciário de efluentes para o polimento do mesmo, como a ultrafiltração. Uma alternativa para o polimento é a fotocatalise heterogênea. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da degradação fotocatalítica de efluente de uma indústria integrada de produção de celulose e papel. Foram realizadas as caracterizações dos catalisadores através de difração de raio-x e análise textural. Os testes fotocatalíticos foram realizados em reator batelada sob irradiação UV (250W). Os catalisadores reduziram parcialmente a carga orgânica do efluente. Os melhores resultados foram obtidos com ZnO, sendo alcançada uma redução de 35% da DQO quando foi utilizado ZnO mássico calcinado a 500°C.

**Palavras chaves:** Fotocatálise heterogênea. Efluente Kraft. Pentóxido de nióbio.



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel é uma das indústrias mais importantes no mundo (Koet *al.*, 2009). O setor brasileiro de produção de celulose e papel vem contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento sócio-econômico do país. No Brasil existem 222 empresas ligadas diretamente à indústria de celulose e papel com atividades em 539 municípios localizados em 18 estados (Bracelpa, 2012).

Em 2009, a produção mundial de papel e polpas de madeira foi estimada em 177 milhões de toneladas de celulose e 370 milhões de toneladas de papel (Bracelpa, 2012). Neste contexto, o Brasil é o 4º maior produtor de celulose (14 milhões de toneladas produzidas em 2010) e o 9º maior produtor de papel (9,8 milhões de toneladas produzidas em 2010) no mundo.

Segundo Andrade (2006), com o crescente aumento da produção de celulose e papel, as empresas buscam melhorar os processos industriais empregados, pois estes devem se basear na utilização de informações seguras, precisas e diretamente relacionadas ao produto final para continuarem sendo competitivas no mercado. Em praticamente todas as etapas de produção de celulose e papel ocorre geração de algum tipo de poluente (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

A carga poluidora, contida nos despejos procedentes dos processos de produção de celulose e papel, varia de fábrica para fábrica, dependendo do tipo de polpação, a qualidade da matéria prima empregada e do produto final desejado (SENAI, 1995).

O processo de polpação predominante no mundo é a polpação kraft (Peralta-Zamoraet *al.*, 1997, Cardoso, 2006), uma das características desse processo é a geração de um efluente com alta DQO, alta demanda química de oxigênio (DBO), elevada coloração, turbidez e baixa concentração de oxigênio dissolvido.

A seguir são apresentados resumidamente as principais fontes de geração de efluente em uma planta integrada de celulose e papel.

No preparo da madeira, cascas de madeira, areia, solo e sujeira são removidos, utilizando-se água para a lavagem das toras. Os despejos líquidos gerados nesta etapa apresentam baixa coloração, valores de pH em torno de sete, e alta concentração de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. (IPT, 1988).



Na etapa de cozimento, o efluente gerado é chamado de licor negro, este efluente contém compostos de lignina e seus derivados, extrativos, resinas álcoois, fenóis, acetona, etc. isso acarreta em uma elevada DBO, DQO, AOX e compostos orgânicos voláteis (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

Na lavagem da polpa é retirado o residual do licor negro contido na mesma, e este efluente apresenta os mesmos compostos químicos do efluente retirado do digestor (Pokhrel e Viraraghavan, 2004). O efluente que sai do digestor e da lavagem da polpa geralmente entra no ciclo de recuperação química, e não vai para o tratamento de efluentes (Cardoso, 2006).

O branqueamento é uma das etapas da fabricação da celulose e papel mais poluidora (com maior carga de DQO), pois é nesta fase que as ligninas ainda presentes, os fenóis, as resinas ácidas e outros reagem com o cloro formando os compostos altamente tóxicos como os AOX (Catalkaya e Kargi, 2008; Pokhrel e Viraraghavan, 2004). Foram identificados mais de 300 compostos orgânicos em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (Peralta-Zamora *et al.*; 1997).

