

II Encontro de PESQUISA



“Ciência em Debate”



Estudos em Engenharia

II Encontro de PESQUISA

“Ciência em Debate”

Renê Francisco Hellman

Coordenador

Donizeth Aparecido dos Santos

Eliane Young Blood

Ivo Neitzel

Oswaldo Vieira

Expediterson Braz Marques

Maicon Ramon Bueno

Pedro Fernandes Neto

Gefferson Luiz dos Santos

Bruna Scheifer

Organizadores

Estudos em Engenharia

**Coletânea do
II Encontro de Pesquisa da FATEB**

Copyright do texto © 2016 – Editora FATEB

Estudos em Engenharia
Coletânea do II Encontro de Pesquisa da FATEB

Renê Francisco Hellman
Coordenador

Donizeth Aparecido dos Santos
Eliane Young Blood
Ivo Neitzel
Oswaldo Vieira
Expediteron Braz Marques
Maicon Ramon Bueno
Pedro Fernandes Neto
Gefferson Luiz dos Santos
Bruna Scheifer
Organizadores

Paula Regina Pontara
Editora

Renê Francisco Hellman
Coordenador Geral do II Encontro de Pesquisa da FATEB

Comitê Gestor

Eliane Young Blood
Ivo Neitzel
Priscila Bahena da Silva e Silva

Comissão de Avaliação

Rodrigo Lopes – *Administração*
Elisangela Lagos – *Ciências Contábeis*
Gilmara Rosas Takassi – *Direito*
Pedro Fernandes Neto – *Engenharia Civil*
Expediteron Braz Marques – *Engenharia de Produção*
Maicon Ramon Bueno – *Engenharia Mecânica*
Oswaldo Vieira – *Engenharia Química*
Bruna Scheifer – *Pedagogia*

Comissão de Execução

Donizeth Aparecido dos Santos
Getulio Nunes Gonçalves
Marcia Maria Galucha Esculápio
Gefferson Luiz dos Santos
Valéria Cristina de Oliveira

As ideias veiculadas e opiniões emitidas nos capítulos, bem como a revisão dos mesmos, são de inteira responsabilidade de seus autores.
É permitida a reprodução dos artigos desde que seja citada a fonte.

Agência Brasileira do ISBN

ISBN 978-85-67900-70-4



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F262a ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB – Ciência em debate (2. :
29 e 30 de outubro de 2015: Telêmaco Borba, PR)
Anais: Estudos em engenharia. – Telêmaco Borba, PR : FATEB,
2016.
171p. vol. IV
ISBN 978-85-67900-70-4

1. Ciência em debate; 2. Encontro de Pesquisa; 3. Direito. I.
FATEB. II. Título.

CDD 050

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	7
--------------------	---

ENGENHARIA QUÍMICA

PARTE I

Engenharia de reações químicas e biotecnologia

PRODUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO USANDO EFLUENTE DE FECULARIA COMO SUBSTRATO	9
Salah Din Mahmud Hasan	
Neivair Sponchiado Pastore	
Julcimari Caroline Schossler Deak	
Mônica Lady Fiorese	

PARTE II

Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES SUPOSTADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G	23
Veronice Slusarski-Santana	
Mônica Lady Fiorese	
Josiane Peternela	
Camila de Oliveira Cardoso	

ZnO, Fe ₂ O ₃ -ZnO e Nb ₂ O ₅ -ZnO SUPOSTADOS EM ZEÓLITA 3A: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DO TINGIMENTO DE PELES DE PEIXE	37
Veronice Slusarski-Santana	
Mônica L. Fiorese	
Nádia R. C. Fernandes-Machado	
Maycon V. S. Ribeiro	

TENDÊNCIAS DO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS - REVISÃO	51
Thábata K. F. S. Freitas	
Elizangela Ambrosio	
Maísa T. F. de Souza	
Juliana C. Garcia	

SÍNTESE DE ÉSTERES POR TRANSESTERIFICAÇÃO IN SITU DA BIOMASSA DA MICROALGA <i>Scenedesmus acuminatus</i> (Lagerheim) Chodat	65
Tatiana Rodrigues da Silva Baumgartner	
Julcimari Caroline Schossler Deak	
Dirceu Baumgartner	
Pedro Augusto Arroyo	

DEGRADAÇÃO DA ÁGUA DO RIO TIBAGI ATRÁVES DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM MORINGA OLEÍFERA LAM	73
Letícia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico	
Larissa Madureira Pacholak do Espírito Santo	
Oseías Jorge de Melo	
Maicon Ramon Bueno	

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE TINTURARIA DE MALHAS E AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE REÚSO DO EFLUENTE TRATADO	81
Lídia Brizola S. Soares Thábata K. F. S. Freitas Nilson E. Souza Juliana C. Garcia	

PARTE III

Modelagem, simulação, otimização e controle de processos

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA E TÉRMICA DE UM DIGESTOR CONTÍNUO	92
Ivo Neitzel Renato Kreczkuski	

PARTE IV

Processos de separação e Tecnologia de produção de celulose e papel

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DE POLISULFONA NO TRATAMENTO DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE CORANTE TÊXTIL	104
Leila Denise Fiorentin-Ferrari Julcimari Caroline Schossler Deak Nehemias C. Pereira Aparecido N. Módenes	

ELETROCOAGULAÇÃO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO: INFLUÊNCIA DOS ÍONS CLORETO NA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS	116
Henrique Cesar Lopes Geraldino Thábata Karoliny Formicoli de Souza Freitas Juliana Carla Garcia Julliana Izabelle Simionato	

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FIBRAS RECICLADAS DE PAPELÃO ONDULADO (OCC) SUBMETIDAS AO TRATAMENTO ENZIMÁTICO APÓS O PROCESSO DE REFINAÇÃO	129
Marcilene Rocha Rodrigo José Ferreira Lopes	

PARTE V

Engenharia de Produção, Engenharia Civil e Engenharia Mecânica

PERFIL DOS ACADÊMICOS DA ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA FACULDADE DE TELÊMACO BORBA NA AQUISIÇÃO DE SMARTPHONES	149
Michel de Angelis Nunes Leonardo Rubik Junior Renata Lopes Cardoso	

SISTEMA JUST IN TIME NA EXECUÇÃO DE PONTE SOBRE RIO POÇO COMPRIDO NO MUNICÍPIO DE ORTIGUEIRA/PR	151
Aline Marques Leutner	
Roberto Ferreira Coelho Júnior	
MICROSCOPIA ELETRÔNICA APLICADA EM NANOMATERIAIS: CATALISADOR SOL-GEL CuO/ZnO/Al₂O₃	159
Tatiane Caroline Ferrari	
Raphael Menechini Neto	
Onélia Aparecida Andreo dos Santos	
Luiz Mario de Matos Jorge	

APRESENTAÇÃO

Caro leitor,

Os trabalhos aqui publicados foram submetidos, avaliados e apresentados no II ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB. Trata-se de evento que teve como mote principal a ciência em debate, abrindo a possibilidade para que acadêmicos, professores e pesquisadores pudessem discutir suas ideias nas áreas de Administração, Ciências Contábeis, Direito, Engenharia Civil, Engenharia de Produção, Engenharia Química e Pedagogia.

Nesta coletânea você encontrará os artigos que discutiram temas atuais e relevantes das áreas das engenharias. Estão eles divididos cinco capítulos.

Nos primeiros quatro capítulos, os artigos relacionam-se com a temática da engenharia química, já no quinto capítulo estão os artigos que abordam temas voltados à área das engenharias de produção, civil e mecânica.

Desejo a todos uma proveitosa leitura

Agosto de 2016.

Prof. Renê Francisco Hellman

Diretor Pedagógico da FATEB

PARTE I

Engenharia de reações
químicas e biotecnologia

PRODUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO USANDO EFLUENTE DE FECULARIA COMO SUBSTRATO

Salah Din Mahmud Hasan¹

Neivair Sponchiado Pastore²

Julcimari Caroline Schossler Deak³

Mônica Lady Fiorese⁴

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Engenharia de reações químicas e biotecnologia

RESUMO

Neste trabalho objetivou-se a produção de ácido cítrico por fermentação submersa utilizando-se a manipueira, resíduo líquido de fecularia, como substrato e enriquecida com sacarose utilizando o fungo *Aspergillus niger*, além de diferentes fontes de nitrogênio como o sulfato de amônio, a ureia e a peptona. A fermentação foi conduzida em frascos erlenmeyer e em estufa bacteriológica. Além da manipueira, para fins comparativos de produção do ácido cítrico, foi usado o meio sintético de Prescott & Dunn. Através dos resultados obtidos, constatou-se a produção de ácido cítrico em todos os meios fermentados testados. A utilização de peptona associada à utilização do sulfato de amônio para o meio sintético de Prescott & Dunn, apresentou melhor produção (62,9 g/L de ácido cítrico) sob as condições estudadas. Para o meio contendo a manipueira a interação entre a ureia e sulfato de amônio apresentou maior produção (78,4 g/L). Em relação ao tempo para a fermentação, foi constatado que o tempo de 24 h é o ideal para maior produtividade no processo. Ao analisar a concentração de cianeto e de DQO do meio de fermentação, verificou-se uma redução expressiva de ambos, a carga poluente da manipueira foi reduzida em até 53% em relação ao valor inicial de DQO e o teor inicial 0,4 mg/L de cianeto decaiu para 0,09 mg/L. Conclui-se quanto a viabilidade do uso da manipueira para obtenção de ácido cítrico com intuito de desenvolvimento de tecnologias limpas, convertendo o resíduo em questão em um produto de maior valor agregado.

Palavras-chave: Fermentação submersa; Manipueira, Ácido cítrico.

ABSTRACT

This work aimed to the production of citric acid by submerged fermentation using cassava wastewater as substrate and supplemented with sucrose by the fungus *Aspergillus niger* and different sources of nitrogen such as ammonium sulphate, urea and peptone. The fermentation was conducted in Erlenmeyer flasks and bacteriological incubator. Apart from cassava, for comparative purposes of production of citric acid was used the synthetic medium of Prescott & Dunn. Through the results, we found the production of citric acid fermentation in all media tested. The use of peptone associated with the use of ammonium sulfate to the synthetic medium Prescott & Dunn, had a better production (62.9 g/L citric acid) under the conditions studied. For a medium containing cassava the interaction between urea and ammonium sulfate, showed higher yield (78.4 g/L). Regarding the time for fermentation, it was found that the time of 24 h is ideal for higher productivity in the process. By analyzing the concentration of cyanide and COD of the fermentation medium it was obtained a significant reduction in both factors, the pollutant load of cassava was reduced by 53% compared to the initial value of COD content and the initial 0.4 mg/L cyanide.

1 - Mestre em Engenharia de Alimentos, doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da Unioeste – e-mail: salahdmh@gmail.com

2 - Mestre em Engenharia Química, técnica em laboratório da Universidade Federal do Paraná – e-mail: neivair@ufpr.br

3 - Acadêmica do curso de Engenharia Química da Unioeste – e-mail: juci.deeak@hotmail.com

4 - Mestre em Engenharia de Alimentos, doutora em Eng. Química e professora do Departamento de Engenharia Química da Unioeste – e-mail: mlfiorese@gmail.com

de decreased to 0.09 mg/L. It was concluded that the feasibility of using cassava to obtain citric acid under the development of clean technologies, converting the residue in a product with higher added value.

Key-words: *Submerged fermentation; Cassava wastewater; Citric acid.*

1 - INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* CRANTZ) é uma planta da família das Euforbiáceas, é uma espécie de origem latino-americana, sendo que a sua produção está voltada principalmente para o consumo humano. Segundo a Sociedade Brasileira de Mandioca, mais de 80 países produzem mandioca, entre eles o Brasil, que participa com mais de 15% da produção mundial, com cerca de 25 milhões de toneladas de raízes produzidas ao ano. De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, e está entre os nove principais produtos agrícolas do país, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção.

Do total de mandioca produzida anualmente, estima-se que 60% da produção é destinada para a industrialização, sendo que o efluente líquido gerado durante o processo representa um volume em torno de 30% da matéria-prima processada. Entre estes resíduos está a manipueira, que é um resíduo líquido proveniente da prensagem da massa de mandioca. Desta forma, tem-se toneladas de resíduos líquidos gerados e conseqüentemente depositados no meio ambiente, com ou sem tratamento (WOSIACKI & CEREDA, 2002).

A manipueira que em tupi-guarani quer dizer “o que brota da mandioca”, tem um grande potencial poluente devido às grandes quantidades geradas deste resíduo durante a industrialização da mandioca; além disso, existe também o problema da toxidez, devido à presença de glicosídeo característico da planta de mandioca (linamarina) potencialmente hidrolisável a ácido cianídrico (BRANCO, 1979). Segundo Cereda & Mattos (1996), o potencial poluidor de uma fecularia, de médio porte, equivale a um índice de poluição urbana de 150 a 250 habitantes/dia. O tratamento convencional inclui o uso de lagoas aeróbias, de decantação e de polimento, sendo o efluente posteriormente descartado em rios e riachos.

O volume médio de manipueira por fábrica de extração do amido é 3,68 m³/t de raízes (PANDEY, 2000). Neste caso o conteúdo de cianogênicos tende a ser alto, uma vez que quase todos os glicosídeos cianogênicos da raiz desintegrada são carregados juntamente com outras substâncias solúveis e insolúveis em suspensão presente neste efluente, variando de acordo com o cultivar. A descarga orgânica, também é alta e varia com o tipo de processamento. As fecularias geram em torno de 600 litros de manipueira diluída por tonelada de mandioca, com menos de 5% de matéria orgânica, 60 ppm de íons cianeto (CN⁻) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de 5000 mg O₂/L. Atualmente, as alternativas de valorização de resíduos através do seu aproveitamento tem sido muito incentivadas, já que podem contribuir para a redução da poluição ambiental, bem como permitir a valorização econômica desses resíduos tornando-o um subproduto e deste modo agregando valor ao processo de agroindustrialização.

Entre as alternativas de valorização do resíduo tem sido proposto o seu uso como fertilizante (VIEITES, 1998), herbicida (FIORETTO, 1985), inseticida (PONTE *et al.*, 1992), nematicida (SENA & PONTE, 1982) e biosurfactantes (SANTOS *et al.*, 2000). Outra forma de utilização seria como substrato para o crescimento de micro-organismos, com exemplos na produção de células ricas em óleo, produção de proteína microbiana, aromas (DAMASCENO, 1998) e do biogás (BARANA, 2000). Além destas, outra alternativa, que vem sendo estudada para o aproveitamento da manipueira, é seu uso como substrato para a produção de ácido cítrico por fermentação submersa. O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de produção de ácido cítrico utilizando o fungo filamentosso *Aspergillus niger* em substrato de manipueira suplementado com diferentes fontes de nitrogênio e sacarose.

2 - METODOLOGIA

• Micro-organismo e substratos

O micro-organismo utilizado neste trabalho foi o fungo *Aspergillus niger*, cedido pelo laboratório

de Bioquímica do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde da UNIOESTE – campus Cascavel. Foram repicados sobre o meio BDA (Batata Dextrose Agar) e acondicionados em estufa microbiológica (Quimis) a 30°C. No preparo do inóculo, utilizou-se 800 mL de meio BDA inclinado, e incubando o fungo *Aspergillus niger* previamente adaptado a manipueira, por um período de 9 dias a 30°C. A suspensão de esporos obtida foi filtrada em algodão estéril e então feita a contagem de esporos em câmara de Neubauer, de modo a garantir a concentração padrão de 10^8 esporos/mL de substrato nos meios de fermentação (PASTORE *et al.*, 2011).

Os substratos utilizados foram a manipueira e, para fins de comparação, o meio sintético de Prescott & Dunn (1959). A manipueira foi coletada em uma feccaria localizada na região oeste do estado do Paraná e armazenada em freezer durante todo o tempo em que transcorreu o experimento. Os meios foram acrescidos de sacarose, nitrato de amônio (NH_4NO_3), fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ureia, peptona e sulfato de amônio.

• Produção de ácido cítrico por fermentação submersa

Os ensaios de fermentação submersa (FSm) foram conduzidos em frascos erlenmeyer de 250 mL em estufa bacteriológica a 30°C. Os substratos esterilizados foram inoculados com solução de esporos, os pHs foram monitorados e os nutrientes adicionados foram baseados no meio descrito por Prescott & Dunn (1959). O extrato bruto coletado foi filtrado e centrifugado (10.000g por 5 min) para remoção dos sólidos suspensos e, posteriormente, acondicionado em freezer para análise. A coleta de amostras ocorreu a cada 24 h sendo feitas análises de ácido cítrico, pH e açúcar redutor. O meio contendo manipueira foi enriquecido com os mesmos componentes do meio sintético, autoclavado e também inoculado com 1,5 mL da suspensão com 10^8 esporos/mL.

• Planejamento experimental

Executou-se o planejamento experimental fatorial 2^4 com seis repetições no ponto central para a avaliação do processo de produção de ácido cítrico, totalizando 22 ensaios. Este planejamento foi utilizado tanto para o meio contendo manipueira como para o meio sintético de Prescott & Dunn. As variáveis estudadas foram a concentração de sacarose e fontes de nitrogênio (ureia, peptona e sulfato de amônio), cujos níveis são apresentados na Tabela 1. Os resultados obtidos na produção de ácido cítrico foram analisados no programa Statistica™ (v.8.0) onde foi realizada uma estimativa dos efeitos das variáveis sobre a resposta analisada. Os experimentos foram monitorados através da produção de ácido cítrico, variação de pH e concentração de açúcares redutores, sendo que a produção de ácido cítrico e a concentração de açúcar redutor expressos em g/L.

Tabela 1: Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^4

Variável	Nível		
	-1	0	1
Ureia (g/L)	0	2,5	5
Peptona (g/L)	0	2,5	5
Sulfato de Amônio (g/L)	0	2,5	5
Sacarose (g)	0	50	100

Fonte: própria

• Métodos analíticos

• Caracterização do efluente

A Tabela 2 mostra os parâmetros analisados e os métodos utilizados para a caracterização do efluente. Para a caracterização físico-química das amostras da manipueira foram utilizadas as técnicas analíticas preconizadas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, APHA (2000). A determinação de biomassa foi realizada por diferença de peso, as amostras foram filtradas em papel filtro e os micélios submetidos ao aquecimento a 85°C até peso constante.

A carga orgânica da manipueira de indústria de farinha de mandioca, expressa na forma de DQO (demanda química de oxigênio), é de aproximadamente 5000,0 mg/L (CEREDA & MATTOS, 1996). No entanto, a DQO encontrada ficou em 2250,0 mg/L, valor este próximo a 2300 mg/L obtido por Ribas & Barana (2003), que utilizaram a manipueira para avaliar o tempo de retenção hidráulica necessário, em bioreator, para que ocorra a diminuição de DQO.

Porém, sabe-se que a composição química da manipueira é muito variável, uma vez que está também condicionada à forma de manejo do processo e à quantidade de água incorporada aos resíduos durante o processamento industrial, bem como o ponto escolhido para a coleta da amostra a ser enviada para o laboratório (SILVA et al., 2003). Ao comparar tal valor com a carga orgânica de um esgoto sanitário típico, com DQO de aproximadamente 400 mg/L, pode-se observar o potencial poluidor da manipueira, fato este agravado com o grande volume deste resíduo gerado pela indústria.

Tabela 2: Parâmetros estudados e métodos utilizados nas análises físico-químicas da manipueira

Parâmetro	Método	Resultado
pH	Potenciométrico (4500-H)*	7,24
Temperatura (T)	Leitura (2550)	22,5 °C
Sólidos Totais (ST)		2,30 mg/L
Sólidos Totais Fixos (STF)	Método Gravimétrico (2540)	0,98 mg/L
Sólidos Totais Voláteis (STV)		1,33 mg/L
DQO	Método da oxidação por dicromato - Refluxo fechado (5220)	2250,0 mg/L
Nitrogênio Kjeldhal (NTK)	Processo de digestão com ácido sulfúrico, catalisador e destilação. (Método Kjeldhal) (4500-N _{org})	105,0 mg/L
Relação C/N	-	21,4
Açúcar redutor	Método DNS (Miller, 1959)	2,0 g/L
Fósforo Total (P)	Método de digestão com persulfato ácido e reação com molibdato de amônio e ácido ascórbico (4500-P)	0,83 mg/L
Alcalinidade	Análise Titrimétrica (2320-B)	330,0 mg/L
Cianeto	Método fotométrico, baseia-se na reação do composto piridina-pirazolone (4500-CN)	0,4 mg/L

Fonte: própria. Os números entre parênteses são os códigos do Standard Methods (APHA, 2000).

• Determinação do ácido cítrico no meio de fermentação

A determinação de ácido cítrico foi realizada seguindo o método de Saffram & Denstedt (1948). Neste método pequenas quantidades de ácido cítrico são determinadas baseando-se na formação da cor amarela na presença de ácido tricloroacético (TCA), anidrido acético e piridina. Para a curva padrão foi utilizada uma solução de ácido cítrico, dissolvendo 4 g de ácido cítrico em 100 mL de TCA a 15 %.

• Determinação do conteúdo de açúcares redutores (AR)

A concentração de açúcar redutor foi quantificada pelo método proposto por Miller (1959), o qual utiliza o reagente DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico) que possui sensibilidade na faixa de 0,1 a 1,0 g/L de açúcar redutor expresso como glicose. A curva padrão de glicose foi construída nas mesmas condições da análise.

3 - DESENVOLVIMENTO

Visando obter comparação de rendimento de produção de ácido cítrico com manipueira, fez-se

um estudo paralelo usando como substrato o meio sintético de Prescott & Dunn (Pastore *et al.*, 2011). Para tanto, foi utilizada a matriz de planejamento fatorial completo 2^4 com seis replicatas no ponto central, conforme indicado na Tabela 3, onde são apresentados os resultados obtidos de ácido cítrico após 24h de fermentação, considerando-se como substrato tanto o uso de manipueira como o uso de meio sintético. Para cada um dos 22 ensaios do planejamento foram coletadas amostras ao longo do tempo, sendo uma a cada 24 h, durante 6 dias, para verificar a cinética de produção de ácido cítrico, avaliar o pH e o consumo de açúcar redutor. Posteriormente, foi realizada a análise estatística para a produção de ácido cítrico considerando-se o tempo de 24h de fermentação, no qual foi verificado maior produtividade de ácido cítrico para ambos os meios. O ensaio 1 do planejamento foi utilizado como controle, uma vez que no meio não foi acrescentado nenhuma fonte de carbono ou sacarose (todas as quatro variáveis com nível -1).

Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial 24 com resultados de ácido cítrico (AC) para a manipueira e meio sintético com 24h de fermentação

Ensaio	Ureia	Peptona	Sulfato de Amônio	Sacarose	AC (g/L) Manipueira	AC (g/L) Meio sintético
1	-1	-1	-1	-1	45,1	57,2
2	1	-1	-1	-1	49,5	58,3
3	-1	1	-1	-1	44,2	56,3
4	1	1	-1	-1	78,4	45,9
5	-1	-1	1	-1	55,0	61,4
6	1	-1	1	-1	77,3	58,4
7	-1	1	1	-1	50,3	62,9
8	1	1	1	-1	8,7	56,4
9	-1	-1	-1	1	32,6	60,1
10	1	-1	-1	1	48,9	57,4
11	-1	1	-1	1	72,7	57,7
12	1	1	-1	1	62,6	58,3
13	-1	-1	1	1	55,7	47,5
14	1	-1	1	1	50,2	60,3
15	-1	1	1	1	40,4	60,5
16	1	1	1	1	65,3	40,0
17	0	0	0	0	59,8	8,1
18	0	0	0	0	55,7	8,1
19	0	0	0	0	59,4	8,1
20	0	0	0	0	57,3	7,8
21	0	0	0	0	55,6	8,1
22	0	0	0	0	56,5	8,1

Fonte: própria. Os valores indicados em *itálico* correspondem aos ensaios que apresentaram os melhores resultados de ácido cítrico com manipueira e com meio sintético.

Da mesma forma que para o meio sintético, o melhor resultado de produtividade para o meio com manipueira também foi obtido no primeiro dia de fermentação (24h). Conforme observado na Tabela 3, a maior concentração de ácido cítrico foi de 78,4 g/L para o primeiro dia, correspondente ao ensaio 4 para o meio com manipueira. Ao comparar com a concentração de ácido cítrico obtida no controle (ensaio 1) que foi de 45,1 g/L, também no tempo de fermentação de 24 horas, verifica-se que houve um incremento de 33,3 g/L no acúmulo de ácido cítrico no meio de fermentação. A Tabela 4 apresenta um resumo dos melhores resultados de concentração e produtividade de ácido cítrico obtidos em diferentes tempos de fermentação para os melhores ensaios do planejamento. Considerando a produtividade em ácido cítrico (g/L.dia), o ensaio 4 também foi o que apresentou o melhor resultado conforme se pode verificar na Tabela 4.

Leonel & Cereda (1995) obtiveram a produção de 2,8 g/L de ácido cítrico em meio elaborado com manipueira, após um período de incubação de 7 dias. Os autores atribuíram o baixo rendimento ao baixo crescimento do fungo que se deve, provavelmente, ao alto teor de cianeto na manipueira, que esteve acima de 70 mg/L da manipueira. Assim, o alto acúmulo de ácido cítrico obtido no presente trabalho justifica-se em parte pelo teor inicial de cianeto de 0,4 mg/mL e um pH inicial entre 6 e 8, o qual não foi ajustado e nem tamponado, facilitando o desenvolvimento do micro-organismo. A produção de ácido cítrico apresentada pelos autores refere-se ao valor obtido após 7 dias de fermentação, diferente deste trabalho, em que a produção de ácido cítrico foi avaliada a cada 24 horas por um período de 6 dias, indicando que não é necessário um longo período de fermentação para a produção de ácido cítrico, já que os melhores resultados foram obtidos no primeiro dia de fermentação.

Tabela 4: Resultados de concentração e produtividade de ácido cítrico para os melhores ensaios do planejamento, para o meio contendo manipueira

Dia	Ensaio	Concentração (g/L)	Produtividade (g/L.dia)
1	1 (controle)	45,1	45,1
1	4	78,4	78,4
2	17	68,8	34,4
3	9	70,9	23,6
4	6	77,3	19,3
5	6	71,3	14,3
6	6	67,3	11,2

Fonte: própria

Outros autores obtiveram resultados semelhantes, porém utilizando outros resíduos. Rywinska *et al.* (2010) pesquisaram o uso de glicerol bruto e a levedura *Yarrowia lipolytica* na produção de ácido cítrico, e obtiveram uma produtividade entre 25,2 e 22,56 g/L.dia com diferentes concentrações de glicerol. Os autores utilizaram o meio sintético de Prescott & Dunn suplementado com três diferentes concentrações de glicerol e sulfato de amônio, num tempo de fermentação de 6 dias e observaram a presença de ácido cítrico em todos os meios fermentados e atestaram a aplicabilidade do uso de glicerol como fonte de carbono e a utilização de sulfato de amônio como fonte de nitrogênio, obtendo resultados satisfatórios quanto à produção de ácido cítrico em escala industrial. Angumeenal & Venkappayya (2005) utilizaram polpa de jaca como substrato para a produção de ácido cítrico e obtiveram uma produção de 73 g/L no período de 48 horas de fermentação. Os meios utilizados foram enriquecidos com sacarose e o meio sintético também foi utilizado para comparação. El-Aasar (2006) utilizou como substrato para a produção de ácido cítrico soro de queijo e melaço de beterraba e obteve uma produção acumulada de 47,63 g/L, após um período de 6 dias de fermentação, e observou, neste caso, que o pH 6,0 é o ideal para a produção de ácido cítrico, diferente do observado por outros autores anteriormente citados. O autor observou que um aumento no período de incubação implica na redução de acúmulo de ácido cítrico; assim, concluiu que seis dias seria o período máximo de incubação, com temperatura de incubação 30°C e pH 6,0. O pH inicial e a temperatura dos meios de fermentação são consideradas as condições mais adequadas para que ocorra o melhor desenvolvimento dos fungos e a produção de ácido cítrico. Nos ensaios 6, 9, 11, 12, 13, e 15 com manipueira como substrato foi verificada a redução de pH, isso pode ser justificado, exceto para o ensaio 6, com a utilização da suplementação de sacarose no meio. Conforme citado anteriormente, há a produção de moléculas ácidas pelo fungo quando cultivado em meios contendo fontes de carbono e nitrogênio. O pH de uma cultura pode variar em razão da atividade metabólica dos micro-organismos, com o pH podendo cair muito rapidamente até um pH inferior a 3,0. Além disso, a natureza do substrato também influencia na variação do pH. Pode-se observar que nos demais ensaios ocorreu uma alcalinização do meio de fermentação; no entanto, isso não influenciou na produção de ácido cítrico.

• Perfis temporais para produção de ácido cítrico, pH e consumo de açúcar redutor para os meios sintéticos e manipueira.

Conforme visto até aqui, os melhores resultados obtidos, após 24 h de fermentação, foram para o ensaio 7 em meio sintético e 4 em meio manipueira para a matriz de planejamento considerada. Desta forma, é importante avaliar o comportamento do processo ao longo do tempo para os dois ensaios. A Tabela 5 mostra os diferentes níveis de nutrientes utilizados em ambos os ensaios.

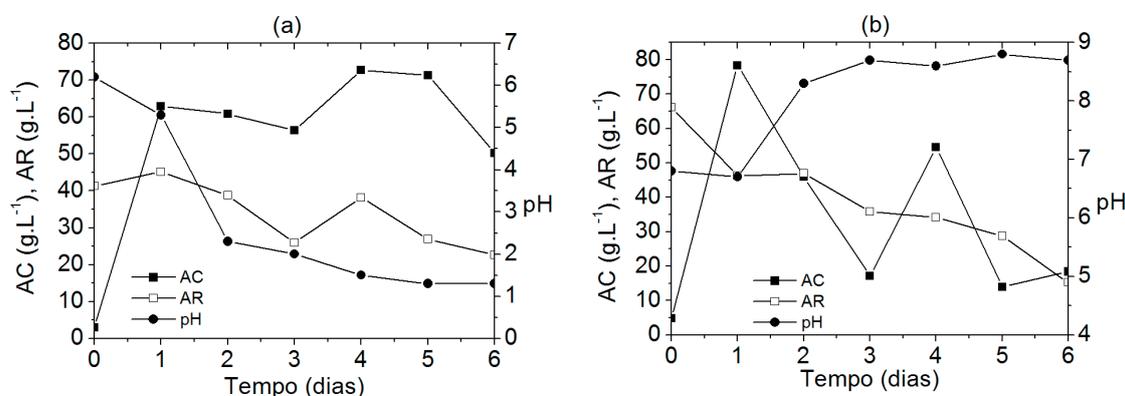
Tabela 5: Níveis codificados e reais (entre parênteses) de concentração de nutrientes para os ensaios 4 para meio com manipueira e 7 para meio sintético

Nutriente	Ensaio	
	4	7
Ureia (g/L)	1 (5)	-1 (0)
Peptona (g/L)	1 (5)	1 (5)
Sulfato de Amônio (g/L)	-1 (0)	1 (5)
Sacarose (g/L)	-1 (0)	-1 (0)

Fonte: própria

Foi avaliada a cinética da produção de ácido cítrico, da variação do pH e do consumo de ácido cítrico, tanto para o meio sintético como para a manipueira, considerando-se os ensaios 7 e 4 da matriz de planejamento, respectivamente para os 6 dias de fermentação (Figura 1(a) e (b)).

Figura 1: Perfis cinéticos de produção de ácido cítrico (AC), de açúcar redutor (AR) e pH para: (a) ensaio 7 com meio sintético, (b) ensaio 4 com manipueira



Fonte: própria

Entretanto, como o meio também possuía a peptona como fonte de nitrogênio, e a assimilação desta é lenta, pois há a necessidade da decomposição da mesma para a liberação do nitrogênio, consequentemente durante o processo de decomposição também ocorre uma degradação do ácido cítrico já produzido. Neste caso pode-se observar que no intervalo de tempo entre o segundo e o terceiro dia de fermentação o fungo volta a apresentar uma nova fase de germinação, isso porque a peptona é fonte de nitrogênio orgânico e pode conter algumas vitaminas e/ou carboidratos, dependendo do material proteico digerido para a sua produção. Isso faz com que ocorra um aumento da biomassa e posteriormente voltando a produzir o ácido cítrico.

Como o meio também contém ureia, pode-se observar uma alcalinização do meio de fermentação com manipueira, Figura 1(b), apresentando aumento no valor de pH ao longo do tempo. Esta alcalinização não implica na redução da produção de ácido cítrico, nem na redução do consumo de açúcar redutor. A oscilação verificada na produção de AC pode ser explicada pela utilização da manipueira, um substrato de origem vegetal e que possui em sua composição grande variedade de nutrientes e compostos químicos.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que o pH do meio de fermentação sintético de Prescott & Dunn, que é inicialmente na faixa entre 4 e 6 (pelo fato de não estar tamponado), apresentou diminuição significativa, sendo este um parâmetro importante que foi observado no decorrer do tempo, pois indica que durante a fermentação do meio ocorreu a formação de ácidos orgânicos, entre eles o ácido cítrico, contribuindo para seu abaixamento. Entretanto, no meio com manipueira (ensaio 4) ocorreu o aumento do valor do pH, o que é justificado pela presença de ureia no meio de fermentação (RAIMBAULT, 1998).

Fontes de carboidrato também são necessárias para a produção de ácido cítrico, sendo que a presença de carboidrato prontamente metabolizável é essencial para uma boa produção de ácido cítrico.

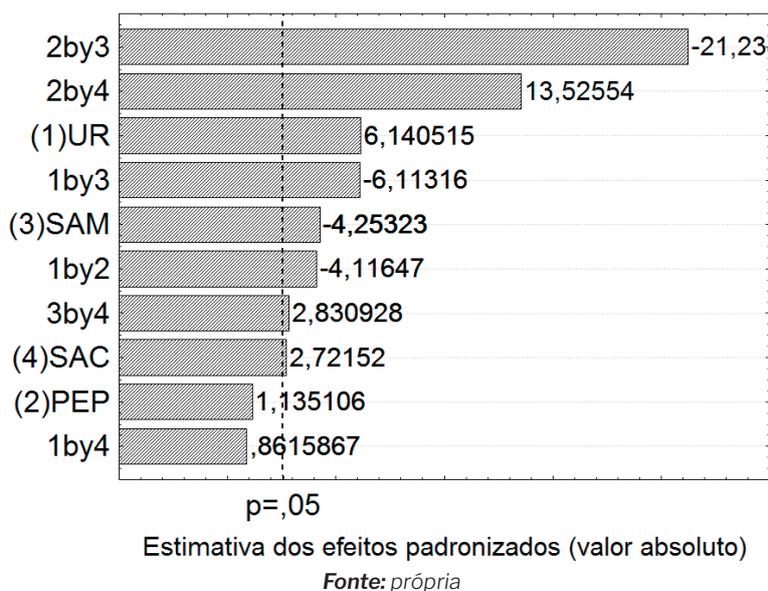
A maltose, sacarose, manose, glicose e frutose são os açúcares mais apropriados para a produção de ácido. Neste trabalho foi utilizado a sacarose como fonte de carboidrato, presente tanto no meio sintético como no meio contendo manipueira. Entretanto, os meios que apresentaram melhores resultados (ensaios 4 e 7) não foram suplementados com a sacarose, utilizando apenas a concentração inicial de 50 g/L no meio sintético (própria do meio). Observa-se que a variação temporal do acúmulo do ácido cítrico corresponde exatamente com a diminuição do pH, isso no meio sintético, assim que se inicia a produção do ácido cítrico, conforme observado na Figura 1(a).

• Avaliação dos efeitos dos diferentes nutrientes utilizados

Foi feita a análise estatística do planejamento 2^4 para avaliar os efeitos de variação das variáveis (concentração dos nutrientes) sobre a concentração de ácido cítrico, considerando os resultados obtidos após 24h de fermentação para o meio com manipueira. O gráfico de Pareto (Figura 2) mostra os efeitos significativos, ou seja, os parâmetros (colunas horizontais) que ultrapassam a direita da linha tracejada (p -valor $> 0,05$).

Os valores positivos dos efeitos da ureia (UR) e da sacarose (SAC) indicam que o aumento desses fatores provoca um aumento significativo na produção de ácido cítrico, ao passo que o valor negativo do efeito do sulfato de amônio indica que o aumento desse fator provoca uma diminuição significativa na produção de ácido cítrico, considerando o nível de significância de 5%. O efeito da peptona não foi significativo sobre a produção de ácido cítrico.

Figura 2: Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial 2^4 , para os resultados de ácido cítrico produzido com manipueira

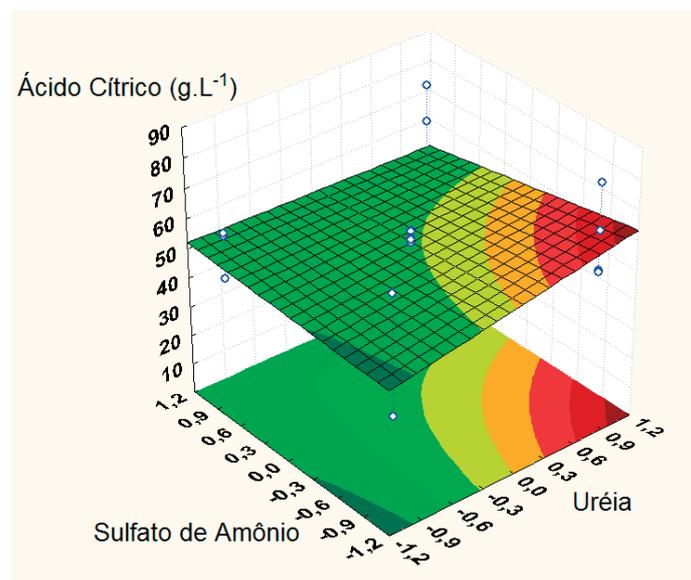


Foi obtido para este planejamento um valor baixo para o coeficiente de determinação do modelo ($R^2 = 67,3\%$), indicando que o ajuste de um modelo linear aos resultados de ácido cítrico obtidos não é satisfatório. Neste caso, para fins de previsão do comportamento do processo, o ajuste de um modelo não linear seria mais indicado. Para isso, na sequência um planejamento experimental do tipo compos-

to central seria mais indicado. Ainda assim, é possível utilizar a figura da superfície de resposta para observar a direção dos fatores que indicam o maior resultado de ácido cítrico. A Figura 3 apresenta a superfície de resposta obtida de ácido cítrico, considerando as variáveis mais significativas que são a ureia (p-valor = 0,001664) e o sulfato de amônio (p-valor = 0,008067). Observa-se que aumentando a concentração de ureia (UR) aumenta-se a produção de ácido cítrico, sendo essa conclusão válida para os resultados de ácido cítrico obtidos no tempo de 24h de fermentação.

Valores semelhantes foram obtidos por Goulart *et al.* (2005) ao analisar a influência de fontes de nitrogênio na produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger* em meio sintético. Os autores afirmam que uma variedade de fatores extracelulares podem estimular a produção de hifas pelo fungo para excretar grandes quantidades de ácido cítrico, entre elas a deficiência de elementos traços combinados com pH extracelular baixo, a presença de uma fonte específica de nitrogênio e a capacidade tampão do meio. Desta forma, os autores concluíram que a fonte que proporcionou os maiores rendimentos de ácido cítrico foi a ureia com 24,2 g/L, e o menor rendimento foi obtido com o nitrato de amônio com 13,8 g/L.

Figura 3: Superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^4 , para os resultados de ácido cítrico obtido com manipueira, considerando-se os fatores sulfato de amônio (SAM) e ureia (UR).



Fonte: própria

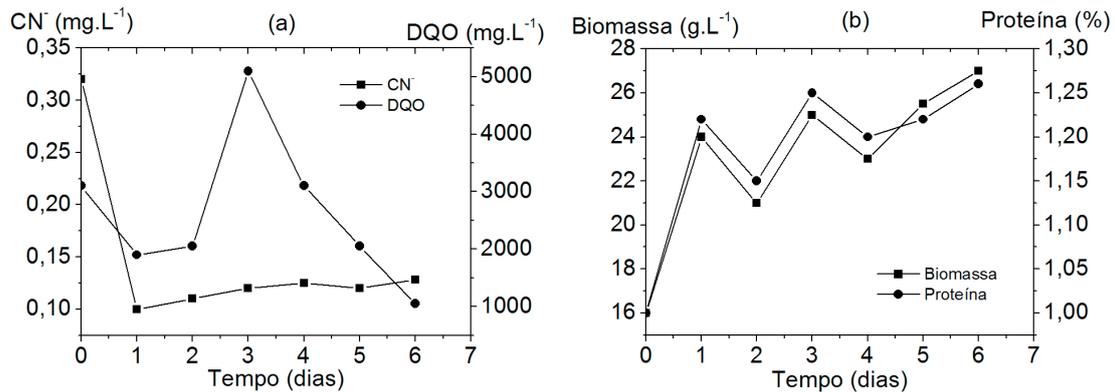
A adição de fontes de nitrogênio e sacarose apresentou significância quando se utiliza o meio com manipueira. Este comportamento pode ser observado nas análises de perfis temporais da produção de ácido cítrico, consumo de açúcar redutor e pH onde fica claro a diferença de resposta, principalmente na variação do pH. Enquanto que no meio sintético há a redução do pH, no meio manipueira ocorre o aumento do pH, tornando o meio de fermentação alcalino.