Já o preparo do papel na máquina é a etapa gera mais quantidade de efluentes na fábrica, este efluente apresenta um alto teor de fibras e aditivos que são adicionados à massa do papel (Ali e Sreekrishnan, 2001) e contém compostos orgânicos, corantes inorgânicos, fibras, acetona, etc (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

Antes de seguir para a ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) os efluentes gerados nos diferentes processos são misturados, resultando em um efluente com alta DQO, DBO, turbidez, cor e baixo oxigênio dissolvido. Os efluentes oriundos das indústrias do setor de celulose e papel geralmente apresentam elevada cor e turbidez residual, por isso estas indústrias buscam minimizar cada vez mais a carga de DQO e DBO, assim como a cor de seu efluente. Diversas técnicas têm sido aplicadas, algumas com baixa eficiência e outras com alta eficiência, mas com um alto custo. Dentre as técnicas sofisticadas e caras, destaca-se a ultrafiltração.

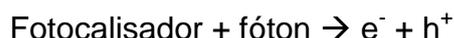
Uma alternativa a este tipo de tratamento seria a fotocatalise heterogênea. A fotocatalise heterogênea é uma alternativa promissora para a remoção de poluentes orgânicos em água, podendo ser aplicada também para o polimento dos efluentes.

Segundo Lasaet *al.* (2005) três componentes devem estar presentes para que ocorra a reação fotocatalítica heterogênea: a emissão de um fóton (com comprimento de

onda adequado ao catalisador), uma superfície catalítica (geralmente um semicondutor) e um material fortemente oxidante (usualmente o oxigênio).

O processo fotocatalítico é iniciado com a emissão de um fóton com a energia igual ou superior à energia para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução que o fotocatalisador necessita em sua superfície, resultando em uma excitação molecular (energia de “band gap”). Essa energia tem ordem de grandeza de poucos elétrons volts.

Essa excitação molecular leva a uma geração de elétrons se movimentando da banda de valência para a banda de condução, criando assim uma lacuna eletrônica positiva na banda de valência, esse processo pode ser representado na equação 1.



1

A formação do par lacuna-elétron está representada na Figura 1.

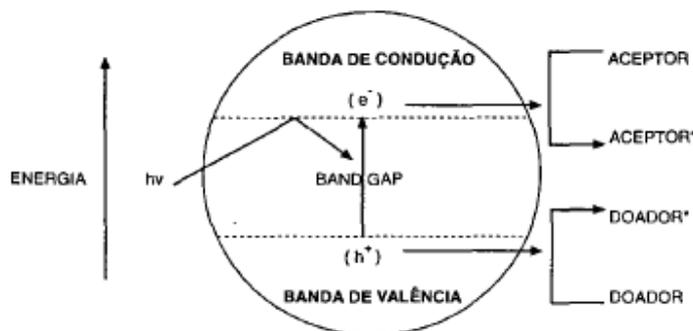


Figura 1. Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico (Fonte: PERALTA-ZAMORA et al. 1997).

A reação fotocatalítica procede por uma série de etapas reacionais (LASA *et al.*, 2005). Primeiramente ocorre a foto-excitação do catalisador, gerando a formação do par elétron-lacuna (equação 1).

A segunda etapa pode ocorrer de três maneiras diferentes, pode ocorrer uma transferência eletrônica no substrato adsorvido ( $RX_{ads}$ ) (equação 2), na água adsorvida (equação 3) ou no íon  $OH^-$  adsorvido (equação 2.4) no catalisador com a lacuna gerada.



A terceira etapa é de grande importância, devido à geração de altas concentrações de  $OH^-$ , pela dissociação da água em íons.



Oxigênio molecular atua como aceptor de elétrons na reação de transferência eletrônica.



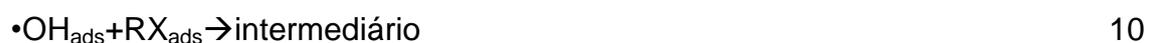
Anions superóxidos podem ser envolvidos subsequentemente em reações em série:



E a foto-conversão do peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxilas.



Finalmente, os radicais hidroxilas oxidam os poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador.



Os radicais  $\bullet OH$  produzidos são altamente reativos e atacam as moléculas do poluente levando à mineralização do mesmo.