Esta diferença de resposta pode ter ocorrido devido a complexidade de compostos presentes na manipueira, principalmente os íons metálicos; entretanto o comportamento destes, no meio contendo a manipueira, na biossíntese do micro-organismo deverá ser amplamente estudada em trabalhos futuros.

Esta diferença entre a significância da utilização de diferentes meios já havia sido observada por Adham (2002), que utilizou meio sintético e meio contendo melaço de beterraba em diferentes concentrações de óleos vegetais e diferentes tipos de fermentações. Neste caso, o autor chegou à conclusão que o fungo apresenta diferentes respostas para os íons metálicos e minerais presentes nos meios de fermentação.

Outros fatores que podem influenciar no metabolismo e no crescimento do micro-organismo no meio de fermentação são a presença de cianeto e carga de DQO encontrada na manipueira. O comportamento destes fatores foram observados através da análise dos perfis temporais para o meio contendo a manipueira (Figura 4(a) e (b)). Foi observada inicialmente uma diminuição no teor de cianeto da manipueira após o tratamento térmico (esterilização) do meio de fermentação em autoclave.

Figura 4: Comportamentos cinéticos do cianeto e DQO (a), biomassa e proteína (b) em meio de fermentação com manipueira



Fonte: própria

O valor inicial de cianeto na manipueira é de 0,40 mg/L e após o tratamento em autoclave, a 121°C por 15 min, este valor foi reduzido para 0,32 mg/L, sendo que após o início da fermentação este valor decaiu para 0,09 mg/L, sendo observado o crescimento do fungo em todos os meios de fermentação utilizados. Entretanto, estes valores são diferentes daqueles observados por Leonel & Cereda (1995), que obtiveram um aumento no teor de cianeto após autoclavar a manipueira enriquecida com sacarose. Os autores indicaram como possível explicação para o aumento do teor de cianeto a interferência da glicose na hidrólise da linamarina. Sabe-se que valores altos de cianeto, acima de 70 mg/L, inibem o desenvolvimento do micro-organismo.

Neste trabalho, apesar de obter um valor de cianeto de 0,40 mg/L, este valor foi bem superior ao teor de cianeto dosado na manipueira usada como matéria-prima por Cassoni (2008) para a fermentação alcoólica, o qual obteve em média de 0,00259 mg/L de cianeto. No entanto, esse valor é muito inferior ao valor de cianeto livre encontrado por Pantaroto (2001) que foi de 44,34 mg L⁻¹.

Deve-se observar que apesar da redução dos valores de cianeto obtidos, em trabalhos futuros deve-se objetivar buscar meios para neutralizar totalmente este componente, uma vez que é altamente tóxico e pode inviabilizar a produção de ácido cítrico para fins comerciais.

Sabe-se que a matéria orgânica presente na manipueira é representada pelos valores de DQO, e é constituída principalmente de amido. Portanto, os valores de DQO encontrados podem ser convertidos em glicose, e desta forma pode-se considerar a manipueira um bom substrato para o desenvolvimento de *Aspergillus niger* utilizado na fermentação submersa para a produção de ácido cítrico, contribuindo para a redução da DQO e consequentemente reduzindo a carga poluidora deste subproduto da indústria processadora de mandioca.

Ao analisar a amostra de manipueira recém coletada, o valor inicial de DQO foi de 2250 mg/L, porém após o material ser autoclavado e feita a adição de nutrientes essenciais para o desenvolvimento do fungo *Aspergillus niger*, este valor subiu para 3232 mg/L no tempo inicial de fermentação (Figura 4(a)), e após um período de fermentação de 6 dias decaiu para 1212 mg/L, indicando que o processo fermentativo contribui para reduzir a carga poluidora da manipueira. Observa-se entre o segundo e o terceiro dia de fermentação um aumento repentino no valor da DQO para 5353 mg/L, porém entre o terceiro e o quarto dia também ocorreu um aumento no acúmulo de ácido cítrico. O aumento do DQO provavelmente se deve ao início de um novo período de germinação de esporos de fungos, que posteriormente acumularam o ácido cítrico. Considerando-se que o metabolismo do micro-organismo apresenta consumo de açúcares redutores seu cultivo resulta em redução de 40% da DQO da manipueira, uma vez que neste caso considera-se o açúcar redutor como DQO. A utilização da manipueira como substrato para a produção de ácido cítrico resultou numa diminuição de DQO na ordem de 53%.

A composição físico-química da manipueira é variável, dependendo da forma de processamento da raiz, principalmente em relação à matéria orgânica. Todo amido residual deve ser retirado da manipueira antes de seu despejo ou tratamento. A manipueira caracteriza-se por conter a maioria das substâncias solúveis do tubérculo, além de algumas insolúveis em suspensão. A composição química da

manipueira sustenta a potencialidade desta como nutriente, haja vista sua riqueza em potássio, magnésio, fósforo, cálcio, enxofre, ferro e micronutrientes em geral. Porém, a presença do cianeto ainda é vista como um grande obstáculo para a utilização desse resíduo como subproduto da mandioca (MAGALHÃES, 1998).

A manipueira utilizada para a produção de ácido cítrico neste experimento foi coletada em uma indústria que retorna a manipueira para a fase inicial do processo de industrialização, até a fase de lavagem e descascamento. Desta forma, a quantidade de água adicionada à manipueira aumenta, o que justifica os valores baixos de DQO e cianeto encontrados neste efluente. Não foram realizadas análises de nutrientes presentes no efluente, portanto não se pode avaliar a influência ou a interferência destes elementos na produção de ácido cítrico durante o tempo de fermentação. Autores como Bizukoje & Ledakowicz (2005) relatam que as publicações, até então, não fornecem dados suficientes sobre a cinética de germinação de esporos em conjunto com a absorção dos substratos disponíveis nos meios de fermentações para os fungos. Partindo deste princípio, deve-se esperar que cada resíduo ou efluente industrial utilizado como substrato deva apresentar comportamentos diferentes, tanto do tempo de germinação dos esporos como no tempo necessário para a produção de ácido cítrico.

A biomassa é outro parâmetro fundamental para a caracterização do crescimento microbiano, e conseqüentemente o acúmulo de ácido cítrico. A medida de biomassa pode ser determinada analiticamente através do seu teor de proteína, ou por medida gravimétrica. Na Figura 4(b) observa-se um aumento na concentração da biomassa de 16 para 24 g/L no período inicial de 24 h, utilizando um incremento de 50 g/L de sacarose no meio de fermentação. Papagianni (2007) estudou os aspectos fisiológicos das culturas imobilizadas de *Aspergillus niger* em diferentes concentrações de glicose. O autor observou que baixas concentrações de glicose 50 g/L apresentavam maior concentração de biomassa nas primeiras 48h de fermentação e com o aumento da concentração de glicose diminuiu o crescimento micelial, sendo que os efeitos da produção de ácido cítrico é qualitativamente a mesma que em outras concentrações.

A proteína é medida pelo teor de nitrogênio presente. Sabe-se que o nitrogênio tem influência na formação de biomassa e de formação de produto. Uma grande variedade de fatores extracelulares pode estimular a produção de hifas pelo fungo para excretar grandes quantidades de ácido cítrico, como a deficiência nutrientes, combinados com valores baixos de pH e a presença de fontes de nitrogênio nos meios de fermentação que podem ter a capacidade de atuar com tampão. Neste trabalho obteve-se uma produção média de biomassa de 23 g/L com um valor médio de proteína de 1,2%. Goulart *et al.* (2005), estudaram a influência de fontes de nitrogênio na produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger* em meio de fermentação sintético, e obtiveram uma produção de biomassa entre 8 e 14 g/L sendo que a fonte de nitrogênio que proporcionou maior crescimento da biomassa e, conseqüentemente a maior produção de ácido cítrico 25 g/L, foi a ureia. O mesmo foi observado neste trabalho, sendo que a ureia, presente no meio de fermentação com a manipueira, foi a que apresentou os melhores resultados de produção de ácido cítrico.

4 - CONCLUSÃO

A fermentação em submerso (FSm) desempenha um papel de destaque no aproveitamento de resíduos líquidos, pois, em virtude do crescimento microbiano, ocorre a síntese de diversos compostos, dos quais muitos apresentam grande interesse para o segmento industrial devido ao elevado valor agregado. Portanto, quanto ao objetivo específico de obter ácido cítrico por meio de fermentação submersa utilizando o fungo *Aspergillus niger*, pode-se afirmar que com concentrações de 50 g/L de sacarose no meio de fermentação obtém-se valores de acúmulo de ácido cítrico expressivos, e que a associação de uma ou mais fontes de nitrogênio ao meio proporciona maiores rendimentos, sendo que o meio que apresentou maior acúmulo de ácido cítrico foi o meio contendo a manipueira e ureia associada ao sulfato de amônio, no tempo de fermentação de 24 h, com uma produtividade de 78,4 g/L.dia. O pH em que se obteve o maior rendimento foi o de 6,8 sem que se houvesse utilizado qualquer tipo de correção no meio de fermentação com a manipueira.

Assim, a manipueira, considerada um efluente altamente poluidor, pode ser utilizada como substrato para a produção de ácido cítrico. Entretanto, é necessário aprofundar os estudos em relação ao cianeto e outros componentes presentes na manipueira a fim de verificar as suas influências no metabolismo do fungo *Aspergillus niger*, além de buscar alternativas para eliminar a presença de cianeto no meio de fermentação.

REFERÊNCIAS

- ADHAM, N.Z. Attempts at improving citric acid fermentation by *Aspergillus niger* in beet-molasses medium. **Bioresource Technology**, v.84, p.97-100, 2002.
- ANGUMEENAL, A. R.; VENKAPPAYA, D. *Artrocarpus heterophyllus*: A potential substrate for citric acid biosynthesis using *Aspergillus niger*. **LWT Food Science and Technology**, n° 38, p.89-93, 2005.
- APHA - American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. Ed. New York: APHA, WWA, WPCR, 2000.
- BARANA, A. C. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica**. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu 2000.
- BIZUKOJC M.; LEDAKOWICZ, S. A kinetic model to predict biomass content for *Aspergillus niger* germinating spores in the submerged culture. **Process Biochemistry**, v.41, p.1063–1071, 2005.
- BRANCO, S.M. Investigation on biological stabilization of toxic wastes from manioc processing. **Program Water Technology**, v.11, p.5154, 1979.
- CASSONI, V.; **Valorização de resíduo de processamento de farinha de mandioca (manipueira) por acetificação**. Dissertação (Mestrado Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.
- CEREDA, M. P.; MATTOS, M.C.Y. Linamarin: the toxic compound of cassava. **Journal of Venomous. Animals and Toxins**, v.2, p.6-12, 1996.
- DAMASCENO, S. **Manipueira como substrato para desenvolvimento de *Geotrichum fragans***. 117 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1998.
- EL-AASAR, S.A. **Submerged Fermentation of Cheese Whey and Molasses for Citric acid Production by *Aspergillus niger*** International Journal Of Agriculture & Biology, Disponível em <<http://www.fspublishers.org>> acesso em 18/07/2010 Botany Department, Faculty of Science, Zagazig University, Egypt, 2006.
- FIORETTO, R.A. **Efeito da manipueira aplicada em solo cultivado com mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz)**. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1985.
- LEONEL, M. **Manipueira como meio de cultivo e de fermentação na produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger***. 1993. 55f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1993.
- LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Manipueira como substrato na biossíntese de ácido cítrico por *Aspergillus niger*. **Scientia agricola**, v.52, n.2, 1995
- MAGALHÃES, C. P. **Estudos sobre as bases bioquímicas da toxicidade da manipueira a insetos, nematóides e fungos**. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.
- MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v.31, p.426-428, 1959.
- MILLIS, N. F. **The organisms of biotechnology** In: MOO-YOUNG M. **Comprehensive Biotechnology**, Oxford: Pergamon, v.1, 1985
- PANDEY, A. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, n.1, 2000.
- PANTAROTO, S. **Isolamento, seleção, identificação e avaliação de micro-organismos anaeróbios “in situ”, com habilidade à biodegradação de linamarina**. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

- PAPAGIANNI, M. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: biochemical aspects, membrane transport and modeling. **Biotechnology Advances**, v.25, p.244-263, 2007.
- PASTORE, N. S.; HASAN, S. D. M.; ZEMPULSKI, D. A. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger*: avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **Engevista**. v.13, n.3, p.149-159, 2011.
- PONTE, J. J.; FRANCO, A.; SANTOS, J. H. R. Eficiência da manipueira no controle de duas pragas da citricultura. In: Congresso Brasileiro de Mandioca. **Anais Sociedade Brasileira de Mandioca**, Recife, 1992, p.59.
- PRESCOTT, S. C.; DUNN, C. G. **Industrial microbiology**. 3. ed. New York: Mc Graw-Hill Book, 1959.
- RAIMBAULT, M. General and microbial aspects of solid substrate fermentation. **Electronic Journal Biotechnology**, 1998.
- RIBAS, M. M. F.; BARANA, A. C. Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agricola**, v.60. Piracicaba, 2003.
- RYWINSKA, A.; RYMOWICZ, W.; ZAROWSKA, B.; WOJTATOWICZ, M. Biosynthesis of citric acid from glycerol by acetate mutants of *Yarrowia lipolytica* in fed-batch fermentation. **Food Technology and Biotechnology**, v.47, 2010.
- SAFFRAM, M.; DENSTEDT, D. FA rapid method for determination of citric acid. **Journal of Biological Chemistry**, v.175, 1948.
- SANTOS, C. F. C.; PASTORE, G. M.; DAMASCENO, S.; CEREDA, M. P. Produção de biosurfactantes por linhagens de *Bacillus subtilis* utilizando manipueira como substrato. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.33, 2000.
- SENA, E. S.; PONTE, J. J. A manipueira no controle da Meloidoginose da cenoura. **Nematologia Brasileira**, v.6, 1982.
- SIKANDER, A. **Studies on the submerged fermentation of citric acid by *aspergillus niger* in stirred fermentor**. PhD thesis, University of the Punjab, Lahore. Paquistão 2004.
- SILVA, F. F.; FREITAS, P. S. L.; BERTONHA, A.; REZENDE, R.; GONÇALVES, A. C. A.; DALLACORT, R. Variação a carga orgânica do efluente de fecularia de mandioca. **Acta Scientiarum**, v.25, n.1, p.161-165, 2003.
- SOCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S.; RODRIGUES, C.; PANDEY, A. New perspectives for citric acid production and application. **Food Technology Biotechnology**, v.44, p.141-149, 2006.
- VIEITES, R. L. Efeitos da adubação com manipueira sobre o rendimento e qualidade dos frutos de tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.33, n.8, p.45-47, 1998.
- WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Valorização de resíduos do processamento de mandioca. **Agrarian Science and Engineering**. v.8, 2002.

PARTE II

Meio ambiente, recursos energéticos
e sustentabilidade

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES SUPORTADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

Veronice Slusarski-Santana¹

Mônica Lady Fiorese²

Josiane Peternela³

Camila de Oliveira Cardoso⁴

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores suportados contendo ZnO, Nb₂O₅-ZnO e Fe₂O₃-ZnO e avaliar a atividade fotocatalítica destes catalisadores na degradação do corante reativo azul 5G. Catalisadores com 5 ou 10% de ZnO e diferentes teores (0,1, 2 e 5% m/m) de Nb₂O₅ ou Fe₂O₃ foram suportados em zeólita A via impregnação úmida e caracterizados por TXRF, análise textural, DRX e FTIR. 500 mL de solução (10 mg.L⁻¹) do corante juntamente com 1 g de catalisador foram irradiados durante 120 min usando radiação de 80 e 250 W. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood. Em relação à intensidade luminosa, as maiores descolorações (90-95,7%) foram obtidas com a radiação de 250 W. O aumento no teor de ZnO ocasionou a redução da eficiência do processo, assim como o aumento no teor de Nb₂O₅ e Fe₂O₃, sendo que os melhores resultados foram obtidos com 5%ZnO/A, 0,1%Nb₂O₅-5%ZnO/A e 0,1%Fe₂O₃-5%ZnO/A. Para radiação de 250 W, esses catalisadores apresentaram constante de velocidade de 0,0559, 0,0500 e 0,0260 min⁻¹, respectivamente. As análises de caracterização dos catalisadores mais fotoativos mostraram que esses catalisadores possuem pequena área superficial, mesoporosidade e estrutura cristalina e a incorporação dos óxidos não alterou significativamente as características do suporte. Desta forma, catalisadores de ZnO suportados em zeólita A se mostraram eficientes na degradação de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Zeólita A; Nb₂O₅-ZnO; Fe₂O₃-ZnO.

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare supported catalysts containing ZnO, Nb₂O₅-ZnO and Fe₂O₃-ZnO and evaluate the photocatalytic activity of these catalysts in the degradation of the reactive blue 5G dye. Catalysts containing 5 or 10% ZnO and different concentrations (0.1, 2 and 5% w/w) of Nb₂O₅ or Fe₂O₃ were supported on zeolite A via wet impregnation and characterized by TXRF, textural analysis, XRD and FTIR. 500 mL of dye solution (10 mg.L⁻¹) with 1 g of catalyst were irradiated for 120 min using 80 and 250 W radiation. The experimental data were fit to the Langmuir-Hinshelwood model. Regarding the luminous intensity, larger discolorations (90-95.7%) were obtained with 250 W radiation. The increase in the ZnO content, resulted in a reduction of process efficiency, as well as the increase in the content of Fe₂O₃ and Nb₂O₅, since the best results were obtained with 5%ZnO/A, 0.1%Nb₂O₅-5%ZnO/A and 0.1%Fe₂O₃-5%ZnO/A. To 250 W radiation, these catalysts present the rate constant of 0.0559, 0.0500 and 0.0260 min⁻¹, respectively. The characterization analyzes of the most photoactive catalysts showed that these catalysts have small surface area, crystalline structure and mesoporosity and the incorporation the oxides did

1 - Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE – e-mail: veronice_equnioeste@hotmail.com

2 - Mestre em Engenharia de Alimentos, doutora em Engenharia Química e professora do Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE – e-mail: mlfiorese@gmail.com

3 - Acadêmica do curso de Engenharia Química da UNIOESTE – e-mail: josiane_peternela@hotmail.com

4 - Acadêmica do curso de Engenharia Química da UNIOESTE – e-mail: camilacardo01@hotmail.com

not significantly alter the characteristics of the support. Thus, ZnO catalysts supported on zeolite A were effective in the degradation of textile effluents.

Key-words: Zeolite A; Nb_2O_5 -ZnO; Fe_2O_3 -ZnO.

1 - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com o aumento populacional e consequente aumento da atividade industrial, a geração dos resíduos industriais se intensificou. As indústrias são consumidoras de grande quantidade de água e o setor têxtil merece especial destaque por gerar grandes volumes de efluentes (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012). Essas águas de descarte têm sido motivo de séria preocupação, devido à presença de corantes, que não foram fixados ao produto têxtil, e outros aditivos químicos, geralmente substâncias recalitrantes e potencialmente cancerígenas (BRUNELLI *et al.*, 2009), e quando não tratadas adequadamente podem causar sérios problemas de contaminação dos ecossistemas hídricos (EREMEKTARA *et al.*, 2007).

Em geral, os processos de tratamento estão fundamentados em sistemas físico-químicos, como precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Essa combinação garante uma eficiência relativamente alta, porém o acúmulo de lodo é um problema crítico, uma vez que há a transferência de fase do poluente (KUNZ *et al.*, 2002). Uma alternativa para reduzir os subprodutos, carga orgânica e cor desses efluentes são os processos de oxidação avançada (POAs) (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007).

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea merece destaque. A fotocatalise está baseada na irradiação, a partir de fonte artificial (lâmpada) ou natural (radiação solar), de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor, que ao absorver energia maior ou igual à energia da sua “band gap”, que é a distância entre a banda de valência (BV) e a de condução (BC), sofre transição eletrônica (formação do par e^-/h^+), gerando sítios oxidantes e redutores. As reações entre as moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador ou em solução e estes sítios oxidantes e redutores formam os radicais hidroxilas ($\cdot OH$) que podem oxidar a matéria orgânica em meio aquoso até CO_2 , H_2O e sais minerais (SANTANA *et al.*, 2010; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

A maioria dos estudos relacionados à fotocatalise de soluções aquosas poluídas foram realizados empregando o TiO_2 disperso na solução (PADILHA *et al.*, 2006; SARRIA; PAPAMIJA, 2010; STETS *et al.*, 2012;). Entretanto, o uso de catalisadores em suspensão apresenta como desvantagem a perda de uma grande quantidade de catalisador ao final do processo. Além disso, existe a necessidade de separar o catalisador da solução após o tratamento, acarretando uma etapa adicional e, conseqüentemente, um aumento no custo do processo (DE BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013).

Como a eficiência do tratamento fotocatalítico depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+), e a fim de evitar os custos associados à recuperação dos catalisadores, vários processos de imobilização do catalisador em suportes estáveis/inertes, tais como: vidro, metais, concreto, polímeros e zeólitas, foram desenvolvidos (DE BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013). Dentre os diferentes tipos de suporte, as zeólitas são interessantes por apresentarem estrutura única, poros e canais uniformes, elevada área superficial, considerável estabilidade térmica e excelente capacidade de adsorção (BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2015).

Além disso, o interesse em desenvolver catalisadores altamente eficientes no processo fotocatalítico e que absorvam (ou sejam ativados) em comprimento de ondas diferentes, pelo estreitamento da sua “band gap”, originou também pesquisas voltadas à dopagem dos catalisadores, ou seja, incorporação de dopantes (Fe, Si, N, Ni, Ag, Nb, Pt, entre outros) à estrutura do catalisador durante o seu preparo (SUN *et al.*, 2013), e à preparação de catalisadores mistos pela combinação de diferentes óxidos, como TiO_2/Nb_2O_5 (ANDRADE *et al.*, 2014), $Nb_2O_5-TiO_2$ (SANTANA; FERNANDES-MACHADO, 2008), compósito de óxido de zinco e ferro (GORDON *et al.*, 2011) e Nb_2O_5/ZnO (LAM *et al.*, 2014).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores com diferentes teores de ZnO, Fe_2O_3 -ZnO e Nb_2O_5 -ZnO suportados em zeólita A e avaliar a eficiência dos mesmos na degradação fotocatalítica do corante reativo azul 5G.

2 - METODOLOGIA

2.1 - Preparação dos catalisadores

A zeólita A (OXANYL), sintetizada em meio contendo potássio (também chamada de zeólita 3A ou KA), com diâmetro entre 1,0 e 1,4 mm foi utilizada como suporte e os catalisadores suportados foram preparados pelo método da impregnação úmida (SCHMAL, 2011), utilizando como solvente água ou etanol.

Nitrato de zinco (Química Fina) foi solubilizado em água destilada (ou etanol PA) em quantidade suficiente para originar catalisadores com 5% (% mássica) de ZnO. Esta solução foi misturada com a zeólita A (suporte), sendo o solvente evaporado em banho termostático (QUIMIS) a 70°C sob agitação manual. Em seguida, o material foi seco em estufa por 24 h a 100°C e calcinado a 400°C por 5 h em mufla (QUIMIS).

Após a identificação do solvente que proporcionou a maior fotoatividade ao catalisador em termos de descoloração da solução de corante e do ajuste cinético, foi preparado um catalisador com 10% (% mássica) de ZnO, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Os catalisadores mistos a base de ZnO e Nb₂O₅ foram preparados solubilizando-se, inicialmente, o ácido nióbio (HY-340 da CBMM com 80% de Nb₂O₅) em solução de ácido oxálico (0,5 mol.L⁻¹) sob agitação magnética a 70°C por 12 h, de forma que a % mássica de Nb₂O₅ fosse correspondente à 0,1, 2 e 5%. Posteriormente, nitrato de zinco (Química Fina) solubilizado em água destilada (quantidade para se obter o teor ótimo de ZnO, 5 ou 10%) foi adicionado à solução de Nb₂O₅, juntamente com o suporte (zeólita A) e o procedimento de evaporação do solvente, secagem e calcinação seguiu a metodologia descrita anteriormente para o ZnO/A.

Preparou-se também, catalisadores mistos de ZnO e Fe₂O₃. Nitrato de ferro III (FMAIA) e nitrato de zinco (Química Fina) foram solubilizados separadamente em água destilada em quantidade suficiente para se obter o teor de 0,1, 2 ou 5% de Fe₂O₃ e o teor ótimo de ZnO (5 ou 10%), respectivamente. As duas soluções foram adicionadas ao suporte e as demais etapas do procedimento de preparação seguiram normalmente.

2.2 - Atividade fotocatalítica

A unidade reacional utilizada é composta de um reator batelada de vidro tipo PYREX (24,5 cm de diâmetro superior; 15 cm de diâmetro inferior; 6,5 cm de altura), radiação artificial com lâmpada de vapor de mercúrio (EMPALUX) de 80 e 250 W de alta pressão (emitindo radiação UV), a qual encontra-se localizada a 17 cm da superfície da solução e sistema de ventilação. Os testes fotocatalíticos consistiram em irradiar, durante 120 min, 500 mL de solução (10 mg.L⁻¹) de corante reativo azul 5G (Texpal Química), pH de 6,8, contendo 1 g dos catalisadores suportados (altura da solução dentro do reator: 3,5 cm). Amostras de 5 mL foram coletadas em intervalos regulares de 20 min e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (SHIMADZU UV-1800) entre 400 e 800 nm (região visível do espectro eletromagnético). A descoloração foi determinada pela redução de absorbância a 614 nm (comprimento de onda de máxima absorbância do corante). O pH e a temperatura da solução também foram monitorados. Testes empregando apenas radiação UV (sem catalisador) com o objetivo de se avaliar a fotólise, radiação UV e a zeólita A (sem os óxidos suportados) a fim de se determinar o efeito do suporte no processo e apenas os catalisadores e o suporte (sem irradiação) para se verificar a influência da adsorção também foram realizados.

2.3 - Ajuste cinético

Para se determinar quais os catalisadores mais fotoativos, além de se avaliar a descoloração, as constantes de velocidade aparente foram determinadas e comparadas, assim como o tempo de meia-vida.

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood descreve simplificada as reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica na interface sólido-líquido. De acordo com este mecanismo, a velo-

cidade da reação catalítica pode ser descrita conforme equação 1 (BRITES *et al.*, 2011):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot \theta = \frac{k_v \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1)$$

sendo que k_v é a constante de velocidade de reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), r é a velocidade de descoloração do corante ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), C é a concentração do corante (mg.L^{-1}) e K é a constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}).

Como a concentração do corante é baixa (10 mg.L^{-1}), a reação pode ser considerada de pseudo-primeira ordem (BRITES *et al.*, 2011), pois o valor de $K.C$ do denominador da equação 1 é muito pequeno, então esta equação pode ser simplificada, conforme a equação 2:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot K \cdot C = k_{Ap} \cdot C \quad (2)$$

Integrando a equação 2, obtém-se a variação (decaimento exponencial) da concentração em relação ao tempo de irradiação (equação 3):

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{Ap} \cdot t} \quad (3)$$

sendo C_0 a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}), C a concentração do corante em função do tempo de irradiação (mg.L^{-1}), k_{ap} a constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t o tempo de irradiação (min).

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) é dado pela equação 4:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{ap}} \quad (4)$$

O ajuste cinético foi realizado segundo a equação 3, na qual foram avaliados os valores da concentração de corante ao longo do tempo (0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min). As concentrações do corante foram determinadas a partir da absorbância das amostras coletadas e de uma curva de calibração.

2.4 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores mais fotoativos, determinados nos testes experimentais, foram caracterizados por espectroscopia por fluorescência de raios X com reflexão total – TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy), análise textural, difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção ao infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para determinar o teor de ZnO e Fe_2O_3 realmente suportados na zeólita, fez-se uso da técnica de espectroscopia por fluorescência de raios X com reflexão total – TXRF, utilizando o espectrômetro de bancada portátil (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH) da UNIOESTE, tendo gálio (100 mg.L^{-1}) como padrão interno. A reflexão ocorreu por 800 s a partir de um feixe de raios X de 20 keV, extraído da fonte radioativa de Molibdênio, sendo os raios X detectados por meio um detector semicondutor de Silício. Devido à fonte ser de Mo, não foi possível a determinação do Nb. A análise textural foi realizada em equipamento QuantaChrome NOVA do Laboratório de Catálise DEQ/UEM, por meio de isoterma de equilíbrio de adsorção física de N_2 . Para a análise de difração de raios X (DRX), utilizou-se o Difratorômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD 6000, tubo de Cu em modo 2θ , tensão de 30 kV, corrente de 10 mA,

velocidade 2°/min, intensidade de 2000 cps no Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM. Os espectros de FTIR foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR/NIR Spectrometer Frontier da UNIOESTE, a partir de pastilhas de KBr ($\approx 1,5$ mm de espessura e 1 cm de diâmetro) contendo 10% da amostra. O espectro foi obtido com 64 acumulações e com 1 cm^{-1} de resolução.

3 - DESENVOLVIMENTO

3.1. Atividade fotocatalítica

Todos os experimentos foram realizados em duplicada, cuja variação ficou abaixo de 10%, e os resultados de descoloração apresentados são valores médios.

Nos testes fotocatalíticos realizados, verificou-se que praticamente não houve variação no pH da solução, permanecendo este em torno de 7, independente da intensidade luminosa e dos catalisadores utilizados, com exceção para o catalisador 5%Nb₂O₅-5%ZnO/A, cujo pH elevou-se para 8. Observou-se que a temperatura da solução permaneceu praticamente constante (23°C) durante os testes sob radiação de 80 W e teve leve aumento (de 23°C para 30°C) ao se utilizar a radiação de 250 W. Essa diferença de temperatura entre as duas fontes luminosas deve-se à intensidade das lâmpadas, porém ela não influenciou o processo, pois a velocidade das reações fotocatalíticas não é muito sensível a pequenas variações da temperatura do sistema, devido às baixas energias de ativação aparente (FOX; DULAY, 1993; GÁLVEZ *et al.*, 2001) e também como o aumento de temperatura foi gradual e o perfil de descoloração seguiu um decaimento exponencial, a intensidade da radiação foi o fator determinante, como poderá ser observado posteriormente.

A capacidade de adsorção dos catalisadores suportados e da zeólita pura foi avaliada e os resultados de descoloração da solução de corante por adsorção são apresentados na Tabela 1. Verifica-se que a descoloração por adsorção ficou em torno de 1% para as condições avaliadas, exceto para os catalisadores contendo ferro, que apresentaram valores menores ainda (0,67-0,69%). Este comportamento indica baixa capacidade de adsorção destes materiais. Desta forma, a descoloração obtida nos testes sob radiação UV deve-se ao processo fotocatalítico ou fotoquímico e não à adsorção.

Tabela 1: Resultados da remoção de cor por adsorção para os diferentes catalisadores

Suporte e Catalisadores	Descoloração por adsorção (%)
Zeólita A	0,98
5%ZnO/A	0,98
5%ZnO/A_etanol	0,97
10%ZnO/A	0,97
0,1%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	0,99
2%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	0,98
5%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	0,97
0,1%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	0,69
2%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	0,69
5%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	0,67

Na Tabela 2 encontram-se os resultados dos testes de degradação fotoquímicos (sem catalisador) e fotocatalíticos da solução de corante sob radiação UV de 80 e 250 W. Devido à baixa concentração de corante (10 mg.L^{-1}), a fotólise foi significativa tanto para radiação de 80 W (41,2%) quanto para 250 W (86,1%). No entanto, observa-se que a porcentagem de descoloração quando se utilizou apenas radiação UV (fotólise) foi menor do que quando um catalisador foi empregado (fotocatálise), pois a presença do catalisador aumenta a velocidade da reação, diminuindo a energia de ativação necessária para que a reação de degradação do corante ocorra. As exceções foram para os catalisadores 5%Nb₂O₅-5%ZnO/A (80 e 250 W) e 5%Fe₂O₃-5%ZnO/A (250 W) que apresentaram descoloração levemente inferior à obtida

por fotólise. Isso possivelmente pode estar relacionado a um mecanismo diferente de degradação, o que levou a um aumento do pH da solução, observado apenas para este catalisador (5%Nb₂O₅-5%ZnO/A), ou ainda como esses dois catalisadores apresentam o maior teor de Nb₂O₅ e Fe₂O₃, certa quantidade destes óxidos, principalmente o óxido de ferro que possui coloração avermelhada, pode ter se despreendido do suporte, permanecendo em suspensão e atrapalhando a penetração da luz.

A combinação entre radiação UV e a zeólita A foi prejudicial ao processo fotoquímico (Tabela 2). Resultado distinto foi encontrado por Mendes (2013) que utilizou a zeólita 4A (NaA) sob radiação UV, neste caso a descoloração por fotólise foi favorecida pela presença desta zeólita, possivelmente devido à maior área superficial específica e tamanho de poros da zeólita NaA em comparação com a zeólita KA.

Ao se avaliar o efeito do solvente (água ou etanol) no preparo dos catalisadores com 5% de ZnO, verifica-se que o catalisador preparado com etanol apresentou menor atividade em relação ao preparado com água, sendo a redução mais significativa para a radiação de 80 W (Tabela 2). Estes resultados evidenciam que a atividade fotocatalítica é favorecida principalmente pelas hidroxilas e moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador (FERNANDES-MACHADO; SANTANA, 2005), enquanto que a possível presença de carbonos na superfície do catalisador preparado com álcool (TSENG; KUO, 2011), neste caso, não apresentou afinidade com o corante reativo azul 5G para aumentar a eficiência do processo.

Tabela 2: Descoloração da solução de corante (10 mg.L⁻¹) utilizando diferentes catalisadores e radiação UV de 80 e 250 W.

Condições operacionais	Descoloração (%)	
	80 W	250 W
UV	41,2	86,1
UV + Zeólita A	37,9	65,6
UV + 5%ZnO/A	78,7	92,2
UV + 5%ZnO/A_etanol	52,6	90,5
UV + 10%ZnO/A	69,3	90,0
UV + 0,1%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	63,7	95,7
UV + 2%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	63,5	90,5
UV + 5%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	39,8	79,5
UV + 0,1%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	62,1	93,3
UV + 2%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	58,3	92,2
UV + 5%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	45,2	72,1

Ao se avaliar o efeito do teor de ZnO, os resultados dos testes fotocatalíticos mostraram que o catalisador 5%ZnO/A foi o mais fotoativo em comparação ao catalisador preparado com 10% de ZnO (Tabela 2). Neste caso, observa-se que o teor de óxido teve um efeito negativo sobre a descoloração. Este resultado é contrário ao observado por De Brites-Nóbrega *et al.* (2013), que obtiveram melhores resultados com 10% de ZnO suportados em zeólita comercial NaX em comparação a 5%ZnO/NaX após 300 min de irradiação (250 W), evidenciando o efeito sinérgico entre suporte e óxido. Novamente, essa diferença possivelmente deve-se à menor área da zeólita A, a qual apresenta uma capacidade máxima de impregnação do óxido em sua superfície.

Como os catalisadores com 5% de ZnO se mostraram mais eficientes, foram preparados catalisadores mistos contendo 5% de ZnO e diferentes teores (0,1, 2 e 5%) de Nb₂O₅ ou de Fe₂O₃.

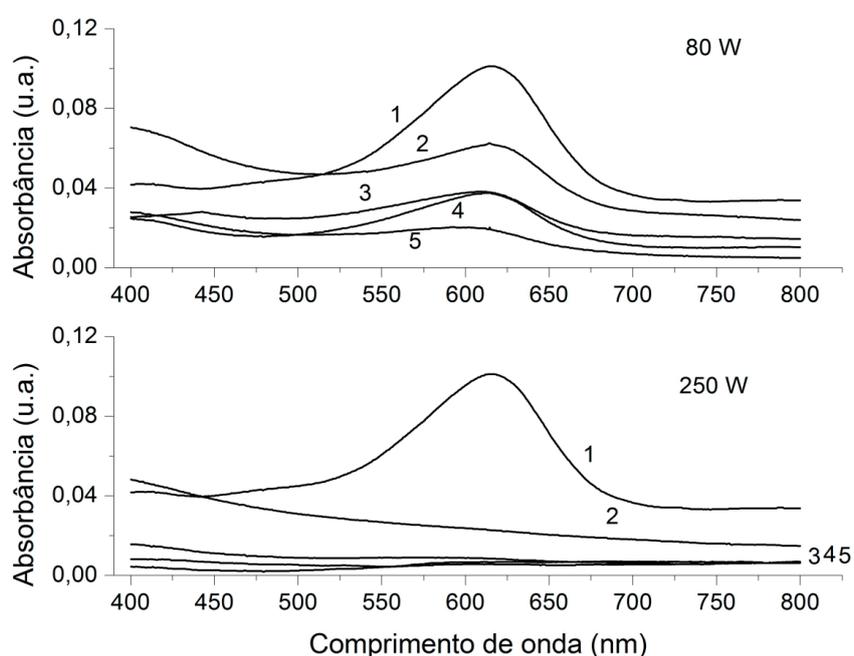
Dentre os catalisadores contendo nióbio, o que apresentou melhor resultado foi o 0,1%Nb₂O₅-5%ZnO/A (Tabela 2), independente da radiação utilizada. Deve-se ressaltar, no entanto, que sob radiação de 80 W, a descoloração obtida com os catalisadores mistos foi menor do que com apenas o ZnO. Já sob radiação de 250 W, a descoloração obtida com o catalisador 0,1%Nb₂O₅-5%ZnO/A foi levemente superior a todas as outras.

Observa-se, também, que a fotoatividade do catalisador foi diminuindo conforme se aumentou

o teor de Nb_2O_5 (Tabela 2). Esse resultado também foi observado quando filmes finos de óxido de tungstênio (WO_3) foram dopados com Nb_2O_5 (WANG *et al.*, 2001). Essa redução da atividade com o aumento do teor de Nb_2O_5 , segundo a literatura (SANTANA *et al.*, 2011), pode ter ocorrido devido a uma possível redução da área superficial dos catalisadores ocasionada pela impregnação dos óxidos mistos no suporte. A redução da área é resultado da obstrução parcial dos poros por pequenos aglomerados de óxidos gerados durante a calcinação, portanto, quanto maior a quantidade de óxido suportado na zeólita, maior a obstrução desses poros.

A descoloração obtida com os catalisadores 5%ZnO/A e 0,1,2 e 5% Nb_2O_5 -5%ZnO/A também pode ser observada nos espectros de absorção da solução após o tratamento fotocatalítico com 80 e 250 W, sendo que esses espectros se encontram na Figura 1. Verifica-se que o catalisador 5% Nb_2O_5 -5%ZnO/A foi o que demonstrou a menor redução de absorbância, portanto apresentou a menor descoloração (Tabela 2), e que sob radiação de 250 W, o pico característico do corante desapareceu completamente.

Figura 1: Espectros de absorção da solução antes (1) e após tratamento fotocatalítico com radiação de 80 e 250 W empregando 5% Nb_2O_5 -5%ZnO/A (2), 2% Nb_2O_5 -5%ZnO/A (3), 0,1% Nb_2O_5 -5%ZnO/A (4) e 5%ZnO/A (5).



Em relação aos catalisadores mistos à base de Fe_2O_3 e ZnO, conforme os dados da Tabela 2, observa-se que com o aumento do teor de ferro houve uma redução na eficiência do processo fotocatalítico, principalmente quando se trabalhou com 5% Fe_2O_3 -5%ZnO/A, independente da intensidade luminosa. Resultado semelhante ao verificado para os catalisadores com pentóxido de nióbio. Luiz *et al.* (2010) observaram em seus estudos que o catalisador $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ /esferas de vidro se mostrou mais eficiente na degradação da vinhaça que o $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /esferas de vidro, essa redução de atividade pode estar associada à redução da área superficial específica dos catalisadores após a impregnação do ferro.

Avaliando a influência da intensidade luminosa, verifica-se que a descoloração da solução de corante sob radiação de 250 W foi significativamente maior do que a obtida ao se utilizar 80 W (Tabela 2). Isso se deve ao fato da atividade do catalisador depender fortemente do fluxo fotônico/intensidade (energia por unidade de área) irradiado em sua superfície, uma vez que o processo fotocatalítico se inicia quando o semicondutor (no caso ZnO e/ou Nb_2O_5 e/ou Fe_2O_3) absorve fótons com energia maior ou igual à da sua “band gap” (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), o que promove a transição eletrônica e a geração dos pares elétron/lacunas, responsáveis pela formação dos radicais hidroxilas, agentes altamente oxidantes, que irão oxidar os contaminantes orgânicos (TAFFAREL, 2007). Quanto maior essa energia absorvida, maior a quantidade de radicais oxidantes liberados no meio reacional (ZHAO; YANG, 2003). Desta forma, utilizando a lâmpada de 250 W, mais fótons estavam disponíveis e foram absorvidos pelo

catalisador e/ou pela solução, mais lacunas positivas foram formadas e conseqüentemente, houve maior oxidação do corante.

Essa diferença entre as intensidades luminosas também pode ser visualizada na Figura 1. Observa-se que, após 120 min, o pico característico do corante a 614 nm foi reduzido sob radiação de 80 W, enquanto que sob radiação de 250 W, ele desapareceu completamente (quebra completa dos grupos cromóforos), evidenciando que quanto maior a intensidade luminosa maior a descoloração.

3.2 - Ajuste cinético

Avaliando-se o comportamento dos dados de descoloração, verificou-se que estes se ajustaram bem à equação 3, ou seja, apresentaram comportamento segundo o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Os resultados do ajuste cinético para todos os testes encontram-se na Tabela 3 e nas Figuras 2 e 3 podem ser visualizados esses ajustes para os catalisadores mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, respectivamente.

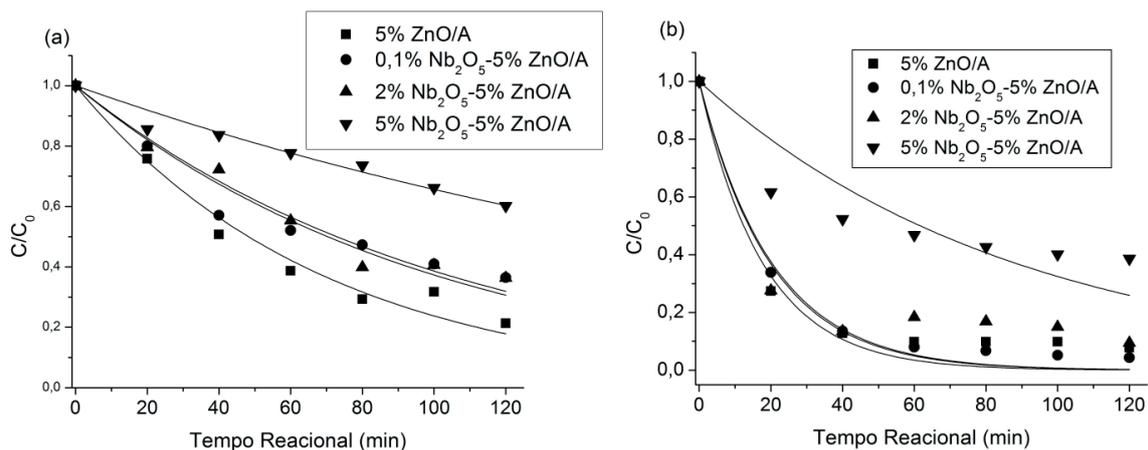
Quanto maior for o valor de k_{ap} , mais rápida será a reação, portanto, verifica-se que, sob radiação de 250 W (Tabela 3), a reação de descoloração empregando o catalisador preparado com etanol como solvente se processou mais rapidamente ($k_{ap} = 0,062 \text{ min}^{-1}$) em comparação ao preparado com água ($k_{ap} = 0,056 \text{ min}^{-1}$). Este resultado é contrário ao observado em termos da porcentagem de descoloração (Tabela 2). Essa diferença deve-se ao fato da reação de descoloração empregando o catalisador preparado com etanol se processar mais rapidamente nos primeiros 20 min (aumentando assim o valor de k_{ap}), enquanto que a descoloração obtida com o catalisador preparado com água foi superior ao término do experimento (120 min). Devido à elevada intensidade luminosa (250 W), essa diferença pode ser observada mais claramente sob a radiação de 80 W, para a qual a água foi o melhor solvente.

Verifica-se que a reação que se processou muito mais rapidamente foi a com 5%ZnO/A para ambas as radiações (Tabela 3 e Figura 2.a), resultado condizente com os valores de descoloração. Observa-se também que para que haja redução de 50% da concentração inicial de corante, são necessários 46,2 min de reação, tempo bem inferior ao necessário se apenas a radiação UV (80 W) fosse empregada (231 min). Já quando se trabalhou com uma intensidade maior, a diferença entre fotólise e fotocatalise diminuiu (17,3 min para 12,4 min), evidenciando o efeito da intensidade luminosa. Os catalisadores 5%ZnO/A e 2% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-5%ZnO/A}$ apresentaram o mesmo valor de k_{ap} ($0,0559 \text{ min}^{-1}$), no entanto, observa-se que para este último o ajuste cinético não foi tão bom ($R^2 = 0,90$) (Figura 2.b).

Tabela 3: Valores da constante de velocidade aparente e do tempo de meia-vida da reação para os testes com radiação de 80 e 250 W.

Condições operacionais	80 W		250 W	
	k_{ap} (min^{-1})	t1/2 (min)	k_{ap} (min^{-1})	t1/2 (min)
UV	0,0030	231,0	0,0401	17,3
UV + Zeólita A	*	*	0,0110	63,0
UV + 5%ZnO/A	0,0150	46,2	0,0559	12,4
UV + 5%ZnO/A_ etanol	0,0080	86,6	0,0620	11,2
UV + 10%ZnO/A	0,0121	57,3	0,0384	18,0
UV + 0,1% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-5%ZnO/A}$	0,0093	74,5	0,0500	13,9
UV + 2% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-5%ZnO/A}$	0,0090	77,0	0,0559	12,4
UV + 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-5%ZnO/A}$	0,0041	169,0	0,0110	63,0
UV + 0,1% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5%ZnO/A}$	0,0090	77,0	0,0260	26,6
UV + 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5%ZnO/A}$	0,0070	99,0	0,0330	21,0
UV + 5% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5%ZnO/A}$	0,0040	173,3	0,0157	44,1
* Não foi possível fazer o ajuste				

Figura 2: Ajuste cinético dos dados obtidos sob radiação de 80 W (a) e 250 W (b) para os catalisadores mistos a base de Nb_2O_5 e ZnO.

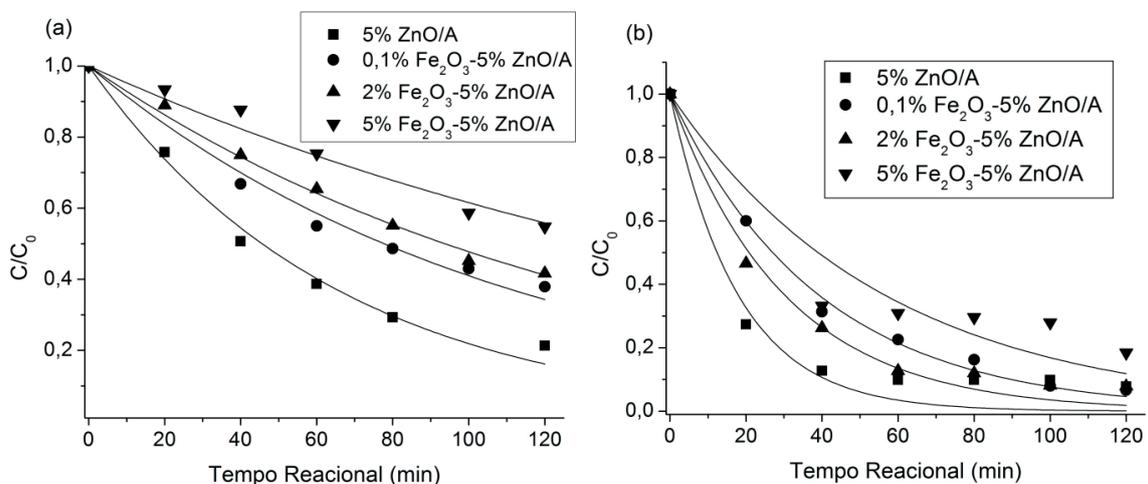


Comparando os resultados dos catalisadores 5% e 10%ZnO/A com os obtidos por De Brites-Nóbrega *et al.* (2013) que empregaram 5% e 10% de ZnO suportados em zeólita NaX na degradação do mesmo corante (reativo azul 5G), verifica-se que os catalisadores suportados em zeólita A apresentaram maior eficiência do que os suportados em zeólita NaX. Descolorações de 92 e 90% e kap de 0,0559 e 0,0384 min⁻¹ foram obtidas com os catalisadores 5% e 10%ZnO/A, respectivamente, enquanto que os catalisadores 5% e 10%ZnO/NaX apresentaram descoloração de 98 e 99% e kap de 0,0186 e 0,0367 min⁻¹, respectivamente. Deve-se ressaltar, ainda, que os valores de descoloração empregando a zeólita A foram obtidos após 120 min de irradiação, e os com a zeólita NaX, após 300 min, evidenciando uma melhor interação entre o ZnO e a zeólita A, apesar da área superficial desta zeólita ser muito menor do que a da NaX.

Em relação aos catalisadores mistos Fe₂O₃-ZnO, verifica-se que estes se ajustaram bem ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Figura 3), com exceção do catalisador 5%Fe₂O₃-5%ZnO/A sob radiação de 250 W, cujo R2 foi de 0,89 (Figura 3.b), devido à descoloração ter sido rápida nos primeiros 20 min e praticamente constante após 40 min de irradiação.

De forma geral, as melhores condições que o estudo apontou em função da porcentagem de descoloração e do ajuste cinético foram: água como solvente na preparação dos catalisadores suportados em zeólita A e o catalisador 5%ZnO/A tanto para radiação de 80 W quanto para de 250 W. Apesar dos catalisadores 0,1%Fe₂O₃-5%ZnO/A e 0,1%Nb₂O₅-5%ZnO/A apresentarem descoloração levemente superior (93,3 e 95,7%) a do 5%ZnO/A para radiação de 250 W, as reações com os catalisadores misto se processaram mais lentamente, como pode ser visualizado na Figura 3.b.

Figura 3 – Ajustes cinéticos dos dados experimentais empregando radiação de 80 W (a) e 250 W (b) para os catalisadores mistos contendo Fe₂O₃ e ZnO.



3.3 - Caracterização dos catalisadores

Como observado nos testes experimentais, os catalisadores que se destacaram em termos de atividade fotocatalítica foram 5%ZnO/A, 10%ZnO/A, 0,1%Nb₂O₅-5%ZnO/A e 0,1%Fe₂O₃-5%ZnO/A. Esses catalisadores foram caracterizados por TXRF, análise textural, DRX e FTIR.

A partir da análise de TXRF, verificou-se que os teores reais do ZnO e Fe₂O₃ suportados na zeólita A ficaram bem próximos aos valores nominais, diferença inferior a 5%.

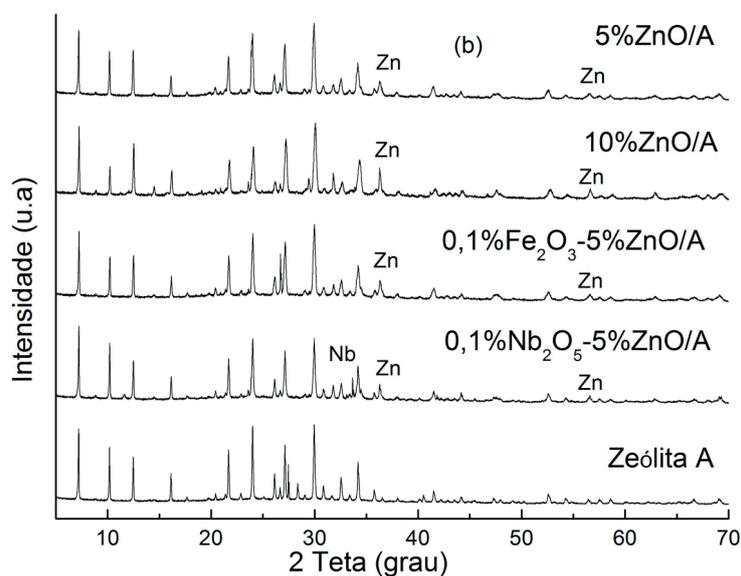
Os resultados de área superficial específica, volume total e diâmetro médio de poros dos catalisadores suportados podem ser visualizados na Tabela 4. Observa-se que os catalisadores apresentaram baixa área superficial específica (3,1-7,8 m² g⁻¹) e diâmetro médio de poros na faixa de mesoporos (>20 Å), conforme classificação apresentada por Gregg & Sing (1982). A impregnação de 5% de ZnO na zeólita A ocasionou um aumento nos valores das propriedades texturais avaliadas em comparação ao suporte; no entanto, para um teor maior de ZnO praticamente não houve alteração na área, volume total e diâmetro médio de poros. Em relação aos catalisadores mistos, verifica-se um comportamento bem distinto entre o Fe₂O₃ e Nb₂O₅, enquanto a impregnação do Nb₂O₅ provocou um considerável aumento dos parâmetros avaliados, quase dobrando seus valores, com a impregnação do óxido de ferro houve uma redução de 24 e 28% na área superficial e volume total de poros, respectivamente.

Tabela 4: Resultados da análise textural dos catalisadores suportados.

Catalisadores	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
Zeólita A	4,1	4,6x10 ⁻³	22,6
5%ZnO/A	5,9	7,6x10 ⁻³	25,8
10%ZnO/A	4,2	4,9x10 ⁻³	23,3
0,1%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	7,8	10,5x10 ⁻³	26,8
0,1%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	3,1	3,3x10 ⁻³	21,3

Os difratogramas dos catalisadores suportados podem ser visualizados na Figura 4. Pode-se verificar que a cristalinidade da zeólita foi mantida após a impregnação dos óxidos e que foram identificados os picos referentes ao Nb₂O₅ (2θ = 34°), com estrutura hexagonal, e ao ZnO (2θ = 37° e 58°), com estrutura hexagonal zincite. Este comportamento também foi observado por Marques *et al.* (2013). Não foi possível a visualização dos picos característicos do Fe₂O₃ (2θ = 35° e 43°), possivelmente por este apresentar partículas dispersas inferiores a 20nm, limite de detecção do equipamento.

Figura 4: Difratogramas dos catalisadores suportados e da zeólita

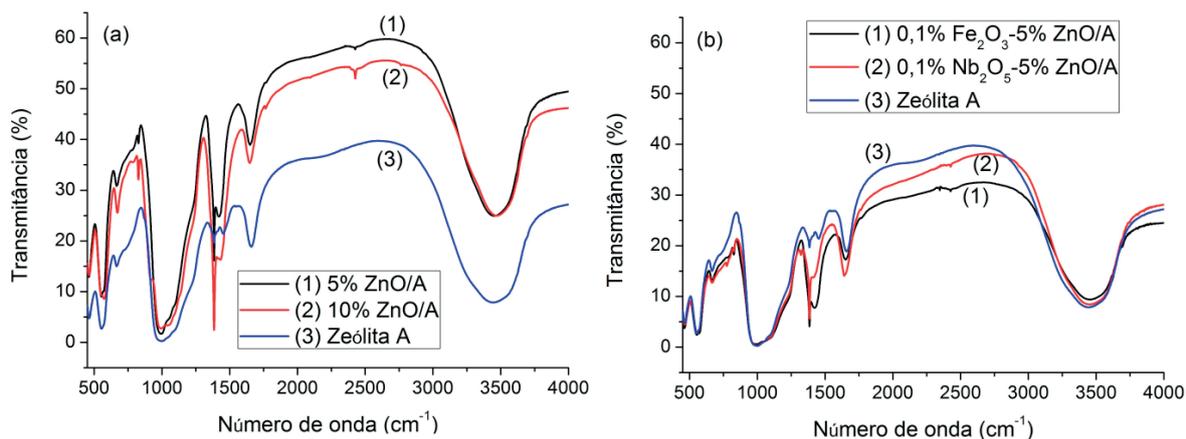


Os catalisadores e a zeólita foram submetidos à análise de FTIR e os resultados encontram-se na Figura 5. Observa-se que a impregnação dos óxidos não alterou o espectro de absorção da zeólita A, indicando que não houve modificação estrutural nem desaluminização significativa da rede da zeólita. É possível verificar ainda (Figura 5), a ocorrência de uma banda intensa a 1000 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento vibracional assimétrico da ligação T – O – T ou O – T – O (com T = Si, Al) nos tetraedros SiO_4 e AlO_4 (AMEREH; AFSHAR, 2010; MERG *et al.*, 2010) e bandas a 1600 e 3500 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, ao estiramento da ligação OH da água e ao modo vibracional do grupo OH da água, indicando a presença de uma pequena quantidade de água adsorvida sobre a superfície da zeólita (AL-GHOUTI *et al.*, 2003; HAMEDANI; FARZANEH, 2006), a qual permaneceu após a impregnação dos óxidos.

Em relação ao ZnO (Figura 5.a), verificou-se a existência de bandas a 580 , 830 , 1430 e 2430 cm^{-1} nos catalisadores suportados que não foram observadas inicialmente no suporte, sendo, desta forma, atribuídas ao ZnO. Resultado semelhante foi obtido por Belokopytov *et al.* (1979) e por Padilha *et al.* (2013). Apesar da literatura (HAMEDANI; FARZANEH, 2006; LÓPEZ-ROMERO; LEAL, 2011) apresentar que a ligação Zn-O pode ser visualizada em torno de 500 cm^{-1} .

Nos catalisadores mistos (Figura 5.b), as bandas a 780 e 1320 cm^{-1} , referentes à vibração angular Nb – O – Nb, foram identificadas, enquanto que em relação Fe_2O_3 , não foi possível a observação de sua estrutura vibracional (abaixo de 800 cm^{-1}), devido provavelmente a uma sobreposição pelas bandas mais intensas do suporte.

Figura 5 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores 5% e 10%ZnO/A (a) e 0,1% Fe_2O_3 -5%ZnO/A e 0,1% Nb_2O_5 -5%ZnO/A (b).



4 - CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir dos resultados obtidos que o processo fotocatalítico foi mais eficiente do que a fotólise e que o catalisador preparado utilizando água como solvente apresentou o melhor resultado nas condições avaliadas (78,7 e 92,2% de descoloração para 80 e 250 W, respectivamente) em comparação ao etanol.

Entre as condições avaliadas, a concentração ótima de ZnO suportado em zeólita A foi a de 5%, com a qual conseguiu-se os maiores valores de descoloração (78,7 e 92,2%) e de constante aparente de velocidade de pseudo-primeira ordem ($0,0150$ e $0,0559\text{ min}^{-1}$), tanto sob radiação de 80 W quanto de 250 W.

Em relação aos catalisadores mistos, verificou-se que a adição de Nb_2O_5 ao ZnO/A reduziu a atividade deste catalisador, com exceção do 0,1% Nb_2O_5 -5%ZnO/A sob radiação de 250 W, que apresentou descoloração levemente superior e uma constante de velocidade aparente próxima à do 5%ZnO. Já o aumento do teor de ferro nos catalisadores mistos foi prejudicial à eficiência do processo fotocatalítico.

Estes resultados demonstraram que os catalisadores estudados apresentam possibilidade de aplicação prática no tratamento de efluentes têxteis por fotocatalise heterogênea, uma vez que o método de impregnação úmida utilizado para suportar óxidos em zeólitas mostrou-se eficiente, pois originou catalisadores com elevada fotoatividade.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CBMM pelo fornecimento da amostra de HY-340.

REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, n. 69, p. 229-238, 2003.
- AMERESH, E.; AFSHAR, S. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano TiO₂ powder supported on NaX zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 356-360, 2010.
- ANDRADE, F.V.; LIMA, G. M.; AUGUSTI, R.; COELHO, M. G.; ASSIS, Y. P. Q.; MACHADO, I. R. M. A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2352-2358, 2014.
- BELOKOPYTOV, Y. V.; KHOLYAVENKO, K. M.; GEREL, S. V. An infrared study of the surface properties of metal oxides 2. The interaction of ammonia with the surface of Fe₂O₃, ZnO, MoO₃, and V₂O₅. **Journal of Catalysis**, v. 60, p. 1-7, 1979.
- BRITES, F.F.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1-4, p. 264-269, 2011.
- BRITES-NÓBREGA, F.F.; LACERDA, I. A.; SANTOS, S. V.; AMORIM, C. C.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; ARDISSON, J. D.; HENRIQUES, A. B.; LEÃO, M. M. D. Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalysts activated by visible radiation for application in wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 240, p. 168-175, 2015.
- BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.
- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1896-1899, 2007.
- DE BRITES-NÓBREGA, F.F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 62-66, 2013.
- EREMEKTARA, G.; SELCUKB, H.; MERICC, S. Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater. **Desalination**, v. 211, p. 314-320, 2007.
- FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SANTANA, V.S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂

P25. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 595-601, 2005.

FOX, M.A.; DULAY, M.A. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.93, p. 341-357, 1993.

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. In: BLESÁ, M.A. (Org.), Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. La Plata, Argentina, cap. 3, p. 51-76, 2001.

GORDON, T.; PERLSTEIN, B.; HOUBARA, O.; FELNER, I.; BANIN, E.; MARGEL, S. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 374, p. 1-8, 2011.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W., **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2^a ed., London: Academic Press Inc., 1982.

HAMEDANI, N.F.; FARZANEH, F. Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave radiation. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 17, n. 3, p. 231-234, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAM, S.-M.; SIN, J.-C.; SATOSHI, I.; ABDULLAH, A.Z.; MOHAMED, A.R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb2O5/ZnO nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 126-135, 2014.

LÓPEZ-ROMERO, S.; LEAL, F.M. Fe2O3/ZnO composite particles prepared by a two-step chemical soft method. **Revista Mexicana de Física**, v. 57, n. 3, p. 236-240, 2011.

LUIZ, A.C.; RAPHAEL, E.G.; CALSAVARA, V.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Avaliação de catalisadores para a degradação fotocatalítica da vinhaça. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XVIII., Foz do Iguaçu-PR. **Anais...** Foz do Iguaçu-PR, 2010.

MARQUES, R.G.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Estudo da fotodegradação de efluente de indústria de celulose e papel empregando os fotocatalisadores de TiO2, ZnO e Nb2O5. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, p. 279-292, 2013.

MENDES, S.S. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis reativos utilizando catalisadores suportados em zeólita**, 2013. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

MERG, J.C.; ROSSET, F.; PENHA, F.G.; PERGHER, S.B.C. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525-1528, 2010.

NAGEL-HASSEMER, M.E.; CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R. Processo UV/H2O2 como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.A. fotocatalise heterogénea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

PADILHA, P.M.; SANTOS, J.M.; FLORENTINO, A.O.; VALENTE, J.P.S. Polimento do tratamento feito por fotocatalise heterogénea em águas: coagulação-floculação do TiO2 da suspensão e remoção de íons metálicos e compostos orgânicos solúveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, XLVI., 2006, Salvador-BA. **Anais...** Salvador-BA, 2006. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/5/160-279-5-T1.htm>>. Acesso em: 10 Jul. 2015.

PADILHA, R.S.; FERRARI-LIMA, A.M.; SEIXAS, F.L.; BATISTELA, V.R.; FÁVARO, S.L.; HIOKA, N.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Evaluation of ZnO catalyst supported on zeolite NaA in the photocatalytic degradation of vinasse pretreated by coagulation/flocculation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 823-828, 2013.

SANTANA, V.S.; BRITES, F.F.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Avaliação de catalisadores a base de Nb2O5 e de ZnO suportados em zeólita NaX e carvão ativado na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 222. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE, 16., 2011, Campos do Jordão-SP. **Anais...** Campos do Jordão-SP, 2011.

SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 606-610, 2008.

SANTANA, V.S.; MITUSHASI, E.O.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb2O5. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 1, p. 55-61, 2010.

SARRIA, V.; PAPAMIJA, M. Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. **Revista de Ingeniería**, n. 31, p. 47-53, 2010.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.

STETS, S.; BARROS, I.; LIZ, M.; NAGATA, N.; ZAMORA, P. Aplicação de fotocatalise heterogênea para a degradação de tuberculostáticos utilizando-se TiO₂ e ZnO. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, XIX, 2012, Tubarão-SP. **Anais...** Tubarão-SP, 2012.

SUN, H.; ZHOU, G.; LIU, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O.; WANG, S. Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 18-25, 2013.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa**, 2007. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TSENG, Y. H.; KUO, C. H. Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂. **Catalysis Today**, v. 174, p. 114-120, 2011.

WANG, H.; XU, P.; WANG, T. Doping of Nb₂O₅ in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO₃ films. **Thin Solid Films**, v. 388, p. 68-72, 2001.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**, v. 38, p. 645-654, 2003.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-25, 1998.

ZnO, Fe₂O₃-ZnO e Nb₂O₅-ZnO SUPORTADOS EM ZEÓLITA 3A: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DO TINGIMENTO DE PELES DE PEIXE

Veronice Slusarski-Santana¹

Mônica L. Fiorese²

Nádia R. C. Fernandes-Machado³

Maycon V.S. Ribeiro⁴

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

O processo de curtimento de peles de peixe consome muita água e gera grande quantidade de efluente, o qual necessita ser tratado adequadamente. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a atividade do ZnO, Fe₂O₃-ZnO e Nb₂O₅-ZnO suportados em zeólita 3A como fotocatalisadores na degradação de efluente gerado na etapa de tingimento de peles de peixe. Catalisadores com 5 e 10% de ZnO e 0,1% de Fe₂O₃ (ou Nb₂O₅) foram preparados pelo método da impregnação úmida e caracterizados por análise textural, DRX, FTIR, espectroscopia fotoacústica, microscopia ótica e ponto de carga nula. Os testes fotocatalíticos foram realizados com 500 mL de efluente e 1 ou 2 g.L⁻¹ de catalisador sob radiação de 250 W durante 3 h. Os resultados das análises de caracterização mostraram que os catalisadores apresentam baixa área superficial, mesoporosidade, cristalinidade, energia de “band gap” de 3,12-3,10 eV e pH_{PCCZ} de 6,2-6,5. A impregnação dos óxidos não alterou o espectro FTIR da zeólita A, indicando que não houve modificação estrutural nem desaluminização significativa da zeólita. Os testes fotocatalíticos mostraram que o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO ocasionou aumento na condutividade elétrica do efluente. A descoloração ficou entre 7,6 e 12,6%, sendo que o maior valor foi obtido para 5 e 10% ZnO/A (2 g.L⁻¹); entretanto a zeólita 3A apresentou o melhor resultado (16,5%). Este comportamento, possivelmente, deve-se ao fato deste efluente apresentar elevada carga orgânica e coloração e pH próximo ao pH_{PCCZ} dos catalisadores suportados, dificultando o processo de descoloração.

Palavras-chave: Fotocatálise; Catalisadores suportados; Óxidos mistos.

ABSTRACT

The fish skins tanning process consumes a water large volume and generates large amount of effluent which needs to be treated adequately. Thus, the objective this study was to prepare, characterize and evaluate the activity of ZnO, Fe₂O₃-ZnO and Nb₂O₅-ZnO supported on zeolite 3A as photocatalysts in the degradation of the effluent generated in the fish skins dyeing step. Catalysts with 5 and 10% of ZnO and 0.1% of Fe₂O₃ (or Nb₂O₅) were prepared by the wet impregnation and characterized by textural analysis, XRD, FTIR, photoacoustic spectroscopy, optical microscopy and zero charge point. The photocatalytic tests were carried out with 500 mL of effluent and 1 or 2 g.L⁻¹ of catalyst under 250 W radiation for 3 h. The results of the characterization analyzes showed that the catalysts have low surface area, mesoporosity, crystallinity, “band gap” energy of 3.12-3.10 eV and pH_{ZCP} of 6.2-6.5. The oxides impregnation did not

1 - Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE – e-mail: veronice_equnioeste@hotmail.com.

2 - Mestre em Engenharia de Alimentos, doutora em Engenharia Química e professora do Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE – e-mail: mlfiorese@gmail.com

3 - Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: nadia@deq.uem.br

4 - Acadêmico do curso de Engenharia Química da UNIOESTE – e-mail: maycon.senna.eq@gmail.com

change the FTIR spectrum of the zeolite, indicating no structural modification or significant dealumination of zeolite. The photocatalytic tests showed that the increase of the catalyst mass and ZnO content caused an increase in the effluent electrical conductivity. The discoloration was between 7.6 and 12.6%, being the highest value was obtained with 5 and 10% ZnO/A (2 g.L^{-1}); however zeolite 3A showed the best result (16.5%). This behavior is due possibly to the fact that this effluent has a very high organic load and coloring and pH close to the supported catalysts pH_{ZCF} hindering the discoloration process.

Key-words: *Photocatalysis; Supported catalysts; Mixed oxide.*

1 - INTRODUÇÃO

Com a intensificação da piscicultura e a grande demanda de filés de peixe, a geração de resíduos, como cabeça, peles, vísceras, nadadeiras, etc., durante o processo de filetagem torna-se cada vez maior (SOUZA *et al.*, 2006). Nesse contexto, surge a necessidade ecológica e econômica da reutilização desses resíduos e uma alternativa é submeter as peles de peixe a um processo de curtimento, transformando-as em um material inerte (couro ou pele processada), uma vez que a pele corresponde a 10% de todos os resíduos gerados e 5-8% do peso do peixe. O couro é um produto nobre de alta qualidade, resistente, de difícil imitação e de fácil produção em pequena escala e couro pode ser utilizado na confecção de bolsas, vestuários, calçados, bijuterias, acessórios, entre outros (LIM *et al.*, 2003; VIEIRA *et al.*, 2008).

O processo de curtimento de peles de tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*) envolve basicamente 3 estágios, com várias etapas em cada um deles, ao longo de todo o processo. Esses três estágios são: ribeira (envolvendo as etapas de remolho, caleiro, desencalagem, desengraxe e purga), curtimento (englobando as de píquel e curtimento) e acabamento (abrangendo as de neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento final) (FARENZENA *et al.*, 2005; MALUF *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2004; VIDOTTI *et al.*, 2011). Esse processo de curtimento consome grande quantidade de água e, consequentemente, gera elevado volume de efluentes líquidos, altamente contaminados, com elevada carga orgânica e coloração, devido aos corantes que não se fixaram às peles.

O descarte de efluentes contendo corantes reativos sem um tratamento adequado é preocupante, pois pode ocasionar a poluição de corpos hídricos. Desta forma, se faz necessário desenvolver técnicas ou processos que sejam capazes de degradar completamente estes poluentes (LIMA *et al.*, 2014).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados como tecnologias emergentes limpas para a degradação de poluentes quer seja em fase líquida quanto gasosa, isto porque na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo), também não há a transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativo) e os produtos finais da reação, após total mineralização, são CO_2 , H_2O e íons/ácidos inorgânicos (BRITES *et al.*, 2011). Esses processos são divididos em dois sistemas típicos, o homogêneo e o heterogêneo. Neste último, tem-se a fotocatalise heterogênea que envolve radiação ultravioleta (UV) ou visível e um fotocatalisador, geralmente semicondutores que são caracterizados pela presença de uma região chamada “*band gap*” que representa a distância entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). O princípio da fotocatalise consiste na ativação do fotocatalisador que ocorre após a absorção de fótons com energia igual ou superior à da sua “*band gap*”, promovendo a excitação de elétrons da BV para a BC e a formação de pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Esses agentes redutores e oxidantes (e^-/h^+) são capazes de gerar os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes, a partir de reações envolvendo moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, e esses radicais, por sua vez, reagem com os compostos orgânicos poluentes, promovendo a completa mineralização destes (HUANG *et al.*, 2000).

Vários semicondutores são utilizados em processos fotocatalíticos, entre eles TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 , WO_3 e Fe_2O_3 , os quais podem ser utilizados separadamente ou combinados, na forma mássica ou suportados, visando maior eficiência fotocatalítica. No entanto, dentre estes semicondutores, TiO_2 e ZnO são os mais usados (FERNANDES-MACHADO; SANTANA, 2005; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998). Porém nas últimas duas décadas, pesquisadores vêm estudando o uso do Nb_2O_5 como fotocatalisador, o qual pode ser utilizado puro ou dopado, em suspensão ou imobilizado, devido ao fato deste apresentar característi-

cas similares às do TiO_2 e ZnO (PRADO *et al.*, 2008; REZENDE *et al.*, 2012; SANTANA *et al.*, 2010; SANTANA; FERNANDES-MACHADO, 2008; SUBASRI *et al.*, 2010; TORRES *et al.*, 2006). Além disso, este estudo se faz necessário, uma vez que o Brasil possui 90% das reservas mundiais de nióbio (ALVARENGA, 2013).

Os catalisadores podem ser aplicados na forma mássica dispersos em solução ou imobilizados em um suporte inerte. Os catalisadores mássicos apresentam inconvenientes com relação à necessidade de filtração/separação ao término do processo, devido ao seu pequeno tamanho de partícula. Esta etapa adicional ocasiona um aumento no custo do processo, podendo até inviabilizar todo o tratamento de rejeitos industriais. Desse modo, a imobilização de semicondutores sobre suportes inorgânicos torna-se uma alternativa viável para superar esse problema, entre outros. Além disso, a própria superfície do suporte pode atuar como coadjuvante, interagindo com o semicondutor e promovendo um sinergismo positivo que favorece a degradação do poluente orgânico (ANANDAN *et al.*, 2006; DE BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013; MERG *et al.*, 2010).

Dentre os suportes que podem interagir com o semicondutor, têm-se as zeólitas ou peneiras moleculares. As zeólitas são aluminosilicatos que apresentam cátions de compensação de metais alcalinos e alcalinos terrosos (geralmente Na, K e Ca) em sua estrutura composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . Elas são consideradas materiais de baixo custo por serem encontradas na natureza ou facilmente sintetizadas e apresentam características que as destacam entre os demais tipos de suporte, tais como: excelente capacidade de troca iônica e adsorção, considerável estabilidade térmica, elevada área superficial, estrutura única e sistema uniforme de poros e canais (BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2015; FUNGARO; BORRELY, 2012; MERG *et al.*, 2010).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de catalisadores a base de ZnO puro e combinado com Nb_2O_5 ou Fe_2O_3 suportados em zeólita 3A, assim como a avaliação da atividade fotocatalítica destes materiais na degradação de efluente gerado na etapa de tingimento de peles de peixe.

2 - METODOLOGIA

2.1 - Preparação dos catalisadores suportados

A zeólita comercial 3A (OXANYL), sintetizada em meio rico em potássio (também chamada de KA) com diâmetro entre 1,0 e 1,4 mm, foi utilizada como suporte, a qual foi previamente seca a 100°C por 24 h.

Os catalisadores suportados foram preparados a partir do método de impregnação úmida (SCHMAL, 2011), conforme descrito a seguir.

No preparo dos catalisadores contendo ZnO puro, determinada quantidade de nitrato de zinco (Química Fina) foi solubilizada em água destilada a fim de se obter teores de 5 ou 10% (% mássica) de ZnO . Essa solução foi adicionada à zeólita 3A e o solvente foi evaporado em banho termostático a 70°C sob agitação manual. Os catalisadores foram secos em estufa a $100^\circ\text{C}/24$ h e calcinados a $400^\circ\text{C}/5$ h.

O catalisador contendo Nb_2O_5 e ZnO foi preparado a partir de ácido nióbio e nitrato de zinco, respectivamente. Inicialmente, ácido nióbio (HY340 da CBMM contendo 80% de Nb_2O_5) foi solubilizado em solução de ácido oxálico ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) mediante agitação por 12 h a 70°C , de forma a se obter 0,1% (% mássica) de Nb_2O_5 em solução (denominada Solução 1). Posteriormente, solubilizou-se nitrato de zinco (Química Fina) em água destilada para se obter 5% (% mássica) de ZnO em solução (denominada Solução 2). As soluções 1 e 2 foram adicionadas ao suporte (zeólita 3A) e o solvente foi evaporado em banho termostático a 70°C sob agitação manual. Os catalisadores foram secos em estufa a $100^\circ\text{C}/24$ h e calcinados a $400^\circ\text{C}/5$ h.

O preparo do catalisador suportado a base de Fe_2O_3 e ZnO seguiu o mesmo procedimento descrito para o catalisador contendo Nb_2O_5 e ZnO , apenas a solução 1 foi substituída pela Solução 3, a qual continha nitrato de ferro III (Vetec) solubilizado em água em quantidade suficiente para se obter 0,1% (% mássica) de Fe_2O_3 em solução.

Desta forma, foram preparados os seguintes fotocatalisadores suportados: 5% ZnO/A , 10% ZnO/A , 0,1% Nb_2O_5 -5% ZnO/A e 0,1% Fe_2O_3 -5% ZnO/A .

2.2 - Caracterização dos catalisadores suportados

Os catalisadores suportados foram caracterizados por análise textural, difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoacústica, microscopia ótica, espectroscopia de absorção ao infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga nula.

A análise textural foi realizada em equipamento QuantaChrome NOVA do Laboratório de Catálise DEQ/UEM, por meio de isoterma de equilíbrio de adsorção física de N_2 a 77 K, determinando-se as isotermas de adsorção, área superficial específica, volume total e diâmetro médio de poros.

Para a análise de difração de raios X (DRX) dos catalisadores, utilizou-se o Difrátômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD 6000, tubo de Cu em modo 2θ , tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, velocidade $2^\circ/\text{min}$, intensidade de 2000 cps do Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM a fim de se avaliar a estrutura cristalina dos catalisadores.

A análise de espectroscopia fotoacústica foi realizada em aparato montando no Departamento de Física da UEM, no qual a luz monocromática foi fornecida por uma lâmpada de xenon de 1000 W de potência (Oriental Corporation 68820) e um monocromador (Oriental Instruments 77250), sendo o feixe de luz modulado por um modulador mecânico (Stanford Research System SR540). Um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro (Bruel & Kjaer modelo 2639) e um amplificador lock-in (EG & G 5110) foram usados para captação do sinal fotoacústico. O diâmetro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm e a energia de “*band gap*” foi determinada pela função de Kubelka-Munk e Tauc plot.

As imagens dos catalisadores foram obtidas em microscópio óptico OLYMPUS BX-41, acoplado a uma câmara de captação de imagem que gera as imagens por meio do programa Image-Pro Plus, do DEQ/UEM, com o objetivo de se comparar a superfície do suporte com a dos catalisadores após a impregnação.

A análise de FTIR foi efetuada em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR/NIR Spectrometer Frontier da UNIOESTE, a partir de pastilhas de KBr ($\approx 1,5$ mm de espessura e 1 cm de diâmetro) contendo 10% da amostra. Os espectros foram obtidos com 64 acumulações e 1 cm^{-1} de resolução.

O procedimento para se obter o Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos catalisadores suportados consistiu em misturar 0,1 g do fotocatalisador com 50 mL de solução aquosa de NaCl ($0,01\text{ mol.L}^{-1}$), ajustada em diferentes condições de pH inicial (2 a 12) utilizando NaOH 0,01 e 5 mol.L^{-1} e HCl 0,1 e 5% (v/v). O pH de equilíbrio foi medido, em pHmetro (TEC-2 TECNAL), após 24 h de agitação a 150 rpm e temperatura ambiente. O pH_{PCZ} foi determinado para a condição na qual não houve variação do pH, ou seja, $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$.

2.3. Efluente

O efluente tratado neste estudo foi o Efluente 8, conforme esquematizado na Figura 1, o qual foi coletado no final da etapa de tingimento, no entanto engloba as etapas de recurtimento e tingimento, do processo de curtimento de peles de peixe, e preservado de acordo com o APHA (2005). Este processo é desenvolvido nos Laboratórios do Grupo de Estudo de Manejo na Aquicultura (GEMAQ-UNIOESTE) e considerado ecológico por utilizar tanino vegetal como agente curtente ao invés de sais de cromo, altamente tóxico.

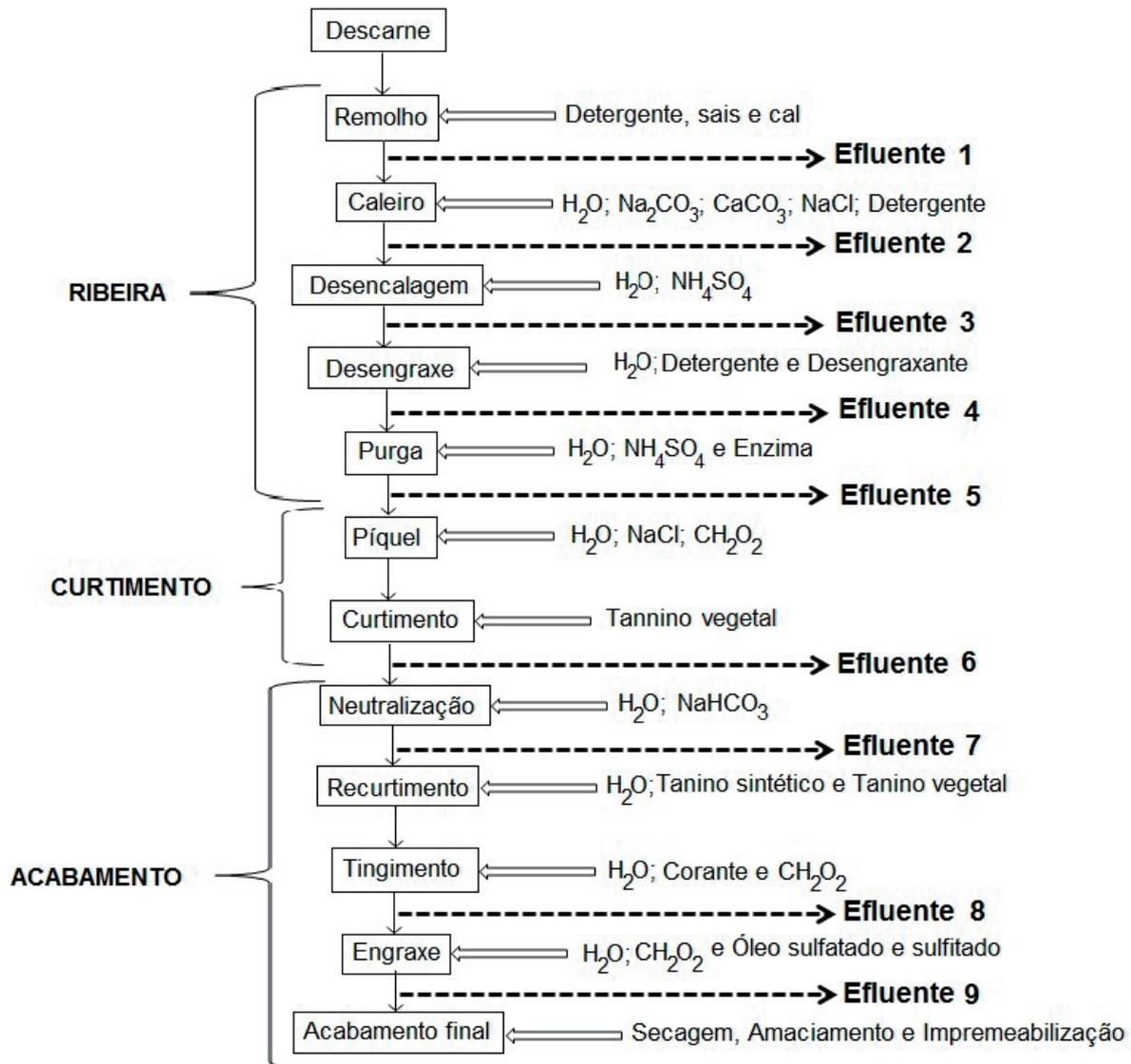
O efluente apresentava coloração verde, devido à presença do corante C.I. Acid Green 16 ($C_{31}H_{33}N_2NaO_6S_2$) da Kromática, e ácido fórmico que foi usado para fixação da cor, outro produto químico de difícil de degradação. Como este efluente encontrava-se altamente concentrado e como todo o processo de curtimento de peles de peixe gera 9 efluentes diferentes, optou-se por realizar os testes fotocatalíticos com o efluente diluído 1:10.