Existem duas possíveis explicações para a reação fotocatalítica. Segundo Lasa *et al.* (2005) muitos autores sugerem uma oxidação indireta via radical hidroxila adsorvido na superfície do catalisador (reação 4 e 10) e outros autores argumentam em favor da oxidação direta do poluente via lacuna formada na excitação do catalisador (equação 2).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a fotodegradação de efluente de após o tratamento secundário de uma indústria de celulose e papel com processo integrado.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Como catalisadores foram utilizados dióxido de titânio comercial (Kronos), óxido de zinco (Biotec) e pentóxido de nióbio (CBMM). Os óxidos passaram por um processo de ativação para sua utilização como fotocatalisador. Os catalisadores foram lavados com água deionizada para a retirada de impurezas, e em seguida os materiais foram filtrados à vácuo e seco em estufa a 100°C por 24 h.

Após a limpeza dos catalisadores, os mesmos foram peletizados sob pressão de  $3,0 \times 10^3$  kgf/cm<sup>2</sup>, triturados e peneirados (0,150 e 0,300 mm). Os catalisadores então foram calcinados a 500°C por 5 horas e armazenados.

O catalisador P25 Aeroxide® P25 Evonik (DEGUSSA) foi utilizado comparativamente na sua forma comercial, já que o mesmo tem conhecida atividade catalítica.

Os catalisadores foram caracterizados através de análise textural e difratometria de raio-X. A caracterização de análise textural foi realizada utilizando o equipamento Quanta Chrome NOVA® 1200e (DEQ/UEM), a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de N<sub>2</sub>.

As análises de raio-X foram realizadas em Difrátômetro de Raios-X Bruker D8 Advance com fonte de Cu, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel. Os picos obtidos foram comparados com o banco de dados publicados por JCPDS (1995).

O efluente foi cedido pela indústria Klabin S/A unidade Monte Alegre. A coleta do efluente ocorreu após o tratamento secundário de lodo ativado, sendo utilizado até 24h após a coleta.



A unidade reacional consistiu em um béquer de vidro de 1000 mL, com sistema de agitação magnética, com lâmpada de 250 W da General Electric (GE) emitindo luz ultravioleta, localizada a 15 cm da superfície do efluente.

A atividade fotocatalítica do catalisador foi avaliada através da reação de fotodegradação do efluente industrial.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na unidade reacional em batelada, por 6 h, à temperatura ambiente, com uma concentração de catalisador de 1 g/L, contendo 500 mL de efluente, sob agitação magnética e irradiação de luz, sem aeração. Uma alíquota de 5 mL foi retirada a cada hora e filtrada em filtro Millipore 0,45 µm e armazenada em congelador.

No teste de fotólise foram utilizadas as mesmas condições do teste fotocatalítico, mas com ausência do catalisador.

O acompanhamento da degradação fotocatalítica do efluente foi realizado através da redução DQO e compostos de cloro-ligninas (metodologia utilizada por Wang *et al*, 1992).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 ANÁLISE TEXTURAL

A figura 2 apresenta uma isoterma adsorção/dessorção para o TiO<sub>2</sub>Kronos. Pode-se observar que a isoterma apresentou formato próximo à do tipo IV, com histerese o que caracteriza sólidos mesoporosos. As histereses do tipo H2 correspondem a uma distribuição de tamanho de poros e forma definida; associado também a poros tipo tinteiro. O TiO<sub>2</sub>(Kronos) apresentou uma área superficial de 9,6 m<sup>2</sup>/g.

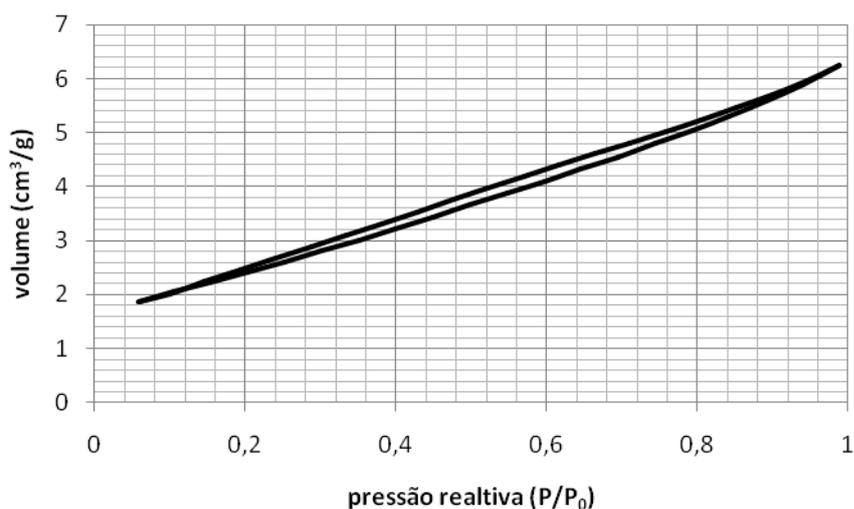


Figura 2- Isotherma do catalisador TiO<sub>2</sub> calcinado a 500°C.

A figura 3 apresenta a isoterma adsorção/dessorção para o TiO<sub>2</sub> Aeroxide® P25. Pode-se observar que a isoterma apresentou-se semelhante à obtida do dióxido de titânio Kronos (Figura 2), com isoterma tipo IV e histerese tipo H2. O que pode ser observado é que o P25 mostrou-se mais poroso que o dióxido de titânio Kronos. Sua área específica total foi de 69,5m<sup>2</sup>/g.

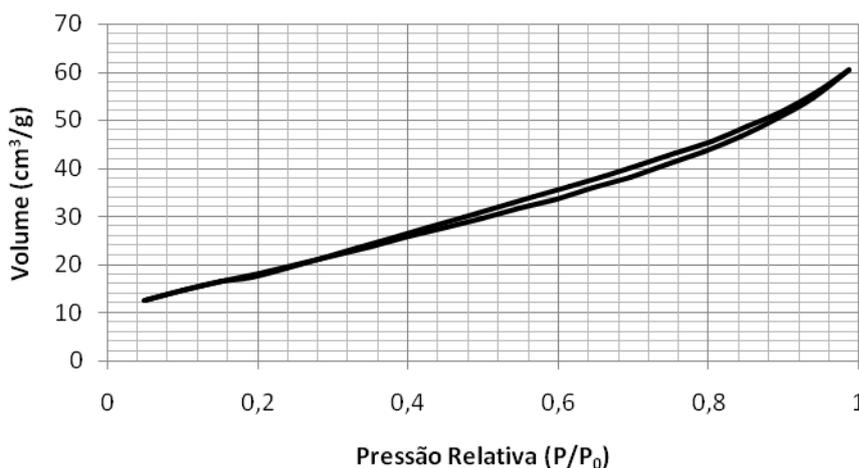


Figura 3 – Isotherma do catalisador TiO<sub>2</sub>Aeroxide® P25.

Observa-se na Figura 4 que o pentóxido de nióbio apresenta uma isoterma característica do tipo IV com uma grande histerese que evidencia a mesoporosidade



do catalisador. A área superficial calculada pelo método BET foi de 79,5 m<sup>2</sup>/g.

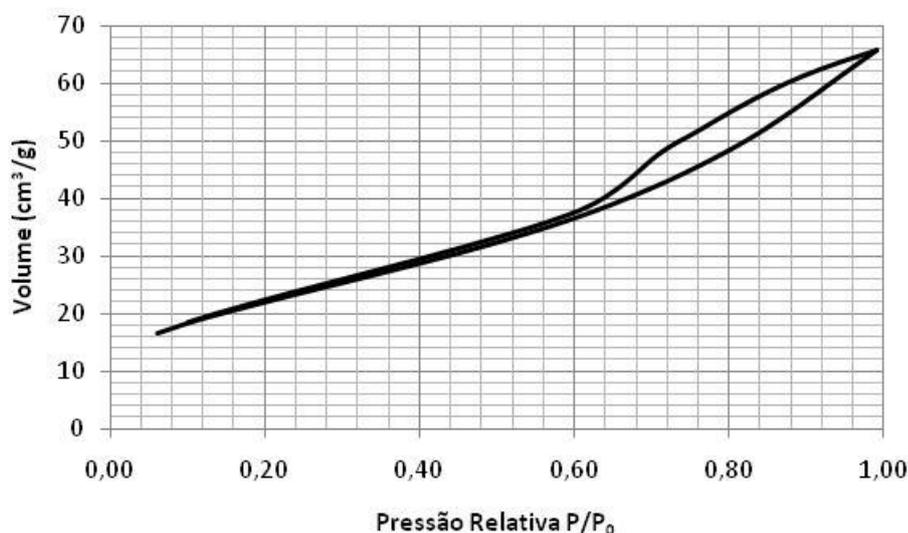


Figura 4 – Isotherma do catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Na figura 5 observa-se a isoterma obtida para o óxido de zinco, onde esta foi muito semelhante a isoterma obtida pelo dióxido de titânio Kronos sendo do tipo IV, com uma área superficial de 6,0 m<sup>2</sup>/g.