2.4 - Atividade fotocatalítica

A unidade reacional utilizada é composta de um reator batelada de vidro tipo PYREX (24,5 cm de diâmetro superior; 15 cm de diâmetro inferior; 6,5 cm de altura), radiação artificial com lâmpada de vapor de mercúrio (EMPALUX) de 250 W de alta pressão (emitindo radiação UV), a qual encontra-se

localizada a 17 cm da superfície da solução e sistema de ventilação ($T \approx 32^{\circ}\text{C}$).

Figura 1: Esquema das etapas do processo de curtimento de peles de peixe.



Fonte: Adaptado de Maluf et al. (2010).

Os testes fotocatalíticos consistiram em irradiar 500 mL do efluente diluído 1:10 juntamente com os catalisadores preparados nas concentrações de 1 ou 2 g.L^{-1} durante 3 h. Alíquotas de 10 mL foram coletadas em intervalos regulares (30 min), sendo a temperatura monitorada a cada coleta. Todas as amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu Modelo UV-1800) entre 350-800 nm, sendo a descoloração avaliada pela redução de absorvância no comprimento de onda característico do efluente (645 nm). A concentração do corante Acid Green 16 foi determinada a partir da curva de calibração, conforme equação 1:

$$C = 49,65 * Abs \quad R^2 = 0,995 \quad (1)$$

sendo C a concentração do corante em mg.L^{-1} e Abs a absorvância da amostra lida a 645 nm.

Apenas para as amostras iniciais e finais dos testes, foram avaliados ainda o pH (TEC-2 TECNAL

pHmetro), condutividade elétrica (condutivímetro portátil MS TecnoPON), turbidez (La Motte 2020 Turbidimeter) e demanda química de oxigênio (DQO) (APHA, 2005).

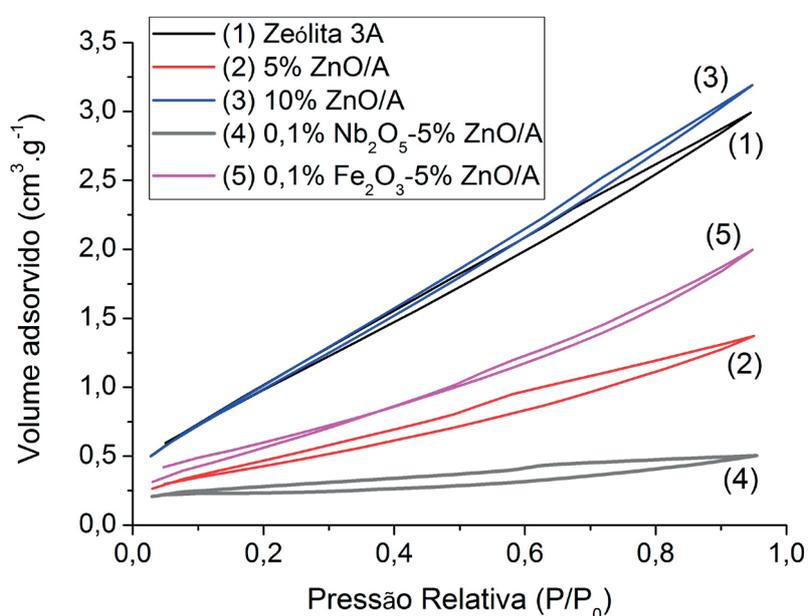
Também foram realizados testes sem a presença de catalisador para se verificar o efeito da fotólise, utilizando a zeólita A pura (sem a impregnação dos óxidos) de modo a avaliar a influência das concentrações dos óxidos e sem radiação para se observar a adsorção promovida pelos catalisadores. Todos os testes foram realizados em duplicata.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais dos catalisadores suportados foram avaliadas a partir da análise textural. As isotermas de adsorção dos catalisadores podem ser visualizadas na Figura 2 e os resultados quanto à área superficial, volume total e diâmetro médio de poros encontram-se na Tabela 1.

Figura 2: Isotermas de adsorção dos catalisadores suportados.



Avaliando as isotermas na Figura 2, verifica-se que todos os fotocatalisadores suportados e a zeólita 3A apresentaram isotermas semelhantes ao tipo IV, com histerese característica de materiais mesoporosos. Esta histerese é ocasionada pelo fato da evaporação e condensação do N₂ ocorrer de forma diferenciada, consequência do formato interno dos mesoporos (CESSA *et al.*, 2009). A condensação ocorre mais facilmente em poros menores, pois devido à proximidade entre moléculas, as forças de atração são relativamente maiores em pressões relativas menores, enquanto que a evaporação é dificultada nestes poros (GREEG; SING, 1982).

O catalisador 10%ZnO/A apresentou características semelhantes às do suporte, enquanto que o volume adsorvido pelo catalisador misto contendo Nb₂O₅ foi muito menor que o dos demais. Essa redução não foi tão pronunciada para o catalisador 0,1%Fe₂O₃-5%ZnO (Figura 2), porém este resultado condiz com a literatura (PERGHER *et al.*, 2005), a qual justifica esse comportamento devido ao preenchimento parcial dos poros durante o processo de impregnação dos óxidos no suporte.

Observa-se, na Tabela 1, que os catalisadores apresentaram baixa área superficial específica (3,1-7,8 m² g⁻¹) e diâmetro médio de poros na faixa de mesoporos (>20 Å), condizente com as isotermas de adsorção (Figura 2). A impregnação de 5% de ZnO na zeólita A ocasionou um aumento nos valores das propriedades texturais avaliadas em comparação ao suporte; no entanto, para um teor maior de ZnO praticamente não houve alteração na área, volume total e diâmetro médio de poros. Em relação

aos catalisadores mistos, verifica-se um comportamento bem distinto entre o Fe_2O_3 e Nb_2O_5 , enquanto a impregnação do Nb_2O_5 provocou um considerável aumento dos parâmetros avaliados, quase dobrando seus valores apesar do menor volume adsorvido, com a impregnação do óxido de ferro houve uma redução de 24 e 28% na área superficial e volume total de poros, respectivamente.

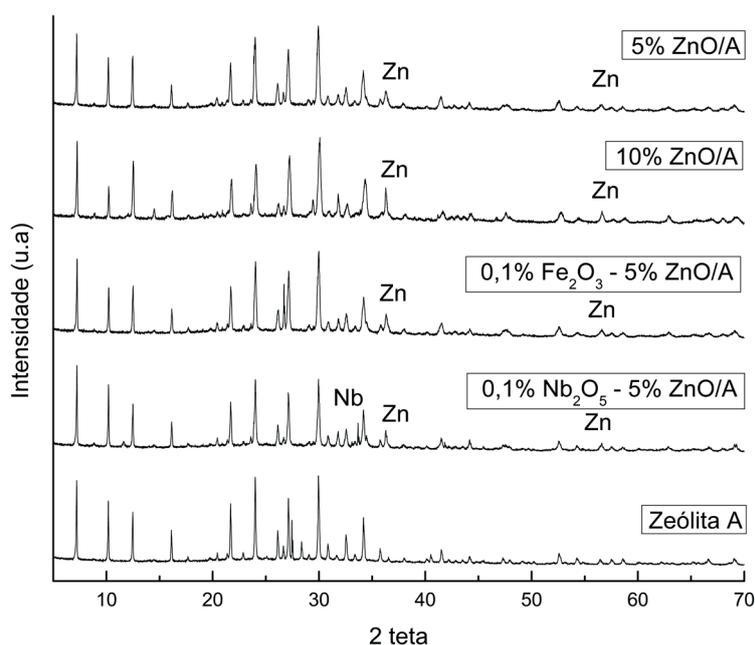
Tabela 1: Resultados da análise textural dos catalisadores suportados.

Catalisadores	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (Å)
Zeólita 3A	4,1	$4,6 \times 10^{-3}$	22,6
5%ZnO/A	5,9	$7,6 \times 10^{-3}$	25,8
10%ZnO/A	4,2	$4,9 \times 10^{-3}$	23,3
0,1% Nb_2O_5 -5%ZnO/A	7,8	$10,5 \times 10^{-3}$	26,8
0,1% Fe_2O_3 -5%ZnO/A	3,1	$3,3 \times 10^{-3}$	21,3

Os difratogramas obtidos para os catalisadores suportados pela análise de DRX são apresentados na Figura 3. Observa-se que a cristalinidade da zeólita foi mantida após a impregnação dos óxidos em sua superfície. Os picos referentes ao ZnO ($2\theta = 37$ e 58°) foram identificados, indicando que este se apresenta com estrutura zincite hexagonal. Em relação aos catalisadores mistos, apenas os picos referentes ao Nb_2O_5 ($2\theta = 39^\circ$) foram identificados com estrutura hexagonal. Este comportamento também foi observado por Marques *et al.* (2013). Não foi possível a visualização dos picos característicos do Fe_2O_3 ($2\theta = 35$ e 43°), possivelmente por este apresentar partículas dispersas inferiores a 20nm, limite de detecção do equipamento.

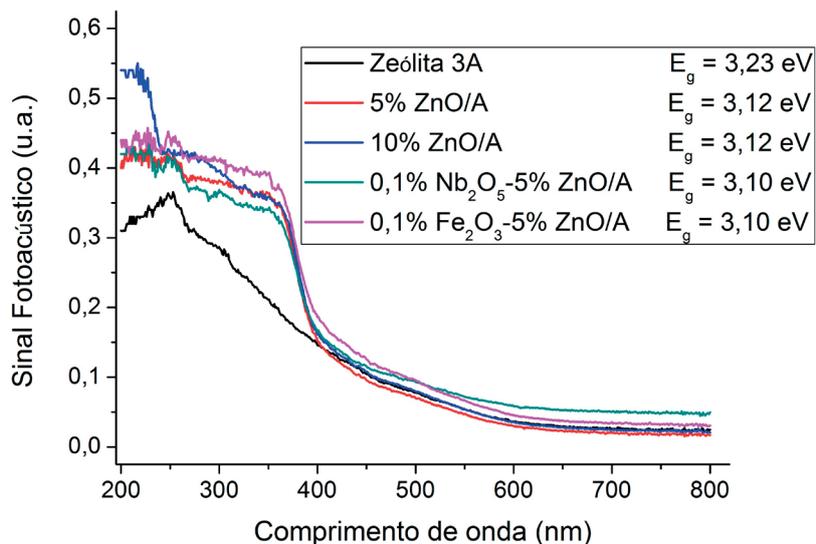
Na Figura 4 encontram-se os espectros obtidos a partir da análise fotoacústica dos catalisadores suportados e da zeólita 3A e os valores da energia da “band gap” (Eg). Pode-se verificar que a impregnação de ZnO e dos óxidos mistos aumentou o sinal fotoacústico das amostras em comparação ao suporte, conseqüentemente diminuindo os valores de energia de “band gap”. Essa redução foi levemente superior para os óxidos mistos. Em comparação aos óxidos puros que apresentam “band gap” de 3,2 eV (ZnO), 3,4 eV (Nb_2O_5) e 2,2 eV (Fe_2O_3) houve leve redução na energia de “band gap” dos catalisadores suportados contendo ZnO e Nb_2O_5 , indicando que estes materiais podem ser ativados com energias maiores, próximo ao limite da região visível do espectro eletromagnético (400 nm) (LOPES *et al.*, 2015; MULMUDI *et al.*, 2011).

Figura 3: Difratogramas dos catalisadores suportados e da zeólita.



Os catalisadores 5 e 10%ZnO/A apresentaram comprimento de onda de máxima absorção em 397 nm (3,12 eV), enquanto que para os catalisadores mistos, esse comprimento foi levemente maior, 400 nm (3,10 eV). A zeólita A absorve num comprimento de onda menor, 383 nm (3,23 eV). Merg *et al.* (2010) avaliaram a impregnação de TiO_2 em diferentes zeólitas e observaram que praticamente não houve alteração da “band gap” (3,22-3,34 eV) entre os catalisadores preparados, exceto para o β/Ti que apresentou $E_g = 3,43$ eV, para o qual esperava-se a menor eficiência. No entanto, o melhor resultado obtido na degradação do corante azul de metileno foi justamente com este catalisador, porém sua eficiência foi atribuída à estrutura mais acessível (poros maiores) desta zeólita em comparação às demais estudadas.

Figura 4: Espectros fotoacústicos e valores da energia de “band gap” (E_g) dos catalisadores suportados



As imagens obtidas no microscópio ótico podem ser visualizadas na Figura 5, a partir das quais pode-se observar a superfície mais lisa da zeólita A (Figura 5.e), a presença de aglomerados brancos na superfície, devido à presença de ZnO (Figura 5.a e 5.b). Nos catalisadores mistos contendo Nb_2O_5 e ZnO, verifica-se grânulos brancos maiores, possivelmente devido à presença destes óxidos (Figura 5.d). A presença de grânulos brancos e avermelhados é observada na Figura 5.c, evidenciando a presença de óxido de ferro III (com coloração característica vermelha) e óxido de zinco (de coloração branca).

Figura 5: Imagens obtidas através de microscopia ótica dos fotocatalisadores 5%ZnO/A (a), 10%ZnO/A (b), 0,1% Fe_2O_3 -5%ZnO/A (c) e 0,1% Nb_2O_5 -5%ZnO/A (d) e da zeólita 3A (e).

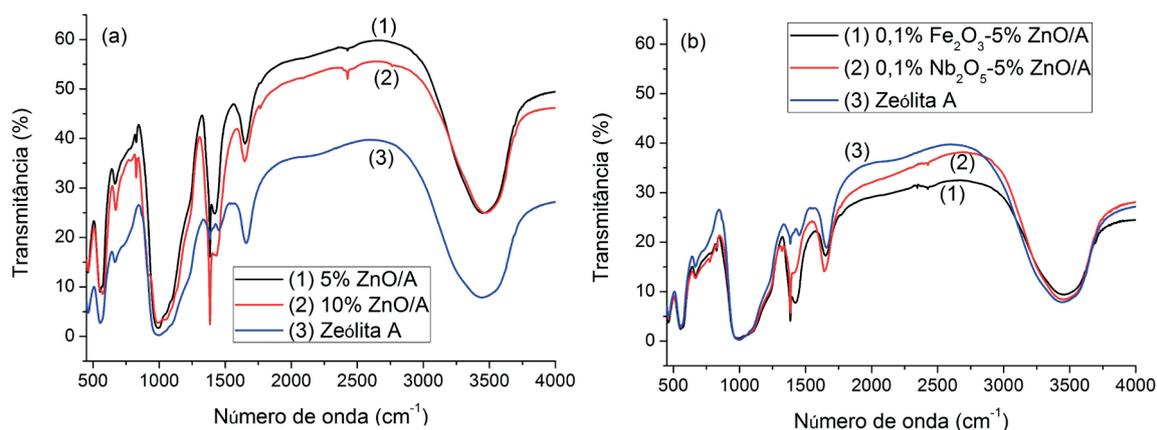


Os catalisadores e a zeólita 3A foram submetidos à análise de FTIR e os resultados encontram-se na Figura 6. Observa-se que a impregnação dos óxidos não alterou o espectro de absorção da zeólita A, indicando que não houve modificação estrutural nem desaluminização significativa da rede da zeólita. É possível verificar ainda (Figura 6), a ocorrência de uma banda intensa a 1000 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento vibracional assimétrico da ligação T – O – T ou O – T – O (com T = Si, Al) nos tetraedros SiO_4 e AlO_4 (AMEREH; AFSHAR, 2010; MERG *et al.*, 2010) e bandas a 1600 e 3500 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, ao estiramento da ligação OH da água e ao modo vibracional do grupo OH da água, indicando a presença de uma pequena quantidade de água adsorvida sobre a superfície da zeólita (AL-GHOUTI *et al.*, 2003; HAMEDANI; FARZANEH, 2006), a qual permaneceu após a impregnação dos óxidos.

Em relação ao ZnO (Figura 6.a), verificou-se a existência de bandas a 580 , 830 , 1430 e 2430 cm^{-1} nos catalisadores suportados que não foram observadas inicialmente no suporte, sendo desta forma, atribuídas ao ZnO. Resultado semelhante foi obtido por Belokopytov *et al.* (1979) e por Padilha *et al.* (2013). Apesar da literatura (HAMEDANI; FARZANEH, 2006; LÓPEZ-ROMERO; LEAL, 2011) apresentar que a ligação Zn-O pode ser visualizada em torno de 500 cm^{-1} .

Nos catalisadores mistos (Figura 6.b), as bandas a 780 e 1320 cm^{-1} , referentes à vibração angular Nb – O – Nb, foram identificadas, enquanto que em relação ao Fe_2O_3 , não foi possível a observação de sua estrutura vibracional (abaixo de 800 cm^{-1}), devido provavelmente a uma sobreposição pelas bandas mais intensas do suporte.

Figura 6: Espectros de FTIR dos fotocatalisadores 5% e 10% ZnO/A (a) e 0,1% Fe_2O_3 -5% ZnO/A e 0,1% Nb_2O_5 -5% ZnO/A (b).



O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como sendo o pH em que a superfície do catalisador possui carga neutra. Para situações onde o pH do meio está abaixo do pH_{PCZ} , cargas positivas se formam na superfície do catalisador, devido à protonação de grupos ácidos e básicos. Dessa forma, quando o pH do meio está acima do pH_{PCZ} , a superfície do catalisador se carrega negativamente (SINGH *et al.*, 2011). Todos os catalisadores preparados apresentaram valores de pH_{PCZ} próximos (6,2 a 6,5). A impregnação dos óxidos reduziu o valor do ponto de carga nula da zeólita 3A (8,7). Essa redução do pH_{PCZ} após a impregnação também foi verificada por Badosz e Ania (2006), neste estudo foi observado que a impregnação em compostos porosos, como carvão ativado, gerou sítios mais ácidos, reduzindo o pH_{PCZ} dos fotocatalisadores e aumentando a atividade oxidante destes.

O pH_{PCZ} de adsorventes, como as zeólitas, depende de vários fatores, tais como: natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, etc. A zeólita comercial utilizada no presente estudo apresentou pH_{PCZ} em concordância ao apresentado por Fungaro e Borrely (2012) que sintetizaram zeólitas a partir de cinzas de carvão e obtiveram pH_{PCZ} de 9,04.

3.2. Atividade fotocatalítica

Antes de se iniciar os testes fotocatalíticos, o efluente da etapa de tingimento de peles de peixe foi diluído 1:10 e caracterizado, apresentando as seguintes características iniciais: pH de 6, condutividade

de $562 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, turbidez de 35,8 NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), $47,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante C.I. Acid Green 16 e DQO de $276 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

Como todos os testes foram realizados em duplicata e a diferença entre os testes ficou abaixo de 5%, todos os resultados apresentados correspondem aos valores médios.

Os resultados dos testes de adsorção mostraram que os catalisadores não agem apenas como adsorventes, não sendo observado, praticamente, aumento de condutividade elétrica (2,0%), redução de turbidez (1,0%) e descoloração (1,5%).

O efluente foi submetido a vários testes fotocatalíticos e fotoquímico, avaliando-se o efeito da massa de catalisador, fotólise, teor de ZnO e combinação de diferentes óxidos, e verificou-se que não houve variação do pH do efluente após esses testes. Os resultados em relação à variação de condutividade e turbidez e de descoloração para os testes fotocatalíticos e fotoquímico encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados obtidos após os testes fotocatalíticos e fotoquímico nas diferentes condições operacionais avaliadas

Catalisador	Concentração de catalisador ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Aumento da condutividade (%)	Redução da turbidez (%)	Descoloração (%)
Fotólise	-	12,3	34,5	9,8
Zeólita A	1	25,2	33,9	11,0
	2	41,5	43,2	16,5
5%ZnO/A	1	20,4	43,2	8,4
	2	24,4	46,9	12,6
10%ZnO/A	1	28,9	59,7	9,9
	2	39,3	46,1	12,6
0,1%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A	1	22,3	44,6	11,2
	2	30,4	24,2	7,6
0,1%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A	1	24,1	48,3	9,7
	2	40,5	11,4	8,4

Observa-se na Tabela 2 que, em relação à condutividade elétrica, os maiores valores de condutividade foram obtidos nos tratamentos por fotocatalise, o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO nos catalisadores suportados teve efeito positivo em todos os testes, a mistura dos óxidos favoreceu a atividade dos catalisadores mistos em comparação do catalisador 5%ZnO/A e dentre os catalisadores mistos, 0,1%Nb₂O₅-5%ZnO/A foi o mais eficiente.

O aumento na condutividade elétrica pode ser atribuído à maior liberação de íons em solução ocasionada pela quebra das moléculas de corante e ácido fórmico por fotocatalise (STYLIDI *et al.*, 2004). De acordo com a literatura (MATHEWS, 1988; PASCHOAL *et al.*, 2009), a formação de íons inorgânicos (observada pelo aumento da condutividade) é uma consequência da mineralização das estruturas orgânicas contendo heteroátomos durante a degradação do efluente.

A melhora na eficiência do processo observada ao se utilizar uma maior massa de catalisador pode ser atribuída ao aumento do número de sítios ativos e consequente acréscimo na formação dos radicais hidroxilas e superóxidos. Porém, essa melhora atinge um valor ótimo, acima disso a eficiência diminui, devido ao efeito de bloqueio da radiação pelo excesso das partículas de catalisador que impedem que a radiação penetre numa longa distância, diminuindo a ativação efetiva do catalisador (ABDOLLAHI *et al.*, 2012).

Avaliando os resultados de redução de turbidez (Tabela 2), o aumento da massa de catalisador acabou reduzindo a eficiência do processo, principalmente quando se trabalhou com os catalisadores de óxidos mistos, sendo que a maior redução de turbidez foi obtida com $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de 10%ZnO/A.

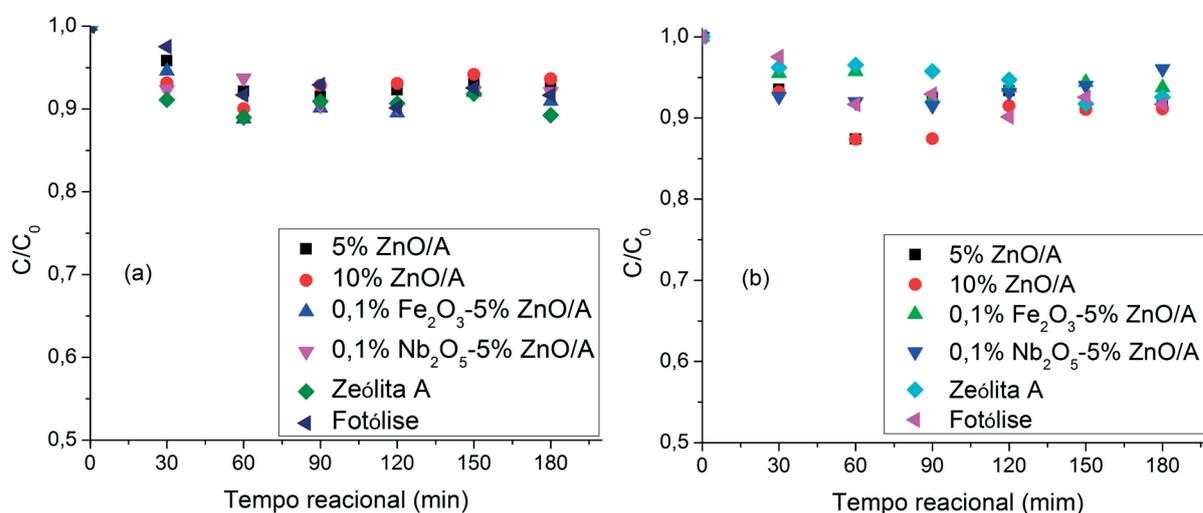
Alguns corantes podem ser degradados pela ação direta da radiação UV (fotólise), não é o caso do corante presente neste efluente. A descoloração deste efluente não foi significativa, ficando entre 7,6 e 12,6% para os catalisadores estudados, como pode ser observado na Tabela 2 e na Figura 7 que apre-

senta os perfis de descoloração para os testes fotocatalíticos. Verifica-se que essa pequena descoloração ocorreu praticamente nos primeiros 90 min. Essa baixa descoloração do efluente está relacionada à elevada carga orgânica ($276 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$ de DQO) e coloração ($47,6 \text{ mg.L}^{-1}$ do corante C.I. Acid Green 16) apresentada efluente que afeta a penetração da luz no meio reacional e conseqüentemente, a ativação do catalisador. Mohaghegh *et al.* (2014), que prepararam catalisadores de ZnO suportados em zeólita Mordenita e testaram a atividade deste catalisador na degradação do corante Acid Blue 92, determinaram que a concentração ótima do corante ficou entre 20 e 30 mg.L^{-1} , acima disso houve redução na eficiência do processo. Essa redução da eficiência quando se trabalha com concentrações elevadas por ser justificada também pelo fato de que a quantidade de moléculas do efluente atacada por h^+ ou $\cdot\text{OH}$ diminui à medida que a geração de radicais hidroxilas está limitada pela massa de catalisador e pela radiação (ABDOLLAHI *et al.*, 2012).

O melhor resultado em termos de descoloração (Tabela 2) foi obtido com a zeólita 3A pura (16,5%). Tal comportamento pode ser explicado por três fatores: (1) por se tratar de um suporte com baixa área superficial específica ($3,1\text{-}7,8 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$) e poros pequenos ($21,3\text{-}26,8 \text{ \AA}$), conforme Tabela 1, a impregnação dos óxidos, principalmente os mistos, inibiu a penetração das moléculas presentes no efluente nas cavidades do suporte (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998); (2) os catalisadores apresentaram ponto de carga nula próximo ao pH do efluente, enquanto que o da zeólita foi maior, conforme observado na caracterização dos catalisadores, o que facilitou a interação entre o efluente e a zeólita; (3) a zeólita absorve num comprimento de onda menor (383 nm – Figura 4) em comparação aos catalisadores, mais próximo do comprimento de onda de maior incidência da lâmpada ($310\text{-}350 \text{ nm}$) (DE BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013). A zeólita, neste caso, não age apenas como adsorvente, pois foram realizadas análises de FTIR dos catalisadores e da zeólita pura após os tratamentos fotocatalíticos e não foi observada nenhuma alteração nos espectros, evidenciando que não há material adsorvido na superfície dos catalisadores.

Como a descoloração foi muito pequena, não foi observada redução de DQO do efluente após os tratamentos fotocatalíticos.

Figura 7: Descoloração do efluente em função do tempo de irradiação utilizando os fotocatalisadores a 1 g.L^{-1} (a) e 2 g.L^{-1} (b).



4 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos evidenciam que o método de impregnação foi satisfatório, preparando catalisadores suportados com características estruturais e eletrônicas semelhantes, cristalinidade e atividade. A partir das análises de caracterização, verificou-se que os catalisadores apresentaram baixa área superficial específica, mesoporosidade, estrutura cristalina, sendo identificados os picos referentes ao ZnO e Nb_2O_5 , estruturas vibracionais características do suporte, ZnO e Nb_2O_5 , energia de “band gap”

menor que a do suporte, principalmente os catalisadores mistos, e pH_{PCZ} próximos (6,2 a 6,5), valores inferiores ao da zeólita 3A (8,7).

Os testes fotocatalíticos mostraram que o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO apresentaram efeito positivo na eficiência do processo em termos de aumento da condutividade, assim como a mistura dos óxidos apresentou efeito sinérgico positivo em comparação do catalisador 5%ZnO/A. O processo fotocatalítico ocasionou redução significativa da turbidez, principalmente para o 10%ZnO/A a 1 g.L^{-1} .

O fato do efluente do tingimento de peles de peixe apresentar elevada carga orgânica e coloração e pH próximo ao pH_{PCZ} dos catalisadores suportados dificultou o processo de descoloração, sendo que o melhor resultado foi obtido com 2 g.L^{-1} de zeólita 3A, seguido dos catalisadores 5 e 10%ZnO/A.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, Y.; ABDULLAH, A. H.; GAYA, U. I.; AHMADZADEH, S.; ZAKARIA, A.; SHAMELI, K.; ZAINAL, Z.; JAHANGIRIAN, H.; YUSOF, N. A. Photocatalytic degradation of 1,4-benzoquinone in aqueous ZnO dispersions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 2, p. 236-240, 2012.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, n. 69, p. 229-238, 2003.
- ALVARENGA, D. 'Monopólio' brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos. **G1 Globo.com**, São Paulo, 09 Abr. 2013. Disponível em: < <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>>. Acesso em: 15 Jul. 2015.
- AMERESH, E.; AFSHAR, S. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano TiO₂ powder supported on NaX zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 356-360, 2010.
- ANANDAN, S.; VINU, A.; VENKATACHALAM, N.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Photocatalytic activity of ZnO impregnated H β and mechanical mix of ZnO/H β in the degradation of monocrotophos in aqueous solution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, p. 312-320, 2006.
- APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- BANDOSZ, T. J.; ANIA, C. O. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: **Interface Science and Technology**. Amsterdam: Elsevier, p. 159-229, 2006.
- BELOKOPYTOV, Y. V.; KHOLYAVENKO, K. M.; GEREL, S. V. An infrared study of the surface properties of metal oxides 2. The interaction of ammonia with the surface of Fe₂O₃, ZnO, MoO₃, and V₂O₅. **Journal of Catalysis**, v. 60, p. 1-7, 1979.
- BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1-4, p. 264-269, 2011.

BRITES-NÓBREGA, F.F.; LACERDA, I. A.; SANTOS, S.V.; AMORIM, C. C.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; ARDISSON, J. D.; HENRIQUES, A. B.; LEÃO, M. M. D. Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalysts activated by visible radiation for application in wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 240, p. 168-175, 2015.

CESSA, R. M. A.; VITORINO, A. C. T.; CELI, L.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1153-1163, 2009.

DE BRITES-NÓBREGA, F.F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263P, p. 62-66, 2013.

FARENZENA, M.; FERREIRA, L. S.; TRIERWEILER, J.O.; AQUIM, P.M. Tanneries: from Waste to Sustainability. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 281-289, 2005.

FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SANTANA, V.S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 595-601, 2005.

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2^a ed., London: Academic Press Inc., 1982.

HAMEDANI, N. F.; FARZANEH, F. Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave radiation. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 17, n. 3, p. 231-234, 2006.

HUANG, Z.; MANESS, P.C.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; SMOLINSKI, S. L.; JACOBY, W.A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, p. 163-170, 2000.

LIM, J.; KIM, T.; HWANG, S. Treatment of fish-processing wastewater by co-culture of *Candida rugopelliculosa* and *Brachionus plicatilis*. **Water Research**, v. 37, p. 2228-2232, 2003.

LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F.F.; SILVA, E. M. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 22-27, 2014.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LÓPEZ-ROMERO, S.; LEAL, F.M. α -Fe₂O₃/ZnO composite particles prepared by a two-step chemical soft method. **Revista Mexicana de Física**, v. 57, n. 3, p. 236-240, 2011.

MALUF, M. L. F.; BOSCOLO, W. R.; FEIDEN, A.; FOCKINK, D. H.; DALLAGNOL, J. M.; HIGUSHI, L. H.; HILBIG, C. C. **Curtimento ecológico de peles de peixes**, Toledo: Gráfica e Editora JOFEL, 2010.

MARQUES, R. G.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Estudo da fotodegradação de efluente de indústria de celulose e papel empregando os fotocatalisadores de TiO₂, ZnO e Nb₂O₅. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, p. 279-292, 2013.

MATHEWS, R. W. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 111, p. 264-272, 1988.

MERG, J. C.; ROSSET, F.; PENHA, F.G.; PERGHER, S. B. C. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525-1528, 2010.

MOHAGHEGH, N.; TASVIRI, M.; RAHIMI, E.; GHOLAMI, M. R. Nanosized ZnO composites: Preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, p. 167-179, 2014.

MULMUDI, H. K.; MATHEWS, N.; DOU, X. C.; XI, L. F.; PRAMANA, S. S.; LAM, Y. M.; MHAISALKAR, S. G. Controlled growth of hematite (α -Fe₂O₃) nanorod array on fluorine doped tin oxide: Synthesis and photoelectrochemical properties. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 951-954, 2011.

PADILHA, R. S.; FERRARI-LIMA, A. M.; SEIXAS, F.L.; BATISTELA, V.R.; FÁVARO, S.L.; HIOKA, N.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of ZnO catalyst supported on zeolite NaA in the photocatalytic degradation of vinasse pretreated by coagulation/flocculation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 823-828, 2013.

PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. **Desalination**, v. 249, p. 1350-1355, 2009.

- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINIR, R.; FREIRE JR., M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v.36, n. 9, p.2119-2133, 1998.
- PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para a remoção de metais em água. **Química Nova**, v.28, n. 5, p. 751-755, 2005.
- PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.82, p. 219-224, 2008.
- REZENDE, C. C.; NETO, J. L.; SILVA, A. C.; LIMA, V. M.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v.26, p. 209-213, 2012.
- SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 606-610, 2008.
- SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. **Acta Scientiarum. Technology**, v.32, n. 1, p. 55-61, 2010.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.
- SINGH, J.; MISHRA, N. S.; UMA, BANERJEE, S.; SHARMA, Y. C. Comparative studies of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye. **BioResources**, v.6, n. 3, p. 2732-2743, 2011.
- SOUZA, K. V.; OLIVEIRA, Â. M.; OLIVEIRA, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Remediação de resíduos contendo corantes por processos fenton com ferro imobilizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004, Florianópolis-SC. **Anais...** Florianópolis-SC, 2004. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ict/2004/ARQUIVOS%20PDF/03/03-065.pdf>>. Acesso em: 19 Jul. 2015.
- SOUZA, M. L. R.; CASACA, J. M.; NAKAGHI, L. S. O.; FRANCO, N. P.; SILVA, L. O.; DOURADO, D. M.; VIEGAS, E. M. M. Efeito da técnica de curtimento e do método utilizado para remoção da pele da tilápia-do-nilo sobre as características de resistência do couro. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.35, n. 4, p. 1273-1280, 2006.
- STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, E. X. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, p. 189-201, 2004.
- SUBASRI, R.; TRIPATHI, M.; MURUGAN, K.; REVATHI, J.; RAO, G. V. N.; RAO, T. N. Investigations on the photocatalytic activity of sol-gel derived plain and Fe³⁺/Nb⁵⁺-doped titania coatings on glass substrates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, p. 63-68, 2010.
- TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; SOUZA, J. R.; PRADO, A. G. S. Preparation of photoactive chitosan–niobium (V) oxide composites for dye degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 182, p. 202-206, 2006.
- VIDOTTI, R. M.; CHAGURI, M. P.; GONÇALVES, G. S. Uso de escamas e aguapé no tratamento dos efluentes gerados no curtimento de peles de tilápia. **Revista Pesquisa & Tecnologia**, v.8, n. 2, 2011. Disponível em: <<http://www.apta regional.sp.gov.br>>. Acesso em: 19 Jul. 2015.
- VIEIRA, A. M.; KACHBA, Y. R.; FRANCO, M. L. R. S.; OLIVEIRA, K. F.; GODOY, L. C.; GASPARINO, E. Curtimento de peles de peixe com taninos vegetal e sintético. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 30, n. 3, p. 359-363, 2008.

TENDÊNCIAS DO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS - REVISÃO

Thábata K. F.S. Freitas¹

Elizangela Ambrosio¹

Maísa T.F.de Souza¹

Juliana C. Garcia²

Área de Concentração: Engenharia Química: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

Grupo de Trabalho: Grupo de Pesquisa em Desenvolvimento de Métodos Analíticos e Química Analítica Ambiental (GPDMA)

RESUMO

A indústria têxtil é um dos setores industriais com grande potencial de contaminação dos corpos hídricos, devido ao elevado volume de efluentes gerado com matriz complexa. O efluente têxtil varia amplamente em termos de composição, devido à impureza das fibras e os produtos químicos usados em diferentes processos do beneficiamento têxtil. O lançamento do efluente impróprio em ecossistemas aquosos leva à redução da penetração da luz solar que por sua vez diminui a atividade fotossintética, resultando em efeitos tóxicos agudos sobre a flora/fauna e na concentração de oxigênio dissolvido aquático. Como a proteção do meio ambiente vem crescendo, as indústrias estão buscando novas soluções para o desenvolvimento de tecnologias que visam reduzir os danos ambientais. Porém, a remoção da cor de efluentes têxteis por processos “verdes”, baratos e eficientes tem se tornado um grande desafio. Neste trabalho foi descrito o processo de coagulação/floculação (CF), fotocatalise heterogênea (FH) e a combinação destes como opção para o tratamento de efluentes têxteis. O processo de CF consiste da adição de um coagulante e/ou um floculante e tem se mostrado um tratamento economicamente viável com excelente eficiência na remoção de cor, porém tem a desvantagem da produção de lodo. Entretanto o processo de FH tem a vantagem de não formar lodo, porém seu custo é relativamente alto e pode ocorrer formação de subprodutos tóxicos ou indesejáveis. Portanto, a associação das duas técnicas tem mostrado potencial para suprir as deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

Palavras-chave: efluente têxtil, coagulação/floculação, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

Textile Industry is representing the industrial sector with great potential for water bodies' contamination due to the high volume of wastewater generated with complex matrix. Textile wastewater vary widely in terms of composition due to the impurity of the fiber and chemicals used in the different processes of textile processing. The improper disposal of wastewater in aqueous ecosystems leads to reduced sunlight penetration which in turn reduces the photosynthetic activity, resulting in acute toxic effects on flora/fauna and the concentration of dissolved oxygen in water. As environmental protection is growing, the industries are searching new solutions for the development of technologies that aim to prevention and reducing the environmental damage. However, color removal of textile waste by processes “green”, low-cost and efficient has become a challenge. This paper described the process of coagulation/flocculation (CF), heterogeneous photocatalysis (FH), and their combination as an option for treatment of textile wastewater. The CF process consists of adding a coagulant and/or floccu-

¹ - Mestre em Química, alunas de Doutorado em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Química da UEM – e-mail: thabata.karoliny@gmail.com, lizadqi@hotmail.com e maisataty@hotmail.com

² Mestre em Química, doutora em Ciências e professora do Departamento de Química e Programa de Pós – Graduação em Química da UEM – e-mail: jcgmoraes@uem.br

lant and has been shown to be an economically viable treatment with excellent efficiency in removing color but it has the disadvantage of sludge production. However FH process has the advantage of not forming sludge, but their cost is relatively high and can occur forming unwanted or toxic byproducts. Therefore, the combination of the two techniques has shown potential to address the weaknesses presented by the processes when applied alone.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Indústria têxtil

Devido ao desmedido crescimento populacional e o aumento da atividade industrial, dos últimos anos, a contaminação ambiental tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna (COLPINI et al., 2014). A demanda por produtos têxteis vem crescendo rapidamente. Como consequência, suas águas residuárias têm aumentado proporcionalmente, tornando-se uma das principais fontes de poluição graves de recursos hídricos em todo o mundo (ONG et al., 2014, HEYMANN, 2011, KHOUNI et al., 2011).

O Brasil ocupa a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis, e a quarta posição na produção de artigos de vestuário mundial. O setor têxtil, de vestuário e de acessórios é responsável por 6,8% do Produto Interno Bruto (PIB) da indústria de transformação e 16,5% de empregos. Em 2013, a indústria têxtil e de confecção brasileira teve um faturamento anual de 56,0 bilhões de dólares, empregando 1.640 milhões de trabalhadores em 33.114 empresas do segmento (ABIT, 2013).