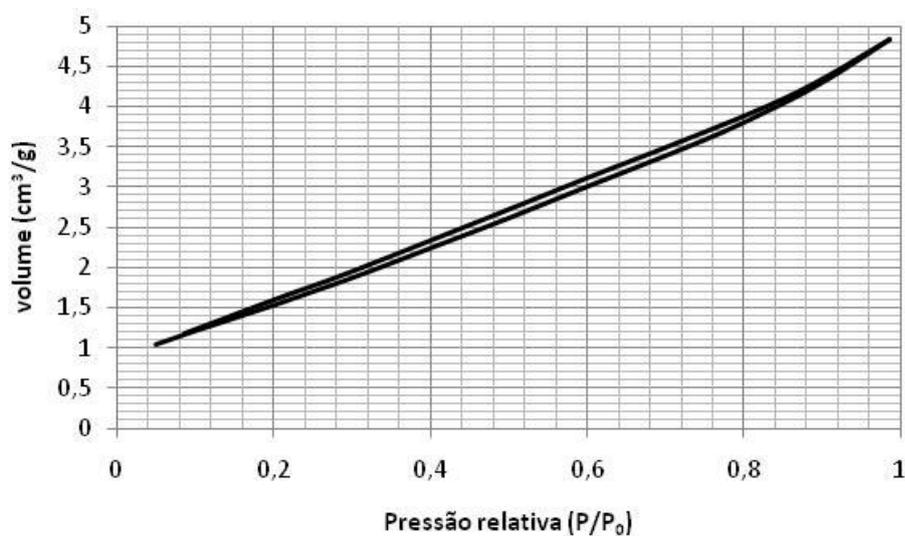


Figura 5 – Isotherma do catalisador ZnO.

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)



Para identificação das fases cristalinas dos óxidos semicondutores foi utilizado o banco de dados JCPDS, encontrado no programa PCPDFWIN.

Observa-se na Figura 6 os difratogramas obtidos para o dióxido de titânio Kronos e P25. Ambos estão na forma tetragonal. Para o  $\text{TiO}_2$  Kronos verifica-se a presença da 100% da fase anatase que é caracterizada pelo pico de maior intensidade no ângulo  $2\theta=25,3$ . Já no difratograma do Aeroxide® verifica a presença da fase anatase e da fase rutilo (caracterizada pela maior intensidade do pico em  $2\theta=27,9$ ), na proporção de 12% rutilo e 88% de anatase.

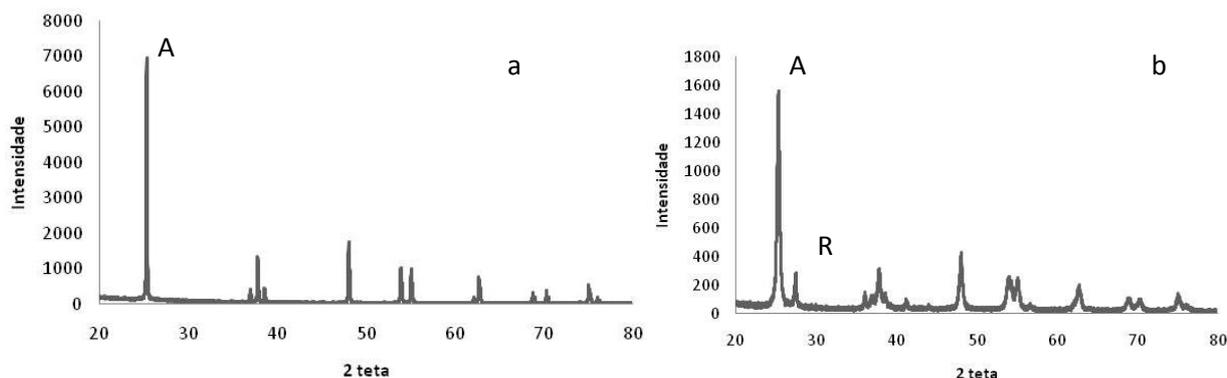


Figura 6 - Difratograma de raio-X do  $\text{TiO}_2$  Kronos (a) e  $\text{TiO}_2$  Aeroxide® P25 (b).

Na Figura 7 é apresentado o difratograma do pentóxido de nióbio e óxido de zinco. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou-se na forma ortorrômbica e o óxido de zinco, na fase cristalina zincite hexagonal.

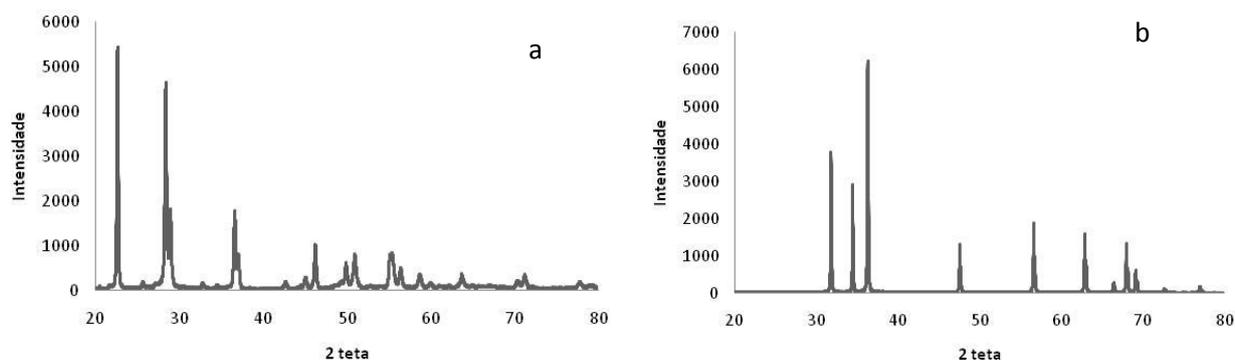


Figura 7 - Difratograma de raio-X do catalisador pentóxido de nióbio(a) e do óxido de zinco(b).



### 3.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL

A DQO inicial do efluente era de 180mg/L, com uma concentração de 150ppm de cloro-ligninae com pH de 8,25. No efluente de indústrias de celulose e papel são encontrados compostos derivados da lignina que dão a forte coloração do mesmo e sua redução implica na redução da coloração do mesmo.

Para a análise da eficiência da fotodegradação do efluente foram feitas análises de DQO e concentração de compostos de cloro-lignina. Os resultados da degradação de compostos cloro-lignina e de DQO são apresentados nas figuras 8 e 9, respectivamente.

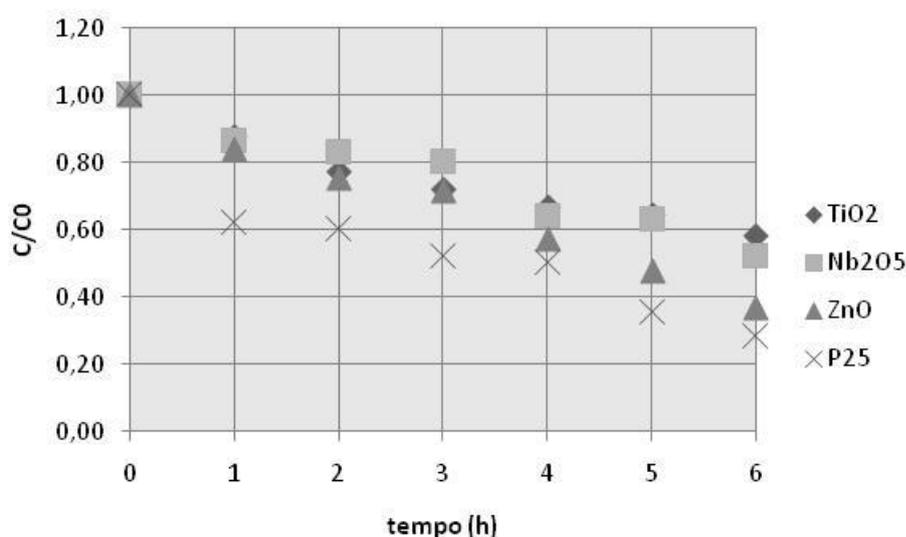


Figura 8 – Redução dos compostos de cloro-lignina do efluente de celulose e papel.