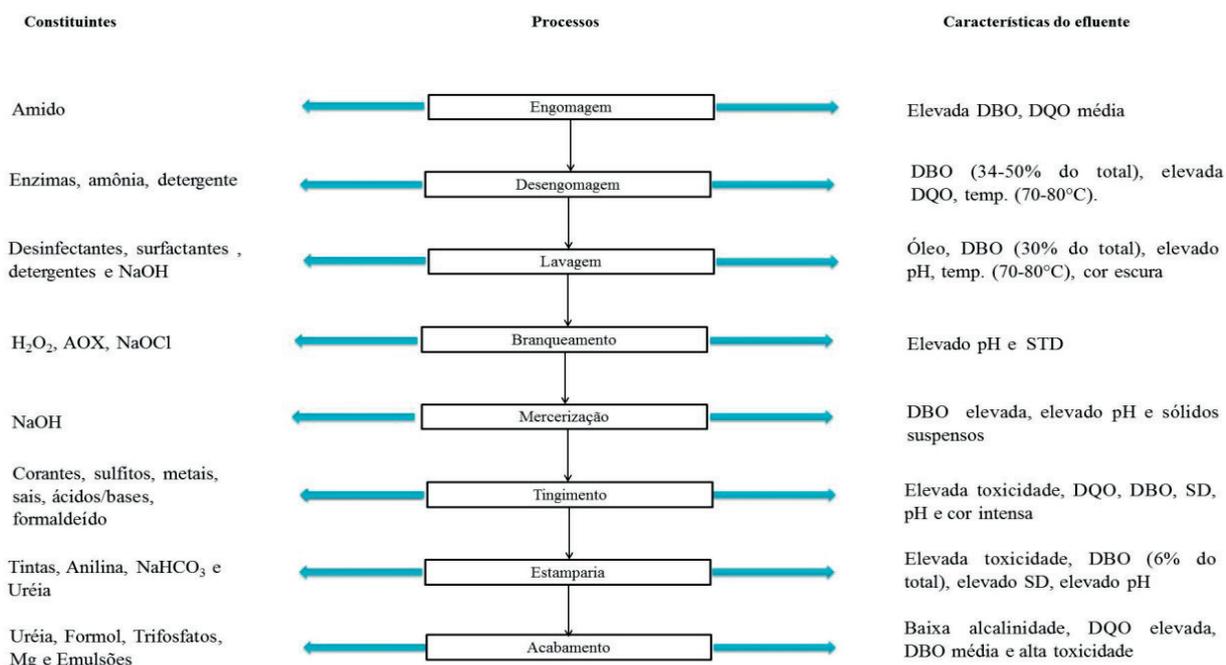
O Paraná é o quarto maior Estado produtor têxtil do país. O setor têxtil é o segundo maior polo empregador industrial do Estado, respondendo por 15% dos empregos. São aproximadamente 6 mil indústrias instaladas no Estado, responsáveis por mais de 150 milhões de peças produzidas e um faturamento que ultrapassa 4 bilhões de reais por ano. Nas regiões Norte e Noroeste encontra-se o chamado “corredor da moda”, que envolve principalmente as cidades de Londrina, Apucarana, Maringá e Cianorte que concentram cerca de 60% das unidades industriais do setor paranaense (SENAI, 2014).

1.2 - Efluente têxtil (ET)

A indústria têxtil consome elevadas quantidades de água e produtos químicos, tendo como consequência a produção elevada de resíduos líquidos (GARCIA et al., 2009). Com base na geração de resíduos e efluentes, as indústrias têxteis podem ser classificadas em dois grupos principais: os processamentos secos e os processamentos úmidos. Os resíduos sólidos são os principais resíduos nas indústrias de processamento a seco, que são gerados a partir de rejeitos da fibra têxtil. Enquanto que nas indústrias de processamento úmido, os efluentes líquidos é o principal resíduo, dentre os processos destaca-se o beneficiamento têxtil que compreende um conjunto de atividades com a finalidade de dar ao substrato têxtil características técnicas e estéticas exigidas pelo consumidor. Basicamente inclui os processos de desengomagem, lavagem, branqueamento, mercerização, tingimento, estamparia e acabamento (VERMA et al., 2012).

O beneficiamento emprega uma variedade de produtos químicos dependendo da natureza da matéria-prima e do produto. Os componentes dos principais poluentes envolvidos no vários processos do beneficiamento têxtil são apresentados na Figura 1. A quantidade de água utilizada na indústria têxtil varia de acordo com os processos operados na indústria, cerca de 80% deste volume é descartado como efluente e apenas 12% do total é perdido devido à evaporação (SANTOS et al., 2013). A diversidade envolvida nos diferentes processos têxteis faz com que esse efluente seja uma mistura complexa de produtos químicos (enzimas, corantes, ácidos, sais, agentes dispersantes, surfactantes, umectantes, entre outros). A Tabela 1 apresenta as características típicas de ET com uma variação de concentração para cada parâmetro.

Figura 1: Esquema de processo do beneficiamento têxtil e os principais poluentes potenciais



Fonte: adaptado de VERMA et al., 2012.

Tabela 1: Características dos efluentes líquidos dos processos químicos têxteis

	Lavagem	Branqueamento	Mercerização	Tingimento	Composto	Limite de descarte
pH	10-12	8.5-11	8-10	9-11	8-10	5-9
TSD	12.000-30.000	2.500-11.000	2.000- 2.600	1.500-4.000	5.000-10.000	
TSS	1.000-2.000	200-400	100-400	50-350	100-700	60
DBO	2.500-3.500	100-500	50-120	100-400	50-550	Até 50
DQO	10.000-20.000	1.200-1.600	250-400	400-1.400	250-8.000	Até 150
Cor	Altamente colorido	Altamente colorido	Altamente colorido	Fortemente colorido	Fortemente colorido	Incolor

*Limites padrões de lançamento de efluente de LJ estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011 e pela Resolução CEMA nº 70/2009.

** DQO= Demanda química de oxigênio, DBO= Demanda bioquímica de oxigênio, TSS = Teor de sólidos suspensos, TDS = Teor de sólidos dissolvidos.

Fonte: adaptado de KHANDEGAR e SAROHA, 2013.

Para cada um dos parâmetros envolvidos existe uma faixa de valores, o que confirma a grande variabilidade dos efluentes têxteis, e se caracterizam por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. O impacto causado no meio aquático tem sido de grande preocupação, pois estes são altamente coloridos, devido à baixa fixação dos corantes na fibra, além de apresentar valor de pH variável, elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), elevada demanda química de oxigênio (DQO), elevada salinidade, elevada temperatura, elevada turbidez, elevada concentração de sólidos suspensos totais, nutrientes e compostos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (BLANCO et al., 2014, ONG et al., 2014, ZHRIM et al., 2011, GARCIA et al., 2009).

Estes efluentes quando não tratados ou tratados inadequadamente e lançados em copos d'água provocam além da interferência estética, alterações nos ciclos biológicos da biota aquática, devido à redução da transparência da água, conseqüentemente reduz a penetração da luz solar, e aumenta o con-

sumo de oxigênio dissolvido e podem ser tóxicos para a flora e fauna aquáticas, e isto causa problemas ambientais graves. Os corantes mais utilizados são os do tipo azos (-N=N-) e seus metabólitos são tóxicos e mutagênicos apresentando potencial para liberar aminas aromáticas cancerígenas. Além disso, os tensoativos podem ser degradados em subprodutos extremamente tóxico (alquil fenóis) que representa um perigo para a saúde humana (PUNZI et al., 2015, SANTOS et al., 2013, ZAHIRIM et al., 2011, LIM et al., 2010, LAU e ISMAIL, 2009, PINHEIRO et al., 2004).

Várias pesquisas com a utilização de processos alternativos para o tratamento de ET têm sido realizadas. Tais como processos aeróbios e anaeróbios (AMARAL et al., 2014, MIRANDA et al., 2013), eletrocoagulação (BOROSKI et al., 2009, KHANDEGAR e SAROHA, 2013), osmose reversa (LIU et al., 2011), nanofiltração (ONG et al., 2014), ozonização (WIJANNARONG et al., 2013), fotocatalise (GARCIA et al., 2012) e coagulação/floculação (de SOUZA et al., 2014, FREITAS et al., 2015).

1.3 - Tratamentos de Efluentes Têxteis

1.3.1 - Processo de Coagulação/Floculação (CF)

Uma característica da maioria dos efluentes de indústrias têxteis é que uma grande parte dos poluentes permanecem na forma coloidal (não dissolvido não sedimentável). Logo, o processo de coagulação/floculação (CF) é uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes (AYECHE, 2012). Este processo apresenta como finalidade a remoção das partículas suspensas na água a ser tratada. Partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral apresentam cargas negativas. Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atua sobre elas as forças de atração (Forças de Van der Waals) e as forças de repulsão (devido à força eletrostática ou dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e conseqüente formação de flocos. A estabilidade de um coloide é devida, principalmente, a esses efeitos eletrostáticos, e a neutralização destas cargas leva à diminuição do potencial de superfície (potencial zeta), o que induz a floculação e demais processos subsequentes, tais como a precipitação (ECKENFELDER, 1966).

Do ponto de vista eletrostático, a coagulação é a redução do potencial zeta, pela adição de íons específicos. A coagulação ocorre quando a adição de um eletrólito catiônico diminui o potencial zeta, pois o eletrólito reduz as forças repulsivas permitindo que a ação das forças atrativas de Van der Waals promovam a aglutinação. As dosagens de eletrólitos dependem da concentração dos coloides. Essa redução a valores próximos de zero é denominada de ponto isoelétrico, situação onde ocorre o equilíbrio iônico da água que contém partículas coloidais, devido à neutralização das cargas (LEME, 1982, LENZI et al., 2009).

Para que se processe uma boa coagulação, é necessária uma mistura intensa, alcançada através de uma agitação adequada que tem a função de produzir turbulência, caracterizada pelos gradientes de velocidade por ela criados. Uma mistura intensa é que assegura uma distribuição uniforme do coagulante na água, colocando-se em contato com as partículas existentes em suspensão, antes que a reação esteja terminada. A floculação consiste na obtenção de um agrupamento e da compactação das partículas em suspensão em grandes conjuntos denominados flocos, o que se consegue através de uma agitação lenta adequada que é limitada para evitar o rompimento de flocos já formados. Com a mistura, a flotação influi de modo decisivo na preparação da decantação. Ela se refere, conseqüentemente, à reunião de partículas coaguladas em partículas maiores e densas, denominadas flocos (LEME, 1979).

A eficiência do CF e o custo da operação são influenciados pelo tipo de coagulante usado, sua concentração, pelo pH e força iônica do efluente, temperatura, bem como pelo teor e natureza dos compostos orgânicos presentes, sólidos totais dissolvidos, tamanho e distribuição de partículas coloidais em suspensão, além de outros vários fatores. Portanto, é necessário estabelecer experimentalmente as melhores condições operacionais para cada tipo de efluente (RODRIGUES et al., 2008, SANTO et al., 2012).

Um dos principais desafios da técnica de CF para o tratamento de efluentes têxteis é a elevada solubilidade dos corantes utilizados. Além disso, com o desenvolvimento constante da tecnologia de

síntese, novas variedades de corantes com diferentes estruturas aparecerem de forma contínua, fornecendo dificuldades para a seleção de um coagulante adequado. Em geral, a remoção da cor diminui com o aumento da concentração de corante. Outro fator a ser considerável é que os corantes industriais não são compostos puros, pois, eles contêm aditivos e impurezas, tais como cloreto de sódio, carbonato de sódio, sulfito de celulose, etc. Além disso, o seu grau de pureza varia de um lote para outro, podendo prejudicar o processo de CF (ZHRIM et al., 2011).

1.3.2 - Influência dos corantes no processo de CF

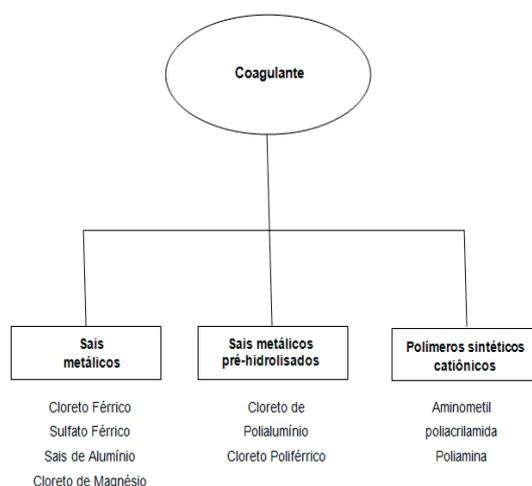
Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999). Tanto o grupo cromóforo quanto o grupo auxocromos da molécula do corante desempenham um papel importante durante a CF.

As várias estruturas diferentes dos corantes faz com que ocorram alterações nas dosagens ótimas de coagulantes. Além disso, de acordo com Han et al. (1998) e Han et al. (1999) os corantes que apresentam grupos anfóteros como sendo constituintes do seu auxocromo irão apresentar um menor desempenho no processo de CF. A eficiência da CF também pode ser afetada pelo tipo de cromóforo presente na molécula do corante. (ZHRIM et al., 2011).

1.3.3 - Utilização de coagulantes químicos

Com base na eficácia para descolorir a água residual têxtil, os coagulantes químicos podem ser classificados conforme apresentados na Figura 2.

Figura 2: Classificação dos coagulantes químicos



Fonte: adaptado de VERMA et al., 2012.

Vários estudos afirmam que sais metálicos pré-hidrolisados são frequentemente mais eficazes do que os sais metálicos. A utilização de coagulantes pré-hidrolisados, tais como cloreto de polialumínio (PACl), polialumínio cloreto férrico (PAFCl), melhora a remoção da cor, mesmo a baixa temperatura e também podem produzir menor volume de sedimento (ZHRIM et al., 2011). A este respeito, Gregory e Rossi (2001) estudaram a eficácia de vários coagulantes pré-hidrolisantes para o tratamento de águas residuais, e relataram que os produtos PACl geram uma floculação mais rápida e forte do que com a utilização do alumínio em dosagem equivalente. A maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis apresenta carga negativa, logo, a utilização de polímero catiônico em comparação com os polímeros aniônicos e anfóteros é mais eficiente.

1.3.4 - A utilização de polieletrólitos naturais

O processo de CF apresenta algumas dificuldades, pois podem resultar em precipitados de baixa decantabilidade ou flocos pequenos (em baixas temperaturas) e frágeis que se rompem facilmente quando sujeitos a forças físicas. Para minimizar estes efeitos prejudiciais, os polieletrólitos são adicionados combinados com o coagulante inorgânico ou sozinhos e foram gradualmente ganhando popularidade no processo de tratamento de água. Os auxiliares de coagulação beneficiam a floculação, aumentando a decantabilidade e o enrijecimento dos flocos formados pelo coagulante, a fim de aumentar a densidade dos flocos que serão mais compactos, robustos e melhorando desta maneira, o processo de sedimentação podendo ainda reduzir o volume do sedimento gerado (ABOULHASSAN et al., 2006, WONG et al., 2006, AGUILAR et al., 2005).

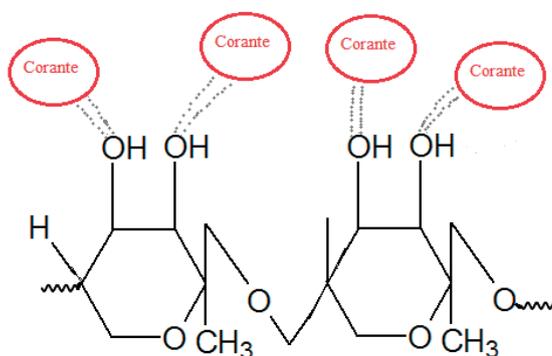
Os auxiliares de coagulação mais comuns são os polímeros sintéticos e naturais, que agem como sítios de nucleação para acelerar a formação de flocos. No entanto, estudos realizados afirmam que os polímeros sintéticos apresentam contaminantes do processo de fabricação que podem ameaçar a saúde humana. Ao mesmo tempo, os polímeros sintéticos podem reagir com outros produtos químicos adicionados ao processo de tratamento de água para formar produtos secundários indesejáveis (ZHAO et al., 2012, VERMA et al., 2012).

Nos últimos anos a crescente preocupação mundial com as questões ambientais fez com que se despertasse o interesse na pesquisa por polímeros naturais, pois, estes, não apresentam riscos toxicológicos, apresentam um baixo custo, a sua utilização irá diminuir a dosagem do coagulante utilizado, além de serem biodegradáveis, oferecendo segurança à saúde humana e consequentemente diminuiriam o impacto que esses metais ou polímeros sintéticos iriam causar ao meio ambiente.

Os auxiliares de coagulação são, principalmente, classificados, de acordo com a carga elétrica na cadeia do polímero, em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os polieletrólitos catiônicos neutralizam as cargas negativas das partículas anulando o potencial zeta, podendo atuar como coagulantes primários. Os não iônicos não interferem no potencial zeta, ou seja, não neutralizam as cargas, entretanto eles são adsorvidos na superfície dos coloides, formando pontes entre as partículas; esses são atraídos pelas partículas orgânicas através das forças de van der Waals (RODRIGUES, 2007).

A maioria dos coagulantes naturais são classificados como polissacarídeos, também denominados como coagulantes poliméricos. Embora o mecanismo da coagulação com coagulantes naturais não tenha sido amplamente investigada, estudos indicam que a presença de hidroxilas ao longo da cadeia de polissacarídeo proporciona um grande número de sítios de adsorção disponíveis que poderiam levar à interação entre polissacarídeo com a molécula de corante (VERMA et al., 2012), como apresentado na Figura 3.

Figura 3: Representação esquemática das interações da molécula de corante com goma guar



Fonte: adaptado de VERMA et al., 2012.

Vários estudos de CF foram realizados utilizando polieletrólitos naturais (FREITAS et al., 2015, de SOUZA et al., 2014, MAHMOODI et al., 2011, AHMAD et al., 2011, SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010, RENAULT et al., 2009, PRASAD. 2009, RODRIGUES et al., 2008), sendo que a presença destes resultou na melhoria do

processo de CF Os efluentes tratados com polímeros naturais não representam qualquer risco para os organismos biológicos, como ocorre na utilização de coagulantes sintéticos. Além disso, o lodo gerado pelos polímeros naturais pode ser tratado por processos biológicos ou serem eliminados como condicionadores de solo por não apresentarem toxicidade. Desta maneira, existe uma necessidade urgente em estabelecer o uso de polímeros naturais de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais (VERMA et al., 2012).

1.4 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Recentemente, os processos de oxidação avançados (POAs) surgiram como uma alternativa eficaz aos métodos convencionais de tratamento de efluente. Os fundamentos destes POAs se baseiam na geração *in situ* de radicais altamente reativos, isto é, H_2O_2 , $OH\cdot$, $O_2\cdot^-$, que são capazes de degradar a maior parte dos poluentes orgânicos recalcitrantes e refratários, devido à elevada capacidade oxidante, em compostos de cadeias menores e atóxicos promovendo sua mineralização, essencialmente a CO_2 , H_2O , NO_3^- , PO_4^{3-} e íons halogenetos (AHMED et al., 2011, CHONG et al., 2010, GAYA e ABDULLAH, 2008, ANDREOZZI et al., 1999).

Os POAs são classificados de acordo com métodos de geração de radical a fase reativa (homogênea e heterogênea) ou a geração de hidroxilo (químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos). A classificação de POA convencionais com base na fonte utilizada para a geração de radicais hidroxilo é apresentada na Tabela 3. Além destes, vários processos de energia solar irradiada foram estudados a fim de diminuir os custos associados com a utilização da luz a partir de fontes não naturais. No entanto, os processos de energia com base solares têm restringido aplicações em países que recebem menos radiação solar (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Tabela 3: Classificação dos processos de oxidação avançados convencionais

Tipo do Processo	Exemplo	
Homogêneo	Luz ultravioleta	UV
	Ozônio	O_3
	Ozônio combinado com luz UV	$O_3 + UV$
	Ozônio combinado ao peróxido de hidrogênio	$O_3 + H_2O_2$
	Peróxido de hidrogênio combinado com luz ultravioleta	$H_2O_2 + UV$
	Ozônio combinado ao peróxido de hidrogênio e luz UV	$O_3 + UV + H_2O_2$
	Reação Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Fenton/combinado	$H_2O_2 + Fe^{2+}/m^{n+}$
	Ultrassom combinado a reação Fenton	US/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Foto-Fenton	UV/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Ultrassom	US
	Ultrassom combinado ao peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta	US/ $H_2O_2 + UV$
	Heterogêneo	Semicondutor em combinação com luz ultravioleta
Semicondutor em combinação com luz visível		Semicondutor/VIS
Semicondutor com ozônio e luz ultravioleta		Semicondutor/ O_3 /UV
Semicondutor em combinação com luz ultravioleta com peróxido de hidrogênio		Semicondutor/ H_2O_2 /UV

Fonte: adaptado de BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014.

Os efluentes têxteis são considerados complexos, conseqüentemente, de difícil tratamento, pois a maioria dos poluentes tem baixa biodegradabilidade e elevado efeito tóxico. Os POAs geram espécies que participam de diferentes reações que degradam as moléculas de corantes. Estes processos são con-

siderados mais limpos, pois os corantes decompõem a compostos de baixo peso molecular, por exemplo, aldeídos, ácidos carboxílicos ou pequenos compostos inorgânicos, CO_2 , e H_2O , sem que nenhuma poluição secundária significativa e/ou resíduo sólido sejam gerados (RAUF et al., 2011).

1.4.1 - Fotocatálise Heterogênea (FH)

Entre vários POAs conhecidos, a degradação fotocatalítica provou ser uma tecnologia promissora para degradar compostos orgânicos. A FH é mais eficaz quando comparado com outros POAs, pois os semicondutores são baratos e podem facilmente mineralizar vários compostos orgânicos (RAUF et al., 2011). A fotocatalise é usada no tratamento de efluentes têxteis, Garcia et al. (2007) e Garcia et al. (2013) utilizaram os sistemas UV/TiO_2 , $\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ para o tratamento de efluentes têxteis comparando a fotocatalise homogênea à heterogênea. Santana e Machado (2002) utilizaram para o tratamento de efluente têxtil um sistema com luz visível associado aos semicondutores TiO_2 e Nb_2O_5 .

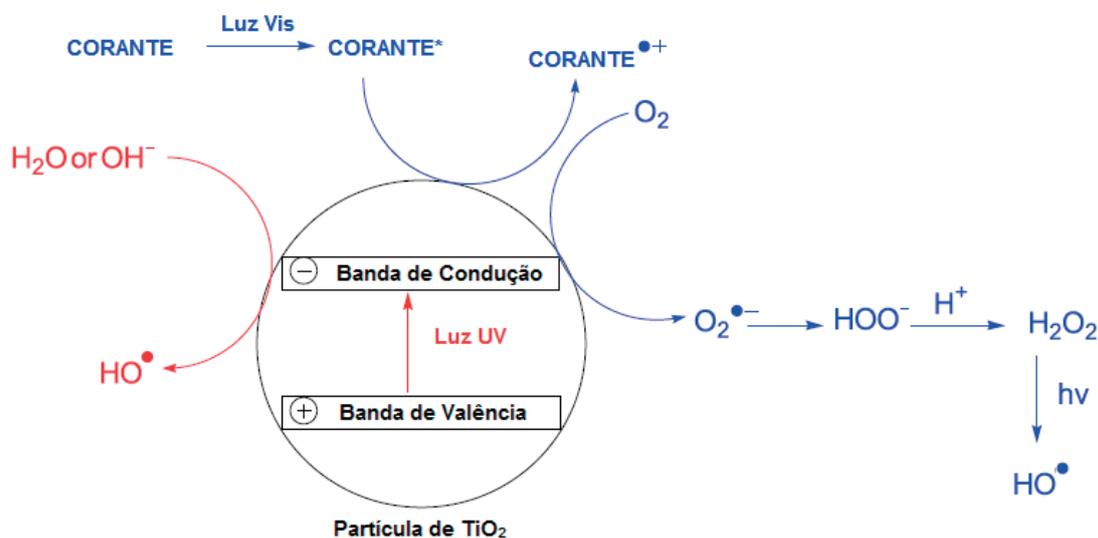
O princípio da FH envolve a ativação de um semicondutor (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS etc.) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de bandgap. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 4 (de SOUZA, 2010).

Quando um semicondutor é irradiado com radiação ultravioleta ou solar, a uma energia maior que sua energia de *bandgap*, são gerados elétrons (e_{BC}^-) na BC e lacunas (h_{BV}^+) na BV. Os elétrons fotogerados podem reagir diretamente tanto com o corante quanto com o corante quanto com elétrons aceptores, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido $\cdot\text{O}_2^-$. As h_{BV}^+ fotogeradas podem oxidar a molécula de corante formando R^+ ou podem reagir facilmente tanto com as moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor quanto com os grupos OH^- superficiais para produzir radicais $\cdot\text{OH}$, os quais podem subsequentemente oxidar a molécula de corante. O elétron da BC (e_{BC}^-) pode reagir com o O_2 adsorvido na superfície formando em reações subsequentes, radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radicais hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$) e radicais hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) que são espécies altamente oxidantes e responsáveis pela FH da molécula de corante e compostos orgânicos (RAUF et al., 2011, de SOUZA, 2010, CERVANTES et al., 2009, DEZOTTI, 2008):



Todas as reações da FH são possíveis devido à presença das moléculas de água e oxigênio dissolvido. Sem a presença das moléculas de água, os radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), extremamente reativos, não poderiam ser formados e inibiriam a fotodegradação de moléculas orgânicas em fase líquida.

Figura 4: Mecanismo de geração de espécies oxidantes na FH



Fonte: RAUF et al., 2011.

1.4.2 - Semicondutores Metálicos

Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Dentre eles, o TiO_2 é o mais utilizado por ser um semicondutor quimicamente inerte, não tóxico sobre os microorganismos, não corrosivo, com elevada atividade fotoquímica, baixo custo, estável em sistemas aquosos, estável termicamente e fotoquimicamente em uma ampla faixa de pH e bastante eficiente nos processos de fotocatalise. Em aplicações práticas, o TiO_2 pode ser usado em suspensão ou, ainda, fixo sobre um suporte estacionário. Esse último procedimento torna a fotodegradação mais prática, pois elimina as etapas de filtração, necessária quando o mesmo é utilizado em suspensão e ainda permite a construção de reatores adequados para o tratamento de efluentes têxteis em sistemas fechados (CERVANTES et al., 2009 e MACEDO et al., 2006, GARCIA, 2002).

O TiO_2 ocorre naturalmente de três maneiras: rutilo, anatase e brookita (NOHARA, 1995). Os tipos mais disponíveis na natureza são rutilo e anatase. Ambos possuem celas unitárias tetragonais, porém o segundo apresenta menor densidade devido à sua estrutura mais aberta. O rutilo é termodinamicamente mais estável, enquanto a anatase apresenta atividade catalítica mais acentuada, devido à maior migração de cátions e ânions. O *band-gap* de anatase é 3,2 eV, enquanto o de rutilo é 3,0 eV, correspondentes aos comprimentos de onda por volta de 386 e 400 nm respectivamente (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Existem preparações de TiO_2 que contêm ambas as fases, e muitos desses catalisadores exibem uma atividade catalítica superior a qualquer uma das fases individuais. Dentre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P25®, com aproximadamente 70% anatase e 30% rutilo, é o mais comumente utilizado devido a sua alta fotoatividade. As razões para a melhor atividade de materiais contendo ambas as fases em comparação com uma única fase, pode estar relacionada ao fato de ter uma afinidade superficial por muitos poluentes orgânicos maior do que a forma anatase pura. A utilização do TiO_2 P25® se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e à sua microestrutura cristalina complexa resultante de seu método de preparação, que promove melhor separação de cargas inibindo sua recombinação. A recombinação do elétron com a lacuna, antes de interagir com o corante, é um dos fatores que diminui a eficiência do processo fotoquímico (CERVANTES et al., 2009 e MACEDO et al., 2006).

1.4.3 - Variáveis envolvidas no processo de FH dos efluentes têxteis

Por se tratar de um processo conhecido há mais de duas décadas, sabe-se que um estudo da degradação fotocatalítica por TiO_2 de qualquer substrato orgânico assim como dos corantes e efluentes têxteis é influenciado por uma série de fatores como a concentração de catalisador, a concentração de substrato, a presença ou não de substância oxidante, a presença de oxigênio, a temperatura, o fluxo de fótons, o pH, concentração do corante, intensidade da luz, tempo de irradiação, presença de espécies iônicas (GARCIA et al., 2006, CARP et al., 2004). Vários autores têm estudado alguns parâmetros separadamente (AKYOL et al., 2004, ZIELINSKA et al., 2003, MALATO et al., 2003, GARCIA e TAKASHIMA, 2002), a fim de aumentar a eficiência do processo catalítico visando uma maior aplicabilidade dos sistemas.

O uso de quantidades excessivas de catalisador pode reduzir a quantidade de energia a ser transferida para o meio, devido à opacidade oferecida pelas partículas de catalisador. O design do reator deve assegurar que a irradiação seja uniforme na superfície do catalisador. Para valores de temperatura entre 20 e 80°C, um menor efeito da temperatura tem sido notado. No entanto, em temperatura superior a 80°C há uma redução da eficiência do processo. O pH da solução tem um efeito complexo sobre as taxas de oxidação fotocatalítica. No caso dos poluentes ligeiramente ácidos, as taxas de reação aumentam a pH mais baixos, enquanto que em poluentes que são hidrolisados sob condições alcalinas a taxa de velocidade de reação aumenta com o aumento do pH. A presença de espécies iônicas pode afetar o processo de degradação através da adsorção dos poluentes, da absorção de luz UV e da reação com os radicais hidroxilo (STASINAKIS, 2008).

1.5 - Processos combinados

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais (GUARATINI e ZANONI, 2000). Muitas vezes um único tratamento para determinado efluente não é suficiente para que ele esteja dentro dos padrões necessários para o descarte em corpos hídricos, uma possível solução é a utilização de processos combinados para melhorar a eficiência do sistema.

A combinação de processos pode ser utilizada de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente. A combinação destes para o tratamento do efluente têxtil vai depender do objetivo que se quer atingir no tratamento. Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de processos tem se mostrado adequado, devido à presença de corantes altamente solúveis que normalmente são recalcitrantes e resistentes aos processos de tratamento (KUNZ et al., 2002).

O processo de CF pode ser utilizado como um pré ou pós-tratamento, ou até como um tratamento principal de efluentes têxteis, pois é um processo fácil e rentável (JULKAPLI et al., 2014). A sua combinação com os processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis tem sido reportada utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio, luz UV, TiO_2 e mostraram que a combinação destes processos é uma alternativa ao tratamento ineficaz, com resultados bastante eficientes na descoloração de efluentes e corantes têxteis (TERECHOVA et al., 2014; SELCUK, 2005; MERIC et al., 2005; SHENG e LIN, 1993).

4 - CONCLUSÃO

O tratamento do efluente têxtil por CF apresenta diferentes graus de tratamento, podendo ser utilizado como pré-tratamento, pós-tratamento ou até mesmo com tratamento principal na remoção da cor. Este processo pode remover efetivamente a coloração dos efluentes e atingir os níveis de padrão permitidos pela legislação brasileira. A eficiência do processo depende do tipo de corante a ser removido, pH do efluente, tipo e concentração do coagulante.

O tratamento do efluente têxtil por FH tem se mostrado importante e eficiente na degradação de alguns corantes, devido à alta estabilidade quando submetidos à luz visível e UV. Radiações e cata-

lisadores têm sido empregados para produzir intermediários mais reativos capazes de degradar mais facilmente e de forma eficiente os constituintes do efluente têxtil.

As combinações dos processos para o tratamento de efluentes têxteis têm crescido a cada dia e novos métodos têm sido reportados com uma grande eficiência do processo na remoção dos corantes e produtos químicos utilizados nos processos do beneficiamento. Porém, ainda há grandes limitações, principalmente financeira, pois geralmente as técnicas são caras e requer um profissional especializado para manutenção.

5 - AGRADECIMENTOS

Todas as autoras agradecem ao programa de Pós-graduação em Química da UEM por todo suporte. As autoras Thábata K. F.S. Freitas, Elizangela Ambrosio, Maísa T. F. de Souza agradecem à CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira: cenários, desafios, perspectivas e demandas**. Brasília: Jun. de 2013.
- ABOULHASSAN, M. A., SOUABI, S., YAACOUBI, A., BAUDU, M. Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids, **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 40-45, 2006.
- AGUILAR, M. I., LLORÉNS, J. S. M., SOLER, A., ORTUÑO, J. F., MESEGUER, V., FUENTES, A., Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant AID, **Chemosphere**, v. 58, p. 47-56, 2005.
- AHMAD, A. L., YASIN, N. H. M., DEREK, C. J. C., LIM, L. K. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan, **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 879-882, 2011.
- AKYOL, A., YATMAZ, H. C., BAYRAMOGLU, M., Photocatalytic decolorization of remazol red RR in aqueous ZnO suspensions, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 19-24, 2004.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- AYECHE, R. Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of national algerian industrial gases company (NIGC-Annaba), **Energy Procedia**, v. 18, p. 147-156, 2012.
- BLANCO, J., TORRADES, F., MORÓN, M., BROUTA AGNÉSA, M., GARCÍA-MONTAÑO, J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes, **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 469-475, 2014.
- BABUPONNUSAM, A., MUTHUKUMAR, K., A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.
- CARPO, HUISMAN, C. L., RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 133-177, 2004.
- CERVANTES, T. N. M., ZAIA, D. A. M., de Santana, H., Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

COLPINI, L. M. S., LENZI, G. G., URIO, M. B., KOCHEPKA, D. M., ALVES, H. J., Photodiscoloration of textile reactive dyes on Ni/TiO₂ prepared by the impregnation method: Effect of calcination temperature, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, INPRESS, 2014.

De SOUZA, R. P. **Redução da toxicidade da vinhaça: Tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2010.

De SOUZA, M. T. F., AMBROSIO, E., DE ALMEIDA, C. A., FREITAS, T. K. F. S., SANTOS, L. B., ALMEIDA, V. C., GARCIA, J. C. The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents, **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, p. 5261-5271, 2014.

Dezotti M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**, 1ª ed., v.5 – Rio de Janeiro: E-papers, 2008. ISBN 978-85-7650-173-2

ECKENFELDER, W. W. **Industrial Water Pollution Control**, New York: Mc Graw-Hill, 1966.

FREITAS, T. K. S., SOUZA, M. T. F., OLIVEIRA, V. M., GERALDINO, H. C. L., ALMEIDA, V. C., ROSA, S. L. F., GARCIA, J. C. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant, **Industrial Crops and Products**, IN PRESS, 2015.

GARCIA, J. C. **Degradação fotocatalítica de imazaquin em suspensão aquosa de dióxido de titânio**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, Brasil.

GARCIA, J. C., TAKASHIMA, K., Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.155, p. 215 – 222, 2003.

Garcia, J. C., Oliveira, J. L., Silva, A. E. C., Oliveira, C. C., Nozaki, J., Souza, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems, **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p.105–110, 2007.

GARCIA, J. C., SIMIONATO, J. A., SILVA, A. E. C., NOZAKI, J., SOUZA, N. E., Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide, **Solar Energy**, v.83, p. 316-322, 2009.

Garcia J. C., Freitas T. K. F. de S., Palácio S. M., Ambrosio E., Souza M. T. F., Santos L. B., Almeida V. de C., de Souza N. E., Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂) in the species *Artemia salina* L. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2179 – 2187, 2013.

GREGORY, J., ROSSI, L., Dynamic testing of water treatment coagulants, **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 1, p. 65-72, 2001.

HAN. T. S., YOON, H. H., KIM, B. S., **Journal of Korean Institute of Chemiam Engineers**, v. 36, p. 20-26, 1998.

HAN. T. S., YOON, H. H., KIM, B. S., A study on coagulation ad decolourisation of acid dye wastewater containing surfactants, **Journal of Korean Institute of Chemiam Engineers**, v. 37, p. 482-493, 1999.

Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, **Catalysis Today**, v. 53, p. 115 – 129, 1999.

HEYMANN, E. Textile and Clothing Industry - Innovation and Internationalization as Success Factors, **Deutsche Bank Research**, Frankfurt, jul. 2011. International topics.

JULKAPLI, N. M., BAGHERI, S., HAMID, S. B. A., Recent advanced in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes, **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-25. Disponível em : <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/692307>>.

e Scientific World Journal Volume 2014, Article ID 692307, 25 pages

KHANDEGAR, V., SAROHA, A. K., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review, **Journal of Environmental Management**, v.128, p.949-963, 2013.

KIMURA, I. Y., AFFONSO, C., KIMURA, I. Y., AFFONSO, C., GONÇALVES, JR., STOLBERG JONI, M., Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KHOUNI, I., MARROT, B., MOULIN, P., AMAR, R. B., Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes, **Desalination**, v. 268, p. 27-37. 2011.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

- LAU, W. J., ISMAIL, A. F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review, **Desalination**, v. 245, p. 321–348, 2009.
- LEME, F. P. **Teoria e técnicas de tratamento de água**. São Paulo, SP: CETESB, 1979.
- LEME, F. P. **Engenharia do saneamento ambiental**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1982.
- LENZI, E., FAVERO, L. O. B., LUCHESE, E. B. **Introdução à Química da água: ciência, vida e sobrevivência**. 1ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- LIM, S. L., CHU, W. L., PHANG, S. M. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 7314–7322, 2010.
- MAHMOODI, N. M., SALEHI, R., ARAMI, M., BAHRAMI, H. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, **Desalination**, v. 267, p. 64-72, 2011.
- MALATO, S., BLANCO, J., CAMPOS, A., CÁCERES, J., GUILLARD, C., HERRMANN, J. M., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, p. 349-357, 2003.
- MERIC, S., SELCUK, H., BELGIORNO, V., Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes, **Water Research**, v. 39, n. 6, p. 1147-1153, mar. 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- NOHARA, K., **Photocatalysed oxidations of nitrogen-containing compounds at semiconductor/solution interfaces**, 1995. Tese (Doutorado) – Meisei University, Hodobuko, Hino, Tokyo, Japan.
- ONG, Y. K., LI, F. Y., SUN, S. P., ZHAO, B. W., LIANG, C. Z., CHUNG, T. S., Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies, **Chemical Engineering Science**, v. 114, p. 51-57, 2014.
- PRASAD, R. K., Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response methodology, **Journal of Hazardous Materials**. v. 165, p. 804-811, 2009.
- PUNZI, M., NILSSON, F., ANBALAGANA, A., SVENSSON, B. M., JOSSON, K., MATTIASSON, B., JONSTRUP, M., Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity, **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 52–60, 2015.
- RAJESHWAR, K., IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**, 1997, Academic Press: San Diego, p. 41, 42, 46, 47, 531 – 535.
- RAUF, M. A., MEETANI, M. A., HISAINDEE, S., An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂, **Desalination**, v. 276, p. 13-27, 2011.
- RENAULT, F., SANCEY, B., CHARLES, J., MORIN-CRINI, N., BADOT, P., Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater, **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 775-783, 2009.
- RODRIGUES, A. C. **Tratamento do efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO₂/H₂O₂**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. 2007.
- RODRIGUES, A. C., BOROSKI, M., SHIMADA, N. S., GARCIA, J. C., NOZAKI, J., HIOKA, N., Treatment of paper pulp and paper Mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 194, p. 1-10, 2008.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, J., GONZÁLES-VELACO, M., BELTRÁN-HEREDIA, J., Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*), **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 851-858, 2010.
- Santana V.S., Machado N.R. C.F., Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível, **Acta Scientiarum**. v. 24, n. 6, p. 1681-1686, 2002.
- SANTO, C. E., VILAR, V. J. P., BOTELHO, M. S., BHATNAGAR, A., KUMAR, E., BOAVENTURA, R. A. R., Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant, **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 117-123, 2012.
- SANTOS, L. B., DOMINGUES, F. S., ROSSETO, F., ALMEIDA, V. C., GARCIA, J. C., SOUZA, N. E., Simultaneous determination of textile dyes by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry, **Acta Scientiarum Technology**, v. 35, n. 2, p. 387-392, abr.-jun., 2013.

- SARAYU, K., SANDHYA, S., Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater—A Review, **Appl Biochem Biotechnology**, v.167, p. 645–661, 2012.
- SELCUK, H., Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, **Dyes and Pigments**, v.64, n. 3, p. 217-222, mar. 2005.
- SENAI - SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. Serviços para o setor têxtil e vestuário. Disponível em <<http://www.senaipr.org.br/para-empresas/servicos-para-o-setor-textil-e-vestuario-3-9861-150971.shtml>>. Acesso em: 24 de jul. de 2015.
- SHENG, H. L., LIN, C. M., Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, **Water Research**, v.27, n. 12, p. 1743-1748, 1993.
- STASINAKIS, A. S., Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini Review, **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.
- TERECHOVA, E. L., ZHANG, G., CHEN, J., SOSNINA, N. A., YANG, F., Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 2111-2119, 2014.
- VERMA, A. K., DASH, R. R., BHUNIA, P., A review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters, **Journal of Environmental Management**, v.93, p. 154-168, 2012.
- WONG, S. S., TENG, T. T., AHMAD, A. L., ZUHAIRI, A., NAJAFPOUR, G., Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation, **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 378-388, 2006.
- ZHRIM, A. Y., TIZAOU, C., HILAL, N., Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review, **Desalination**, v.266, p.1-16, 2011.
- ZHAO, S., GAO, B., DONG, M., Influence of using Enteromorpha extract as a coagulant aid on coagulation behavior and characteristics of traditional coagulant in Yellow River water treatment, **Chemical Engineering Journal**, v.200-202, p. 569-576, 2012.
- ZIELINSKA, B., GRZECHULAKA, J., MORAWSKI, A. W., KALENCZUK, R. J., The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.45, p. 293-300, 2003.