Na figura 8 observa-se que o catalisador que mais se aproximou da atividade do P25 foi o óxido de zinco. Ele teve uma eficiência de redução dos compostos de lignina de 63%. Seu desempenho melhor em relação aos demais catalisadores deve-se à sua melhor dispersão no efluente, observada durante os testes. A redução de DQO (figura 9) seguiu o mesmo comportamento da redução de compostos cloro-lignina.

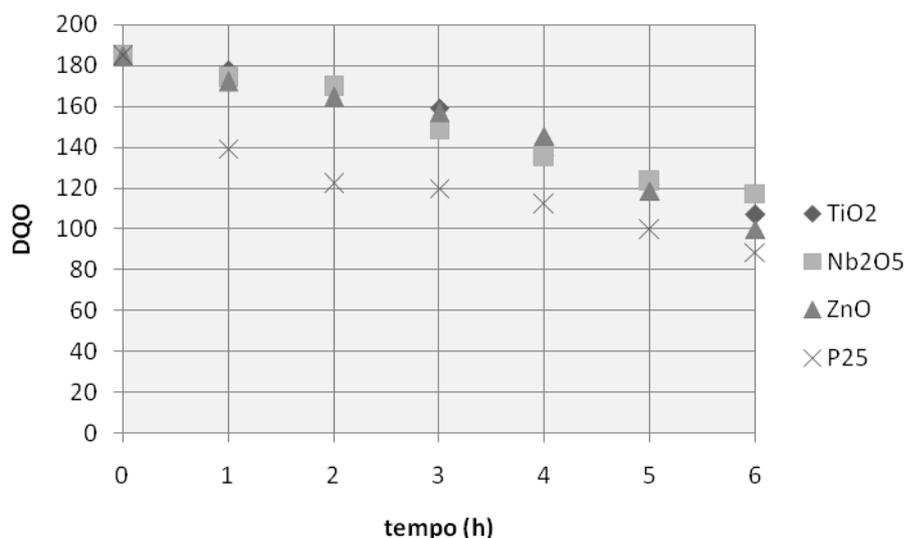


Figura 9 – Redução da DQO do efluente de celulose e papel.

A Figura 10 mostra a porcentagem final de redução de compostos de cloro-lignina e DQO do efluente com os catalisadores utilizados nos testes.

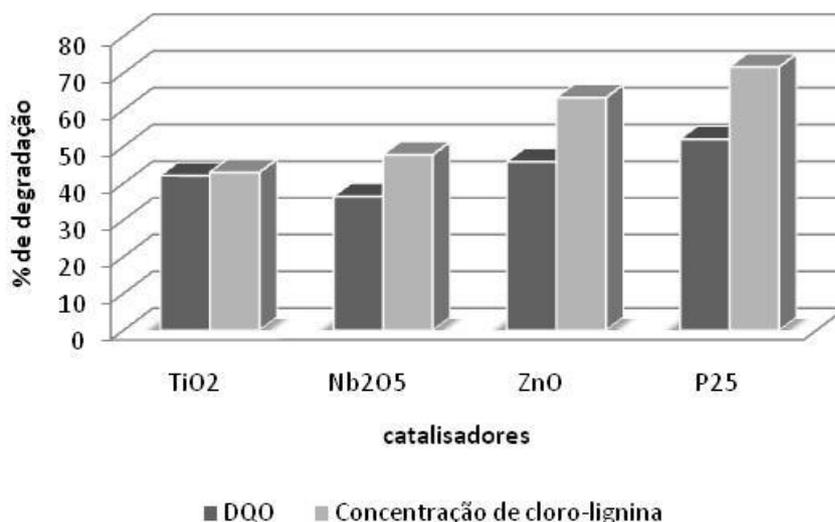


Figura 10 – Redução dos compostos de cloro-lignina do efluente de celulose e papel.

Observando a figura 10 tem-se que o catalisador que apresenta maior atividade catalítica é o óxido de zinco, com uma redução de cloro-lignina e DQO de 63 e 46%, respectivamente, estando próximo do P25 (72 e 52%).

Na figura 11 é apresentado o espectro de absorção do efluente antes e após o



tratamento fotocatalítico com o catalisador ZnO. Observa-se uma redução total da área do espectro de mais de 40%.

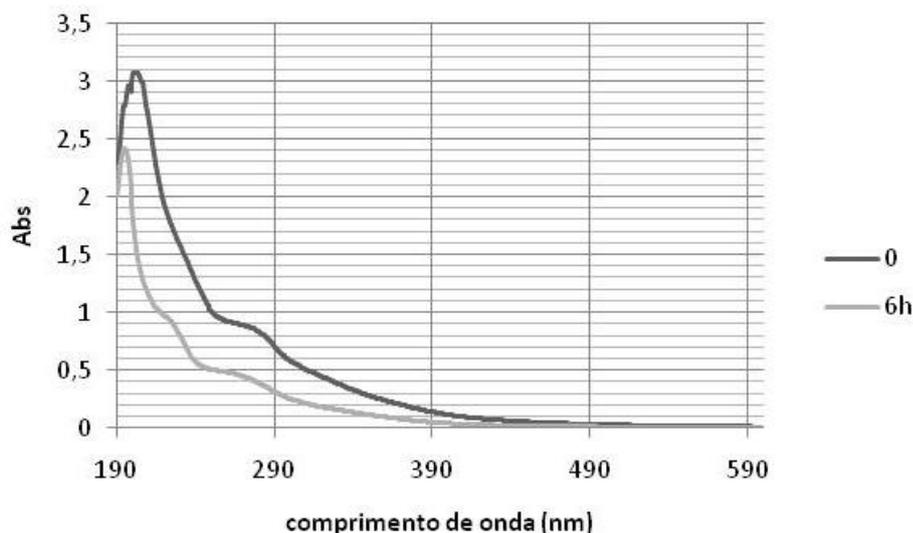


Figura 11 – Redução dos compostos de cloro-lignina do efluente de celulose e papel.

#### 4. CONCLUSÕES

Nas análises de difratometria de raio-x verificou-se a fase cristalina dos três óxidos, o TiO<sub>2</sub> Kronos fase anatase, o óxido de zinco zincite-hexagonal e o pentóxido de nióbio ortorrômbica. Na caracterização da área superficial total, verificou-se que o catalisador que apresentou maior área superficial foi o pentóxido de nióbio, seguido pelo dióxido de titânio e óxido de zinco.

O catalisador que apresentou uma maior atividade tanto para redução de cloro-lignina quanto para redução de DQI comparado com o P-25 foi o óxido de zinco, seguido pelo dióxido de titânio Kronos e o pentóxido de nióbio.

#### REFERÊNCIAS

ALI, M., SREEKRISHNAN, T. R., "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review", **Advances in Environmental Research**, v. 5, pp 175–196, 2001.

ANDRADE, A. S., "Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: Influência da idade e classe de produtividade", Dissertação de mestrado, UFPR, 2006.

CARDOSO, G., "Fabricação de Celulose". Vol. 1, Ed: Senai. Curitiba – PR. 2006.



Periódico Eletrônico

# Fórum Ambiental

da Alta Paulista

ISSN 1980-0827  
Volume 9, Número 11, 2013

Saúde, Saneamento e  
Meio Ambiente



**ANAP**

CATALKAYA, E.C., KARGI, F., “Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals”, **Journal of Environmental Management**, v 87, pp 396–404, 2008.

IPT- **Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo**, Escola Teobaldo De Nigris. São Paulo, SP, 1988.

KO, C.H., HSIEH, P.H., CHANG, M.W., CHERN, J.M., CHIANG, S.M., TZENG, C.J., “Kinetics of pulp Mill effluent treatment by ozone-based process”, **Journal of Hazardous Materials**, v.168, pp. 875-881, 2009.

LASA, H., SERRANO, B., SALAICES, M., “**Photocatalytic Reaction Engineering**”, 1<sup>o</sup>ed., Springer Science-Business Media, New York, 2005.

PERALTA-ZAMORA, P. ESPÓSITO, E. REYES, J. DURAN, N., “Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico” **Química Nova**. v.20 .pp186-190, 1997.

POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T., “Treatment of pulp and paper Mill wastewater—a review” , **Science of the Total Environment**, 333 , pp37– 58, 2004.

SENAI – CETCEP – **apostila de treinamento em tratamento de efluentes**, - **Centro de Tecnologia em Celulose e Papel**. Telêmaco Borba, PR, 1995.

BRACELPA: disponível em [www.bracelpa.com.br](http://www.bracelpa.com.br). Acesso em 10 fevereiro de 2012