SÍNTESE DE ÉSTERES POR TRANSESTERIFICAÇÃO IN SITU DA BIOMASSA DA MICROALGA *Scenedesmus acuminatus* (Lagerheim) Chodat

Tatiana Rodrigues da Silva Baumgartner¹

Julcimari Caroline Schossler Deak²

Dirceu Baumgartner³

Pedro Augusto Arroyo⁴

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

A busca por novas matérias-primas para a produção de biodiesel tem obtido elevado destaque durante os últimos anos, sendo as microalgas consideradas potencialmente úteis para esse processo. Esses micro-organismos fotossintéticos utilizam energia solar associada com água e gás carbônico para produzir biomassa, capaz de ser transformada em energias disponíveis, como na forma de biodiesel. Desta forma, o trabalho teve como objetivo a produção de ésteres etílicos e metílicos, visando à produção de biodiesel, pela reação *in situ* da biomassa da microalga *Scenedesmus acuminatus*. Os testes foram realizados variando quatro fatores: temperatura de reação (30, 45, 60, 75 e 90 °C), tempo de reação (10, 20, 30, 60 e 120 min), álcool (metanol e etanol) e os solventes (clorofórmio e hexano). Na produção de ésteres, a análise fatorial revelou que houve interação entre os quatro fatores. As interações que levaram, aos maiores rendimentos médios de éster foram: etanol e clorofórmio (T=60 °C); metanol e clorofórmio (T=60 °C); etanol e hexano (T=60 e 90 °C). A reação *in situ* apresentou-se mais vantajosa devido à redução de custos relacionados ao tempo de reação e ao uso de solventes quando comparada ao processo de extração e/ou purificação do óleo, sendo evidenciados na reação *in situ* elevados rendimentos em ésteres.

Palavras-chave: microalga, *Scenedesmus acuminatus*, biodiesel

ABSTRACT

The search for new raw materials for biodiesel production has gained high profile in recent years, the microalgae are considered potentially useful for this process. These photosynthetic microorganisms use solar energy associated with water and carbon dioxide to produce biomass that can be transformed into available energy, such as biodiesel. Thus, the study aimed to produce ethyl and methyl esters, seeking at biodiesel production, by *in situ* reaction of biomass microalgae *Scenedesmus acuminatus*. Tests were carried out varying four factors: reaction temperature (30, 45, 60, 75 and 90 °C), reaction time (10, 20, 30, 60 and 120 min), alcohol (methanol and ethanol) and the solvents (chloroform and hexane). In the production of esters the factorial analyzes of variance, revealed that there was an interaction between the four factors ($p < 0.05$). The interactions that led on average to higher incomes for microalgae *Scenedesmus* sp. were chloroform and ethanol (T=60 °C), methanol and chloroform (T=60 °C) and ethanol and hexane (T=60 and 90 °C). The reaction *in situ* had to be more advantageous due to reduced costs related to reaction time and the use of solvents when compared to the extraction process and/or purification of the oil, being evidenced in the reaction *in situ* esters in high yields.

Key-words: microalgae, *Scenedesmus acuminatus*, biodiesel.

1 - Mestre e doutora em Engenharia Química, professora do Curso de Engenharia Química da Unioeste-Toledo – e-mail: tati.rb@hotmail.com

2 - Acadêmica do curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: juci.deeak@hotmail.com.

3 - Mestre em Engenharia Agrícola, doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais e professor do Curso de Engenharia de Pesca da Unioeste-Toledo – e-mail: baum.d@hotmail.com

4 - Mestre e doutor em Engenharia Química, professor do Curso de Engenharia Química da UEM-Maringá– e-mail: arroyo@deq.uem.br

1 - INTRODUÇÃO

A preocupação mundial sobre a disponibilidade futura de recursos energéticos está fundamentada em questões de segurança nacional, estabilidade econômica e sustentabilidade ambiental (MA-SIERO e LOPES, 2008; SINGH et al., 2011). A economia global mantém-se em crescimento e a demanda por energia limpa e recursos renováveis encontra-se em contínuo aumento (RIVALDI et al., 2009). A utilização de fontes alternativas de energia é umas das grandes prioridades atuais, que vem contribuir significativamente para contornar os graves problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico. A preocupação atual pela redução da poluição e a crise energética têm estimulado o mercado mundial de biocombustíveis. O uso de biocombustíveis pode oferecer vários benefícios, dentre os quais podem-se destacar o desenvolvimento regional e a estrutura social, especialmente para os países em desenvolvimento (DEMIRBAS, 2008).

Nas últimas décadas, os estudos envolvendo microalgas, em diversos países do mundo, vêm aumentando em termos qualitativos e quantitativos, porém, sob o ponto de vista biotecnológico, não constituem um grupo de micro-organismos muito estudado. Dentre as dez mil espécies de microalgas que se acredita existirem, pouco mais de mil linhagens são mantidas em coleções ao redor do mundo. Apenas algumas centenas foram investigadas por seu conteúdo químico e somente uma pequena quantidade tem sido cultivada em escala industrial. Assim, por serem pouco exploradas, representam grande oportunidade para novas descobertas (BERTOLDI et al., 2008).

A produção de biodiesel a partir de biomassa de microalgas, que apresentam alto teor de lipídios, constitui-se em fonte renovável de energia e poderá contribuir de forma significativa para a matriz energética mundial (CHEN et al., 2015; MORGADO et al., 2008). Este quadro reflete o potencial elevado das microalgas como matéria-prima para a produção de biodiesel (DONG et al., 2013; UMDU et al., 2009; MIAO e WU, 2006; XU et al., 2006; OGBONNA e TANAKA, 2000; RODOLFI et al., 2008; VICENTE et al., 2004; MANDAL e MALLICK, 2009; WIDJAJA et al., 2009, LEWIS et al., 2000). Um dos desafios na utilização de microalgas é a complexidade de extração de lipídios com solventes orgânicos, cujo extrato pode ser utilizado no processo de transesterificação para obtenção de biodiesel (WAHLEN et al., 2011). No entanto, a transesterificação *in situ* (direta) tem sido utilizada com sucesso para produzir biodiesel a partir de materiais para os quais as tradicionais extrações com solvente não são eficientes (WAHLEN et al., 2011; OBIBUZOR, et al., 2003; LEWIS et al., 2000; HAAS e WAGNER, 2011).

A esterificação e/ou transesterificação *in situ* refere-se à conversão de ésteres alquílicos a partir de ácidos graxos livres e triacilglicerídeos presentes em um material biológico em um único passo; elimina-se a necessidade de primeiro extrair o lipídeo antes da sua conversão em biodiesel, que pode conduzir a uma redução no custo (DONG et al., 2013). Além de simplificar o processo de produção, os resultados de transesterificação direta melhoram os rendimentos em ésteres alquílicos, quando comparados a uma extração convencional (LEWIS et al., 2000).

Os métodos mais empregados em todo o mundo para a produção de ésteres alquílicos (biodiesel) utilizam o óleo bruto ou purificado nas reações (FREEDMAN et al., 1984; MIAO e WU, 2006; XU et al., 2006; MENDES-BURAK et al., 2011). Em contraste com os métodos convencionais de produção, a transesterificação *in situ* (direta) tem sido utilizada com sucesso para produzir biodiesel a partir de materiais para os quais as tradicionais extrações com solvente não são eficientes (OBIBUZOR et al., 2003; LEWIS et al., 2000; WAHLEN et al., 2011; HAAS e WAGNER, 2011). Reações conduzidas dessa forma são simples e envolvem a adição de um álcool, um catalisador e um material lipídico, a pressão atmosférica e temperaturas moderadas. Nestas reações os ésteres produzidos se difundem para a fase líquida, a partir da qual podem ser facilmente recuperados (DONG et al., 2013, HAAS e WAGNER, 2011).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a síntese de ésteres alquílicos via transesterificação e/ou esterificação ácida *in situ* da biomassa da microalga *Scenedesmus acuminatus* (Lagerheim) Chodat. No estudo da síntese de ésteres foram testados dois álcoois (etanol e metanol) e dois solventes (hexano e clorofórmio), variando-se a temperatura de reação (30, 45, 60, 75 e 90 °C) e o tempo (10, 20, 30, 60 e 120 min).

2 - METODOLOGIA

A síntese de ésteres alquílicos foi realizada com a biomassa da microalga *Scenedesmus acuminatus* (Lagerheim) Chodat, previamente seca a 60 °C por 24 horas. A microalga foi cultivada em laboratório em condições controladas: com um fotoperíodo de 24 horas e temperatura em torno de 25 °C. O fotoperíodo foi fornecido por quatro lâmpadas fluorescentes de 20 W, totalizando uma iluminância de 5000 Lux. Além disso, utilizou-se aeração proveniente de um compressor de ar tipo A320/A420 (SEBASTIEN e GRANJA, 2005; MOLINA GRIMA et al., 1999).

2.1 - Síntese de Ésteres Via Transesterificação/Esterificação *in situ*

A síntese de ésteres alquílicos a partir da biomassa da microalga *Scenedesmus acuminatus* foi realizada baseada no procedimento descrito por Lewis et al. (2000). Assim, pesou-se 20 mg de biomassa seca dentro de tubos de ensaio de 10 mL, providos de tampa. Em seguida, foi adicionado ao tubo 3 mL de uma solução contendo álcool, catalisador (HCl a 37%) e o solvente na razão volumétrica de 10:1:1 (v/v/v). A biomassa foi suspensa na solução por meio de agitação manual, sendo esta colocada imediatamente no banho, em temperatura pré-determinada. Depois de decorrido o tempo de reação, o tubo foi retirado do banho e resfriado até a temperatura ambiente, em banho com água gelada e adicionou-se 1 mL de água desionizada.

Em seguida, adicionados 2 mL de uma mistura de hexano:clorofórmio na proporção 4:1 (v/v). Após a separação das fases o sobrenadante foi recolhido em outro tubo. Este processo foi repetido por 3 vezes para assegurar uma completa remoção dos ésteres formados do meio reacional. O solvente foi, então, evaporado e os ésteres produzidos foram diluídos em uma solução de hexano e de éster metílico tricosanóico, utilizado como padrão interno (PI). A amostra foi armazenada em freezer a -8 °C, até a análise.

No estudo das reações *in situ* foram avaliados dois álcoois: etanol e metanol; e dois solventes: hexano e clorofórmio. A reação foi realizada em cinco temperaturas diferentes, quais sejam: 30, 45, 60, 75 e 90 °C. E os tempos de reação analisados foram de 10, 20, 30, 60 e 120 minutos. Todas as reações foram realizadas em triplicata.

2.2 - Análises Cromatográficas

A determinação dos ésteres produzidos foi realizada em um Cromatógrafo Varian, modelo CP-3800, com detector de ionização de chama (DIC), contendo a coluna capilar BP-X70-SGE de 30 m x 0,25 mm, utilizando hélio como gás de arraste, numa razão split de 1:10. As temperaturas no detector e no injetor foram de 220 e 260 °C, respectivamente. A temperatura inicial na coluna foi de 140 °C, sendo aquecida a uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 250 °C.

Os ésteres foram identificados por comparação externa como o padrão FAME Mix (fatty acid methyl ester) e quantificados com padrão interno (PI) o éster metílico tricosanóico 99% (Sigma-Aldrich), obteve-se, assim, a massa de éster produzido por grama de biomassa seca (mg de éster/g biomassa) (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

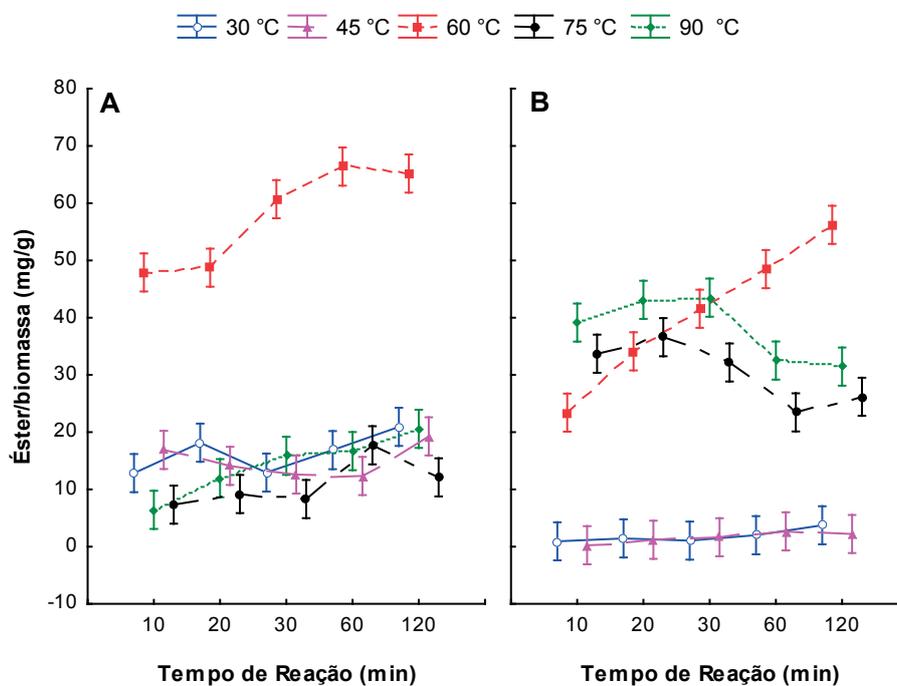
2.3 - Análise dos Dados

Nos parâmetros de monitoramento do cultivo foi aplicada a análise de variância de medidas repetidas, seguida de um teste de média a posteriori (Tukey). No processo de síntese dos ésteres, foi aplicada a análise fatorial, com quatro fatores: (a) o tipo de álcool (etílico, metílico), (b) o solvente utilizado (hexano, clorofórmio), (c) o tempo de reação (10, 20, 30, 60 e 120 minutos) e (d) a temperatura de reação (30, 45, 60, 75 e 90 °C), seguida de um teste de média a posteriori (Tukey). As análises foram realizadas com o auxílio do programa Statistica 7.1 (STATSOFT Inc. 2005).

3 - DESENVOLVIMENTO

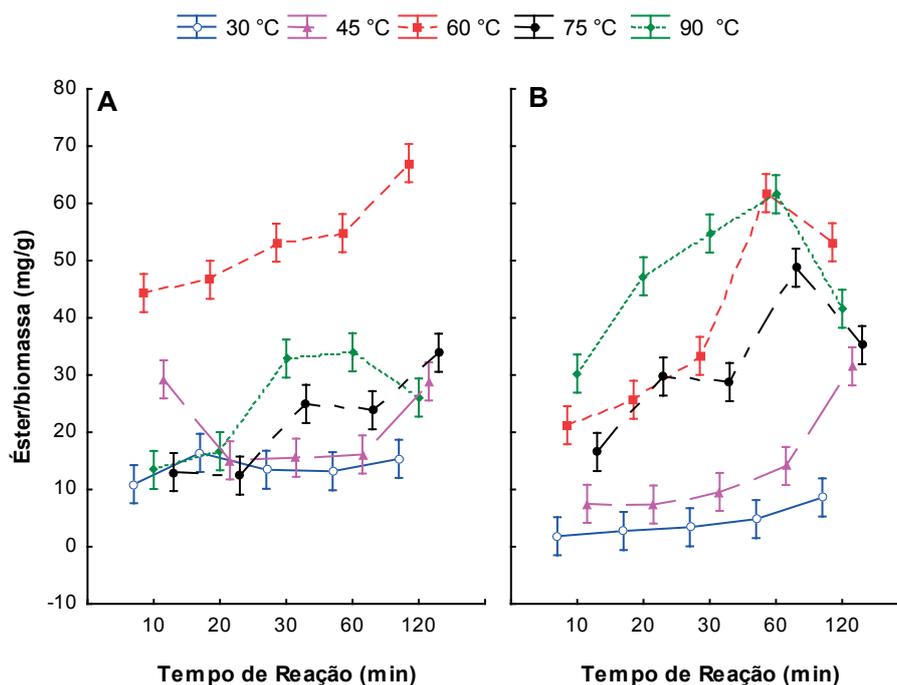
A massa de éster metílico obtido na reação *in situ* em função do tempo de reação, para os solventes clorofórmio e hexano em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 1A e B, respectivamente.

Figura 1: Massa de éster metílico (A) solvente clorofórmio (B) solvente hexano, obtido na reação *in situ* com biomassa de *Scenedesmus acuminatus*



A massa de éster etílico obtido na reação *in situ* em função do tempo de reação, para os solventes clorofórmio e hexano em diferentes temperaturas, é apresentada na Figura 2A e B, respectivamente.

Figura 2: Massa de éster etílico (A) solvente clorofórmio (B) solvente hexano obtido na reação *in situ* com biomassa de *Scenedesmus acuminatus*



A partir dos resultados obtidos nas reações *in situ*, observou-se que, quando foi utilizado o solvente clorofórmio, os maiores rendimentos em ésteres (67,04 e 66,39 mg de éster/g biomassa para etanol e metanol, respectivamente) foram obtidos na temperatura de 60 °C, independente do álcool utilizado (Figura 1 e 2).

Quando o solvente utilizado foi o hexano, os maiores rendimentos, também, foram obtidos na temperatura de 60 °C (61,79 e 60,74 mg de éster/g de biomassa para etanol e metanol, respectivamente), porém, somente em tempos superiores a 60 minutos de reação. Para esse mesmo solvente, foi ainda observado que temperaturas inferiores a 60 °C levaram a baixos rendimentos em ésteres (1 e 1,7 mg de éster/g de biomassa para metanol e etanol, respectivamente), independentemente do álcool ou do tempo da reação. O aumento do tempo de reação de 60 para 120 minutos não acarretou aumento no rendimento em ésteres, com exceção às reações realizadas a 60 °C, combinando metanol e hexano (Figura 1B) ou etanol e clorofórmio (Figura 2A).

Com exceção aos rendimentos em ésteres obtidos a 60 °C, nas demais condições de reação, o aumento da temperatura levou a um aumento nos rendimentos em ésteres, sendo isto mais evidente para a combinação etanol e clorofórmio (Figura 2A).

O fato das reações a temperaturas acima de 60 °C não mostrarem altos rendimentos em ésteres se deve, aparentemente, a problemas reacionais relacionados com a volatilidade dos reagentes. Qualitativamente, notou-se que no acompanhamento das reações nas temperaturas de 75 e 90 °C houve uma incidência maior de vazamentos nos tubos de reação. Quando isto acontecia, o tubo era descartado e substituído, porém, pequenos vazamentos podem ter sido imperceptíveis e ter influenciado as reações. Além disso, outro fator que pode ser levado em consideração é o fato de que nessas reações uma parte significativa dos reagentes se encontrava na fase vapor. Como a reação ocorre devido ao contato da biomassa (sólida) com o reagente (líquido), este menor contato entre as fases pode ter conduzido, conseqüentemente, a uma diminuição no rendimento em ésteres.

A melhor combinação álcool, solvente, temperatura e tempo, que levou aos maiores rendimentos em ésteres, a partir de biomassa de *Scenedesmus acuminatus*, foi obtida através de uma análise de variância fatorial, levando-se em conta estes quatro fatores, com posterior teste de médias.

A análise de variância fatorial revelou que houve interação entre os quatro fatores ($p < 0,05$): temperatura, tempo, álcool e solvente. Assim, a interação entre os fatores foi utilizada para o teste de médias (post-hoc). A partir do teste de Tukey, aplicado para a produção de ésteres nas reações *in situ*, seis combinações de interações levaram, em média, aos maiores rendimentos em ésteres por biomassa algácea, conforme mostrado na Tabela 1. Embora suas médias apresentem valores numericamente diferentes, as interações não apresentaram diferenças estatísticas ($p > 0,05$), podendo qualquer uma delas ser indicada para a produção de ésteres a partir de biomassa algácea seca, sem a perda significativa no rendimento em ésteres.

Tabela 1: Melhores rendimentos em éster por grama de biomassa seca

Álcool	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	Éster/biomassa (mg/g)
Etanol	Clorofórmio	60	120	67,04 ± 1,67
Metanol	Clorofórmio	60	60	66,39 ± 1,12
Metanol	Clorofórmio	60	120	65,19 ± 1,80
Etanol	Hexano	60	60	61,79 ± 0,59
Etanol	Hexano	90	60	61,60 ± 0,22
Metanol	Clorofórmio	60	30	60,70 ± 1,18

Ambos os álcoois utilizados podem levar a rendimentos altos, bem como ambos os solventes, porém suas combinações exigem condições de temperatura e tempos específicos para a reação (Tabela 1). Deste modo, os melhores rendimentos em ésteres ocorreram a temperaturas de reação de 60 °C, excetuando-se a reação realizada com etanol e hexano a 90 °C, durante 60 minutos. Somente uma

combinação entre os fatores mostrou rendimento mais alto com tempo de 30 minutos, que foi a reação realizada utilizando metanol e clorofórmio, a temperatura de 60 °C, durante 30 minutos.

A miscibilidade dos triacilglicerídeos no solvente permite uma extração eficiente do óleo da biomassa da microalga e que a miscibilidade do solvente no álcool favorece que a reação *in situ* ocorra em um ambiente homogêneo e ainda aumenta a produção de ésteres durante a reação *in situ* (WAHLEN et al., 2011; XU e MI, 2011).

No processo de transesterificação *in situ* o álcool desempenha um papel vital, atuando na extração de lipídios da biomassa e, também, na conversão dos ésteres de ácidos graxos (STAMENKOVIC et al., 2011). Nas reações *in situ*, observa-se que quando foi utilizado o etanol a cinética da reação foi mais lenta, dados estes condizentes com os encontrados na literatura (DEMIRBAS, 2008; PISARELLO et al., 2011). Tal fato pode ser explicado pela maior reatividade dos radicais metóxidos, quando comparados a radicais etóxidos, pois como o comprimento da cadeia de carbono aumenta para o etanol, a nucleofilicidade do ânion alcóxido diminui, levando a uma diminuição da sua reatividade (STAMENKOVIC et al., 2011).

Pode ser observado que nas reações *in situ* com a biomassa algácea, a produção de ésteres passa por um máximo seguido de uma diminuição e estabilização com o tempo de reação. Isto indica que outras reações ocorrem além da reação de transesterificação/esterificação ácida. É conhecido que a reação para a formação de ésteres via catálise ácida é reversível, porém a quantidade de álcool em excesso tende a limitar a reação reversa, deslocando o sentido da reação para a formação dos produtos. Porém, nestas condições de reação, em que se tem triacilglicerídeos, água, álcool e catalisador ácido num mesmo sistema, as reações secundárias, como a hidrólise dos triacilglicerídeos juntamente com a hidrólise dos ésteres produzidos, podem estar acontecendo. Na reação de hidrólise dos triacilglicerídeos, di- e monoacilgliceróis e ácidos graxos livres são formados, enquanto na reação de hidrólise dos ésteres, ácido carboxílico e álcool são produzidos. Até que este equilíbrio seja atingido no sistema, conseqüentemente, a cinética de reação de esterificação sofre alterações em função do tempo, como pode ser visto no comportamento das reações obtidas (BRUICE, 2006; PISARELLO et al., 2011).

4 - CONCLUSÃO

O óleo presente na biomassa da microalga pode ser convertido em ésteres utilizando o processo de transesterificação/esterificação *in situ*. A síntese de ésteres a partir de biomassa da *Scenedesmus acuminatus* apresentou melhores rendimentos utilizando como solvente o clorofórmio na temperatura de 60 °C, independente do álcool utilizado no processo. O aumento do tempo da reação de 60 para 120 minutos não apresentou maiores rendimentos, sendo que o tempo de reação de 60 minutos foi suficiente para se obter os maiores rendimentos.

A abordagem da transesterificação/esterificação *in situ* para a formação de ésteres, visando à produção biodiesel incorpora uma nova dinâmica no uso desta matéria-prima, associando à vantagem da redução do tempo de reação e à diminuição do volume de solventes utilizado no processo.

5 - AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela concessão da bolsa e dos recursos financeiros.

REFERÊNCIAS

- BERTOLDI, F.C. SANT'ANNA, E., OLIVEIRA, J. L. B. Revisão: Biotecnologia de Microalgas. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, Vol. 26, n. 1, p. 9-20, 2008.
- BRUICE, A.Y. **Organic Chemistry**. Four Edition, Pearson education do Brasil, 1228p. 2006.
- CHEN, C. L., HUANG, C. C., HO, K. C., HSIAO, P.X., WU, M. S., CHANG, J.S. Biodiesel production from wet microalgae feedstock using sequential wet extraction/transesterification and direct transesterification processes. **Bioresource Technology** Vol. 194. p. 179–186, 2015
- DEMIRBAS A, Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels, **Energy Conversion and Management**, 2008, doi:10.1016/j.enconman.2008.09.001.
- DONG, T., WANG, J., MIAO, C., ZHENG, Y., CHEN, S. Two-step in situ biodiesel production from microalgae with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**. Vol. 136, p. 8–15, 2013.
- FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T.L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 61, n.º. 10, 1375-1380, 1984.
- HAAS, M. J., WAGNER, K. M. Substrate Pretreatment can Reduce the Alcohol Requirement During Biodiesel Production Via in Situ Transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 88, pp. 1203–1209, DOI 10.1007/s11746-011-1773-4, 2011.
- LEWIS, T., NICHOLSB, P.D., MCMEEKINA, T.A. Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from lipid-producing microheterotrophs. **Journal of Microbiological Methods**, Vol. 43, 107–116, 2000.
- MANDAL, S., MALLICK, N. Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2009. DOI 10.1007/s00253-009-1935-6.
- MASIERO, G., LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira Política Internacional**, vol. 51 (2), 60-79, 2008.
- MENDES-BURAK, J. A.; NUNES, A.; BAUMGARTNER, T. R. S.; EGASHIRA, C.; ARROYO, P.A. Caracterização Físico-Química d Óleo de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas*) para a Produção de Biodiesel. In: **IX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Iniciação Científica**, Maringá. COBEQ-IC, 2011.
- MIAO, X., WU, Q. Biodiesel Production from Heterotrophic Microalgal Oil **Bioresource Technology**, Vol. 97, p. 841–846, 2006.
- MOLINA GRIMA, E., ACIÉN FERNÁNDEZ, F.G., GARCIA, F.C., YUSUF CHISTI. Photobioreactors: Light Regime, Mass Transfer, and Scaleup. **Journal of Biotechnology**, Vol. 70: 231–247, 1999.
- MORGADO, C., R.V.; BORSCHIVER, S.; ARAÚJO, O. Q. FUm Modelo de Ecologia Industrial Centrado em Biomassa de Microalgas. In: **Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Recife – PE, 2008.
- OBIBUZOR, J., ABIGOR, R., OKIY, D. Recovery of oil via acid-catalyzed transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 80, pp. 77–80, 2003.
- OGBONNA, J.C. E TANAKA, K. Light Requirement and Photosynthetic Cell Cultivation – Development of Processes for Efficient Light Utilization in Photobioreactors. **Journal of Applied Phycology**, Vol. 12, 207–218, 2000.
- PISARELLO, M. L., DALLA COSTA, B., MENDOW, G., QUERINI, C.A. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions. **Fuel Processing Technology**, vol. 91, pp. 1005–1014, 2010.
- RIVALDI, J. D., SARROUB, B. F., FIORILO, R., SILVA, S. S., Glicerol de Biodiesel - Estratégias Biotecnológicas para o Aproveitamento do Glicerol Gerado da Produção de Biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, vol. 37: 44-51, 2009.
- RODOLFI, L., ZITTELLI, G. C., BASSI, N., PADOVANI, G., BIONDI, N., BONINI, G., TREDICI, M. R. Microalgae for Oil: Strain Selection, Induction of Lipid Synthesis and Outdoor Mass Cultivation in a Low-Cost Photobioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**. Vol. 102, n. 1, 100-112, 2008.
- SEBASTIEN, N.Y. GRANJA, R. P. Cultivo de *Scenedesmus*: Alimento Vivo para a Manutenção de Organismos Planctônicos e Implementação na Dieta Humana. **Revista Varia Scientia**. Vol. 05, n.º. 10, 113-121, 2005.
- SINGH, A. NIGAM, P.S., MURPHY, J. D. Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels. **Bioresource Technology**. Vol. 102, p. 10–16, 2011.

STAMENKOVIC´, O.S., VELICKOVIC´, A.V., VELJKOVIC´, V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolsis: Current state and perspectives, **Fuel**, vol. 90, pp. 3141–3155, 2011.

STATSOFT INC. 2005. Statistica (data analysis software system) version 7.1. Available at: www.statsoft.inc.

UMDU, E.S., TUNCER, M., SEKER, E. Transesterification of Nannochloropsis Oculata Microalga's Lipid to Biodiesel on Al₂O₃ Supported CaO and MgO Catalysts **Bioresource Technology**. Vol. 100, p. 2828–2831, 2009.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. **Bioresource Technology**, Vol. 92, p. 297–305, 2004.

VISENTAINER, J.V., FRANCO, M. R. B. **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação**. Ed. Varela, São Paulo-SP; Brasil, 120p. 2006.

WAHLEN, B. D., WILLIS, R. M., SEEFELDT, L. C. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. **Bioresource Technology**, Vol. 102, 2724–2730, 2011.

WIDJAJA, A., CHIEN, C-C., JU, I-H. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. Vol. 40, 13–20, 2009.

XU, H., MIAO, X., WU, Q. High Quality Biodiesel Production from a Microalga *Chlorella protothecoides* by Heterotrophic Growth in Fermenters. **Journal of Biotechnology**, Vol. 126, p. 499–507, 2006.

XU, R., MI, Y. Simplifying the Process of Microalgal Biodiesel Production Through In Situ Transesterification Technology. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, vol. 88, pp. 91–99, DOI 10.1007/s11746-010-1653-3, 2011

DEGRADAÇÃO DA ÁGUA DO RIO TIBAGI ATRÁVES DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM *MORINGA OLEÍFERA* LAM

Letícia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico¹

Larissa Madureira Pacholak do Espírito Santo²

Oseías Jorge de Melo³

Maicon Ramon Bueno⁴

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

A *Moringa Oleífera* Lam é um biopolímero com propriedade coagulante, capaz de produzir altas reduções em parâmetros como turbidez e cor da água bruta. No entanto, para tratamento de água bruta, tanto para fins industriais ou para consumo humano, é comum o uso de coagulantes inorgânicos, como o sulfato de alumínio. Os coagulantes naturais quando comparados com os inorgânicos produzem menos lodo, são menos tóxicos e são melhor degradados pelo meio ambiente. Com isso esse estudo propõe a análise da aplicação de um coagulante natural, a semente de *Moringa oleífera* Lam para degradação da água bruta do Rio Tibagi. Primeiramente foram realizados os ensaios em Jar Test, variando-se a concentração de *Moringa oleífera* Lam que foi utilizada como coagulante. Posteriormente analisou-se a remoção de cor e turbidez. Sendo que os melhores resultados para os ensaios foram: 86 % na remoção de cor e 96 % de turbidez. A partir dos testes realizados pode-se concluir que a semente de *Moringa Oleífera* Lam mostrou-se eficiente para os parâmetros estudados, podendo ser utilizada como um tratamento alternativo ao convencional.

Palavras-chave: coagulação; *Moringa oleífera* Lam; água.

ABSTRACT

Moringa oleifera Lam is a biopolymer coagulant property, able to produce high reductions on parameters like turbidity and color of the raw water. However for the treatment of raw water, both for industrial purposes or for human consumption, it is common to use inorganic coagulants such as aluminum sulfate. The natural coagulating compared with inorganic producing less sludge, they are less toxic and better degraded by the environment. Thus this study proposes to analysis of the application of a natural coagulant, *Moringa oleifera* Lam seed for degradation of raw water from the Tibagi River. First tests were conducted in Jar Test, varying the concentration of *Moringa oleifera* Lam which was used as coagulant. Subsequently analyzed removing color and turbidity. Since the best results for the tests were 86% color and 96% removal of turbidity. From tests performed it can be concluded that *Moringa oleifera* Lam seed was efficient for the different parameters, it can be used as an alternative to conventional treatment.

Key-words: coagulation; *Moringa oleifera* Lam; water

1 - Acadêmica do curso de Engenharia Química de Telêmaco Borba – e-mail: le_belinovski@hotmail.com

2 - Mestre em Engenharia Química pela UFPR – e-mail: pes.larissa@yahoo.com.br

3 - Acadêmico do curso de Engenharia Química de Telêmaco Borba – e-mail: oseiasjm@sanepar.com.br

4 - Mestre em Engenharia Química pela UEM – e-mail: mramonbueno@hotmail.com

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Água

A água é fundamental para a existência da vida. A superfície do planeta é coberta por aproximadamente 75% de água, sendo que deste total apenas uma pequena parcela é de água doce, 0,8 % (GAUTO, 2011).

O crescimento populacional junto com a má utilização da água tem tornado os recursos hídricos cada vez mais poluídos, e embora a natureza tenha uma grande capacidade de depuração da água, esta capacidade é limitada; com isso a questão da qualidade da água ganha cada vez mais importância (EJEF, 2004).

Em busca de padrões de qualidade da água se faz necessário seu tratamento, pois a água in natura não é pura, ela contém solutos inorgânicos (ex.: cálcio, magnésio), solutos orgânicos e também alguns gases dissolvidos (ex.: CO₂, O₂), os quais interferem diretamente na qualidade da água (DI BERNARDO, 1993).

1.2 - Indicadores de Qualidade da Água

Os parâmetros indicadores de qualidade são características físicas, químicas e biológicas (MOTTA, 1997).

1.2.1 - Características Físicas

Alguns parâmetros físicos de qualidade são: cor, turbidez, odor e temperatura.

- **Cor:** a presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão, como a matéria orgânica, proveniente de vegetais ou animais em decomposição, quase sempre resulta em cor nas águas. Pode ser causada também por minerais naturais como o ferro e manganês (FUNASA, 2004).
- **Turbidez:** a turbidez é considerada como a matéria suspensa presente na água, com tamanho variando desde suspensões grosseiras a coloides, de qualquer natureza, que reduzem a sua transparência. É causada principalmente por areia, argila, algas, plâncton, matéria orgânica e muitas outras substâncias como o zinco, ferro e manganês (FUNASA, 2004).
- **Temperatura:** a temperatura é importante, pois interfere na velocidade das reações químicas e na solubilidade dos gases, causa influência na eficiência da desinfecção e no desempenho das unidades de mistura rápida, floculação, decantação e filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

1.2.2 - Características Químicas

- **pH:** expressa a intensidade de uma condição ácida ou alcalina de uma solução (CARDOSO, 2007).
- **Alcalinidade e acidez:** alcalinidade da água é a medida da sua capacidade de neutralizar ácidos ou absorver íons de hidrogênio sem mudança significativa do pH, enquanto a acidez é a capacidade da água em neutralizar bases. A alcalinidade influencia na coagulação química, pois alguns coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico) são doadores de prótons em solução. Se a alcalinidade for baixa, a coagulação pode exigir a adição de alcalinizante para o ajuste do pH, mas se a alcalinidade e o pH forem altos, provavelmente haverá problemas nesse tipo de coagulação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).
- **Dureza:** a dureza de uma água é tida com a soma das concentrações de todos os cátions polivalentes, com exceção do sódio e do potássio. A dureza da água muitas vezes é decorrente do cálcio associado ao bicarbonato. (DI BERNARDO, 2005).
- **Sólidos dissolvidos:** os sólidos correspondem a toda matéria que aparece como resíduo após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-fixada (MORAES, 2004).

1.2.3 - Características Biológicas

Os microrganismos presentes na água também são considerados impurezas e podem provocar inúmeras doenças que tem como forma de contágio a veiculação hídrica. Em águas para consumo humano, coliforme são considerados indicadores de poluição (DI BERNARDO e DANTAS, 2005), por exemplo, em amostras d'água com descarte de esgoto doméstico, observa-se grande quantidade de nutrientes orgânicos, onde são encontradas bactérias do grupo coliforme, como a *Escherichia Coli*.

11.3 - Tratamento de Água

De acordo com o que foi mencionado anteriormente, a qualidade da água é representada por características de natureza física (cor, turbidez, sabor, odor e temperatura), química e biológica (microrganismos). Quando essas características são mantidas dentro dos limites padrões da qualidade da água viabilizam seu consumo (VITERBO, 1998).

A água antes do consumo pelos humanos ou para utilização industrial necessita de um tratamento, que modifica as características iniciais da mesma, tornando-a própria para a devida utilização. O local onde é realizado o tratamento é conhecido como ETA (Estação de Tratamento de Água). As ETAs possuem basicamente 4 etapas: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar tem o objetivo de remover da água o material mais grosseiro, como galhos, pedras, areia, peixes entre outros, através do gradeamento, peneiramento, caixas de areia ou caixas de gordura. Já o tratamento primário é utilizado para remover o material em suspensão, que não seja grosseiro, mas que possa flutuar ou sedimentar. Para isso, pode-se usar processos como sedimentação associadas ou não a processos de coagulação/floculação, filtração e flotação. No tratamento secundário ou biológico, o objetivo é retirar os sólidos dissolvidos e finos que não decantam, utilizando-se de microrganismos específicos para decomposição da matéria orgânica, pelas lagoas aeradas aeróbicas, lagoas aeradas facultativas, lodos ativados, filtros biológicos entre outros. O tratamento terciário ou químico é utilizado para qualidades superiores de tratamento, como na coagulação química, ozonização, eletrocoagulação, osmose reversa (GAUTO, 2011).

Neste estudo evidenciamos a operação de coagulação/floculação, utilizada no tratamento primário.

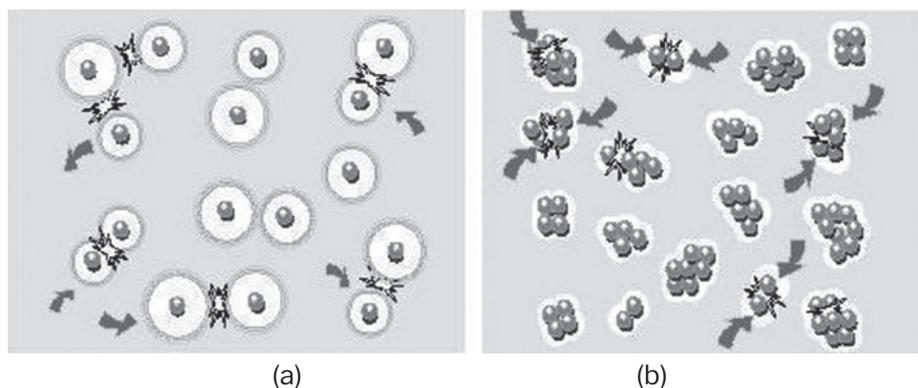
1.3.1 - Coagulação/floculação

Os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, ambos significam o processo de aglomeração das partículas. Mas pode-se dizer que a coagulação é o processo pelo qual o agente coagulante é adicionado à água, reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, de modo a formar partículas maiores que possam sedimentar (RITCHER e AZEVEDO NETTO, 2003).

Para uma eficiente coagulação/floculação é necessário compreender como os coloides interagem entre si.

As partículas que provocam turbidez têm seu tamanho variando de 0,01 a 100 micrômetros aproximadamente; quanto maior as frações, maior será a facilidade para sedimentação ou para filtração. Cada partícula coloidal possui uma carga, geralmente negativa, que faz com que as partículas adjacentes sejam repelidas, impedindo assim que as partículas se aglomerem, permanecendo dispersas e em suspensão no meio, conforme ilustra a Figura 1(a). Se a carga for reduzida significativamente ou eliminada, poderá ocorrer aglomeração em pequenos grupos, depois agregados maiores e, finalmente, em flocos de partículas, ilustrados na Figura 1(b), os quais sedimentam com rapidez e podem ser filtrados com facilidade (RAVINA, 1993).

Figura 1: Partículas coloidais suspensas em meio aquoso. (a) - Partículas eletricamente carregadas em repulsão. (b) - Partículas “sem cargas”, livres para colidir e se agregar



Fonte: RAVINA, 1993.

A formação dos flocos ocorre por meio da neutralização entre a acidez do coagulante e a alcalinidade da água ou efluente, que por atração eletrostática entre as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas, formam os flocos. Esses são maiores, mais pesados, dotados de ligações iônicas, e têm tendência de se precipitarem quando há uma diminuição da velocidade de fluxo da água (BORBA, 2001).

1.3.2 - Tipos de Coagulantes

Os coagulantes podem ser químicos ou naturais.

- **Coagulantes Químicos:** fazem parte dos coagulantes convencionais, geralmente formam compostos gelatinosos, dotados de cargas positivas (coagulantes catiônicos), devido a grande eletropositividade dos elementos químicos que os compõem, quando são dissolvidos na água. O mecanismo de formação dos flocos ocorre através da neutralização, entre o coagulante e a água/efluente, por atração eletrostática as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas (impurezas) dispersas na água formam os flocos, os quais são maiores, mais pesados, dotadas de ligações iônicas, e têm tendência a precipitarem quando há diminuição da velocidade do fluxo de água (BORBA, 2001). Os coagulantes químicos mais conhecidos são o sulfato férrico, sulfato de alumínio, Hidroxicloreto de Alumínio ou Policloreto de Alumínio (PAC), entre outros.
- **Coagulantes Naturais:** os coagulantes naturais são ambientalmente mais aceitáveis e possuem custo acessível. Podem ser utilizados para o complemento nos tratamentos convencionais de água e efluentes, estes usam os sais de alumínio, ferro e polímeros sintéticos. Os coagulantes naturais mostram-se vantajosos quando comparados aos coagulantes químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais (MORAES, 2004). Dentre os coagulantes naturais em testes e pesquisas, pode-se destacar a *Moringa oleífera* Lam, a Quitosana e o Tanino. Sendo que essa pesquisa tem como foco, o estudo da *Moringa oleífera* Lam.

1.3.3 - *Moringa oleífera* Lam

A *Moringa oleífera* Lam é uma das espécies mais conhecidas da família das Moringáceas, se espalhou por todo mundo, principalmente nos países tropicais, como o Brasil. Na região do Nordeste brasileiro a *Moringa oleífera* Lam é conhecida como “Lírio Branco”. Outro nome popular dessa planta no Brasil é Quiabo de Quina (CORRÊA, 1974).

As sementes podem ser plantadas diretamente no local definitivo ou em sementeiras. Adaptam-se a uma ampla faixa de solo e são tolerantes à seca (MADRONA, 2012).

Figura 2: Sementes de *Moringa oleífera* Lam com e sem casca

Fonte: Acervo do Autor, 2015.

Essa espécie apresenta sementes com capacidade de clarificar águas brutas a partir da coagulação/floculação, se assemelha ao mecanismo provocado pelos polieletrólitos, que são polímeros originários de proteínas e polissacarídeos de origem sintética ou natural (DAVINO, 1976).

2 - METODOLOGIA

Os materiais correspondentes ao experimento são a semente de *Moringa oleífera* Lam e água do Rio Tibagi.

As sementes receberam um tratamento salino, com uma solução de NaCl 1M, realizado por turbólise em liquidificador por 3 minutos, posteriormente foram agitadas em agitador magnético durante 30 minutos. A solução foi filtrada a vácuo em papel de filtro qualitativo (MADRONA et al., 2012), obtendo-se uma solução a 1% m/v.

Os ensaios de coagulação foram realizados em Jar Test da MILAN, Modelo 203M de seis provas, microcontrolado (FIGURA 3). As velocidades e tempos foram fixados em: 95 rpm (velocidade de mistura rápida – VMR), 3 minutos (tempo de mistura rápida – TMR), 10 rpm (velocidade de mistura lenta – VML), 15 minutos (tempo de mistura lenta – TML) e 90 minutos (tempo de sedimentação – TS). Esses valores foram baseados em dados da literatura (CARDOSO et al., 2008).

Figura 3: Jar Test utilizado na realização dos ensaios

Fonte: Acervo do Autor, 2015.

As dosagens da solução de *Moringa oleífera* Lam utilizadas nos ensaios foram 25, 50, 75 e 100 ppm. Para minimizar os erros experimentais, os ensaios foram realizados em duplicata, garantindo as mesmas condições de operação em todas as dosagens.

Após o ensaio de coagulação/floculação, o equipamento Jar Test foi desligado, e as amostras foram mantidas em repouso por 90 minutos, para que ocorresse a decantação do material coagulado.

Em seguida, foram coletadas amostras para análise dos parâmetros de qualidade cor e turbidez. Com o objetivo de verificar a eficiência de remoção dos mesmos.

3 - DESENVOLVIMENTO

As características da água bruta do Rio Tibagi utilizada nos ensaios de coagulação, onde o coagulante utilizado foi a *Moringa oleífera* Lam, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características da água bruta utilizadas nos ensaios

Parâmetro	Unidade	Valores
Cor Aparente	uH	652
Turbidez	NTU	65,5
Temperatura	°C	19
pH	-	6,6

uH - Unidade Hazen (mg PtCo/L); NTU - Unidade Nefelométrica de Turbidez;

Fonte: Acervo do autor, 2015.

Foram realizados dois ensaios, variando a concentração de *Moringa oleífera* Lam, de 25 a 100 ppm, seguindo a metodologia mencionada.

O tempo utilizado para sedimentação (90 min.) foi suficiente para obter uma sedimentação completa das partículas coaguladas.

Os resultados encontrados nos dois ensaios realizados para cor e turbidez, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados obtidos para Cor e Turbidez

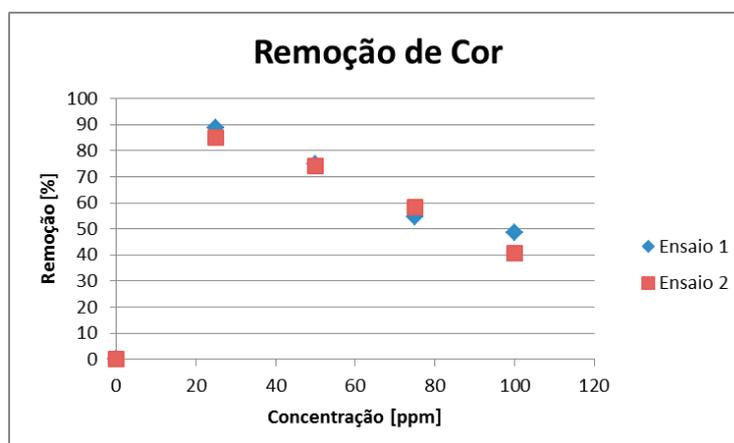
Concentração [ppm]	Ensaio 1		Ensaio 2	
	Cor [uH]	Turbidez [NTU]	Cor [uH]	Turbidez [NTU]
0	652	65,5	652	65,5
25	74	2,43	98	2,44
50	165	5,27	168	4,89
75	297	13	271	11,8
100	335	17	388	17,7

uH - Unidade Hazen (mg PtCo/L); NTU - Unidade Nefelométrica de Turbidez;

Fonte: Acervo do autor, 2015.

Analisando-se os valores de remoção de cor, podemos observar que todas as concentrações de coagulante *Moringa oleífera* Lam removeram certa quantidade em cor. Em 25 ppm obteve-se em média 86% em remoção de cor, sendo este o melhor resultado obtido para esse parâmetro, como mostrado na Figura 4. Com o aumento da concentração de coagulante a eficiência na remoção de cor foi diminuída.

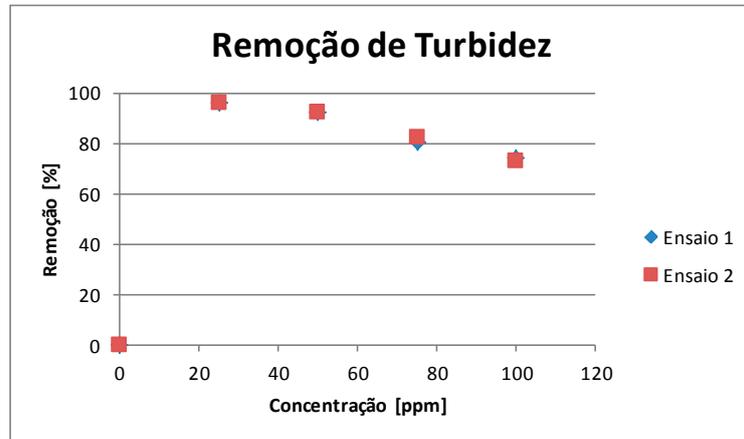
Figura 4: Gráfico da Remoção de Cor



Fonte: Acervo do Autor, 2015.

Para a remoção de turbidez, todas as concentrações de coagulante foram eficientes em ambos os ensaios. Observa-se melhores resultados de remoção de turbidez em 25 ppm, em média 96% de remoção, mesma concentração que obteve-se melhores resultados para remoção de cor. Com o aumento da concentração de coagulante a partir de 25 ppm, as remoções de turbidez foram menos eficientes, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Gráfico da Remoção de Turbidez



Fonte: Acervo do Autor, 2015.

4 - CONCLUSÃO

Verificou-se que as concentrações do coagulante *Moringa oleífera* Lam utilizadas têm grande importância para a remoção de cor e turbidez.

Os melhores resultados obtidos para remoção de cor e turbidez foram encontrados com 25 ppm de concentração do coagulante.

O coagulante natural *Moringa oleífera* Lam apresentou-se eficiente na remoção de cor e turbidez, podendo ser utilizado como um tratamento alternativo ao convencional. Lembrando que não foram analisados nesse estudo parâmetros biológicos, necessitando assim de outras etapas de tratamento, como filtração e desinfecção, para fins potáveis.

5 - AGRADECIMENTOS

À FATEB por ceder o laboratório onde foram realizados os ensaios.

A todos que de uma maneira ou outra nos auxiliaram com os materiais e equipamentos utilizados nesse estudo.

REFERÊNCIAS

- BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da moringa oleifera lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa. 2001.
- CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E. S.; MORAES, L. C. K.; **Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *moringa oleifera Lam***. Maringá, v.30, n.2, 193-198,2008.
- CORRÊA, M. Pio. **Dicionário das plantas úteis do Brasil**, v.5, p.233, 1974
- COUTO JR, O.M.**Tratamento de efluentes da indústria têxtil por coagulação e floculação utilizando polímeros naturais**. Maringá ,2011.
- DAVINO, F. **Tecnologia de tratamento de água: água na indústria**. Rio de Janeiro: Almeida Neves, 1976.
- DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 1. Rio de Janeiro: ABES. 1993.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed.v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.
- EJEF: **Série Estudos Jurídicos: Direito Ambiental** - n. 1 - Belo Horizonte, Tribunal de Justiça do Estado de Minas Gerais, Escola Judicial Des. Edésio Fernandes, 2004.
- FUNASA, **Manual prático de análise de água**. 1ª ed. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2004.
- GAUTO, M.A. ROSA, G.R. **Processo de operações unitárias da indústria Química**. Rio de Janeiro, Ciência Moderna Ltda., 2011.
- MADRONA, G. S. et al. **Evaluation of extracts of Moringa oleifera Lam seeds obtained with NaCl and their effects on water treatment**. Acta Scientiarum Technology, 34 (3), 289-293, 2012.
- MORAES, L. C. K. **Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável**. Dissertação M.Sc. Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá. 2004.
- MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 1 ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 1997.
- RAVINA, L. **Everything you want to know about Coagulation & Flocculation**. Zeta Meter Inc., 1993
- RITCHER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.
- VITERBO JR, E. **Sistema Integrado de Gestão Ambiental: Como implementar um Sistema de Gestão que atenda à norma ISO 14001 a partir de um sistema baseado na norma ISO 9000**.São Paulo. Aquariana, 1998.

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE TINTURARIA DE MALHAS E AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE REÚSO DO EFLUENTE TRATADO

Lídia Brizola S. Soares¹

Thábata K. F.S. Freitas²

Nilson E. Souza³

Juliana C. Garcia⁴

Área de Concentração: Engenharia Química: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

Grupo de Trabalho: Grupo de Pesquisa em Desenvolvimento de Métodos Analíticos e Química Analítica Ambiental (GPDMA)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo reduzir o volume de água gasto durante o processo industrial de tingimento de malhas de algodão. Tal processo foi simulado em escala de bancada e através da quantificação dos corantes residuais (isolados, em misturas binárias e ternárias) presente nos efluentes. Após preparados os banhos, o efluente gerado foi submetido a tratamentos físico-químicos como a coagulação e floculação e a fotodegradação, onde parâmetros como DQO, turbidez e cor foram avaliados. Em seguida, a partir dos efluentes tratados foram preparados novos banhos de tingimento e a qualidade das malhas tingidas foi avaliada em relação à malha tingida com água limpa.

Palavras-chave: reuso de efluente, banhos de tingimento, tratamento de efluentes têxteis.

ABSTRACT

The present study aimed to reduce the volume of waste water during the manufacturing process of cotton knitwear dyeing. This process was simulated in bench scale and by measuring the residual dye (isolated, in binary and ternary mixtures) present in the effluent. After prepared the baths, the generated effluent was subjected to physical-chemical treatments such as coagulation and flocculation and photocatalytic oxidation, where parameters such as COD, turbidity and color were evaluated. Then, from the treated effluents they were prepared new dyeing baths and the quality of the dyed knitwear was assessed in relation to the fabric dyed with clean water.

1 - INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Sendo assim, a economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem, através de princípios como “consumidor pagador” e “poluidor pagador”, recentemente incorporado na nossa legislação (LUCAS et al., 2008).

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos (BLANCO et al., 2012). O impacto ambiental causado pelos processos produtivos das indústrias têxteis pode ser dividido em dois grandes grupos: consumo de recursos naturais e geração de resíduos. A geração de resíduos provocada nos processos de

1 - Mestre em Química, doutora em Química e professora da UTPR, Campus Londrina – e-mail: lidiasoares@utfpr.edu.br

2 - Mestre em Química, aluna de Doutorado em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Química da UEM – e-mail: thabata.karoliny@gmail.com

3 - Mestre em Ciências de Alimento, doutor em Química Analítica e professor titular do Departamento de Química e Programa de Pós-Graduação em Química da UEM - nesouza@uem.br

4 Mestre em Química, doutora em Ciências e professora do Departamento de Química e Programa de Pós – Graduação em Química da UEM – e-mail: jcgmoraes@uem.br

tingimento, em geral, ocorre pelo lançamento dos efluentes líquidos contendo: metais pesados, cloretos, sulfatos, acrilatos, detergentes, álcalis, ácidos e outros compostos poluentes, além dos corantes, nos corpos d'água (O'NEIL et al., 1999, GRAU, 1991). A maioria dos corantes é resistente à descoloração (GARCIA et al., 2013), além de que, quando lançados em corpos hídricos sem tratamento prévio eficiente são capazes de colorir parcialmente um manancial, além de causar interferência no ecossistema com a diminuição da penetração da luz solar, conseqüentemente a concentração de oxigênio é reduzida (CERVANTES et al., 2009).

No contexto industrial, a incorporação de práticas que permitam a reutilização da água se torna cada vez mais urgente, não apenas para satisfazer as imposições da legislação, mas também para diminuir o seu consumo e reduzir os custos de produção. Esta necessidade se mostra especialmente importante na área de beneficiamento têxtil, na qual o consumo médio de água costuma alcançar valores da ordem de 160 m³ por tonelada de fibra processada, principalmente em função de operações de branqueamento, mercerização, tingimento e lavagem (ZANELLA et al., 2010). Assim, o tratamento do efluente têxtil é de suma importância para a proteção ambiental.

A coagulação/floculação é um dos processos mais utilizados no tratamento de efluentes em escala industrial. Este processo é resultante da neutralização das cargas dos colóides carregados negativamente por produtos de hidrólise catiônicos, que permitem a agregação das partículas coloidais pela atração das forças de Van der Waals produzindo microflocos. A eficiência do processo depende do agente coagulante usado, a dosagem, o pH da solução, a concentração e a natureza do composto orgânico presente no efluente. Os coagulantes adicionados no efluente promovem a aglomeração das partículas pela redução das cargas da superfície de partículas eletrostáticas (SHER et al., 2013). Este processo apresenta elevada eficiência em questão de remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos às vezes mostra-se ineficiente e como não é um método destrutivo, acarreta na geração de um resíduo sólido final, que ainda exige uma solução (KUNZ et al., 2002).

Os processos de oxidação avançados (POAs), que tem sido desenvolvidos e aplicados no tratamento de efluentes têxteis, utilizam agentes oxidantes fortes, como o radical OH[•] gerados *in situ*, ocorrendo uma sequência de reações que reduzem as espécies químicas em fragmentos menores e menos prejudiciais. Em muitos casos, a macromolécula é completamente mineralizada em água e dióxido de carbono. Este processo é destrutivo, e atrai muita atenção da comunidade científica, pois é fácil de manusear e não produz resíduo em comparação com as abordagens clássicas (PALÁCIO et al., 2015; RAUF et al., 2011; GARCIA et al., 2007). Sob esta perspectiva, o presente trabalho visa à melhoria dos efluentes descartados por essas indústrias, com enfoque na redução da quantidade de água que o processo demanda por meio da quantificação do corante presente no resíduo e a reutilização deste efluente para tingimentos posteriores.

2 - METODOLOGIA

2.1 - Corantes

As amostras provenientes de banhos de tingimentos de malhas de algodão com corantes amarelo procion HE4R (AP) e vermelho procion HE7B (VP) foram coletadas no laboratório de pesquisa. Em seguida foram caracterizadas por espectrofotometria UV-Vis, voltametria adsorptiva de redissolução catódica, DQO e turbidez.

2.2 - Processo de Coagulação/ Floculação (CF)

O processo de CF foi realizado com diferentes coagulantes comerciais: coagulante blend (Acquafloc P®), coagulante inorgânico (Acquafloc SIF®), coagulante vegetal (Vegefloc FGS®) e removedores de cor (Acquafloc SD®, Acquafloc NX®) dissolvidos em água destilada. Os testes de jarros foram realizados no aparelho Jar Test (modelo microcontrolado Milan-JT 203/6) com 250 mL de efluente com agitação rápida de 30 s (120 rpm) seguida de 15 min de agitação lenta (20 rpm) (de SOUZA et al., 2014). O coagulante foi adicionado antes da agitação e o floculante foi adicionado após a agitação rápida. A otimização univariável foi realizada segundo Eckenfelder (1966) para o efeito do pH, dosagem do coagulante e dosagem do floculante. Após 60 min de estabilização, o supernadante foi coletado.

2.3 - Processo de Fotodegradação (FD)

Os ensaios de fotodegradação foram realizados para os corantes AP e VP. Suspensões (500 mL) contendo $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e 50 mg L^{-1} dos corantes foram sonificadas por 20 min em pH 3,0 (GARCIA et al., 2007) para melhor nível de adsorção. O reator continha agitação magnética sob irradiação de três lâmpadas de mercúrio (250 W, General Electric do Brasil) sem o bulbo. A lâmpada de irradiação foi fixada verticalmente no topo da caixa (80 cm de altura x 80 cm de comprimento x 50 cm de profundidade) (GARCIA et al., 2013), onde as lâmpadas foram instaladas a 15 cm acima das amostras. Durante as irradiações, a temperatura foi de aproximadamente $32 \text{ }^\circ\text{C}$. A duração das fotoreações foi de 120 min. As soluções foram filtradas a vácuo em papel filtro qualitativo, para a separação do catalisador. A eficiência da fotodegradação do efluente têxtil e a atividade fotocatalítica entre os catalisadores foram estudadas por meio da porcentagem de descoloração, absorvância e voltamogramas.

2.4 - Métodos Analíticos

A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico, a demanda química de oxigênio (DQO) foi determinado pelo método colorimétrico usando refluxo fechado. A absorvância foi medida no espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer, Lambda 25) e o pH foi medido usando um pHmetro digital (Hanna Instruments). Todas as técnicas analíticas foram realizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 1999).

3 - DESENVOLVIMENTO

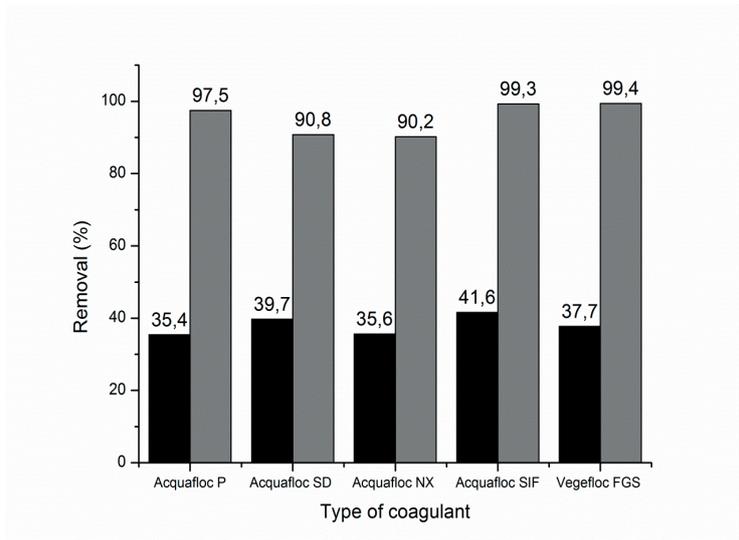
3.1 - Processo de coagulação/floculação (CF)

Para a obtenção das condições ótimas de operação, foram realizados experimentos de otimização do pH do efluente, tipo e concentração do coagulante a fim de atingir a melhor sedimentação das partículas em suspensão.

3.1.1 - Efeito do tipo de coagulante

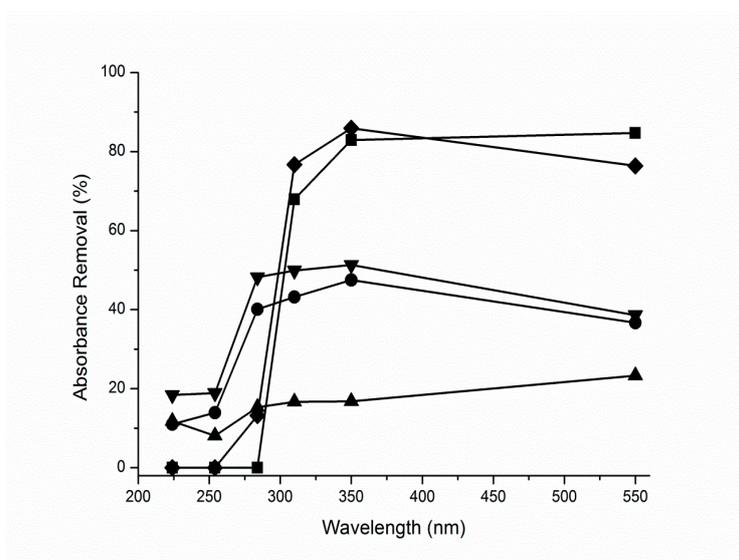
A figura 1 mostra a remoção de DQO e turbidez do efluente de tinturaria usando 100 mg L^{-1} de diferentes coagulantes e 10 mg L^{-1} de floculante em pH 7,0. Com exceção dos removedores de cor, é evidente a partir do gráfico que o uso de diferentes tipos de agentes coagulantes obteve resultados próximos entre si. Desse modo, analisou-se a remoção da absorvância em diferentes comprimentos de onda (λ) (Figura 2).

Figura 1: Redução de DQO (■) e turbidez (▒) para efluente de tinturaria após adição de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de diferentes agentes de coagulação e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de floculante em pH 7,0.



A máxima eficiência de coagulação tanto na região do visível quanto no ultravioleta foi observada para o coagulante Vegefloc FGS, uma vez que os removedores de cor Acquaflor NX e SD obtiveram máxima eficiência somente na região do visível. Apesar do coagulante Acquaflor SIF obter a máxima eficiência de remoção da DQO (41,6%), esta obteve a menor remoção das absorvâncias em todos os comprimentos de onda. Desta maneira, associando a máxima redução de turbidez (99,4%) e DQO (37,42%) à máxima redução de absorvância em todos os comprimentos de onda, o coagulante vegetal foi determinado como ótimo, ressaltando-se a preocupação ambiental em utilizar fonte natural e renovável para uma menor geração de resíduos tóxicos e altamente biodegradáveis.

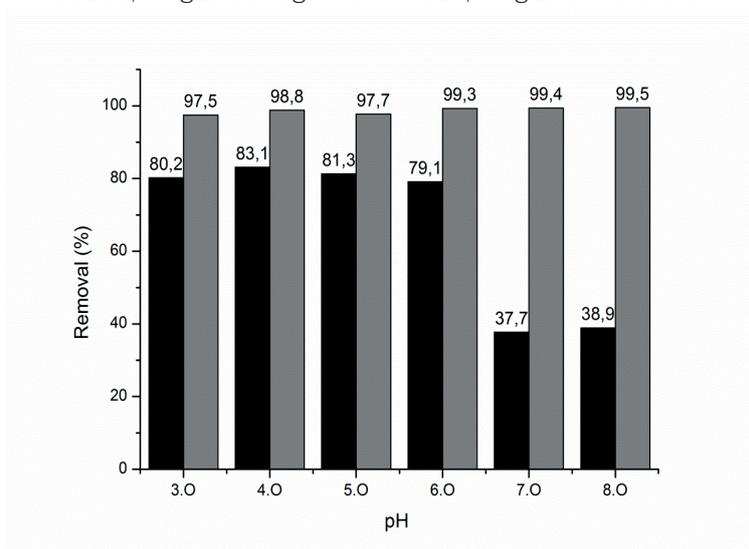
Figura 2: Efeito do tipo de coagulante na remoção da absorvância em diferentes comprimentos de onda após a adição de 100,0 mg L⁻¹ de coagulante e 10,0 mg L⁻¹ de floculante em pH 7,0. Tipo de coagulante: (■) Acquaflor NX (◆) Acquaflor SD (▼) Vegefloc FGS, (●) Acquaflor P e (▲) Acquaflor SIF.



3.1.2 - Efeito do pH do efluente

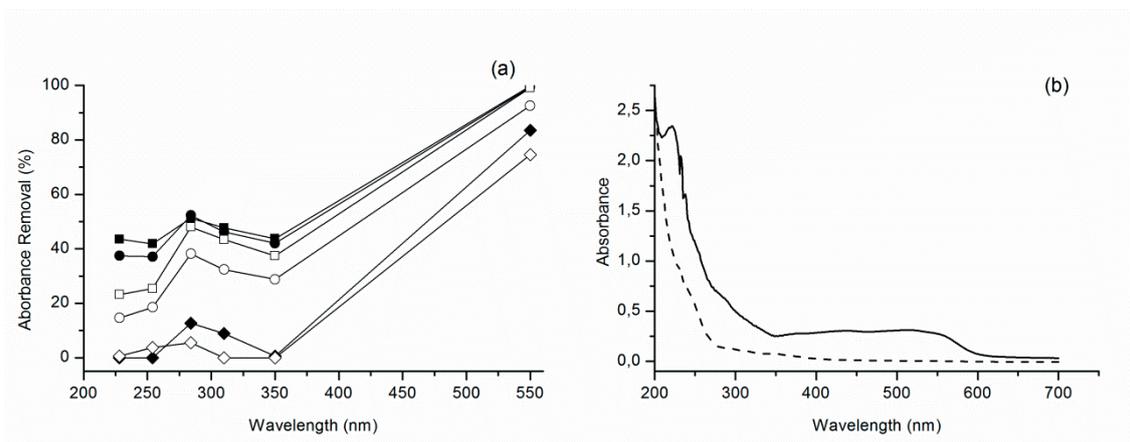
A figura 3 mostra a remoção da turbidez e DQO usando 100,0 mg L⁻¹ de Vegefloc FGS e 10 mg L⁻¹ de floculante na faixa de pH avaliados de 3,0 a 8,0. Com exceção dos valores de pH 7,0 e 8,0, os diferentes valores de pH resultaram em aumento significativo da eficiência do processo, com resultados de remoção de DQO e turbidez próximos entre si. Desse modo, analisou-se a remoção da absorvância em diferentes comprimentos de onda (λ) nestes pH (Figura 4).

Figura 3: Efeito do pH do efluente na remoção de turbidez (■) e DQO (■) após a adição de 100,0 mg L⁻¹ de Vegefloc FGS e 10,0 mg L⁻¹ de floculante.



Com o aumento do pH, a porcentagem de redução da absorbância diminuiu. Os maiores percentuais de remoção da absorbância foram obtidos para o pH do efluente ajustado para 3,0 e 4,0 (Figura 4a). Desta forma, associando os três parâmetros (turbidez, DQO e absorbância) a maior eficiência do processo de coagulação/floculação foi observado em pH 4.0 com uma remoção da DQO de 83,1%, da turbidez de 98,8%, e a redução na absorbância pode ser observada na Figura 4b.

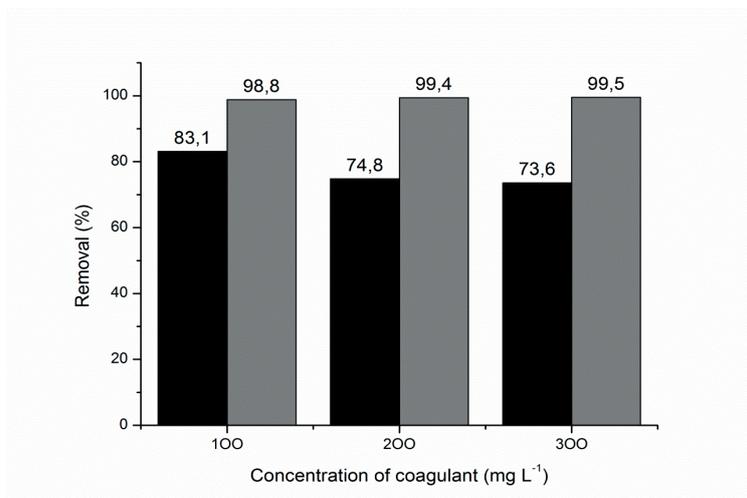
Figura 4: (a) Efeito do pH na remoção da absorbância em diferentes comprimentos de onda após a adição de 100,0 mg L⁻¹ de coagulante e 10,0 mg L⁻¹ de floculante. Valores de pH: (■) 3.0, (●) 4.0, (□) 5.0, (○) 6.0, (◆) 7.0 e (◇) 8.0 e (b) Espectros de absorção do efluente in natura (—) e tratado por coagulação/floculação em pH 4.0 (---).



3.1.3 - Efeito da concentração do coagulante vegetal

A Figura 5 apresenta a remoção da turbidez e DQO utilizando-se 10,0 mg L⁻¹ de floculante e diferentes concentrações de coagulante vegetal em pH 4.0. O aumento da concentração de coagulante não resultou em um aumento significativo na eficiência do processo. Os valores de remoção da turbidez permaneceram constantes e os valores de remoção da DQO diminuíram. Para uma confirmação, foi avaliada a redução da absorbância em diferentes comprimentos de ondas (λ) (Figura 6).

Figura 5: Efeito da concentração do coagulante vegetal (Vegefloc FGS) na remoção da turbidez (■) e DQO (■) após a adição de 10,0 mg L⁻¹ de floculante em pH 4.0.



A máxima eficiência do processo foi obtida na concentração de 100.0 mg L⁻¹ de coagulante vegetal, pois houve máxima redução da absorbância em todos os comprimentos de onda e uma redução de 83,1% da DQO e 98,8% da turbidez.

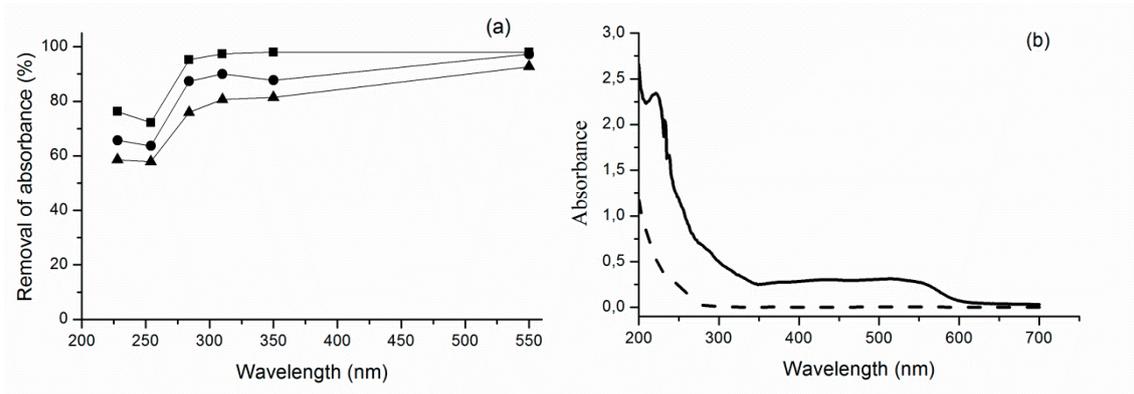
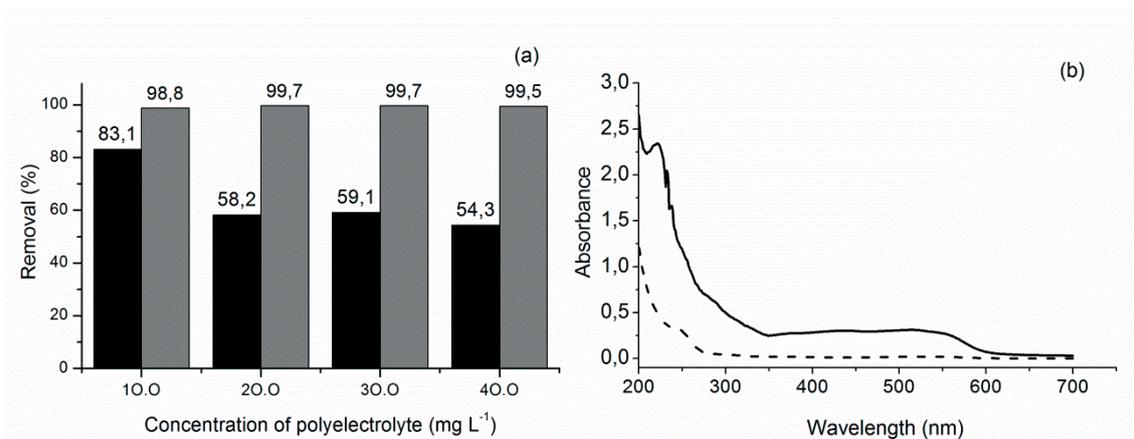


Figura 6: (a) Efeito da concentração de coagulante vegetal na remoção da absorbância em diferentes comprimentos de onda após a adição de 10,0 mg L⁻¹ de coagulante em pH 4,0. Concentração do coagulante vegetal (Vegefloc FGS, mg L⁻¹): (■) 100,0, (●) 200,0 e (◆) 300,0 (b) Espectros de absorção do efluente in natura (—) e tratado por coagulação/floculação com 100,0 mg L⁻¹ de coagulante vegetal (- -).

3.1.4 - Efeito da concentração do floculante

A Figura 7a apresenta a remoção da turbidez e DQO utilizando 100,0 mg L⁻¹ coagulante vegetal e diferentes concentrações de floculantes em pH 4,0. O aumento da concentração do floculante não produziu elevados níveis de remoção da DQO e os valores de remoção da turbidez permaneceram constantes. A diminuição da DQO pode ser explicada pela adição de matéria orgânica devido ao fato destes floculantes terem grandes cadeias carbônicas. Entretanto, foi observado experimentalmente que este possui uma considerável capacidade de promover maior sedimentação e a compactação da matéria orgânica coagulação/floculação em um tempo bem reduzido, reduzindo o volume de lodo e o tempo de tratamento do efluente. A máxima eficiência de coagulação/floculação foi obtida na concentração de 10,0 mg L⁻¹ de floculante com 83,1% de remoção da DQO e 98,8% da remoção da turbidez.

Figura 7: (a) Efeito da concentração do floculante na remoção da turbidez (■) e DQO (■) após a adição de 100,0 mg L⁻¹ de coagulante vegetal em pH 4,0. (b) Espectros de absorção do efluente in natura (—) e tratado por coagulação/floculação com 10,0 mg L⁻¹ de floculante (- -).



3.2 - Fotodegradação (FD)

A figura 8a apresenta os voltamogramas para VP e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 8b após processo de fotodegradação. E a figura 9a apresenta os voltamogramas para AP e os espectros obtidos estão apresentados na figura 9 b após processo de fotodegradação.

Figura 8: (a) Voltamogramas do estudo de fotodegradação para o corante VP. Condições: Concentração inicial de VP 50 mg L⁻¹. Volume adicionado à cela: 100 µL; (b) Espectros de absorção para o estudo de fotodegradação para o corante VP.

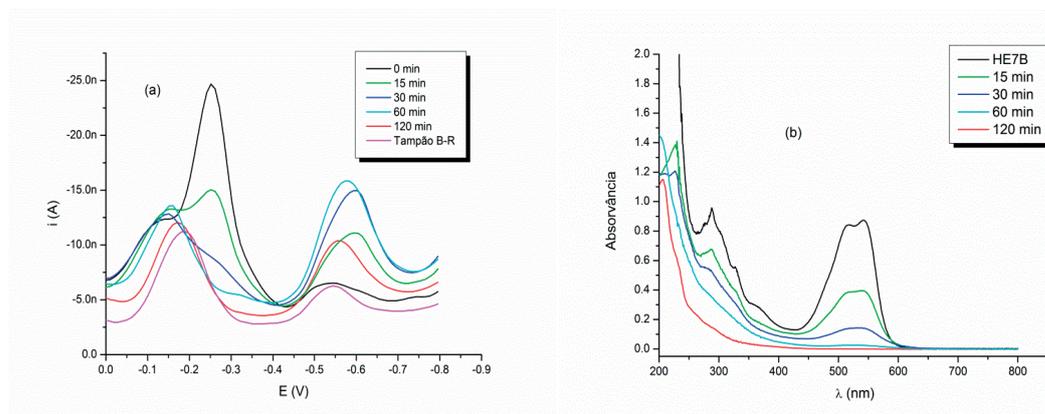
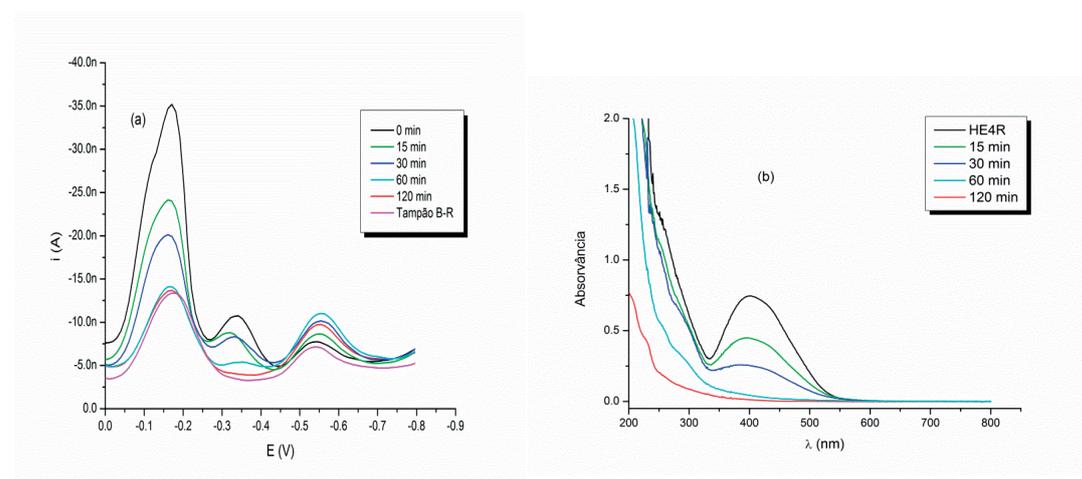
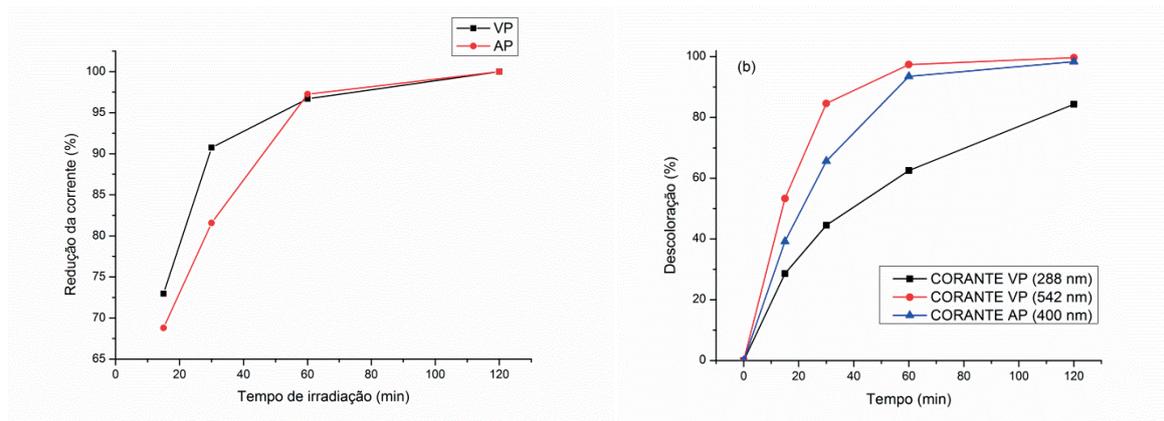


Figura 9: (a) Voltamogramas do estudo de fotodegradação para o corante AP. Condições: Concentração inicial de AP 50 mg L⁻¹. Volume adicionado à cela: 100 µL. (b) Espectros obtidos para o estudo de fotodegradação do corante AP.



A partir do tempo de 60 min de fotodegradação dos corantes, a intensidade do sinal já é bem baixa e não se diferencia muito quando comparada ao sinal de 120 min de fotodegradação. Dessa forma, utiliza-se o tempo de 60 min como tempo ótimo para a fotodegradação dos corantes AP e VP. Através da Figura 8a, observa-se que à medida que o tempo de fotodegradação aumenta, o sinal do corante VP diminui e um pico na região de -0,594 V aparece. Esse pico pode ser atribuído ao sinal gerado pelos produtos de degradação, ou seja, intermediários com moléculas menores que também apresentem propriedades eletroativas e tem a sua intensidade aumentada à medida que o tempo de fotodegradação aumenta de 0 a 60 min. A partir de 120 min, o pico em -0,594 V tem sua corrente diminuída, provavelmente resultado da degradação desses intermediários.

A Figura 9a apresenta um comportamento semelhante para o AP. No potencial -0,554 V também há a formação de um pico que tem o seu sinal mais intensificado à medida que o tempo de fotodegradação aumenta. A partir de 120 min, o pico em -0,554 V tem sua corrente diminuída, provavelmente resultado da degradação desses intermediários. A Figura 10a e 10 b apresentam o decaimento da corrente de pico e a taxa de descoloração para os corantes AP e VP, e em ambos os gráficos é possível observar que a maior eficiência de remoção dos corantes ocorrem em 60 min com remoção de 62,56% e 97,39% do corante VP (288 e 542 nm) e 93,53% do corante AP (400 nm), comprovando a eficiência apresentada na Figura 8 e 9, em que a partir do tempo de 60 min a taxa de remoção dos corantes é bem alta e não aumenta significativamente quando comparada ao sinal de 120 min de FD.

Figura 10: Redução da (a) intensidade da corrente de pico e (b) taxa de decoloração para os corantes AP e VP.

3.3 - Características físico-químicas do efluente

As porcentagens de remoção da DQO e da turbidez para o efluente de tinturaria de malhas após tratamento de CF,FD e processo combinado de CF/FD estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Porcentagem de remoção da DQO e turbidez do efluente de tinturaria de malhas após tratamento de coagulação/floculação, fotodegradação e processo combinado de coagulação/floculação seguido de fotodegradação.

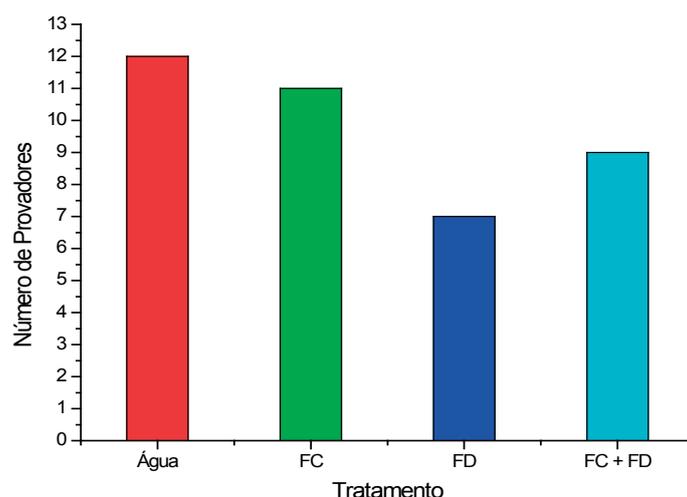
Amostra	% Remoção da DQO	Turbidez (NTU)	pH
Efluente FD	50,8	99,9	6.89
Efluente CF	83,1	98,8	6.35
Efluente CF/FD	46,3	99,9	7.05

Os resultados da tabela demonstram que a combinação do tratamento de CF seguido de FD, quando comparado com o processo de CF e de FD, não melhora significativamente a qualidade do efluente final. A adição de coagulantes e/ou floculantes pode aumentar a turbidez do efluente, e reduz a capacidade de penetração da luz no efluente inibindo a produção de radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando o processo de FD. Dessa forma, a combinação de tratamentos não é viável economicamente e ambientalmente, em função do aumento dos reagentes adicionados, conseqüentemente, aumentando o custo de operação. Sendo assim, o tratamento por CF se mostrou ser o tratamento mais apropriado para o efluente de tinturaria de malhas visando a relação custo/benefício, além de ser ecologicamente correto devido ao uso de coagulantes naturais.

3.4 - Análise Sensorial

Depois de realizados cinco banhos subsequentes da mistura binária (AP + VP), o efluente têxtil gerado foi tratado por CF,FD, e CF/FD e foram realizados novos banhos de tingimento utilizando a água tratada pelos processos mencionados acima. Os tecidos tingidos foram dispostos à análise sensorial, contado com 49 provadores não treinados. Diferentemente das avaliações sensoriais de ordenação, foi questionado aos provadores qual entre os cinco tecidos era o que apresentava melhor qualidade com relação à cor e homogeneidade. As amostras foram marcadas com símbolos para que não houvesse influência nos resultados. No gráfico da figura 11 estão representados os resultados obtidos para a análise sensorial.

Figura 11: Preferência dos provadores aos tecidos com os banhos preparados com Água (■), efluente pelos processos de CF (■), FD (■) CF/FD (■).



O tratamento por CF foi o que apresentou resultado mais próximo ao banho realizado com água, na opinião dos provadores, comprovando que o efluente final após o tratamento por FC não interfere no tingimento de malhas, podendo fazer a reutilização da água do processo de tingimento. A relativa rejeição do tecido tingido com água tratada por FD e o processo combinado CF/FD (o tecido ficou um pouco mais claro que os outros) pode ser justificada por uma possível degradação do corante adicionado pelas espécies oxidantes do processo fotocatalítico. Dessa maneira, há menos corante disponível para o processo de tingimento.

4 - CONCLUSÃO

No processo de tingimento de malhas é gerado um grande volume de efluente com grande quantidade de matéria orgânica, e este trabalho mostrou que através da utilização do tratamento físico-químico, coagulação/floculação, é possível fazer o reaproveitamento de água, outrora descartada como resíduo, para montagem de novos banhos de tingimento sem comprometer a qualidade do produto final segundo a opinião dos provadores.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes, CNPQ e Fundação Araucária pelo suporte financeiro para realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION STANDARD, **Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 1999.

BERTAZZOLI, R, PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico, **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

- BLANCO, J., TORRADES, F., de la VARGA, M., GARCÍA-MONTAÑO, J., Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, **Desalination**, v.286, p.394-399, 2012.
- BOROSKI, M., RODRIGUES, A. C., GARCIA, J. C., SAMPAIO, L. C., NOZAKI, J., HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials** 162, 448–454, 2009.
- CERVANTES, T. N. M., ZAIA, D. A. M., de Santana, H., Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v.32, n.9, p.2423-2428, 2009.
- De SOUZA, M. T. F., AMBROSIO, E., DE ALMEIDA, C. A., FREITAS, T. K. F. S., SANTOS, L. B., ALMEIDA, V. C., GARCIA, J. C. The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents, **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, p. 5261-5271, 2014.
- ECKENFELDER, W.W., **Industrial Water Pollution Control**, Mc Graw-Hill, New York, 1966.
- GARCIA, J. C., TAKASHIMA, K., Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.155, p.215 – 222, 2003.
- GARCIA, J. C., OLIVEIRA, J. L., SILVA, A. E. C., OLIVEIRA, C. C., NOZAKI, J., SOUZA, N. E., Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems, **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p.105–110, 2007.
- GARCIA, J. C., SIMIONATO, J. A., SILVA, A. E. C., NOZAKI, J., SOUZA, N. E., Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide, **Solar Energy**, v.83, p.316-322, 2009.
- GARCIA, J. C., FREITAS, T. K. F. S., PALÁCIA, S. M., AMBROSIO, E., SOUZA, M. T. F., SANTOS, L. B., ALMEIDA, V. C., de SOUZA, N. E., Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂) in the species *Artemia salina* L., **Environmental Monitoring and Assessment**, v.185, n.3, p.2179-2187, mar. 2013.
- GRAU, P., Textile industry wastewaters treatment, **Water Science Technology**, v.24, p.97-103, 1991.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
- LUCAS, M., JEREMIAS, P. F. P., ANDREAS, J., BARCELLOS, I. O., PERALTA-ZAMORA, P., Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico, **Química Nova**, v.31, n.6, p.1362-1366, 2008.
- O'NEIL, C., HAWKES, F. R., HAWKES, D. I., LOURENÇO, N. D., PINHEIRO, H. M., DELÉÉ, W., Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v.74, n.11, p.1009-1018, 1999.
- PALÁCIO, S. M., Fagundes-Klen, M. R., OLIVEIRA, C. C., GARCIA, J. C., MANENTI, D. R., Combinação dos processos de eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado. **ENGEVISTA**, v.17, n.3, p.407-420, setembro 2015.
- RAUF, M. A., MEETANI, M. A., HISAINDEE, S., An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂, **Desalination**, v.276, p.13-27, 2011.
- SHER, F., MALIK, A., LIU, H., Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.684-689, 2013.
- WIJANNARONG, S., AROONSRIMORAKOT, S., THAVIPOKE, P., KUMSOPA, A., SANGJAN, S., Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process, **APCBEE Procedia**, v.5, p.279-282, 2013.
- ZANELLA, G., SCHARF, M., VIEIRA, G. A., Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso, **Química Nova**, v.33, n.5, p.1039-1043, 2010.

PARTE III

Modelagem, simulação, otimização
e controle de processos

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA E TÉRMICA DE UM DIGESTOR CONTÍNUO

Ivo Neitzel¹,
Renato Kreczkowski²

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se o Software COMSOL *Multiphysics* para simular o processo fluidodinâmico e térmico durante o processo de polpação celulósica em um digestor convencional contínuo de fase vapor do modelo Kamy. Na simulação fluidodinâmica e térmica foram incluídos parâmetros, como, geometria do digestor, fluxos mássicos de entradas dos licores de cozimento, cavaco e vapor, como também as temperaturas dos fluídos. Os modelos matemáticos foram pesquisados na literatura e ajustados para realizar a simulação. Foram ajustadas as equações de pressão do cavaco e licor, porosidade, permeabilidade, velocidade, troca térmica entre cavacos e licor. De maneira geral, foi possível simular através do COMSOL *Multiphysics* o processo fluidodinâmico e térmico no digestor, e obter parâmetros de operação, como linhas preferenciais de escoamento, velocidade de escoamento, perfis térmicos e estudo da compactação da coluna de cavacos. Também foi possível analisar através dos perfis a relação entre as principais variáveis do processo. Através do simulador, futuramente, poderão ser adicionados os modelos para previsão dos perfis do fator H e número Kappa.

Palavras-chave: Modelagem Fluidodinâmica, Simulação Térmica.

1 - INTRODUÇÃO

A madeira utilizada para produção de celulose e papel provém de várias espécies arbóreas, destacando-se no Brasil as florestas de eucalipto e pinus, plantados em grande escala comercial. O processo de obtenção de polpa celulósica antecede a produção de papel, sendo genericamente definido como polpação celulósica. O processo envolve a separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia mecânica, térmica ou química ou a combinação desses processos. Após o processo da colheita florestal e transporte, as toras de madeira vão para fábrica onde ocorrem as etapas de descascamento, lavagem, picagem em cavacos de tamanho pré-determinado e peneiramento. A partir daí, os cavacos são depositados em silos de estocagem.

Os cavacos seguem para a etapa de cozimento, que é realizada dentro do equipamento denominado digestor. O processo de cozimento ocorre à temperatura de 150 °C por cerca de três horas, com adição de Sulfato de Sódio e Hidróxido de Sódio, que dissolvem a lignina, uma substância que une as células da celulose, e liberam as fibras de celulose. Na saída do digestor os cavacos formam uma pasta marrom, também chamada de celulose não branqueada. Esse processo é chamado de Kraft (palavra alemã que significa forte). O processo químico (Kraft) é o mais utilizado, tendo como principal objetivo a dissolução da lignina, preservando a maior parte da celulose e hemicelulose. O processo seguinte é a depuração, consiste na separação das impurezas da madeira e dos pedaços de cavaco que não foram cozidos. Depois a polpa marrom é lavada com água morna para remoção da lignina. No branqueamento, a celulose é alvejada com combinações de químicos para remover a lignina residual, com o objetivo de melhorar propriedades como alvura e limpeza.

As principais variáveis que afetam o processo de polpação kraft estão relacionadas com as características dos cavacos, dos licores de cozimento, do controle de temperatura, pressão, curva tempo/temperatura (fator H) e outros parâmetros como grau de deslignificação desejado (indicado pelo número kappa) e álcali residual.

1 - (FATEB) E-mail: ivo.neitzel@fateb.br

2 - (FATEB) E-mail: renato_florestal@hotmail.com

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Modelo de Vroom

Segundo Arrhenius (1924, apud KLOCK, U. 2015), baseando-se em experimentos de polpação, descobriu que a dissolução de lignina da madeira durante o processo kraft era uma reação de primeira ordem com respeito a lignina.

Posteriormente, G.L. Larocque e O. Maas (1941, apud PARK, S.W. ODLOAK, D. LEWI. H. LIMA, 1986) determinaram ao final de um cozimento kraft, com um conteúdo de lignina menor que 2%, que uma reação cinética de primeira ordem não era válida; estabeleceram também que a energia de ativação para o processo era de 32.000 cal/mol.

Segundo Vroom (1957, apud PARK, S.W. ODLOAK, D. LEWI. H. LIMA, 1986), o tempo e a temperatura são variáveis interdependentes. Vroom desenvolveu um procedimento para expressar o tempo de cozimento e a temperatura com uma só variável, a qual chamou de Fator H. Então ele sugeriu exprimir o tempo e a temperatura da reação como variáveis ao empregar a versão modificada da equação de Arrhenius:

$$\ln K = B - \frac{A}{T}$$

Onde:

K = velocidade de reação

A, B = constantes

T = temperatura absoluta (°K)

$$A = \frac{E}{R}$$

Onde:

E = energia de ativação 32.097 cal/mol

R = constante dos gases perfeitos 1,986.

A velocidade global para a deslignificação pode aproximar-se da seguinte equação:

$$-\frac{dL}{dt} = kL$$

Onde L é o conteúdo de lignina na fibra no tempo t , e k é a constante de velocidade

Com base em dados experimentais de k a várias temperaturas, o valor da energia de ativação (E_a) pode ser calculado da equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

A velocidade de reação para qualquer temperatura foi arbitrariamente definida como unidade relativa e todos os valores são calculados nesta base e a equação assume então, a seguinte forma:

$$K = e^{\left(43,33 - \frac{16161,62}{T}\right)} \quad \text{forma integral} \quad \rightarrow \quad H = \int_0^T e^{(43,33 - 16161,62/T)} dT$$

Modelo de Gustafson

O modelo de Gustafson para prever o número kappa tem sido aplicado à modelagem de um

digestor industrial para o processo de cozimento. Os parâmetros do modelo são otimizados para fibra longa e curta.

O modelo de Gustafson foi publicado originalmente para madeira macia. O modelo é baseado em dados de processo.

Segundo Gustafson et al. (1983, apud R. RANTANEN, E. SIMILÄ AND T. AHVENLAMPI, 2004), a distribuição do número Kappa poderia ser calculado com base na distribuição de tamanho do cavaco. Devido a desuniformidade de cozimento e meios imprecisos para medir a distribuição de cavacos, isto não é possível.

O modelo de Gustafson também inclui equações que modelam a degradação do hidrato de carbono em função da deslignificação.

As equações de velocidade para a deslignificação são mostradas nas equações abaixo. Os valores originais dos parâmetros do modelo k, A e B são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

A equação da taxa de deslignificação para fase inicial é:

$$\frac{dL}{dt} = k_{il} \cdot e^{((17,5-8760)/T)} L$$

Onde:

L é o teor de lignina presente na madeira no tempo t

k_{il} é uma constante específico da espécie

Segundo Gustafson et al. (1983, apud R. RANTANEN, E. SIMILÄ AND T. AHVENLAMPI, 2004) a transição da fase inicial para a fase de cozimento leva a colocar a um teor de lignina de cerca de 22% de madeira, e que é independente da temperatura, concentração de íons sulfeto e concentração alcalino.

A equação da taxa de deslignificação na fase de cozimento é a seguinte:

$$\frac{dL}{dt} = k_{obl} \cdot e^{(A_1 - B_1/T)} [OH^-] L + k_{1bl} \cdot e^{(A_2 - A_2/T)} [OH^-]^{0.5} [HS^-]^{0.4} L$$

Onde:

$[OH^-]$ é a concentração de íons de hidróxido

$[HS^-]$ é o íon bissulfeto

k_{obl} , k_{1bl} , A_x e B_x e são constantes específicas da espécie

Tabela 01: Parâmetros específicos para espécie

Fase de deslignificação	Parâmetro	Valor
Fase inicial	k_{il}	1
Fase cozimento	k_{obl}	0.15
	k_{1bl}	1.65
Fase residual	k_{rl}	2.2

Tabela 2: Parâmetros originais e otimizados da eq. Arrhenius na fase cozimento

Parâmetro	Valor original SW [10]	Valor otimizado, SW	Valor otimizado, HW
A1	35.5	29	28
B1	17, 200	17, 000	16, 800
A2	29.4	15.9	4.7
B2	14, 400	8, 500	3, 800

Segundo Gustafson et al. et al. (1983, APUD R. RANTANEN, E. SIMILÄ AND T. AHVENLAMPI, 2004), a velocidade de reação e a liberação de energia são elevadas. O íon hidróxido e concentrações de íons hidrossulfeto impactam sobre a taxa de deslignificação. A taxa relativa e a concentração de íon hidróxido diminuem na fase final.

A equação da taxa de deslignificação para fase final é:

$$\frac{dL}{dt} = k_{rl} \cdot e^{(19.64 - 10804/T)} [OH^-]^{0.7} L$$

onde k_{rl} é uma constante específica para espécies deslignificação residual.

O comportamento fluidodinâmico do leito do digestor

A modelagem do escoamento em um digestor contínuo é estudada face a sua importância no processo de fabricação de celulose. Essencialmente trata-se de envolver equações para descrever ao longo do leito: (1) o escoamento líquido em meios porosos considerando uma matriz porosa constituída por cavacos na forma de esferas com um correspondente diâmetro equivalente ou efetivo (CANEDO, 2010), (ALAQQAD, 2011a), (POURIAN, 2011) para calcular a variação da pressão na fase líquida, (2) a variação da pressão atuante sobre os cavacos, (3) a variação da porosidade (fração de vazios) do leito, e (4) a variação da permeabilidade do leito. As duas primeiras relações usualmente são decorrentes de modelos híbridos, fenomenológicos com parâmetros empíricos, e as duas últimas, essencialmente empíricas.

A descrição clássica para o escoamento de líquidos em meios porosos neste contexto utiliza a Lei de Darcy (BIRD, 2002) juntamente com a equação da conservação de massa, válidas para escoamento monofásico e laminar:

$$\varepsilon_L \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \cdot \mathbf{v}_0)$$

$$\nabla \phi = -\frac{\mu}{k} \cdot \mathbf{v}_0, \nabla \phi = \nabla p - \rho \cdot \mathbf{g}, \quad \text{ou,} \quad \mathbf{v}_0 = -\frac{k}{\mu} \cdot \nabla \phi \quad (\text{lei de Darcy})$$

Este modelo foi modificado por Brinkman para considerar a distorção provocada por efeitos viscosos no perfil de velocidade (BIRD, 2002) pela proximidade das paredes por intermédio do termo $\nabla^2 \mathbf{v}_0$ (DEEN, 2012), (ZENG, 2006):

$$\nabla \phi = -\frac{\mu}{k} \cdot \mathbf{v}_0 + \mu_{eff} \cdot \nabla^2 \mathbf{v}_0, \quad \text{ou,} \quad \mathbf{v}_0 = -\frac{k}{\mu} \cdot \nabla \phi + k \cdot \frac{\mu_{eff}}{\mu} \cdot \nabla^2 \mathbf{v}_0$$

Nesta equação μ_{eff} é uma viscosidade efetiva que pode ser diferente de μ [DELGADO, 2012]. Para diâmetros de poros muito pequenos a variação de velocidade através dos poros pode ser desprezada [ZENG, 2006], e, neste contexto, esta parcela não será considerada.

Para escoamentos com velocidades maiores, no denominado regime “não Darcy”, $Re > 0.1 \square 3$ (ZENG, 2006), Forchheimer postulou (HASSANIZADEH, 1987) (JAMBHEKAR, 2011), (HELLSTRÖM, 2006), por analogia com escoamentos em tubos, a equação (na sua forma original, unidimensional):

$$-\frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{\mu}{k} \cdot v_0 + b \cdot \rho \cdot v_0^m$$

O coeficiente b da equação de Forchheimer usualmente é colocado na forma $b = \frac{\alpha}{k^\beta}$ (ENGLER, 2010). Esta equação, também desenvolvida teoricamente (WHITAKER, 1996), foi posteriormente modificada por Ergun com base em medições experimentais para a forma atual,

$$\nabla \phi = -\frac{\mu}{k} \cdot \mathbf{v}_0 - F_{\text{Forchheimer}} \cdot \frac{\rho}{\sqrt{k}} \cdot |\mathbf{v}_0| \cdot \mathbf{v}_0$$

e que pode ser obtida (BSL, 2002) pela soma de duas parcelas desenvolvidas especificamente, uma para o regime laminar e outra para o regime turbulento, produzindo a forma denominada de equação de Ergun:

$$-\frac{\Delta \phi}{\Delta x} = \underbrace{\frac{150 \cdot \mu}{d_{\text{eff}}^2} \cdot \left[\frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} \right] \cdot v_0}_{\text{Blake-Kozeny laminar}} + \underbrace{\frac{1.75 \cdot \rho_L}{d_{\text{eff}}} \cdot \left[\frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \right] \cdot v_0^2}_{\text{Burke-Plummer turbulento}}$$

Nestas equações a velocidade superficial do fluido, v_0 , é definida (BSL, 2002) como sendo a “vazão mássica dividida pela massa específica” dividida pela “área da coluna na ausência de recheio”. A velocidade média com que

$$v_i = \frac{v_0}{\varepsilon_L}$$

o fluido escoar pelos espaços vazios é ε_L ; ε_L é a fração de vazios do leito. d_{eff} é o diâmetro efetivo, que, se as partículas do leito fossem esferas iguais, seria o diâmetro da esfera.

Para digestores a pressão na fase líquida foi adaptada por Härkönen (apud LAAKSO, 2008) para

$$-\frac{\Delta \phi}{\Delta x} = R_1 \cdot \left[\frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} \right] \cdot v_0 + R_2 \cdot \left[\frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \right] \cdot v_0^2$$

Os coeficientes R_1 e R_2 são constantes empíricas. Os valores numéricos reportados na literatura (LAAKSO, 2008), (ALAQAD, 2011b) são controversos, alguns negativos, e muito dependentes da matéria-prima e condições do digestor. Os desvios do regime “Darcy” para regimes “não Darcy” são amplamente discutidos e investigados na literatura (DUKHAN, 2014) levando à consideração que v_0 e ε_L possivelmente não são suficientes para caracterizar o escoamento no interior dos espaços vazios. Comparando esta expressão com a equação de Ergun (ou Forchheimer) verifica-se que os coeficientes R_j são dependentes (ALAQAD, 2011a), pelo menos, da viscosidade, densidade e de d_{eff} , propriedades que não são constantes ao longo do digestor. Transferir toda esta variação para ε_L aparentemente não é uma solução adequada.

O leito de cavacos no digestor deforma ao longo do leito como consequência da ação das tensões presentes no leito, denominadas de tensões de deformação (“solid stress”). Estas tensões são uma característica decorrente da conectividade e fricção entre os cavacos. O leito de cavacos é submetido a uma carga, e, se esta carga ultrapassar um valor limite, o leito sofre uma deformação e altera a fração de vazios no seu interior. A relação entre a pressão aplicada, P_s , e a fração de vazios do leito é caracterizada pela tensão de deformação ou função de compressibilidade do leito e é usualmente descrita por uma equação empírica.

A análise deste comportamento distingue a pressão de compactação dos cavacos, P_c , e a pressão hidráulica, P_L , aplicada pelo fluido dentro do digestor (considerando aqui o topo do digestor). A deformação dos cavacos é provocada por $P_s(z) = P_c(z) + P_L(z)$ (ALAQAD, 2011a).

A pressão exercida sobre os cavacos é calculada por meio de um balanço de forças (LAAKSO, 2008):

$$\nabla P_c = \underbrace{(\rho_c - \rho_L) \cdot \varepsilon_c \cdot g}_{\text{empuxo e ação da gravidade}} - \underbrace{\mu_{\text{atrito}} \cdot \frac{4 \cdot P_c}{D_{\text{diam digestor}}}}_{\text{fricção na parede}} \pm \underbrace{\nabla P_L}_{\text{fricção no fluido}}, \text{ onde } \varepsilon_c = 1 - \varepsilon_L.$$

A pressão do líquido é positiva (+) para o caso concorrente e negativa (-) para contracorrente. Valores para o coeficiente de atrito com a parede são: $\mu_{\text{atrito}} = 0.01 \dots 0.02$ (LAAKSO, 2008) ou

$\mu_{atrito} = 0.2 \dots 0.6$ (CORREIA, 2010) e valores típicos para a pressão nos cavacos são $P_c - P_L \approx 3 \dots 4 \text{ kPa}$ (LAAKSO, 2008). Alguns autores embutem no coeficiente de atrito fatores numéricos decorrentes da construção do modelo, (MICHELSEN, 1996), tornando a escolha de valores para μ_{atrito} extremamente empírica. Ainda segundo Correia (2010), a velocidade dos cavacos é aproximadamente 3 - 4 vezes maior no centro do que nas proximidades da parede do digestor.

A porosidade (HÄRKÖNEN, 1987, apud LAAKSO, 2008) é descrita por uma relação envolvendo a pressão de compactação dos cavacos e o número Kappa. Os coeficientes envolvidos, c_j , são empíricos e os valores da literatura parcialmente contraditórios (algumas referências apresentam as equações para cálculo de ε_c ao invés de ε_L):

$$\varepsilon_L = 1 - c_0 + \left(\frac{P_c}{10^{c_4}} \right)^{c_1} \cdot (-c_3 + c_2 \cdot \ln(\kappa))$$

, (HÄRKÖNEN, 1987, apud POUATCH, 2006), (HÄRKÖ-

NEN, 1987, apud FAN, 2005) ou,

$$P_c = 10^4 \cdot \left(\frac{\varepsilon_L + (1 - c_0)}{-c_3 + c_2 \cdot \ln(\kappa)} \right)^{1/c_1}$$

, (MICHELSEN, 1996), (BHARTIYA, 2003), (LEE, 2002).

Uma forma alternativa é

$$\varepsilon_L = a + b \cdot P_c^x + c \cdot \kappa^y + d \cdot P_c^x \cdot \kappa^y, \quad 20 \leq \kappa \leq 80, \quad 0 \leq P_c \leq 18 \text{ kPa}, \quad [\text{Lee}, 2005], [\text{Lee}, 2002].$$

Tabela 03: coeficientes para a equação de Härkönen

Fonte	c0	c1	c2	c3	c4
Härkönen	0.356	0.59	0.139	0.831	4
Lammi	0.37	0.64	0.151	0.697	4

Tabela 04: Coeficientes para a equação de Lee

a	b	c	d	x	y
0.545	-0.0788	0.00347	0.00145	0.71	0.70

A inclusão da expressão para porosidade variável torna a solução numérica muito complexa e muitos autores consideram a porosidade do leito constante (MOCZYDLOWER, 2002) ou linear com variação segundo o sentido do escoamento do líquido (FUNKQUIST, 1997). A expressão também tem uso limitado, pois para $\varepsilon_c < 0.356$ (valor típico) os cavacos flutuam livremente sem exercer pressão nos cavacos adjacentes (BHARTIYA, 2003).

A permeabilidade é relacionada com a pressão na fase líquida (licor) (ALAQAD, 2011a):

$$k = \frac{\varepsilon_L^3}{\alpha \cdot (1 - \varepsilon_L)^2}, \quad \alpha = \frac{R_1}{\mu}$$

3 - RESULTADOS

Porosidade e permeabilidade

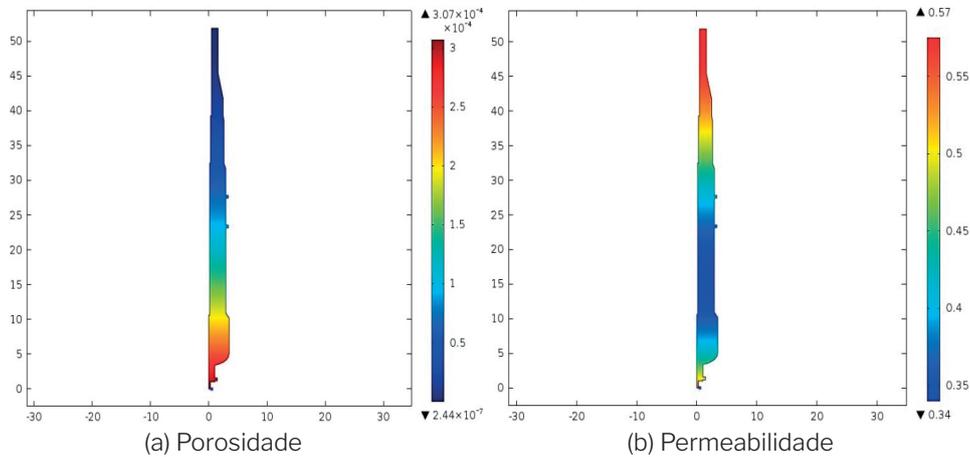
A porosidade da coluna de cavacos no interior do digestor diminuiu no sentido da base do digestor, dificultando o escoamento dos licores. A injeção de licor em níveis inferiores mantém a circulação dos licores. A diminuição da porosidade ocorre devido ao amolecimento dos cavacos (Adaptado de SAMPSA LAAKSO, 2008).

Na simulação computacional os valores de porosidade ficaram em torno de 0.55 no topo, e 0.35 na base do digestor. Segundo Correia (2010), quando a porosidade da coluna de cavacos diminui uniformemente abaixo de 0.2, a qualidade da celulose vai sofrer devido ao aumento da compactação. Neste

trabalho a simulação não apresentou valores abaixo de 0.2. Portanto, não ocorreu a compactação do leito suficientemente para causar estagnação da coluna de cavacos.

A permeabilidade obtida na simulação é maior no topo do digestor, possibilitando maior penetração dos licores sobre a coluna de cavacos. Conforme as reações de deslignificação vão ocorrendo, a permeabilidade diminui devido à dissolução de lignina e consequente amolecimento dos cavacos.

Figura 1: Perfil da porosidade e permeabilidade



Fonte: Os Autores.

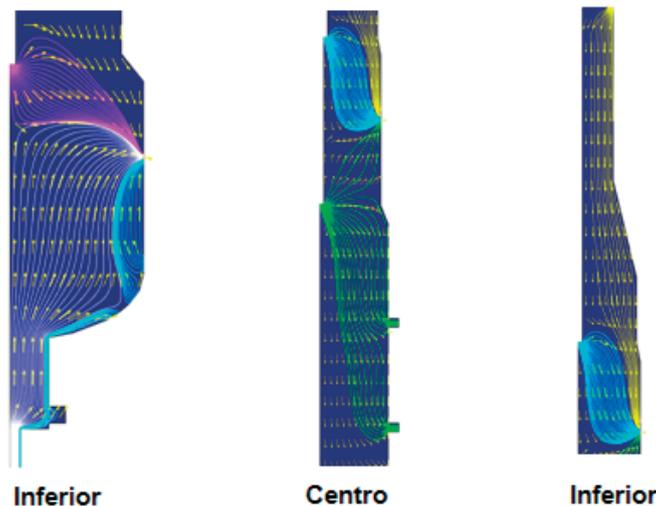
As imagens mostram os perfis de porosidade e permeabilidade na coluna de cavacos. Esses valores são importantes para interação física e matemática do COMSOL com outras simulações, como a velocidade de escoamento dos líquidos, fluxos de escoamentos e perfis de temperatura.

Simulação Fluidodinâmica

Os perfis de velocidades mostram o fluxo de licor nas diferentes zonas do digestor. O leito de cavacos foi considerado fixo. No digestor real a velocidade diminui drasticamente no início e depois permanece constante no restante digestor. As variações verificadas são em parte devido à alteração da área de seção. No início, o digestor é cônico e depois cilíndrico aumentando gradualmente o seu diâmetro.

A figura 02 mostra as linhas de fluxo no interior do digestor. Na base ocorre uma pré-lavagem da polpa em sistema contracorrente. As linhas de fluxo mostram maior escoamento nas entradas e em direção às zonas de extração de licor.

Figura 2: Linhas de Fluxo

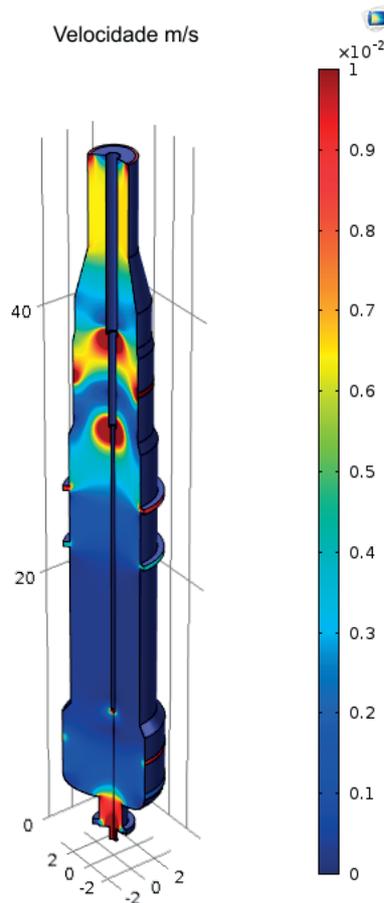


Fonte: Os Autores.

A velocidade vertical do licor varia à medida que a polpa percorre o perfil do digestor. Esta variação de velocidade é causada pela variação do diâmetro do digestor em seu perfil longitudinal, pelas interferências do fluxo de licor adicionado, pelas reações de deslignificação, pelo nível de licor, e pelo peso da coluna.

A variação da velocidade é causada pela entrada de licor e variação da porosidade. Próxima das entradas de licor a velocidade é de 0,01 m/s. Abaixo da zona de cozimento a velocidade diminui e se mantém praticamente constante com velocidade de 0,001 m/s.

Figura 3: Velocidade dos líquidos.

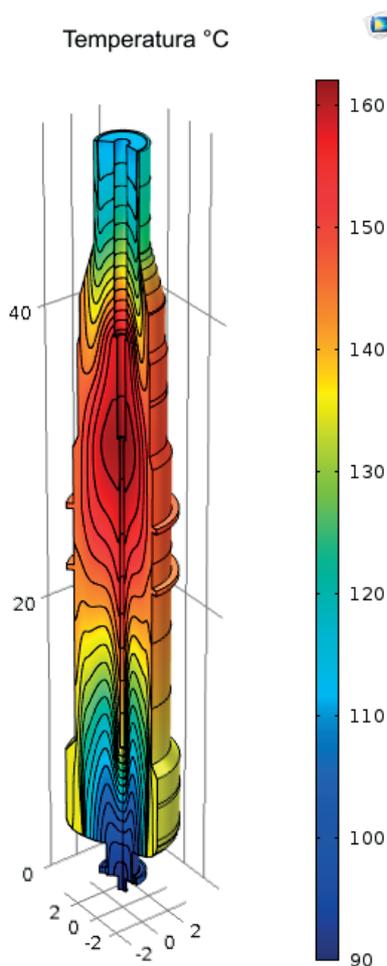


Fonte: Os Autores.

Simulação Térmica

O perfil térmico obtido na simulação mostra que as maiores temperaturas ocorrem no meio do digestor, onde as reações de cozimento são mais intensas, por isso esta zona do digestor é denominada de “zona de cozimento”. Nesta parte do digestor há uma maior taxa de transferência de calor do licor quente para os cavacos, onde a temperatura ficou em torno de 160 °C. Nessa temperatura ocorrem as maiores taxas de deslignificação.

O aumento da temperatura gradual está ligada à dissolução da lignina, que é um processo exotérmico. Também devido pela distribuição de licor quente sobre a zona de cozimento.

Figura 4: Perfil de temperatura ao longo do digestor.

Fonte: Os Autores.

A temperatura é extremamente importante, pois tem uma enorme influência nas reações de deslignificação e controle da qualidade da polpa produzida.

4 - CONCLUSÃO

Com base nas simulações realizadas, pode-se concluir que a porosidade influencia nas linhas de escoamento de licor, e afeta diretamente a compactação da coluna de cavacos. A porosidade é uma variável controlada pela injeção de licor e temperatura, e devem ser controladas para evitar problemas operacionais, como compactação e paralisação da coluna de cavacos.

A porosidade e a permeabilidade diminuem drasticamente no meio do digestor, onde a temperatura é mais alta. Isso ocorre devido ao amolecimento dos cavacos. Para não ocorrer à compactação, existem injeções de licor em zonas inferiores.

O perfil de temperatura mostra três fases térmicas, onde as maiores temperaturas estão no centro do digestor. É parte do digestor conhecida como zona de cozimento. A temperatura do digestor é controlada pelas entradas de licor quente, que ao entrar no digestor, troca calor com os cavacos. Nesta simulação não está incluída o módulo do Comsol de cinética química, uma vez que as reações que ocorrem dentro do digestor são exotérmicas.

Através dos perfis térmicos, pode-se observar que existem pontos em mesma altura do digestor que estão com temperaturas mais baixas. Isso pode ocasionar heterogeneidade nas reações e comprometer a qualidade da polpa produzida.

A velocidade do licor é maior na entrada do digestor, e diminui drasticamente após a zona de cozimento em função das forças de atrito e diminuição da porosidade.

REFERÊNCIAS

- ALAQQAD, M. C. P. J. BENNINGTON AND D. M. MARTINEZ. **The Permeability of Wood-Chip Beds: The Effect of Compressibility.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 90, Issue 5, pages 1278–1288, October 2012, DOI: 10.1002/cjce.20638.
- ALAQQAD, M. **Characterizing the permeability and dispersion of flows through compressible wood chip beds**, PhD Thesis, University of British Columbia, Vancouver Canada, July 2011.
- BHARTIYA, S., DUFOUR, P., DOYLE III, F. J. **Fundamental thermal-hydraulic continuous pulp digester model with grade transition.** American Institute of Chemical Engineers, ISSN: 0001-1541, 2003, 49 (2), pp.411-425, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490212>.
- BYRON BIRD, R. & WARREN E. STEWART & EDWIN N. LIGHTFOOT; **Transport Phenomena**, Second Edition, 2002, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-41077-2.
- CANEDO, E. L. **Fenômenos de Transporte.** isbn 978-85-216-1755-6, LTC editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2010.
- DEEN, W. M. **Analysis of transport phenomena**, Oxford University Press, 2nd edition 2012, isbn 978-0-19-974028-4.
- DUKHAN, N., BAGGCI, Ö., ÖZDEMIR, M. **Experimental flow in various porous media and reconciliation of Forchheimer and Ergun relations.** Experimental Thermal and Fluid Science, 57 (2014) 425–433, ISSN: 0894-1777.
- ENGLER, T. W. **Fluid Flow in Porous Media.** Petroleum Engineering, 2010.
- FAN, YAOGUO. **Numerical Investigation of industrial continuous digesters.** PhD thesis, University of British Columbia, Canada, 2005.
- FRANK A. COUTELIERIS & J. M. P. Q. DELGADO; **Transport Processes in Porous Media** (Series in Advanced Structured Materials), 2012, Springer, ISBN-10= 3642279090, ISBN-13= 978-3642279096.
- FUNKQUIST, J. **Grey-Box identification of a continuous digester — a distributed-parameter process.** Control Engineering Practice, Volume 5, Issue 7, July 1997, Pages 919-930, doi:10.1016/S0967-0661(97)00079-8, STFI (Swedish Pulp and Paper Research Institute).
- HASSANIZADEH, S. M., GRAY W. G. **High velocity flow in porous media**, Trans. Porous Med., 2, (1987) 521–531.
- HELLSTRÖM, J. G. I., LUNDSTRÖM, T. S. **Flow through Porous Media at Moderate Reynolds Number.** 4th International Scientific Colloquium Modelling for Material Processing, edited by Laboratory for Mathematical Modelling of Environmental and Technological Processes, University of Latvia, Riga, June 8-9, 2006, isbn 9984783855, 9789984783857.
- JAMBHEKAR, V., A. FORCHHEIMER. **Porous-media Flow Models.** Numerical Investigation and Comparison with Experimental Data, Master Thesis, Universität Stuttgart - Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung, Stuttgart, 26. November 2011.
- KLOCK, U. Publicação de material eletrônico. **Obtenção da Pasta Celulósica e Papel**, jun 2015. Disponível em: <www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/kraftbranqcinetica.ppt>. Acesso em: 02 mai. 2015.
- LAAKSO, S. **Modeling of chip bed packing in a continuous kraft cooking digester.** Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, Espoo, Finland, Helsinki University of Technology, Faculty of Chemistry and Material Sciences, Department of Forest Products Technology, December, 2008, isbn 9789512296781.
- LEE, Q. F. **Fluid Flow through Packed Columns of Cooked Wood Chips.** MSc Thesis, The University of British Columbia, Vancouver, BC, December, 2002.
- LEE, QUAK FOO., AND BENNINGTON, CHAD P. J. **The Effect of Particle Size Distribution on Pressure Drop through Packed Beds of cooked Wood Chips.** The Canadian journal of chemical engineering, volume 83, august 2005.
- MICHELSSEN, FINN A. AND FOSS, BJARNE A. **A comprehensive mechanistic model of a continuous Kamyr digester.** Appl. Math. Modelling, 1996, Vol. 20, July.
- MOCZYDLOWER, D. **Modelagem e controle de um digestor contínuo de celulose.** Dissertação de mestrado. Coppe UFRJ, Rio de Janeiro, RJ - Brasil, março de 2002.

PARK, S.W. ODLOAK, D. LEWI. and H. LIMA. **Um modelo heterogêneo de polpação kraft de eucalipto**. Congresso Anual da ABTCP. São Paulo, 1986.

POUGATCH, K., SALCUDEAN, and M., GARTSHORE, I. **A numerical model of the reacting multiphase flow in a pulp digester**. Applied Mathematical Modelling 30 (2006) 209–230.

POURIAN, B. **Analyzing the hydro dynamics and the chemical reactions in pulp digester systems using cfd modelling**, PhD Thesis, School of Sustainable Development of Society and Technology, Mälardalen University, Västerås, Sweden, 2011, ISBN 978-91-86135-34-8, ISSN 1651-4238.

R. RANTANEN, E. SIMILÄ AND T. AHVENLAMPI. **Modelling of kappa number in Downflow Lo-Solids cooking using Gustafson's model**. Pulp & Paper Canada, 2004.

WHITAKER, S. **The Forchheimer Equation**. A Theoretical Development, Transport in Porous Media 25: 27-61, 1996.

ZENG, Z., GRIGG, R. **A criterion for non-Darcy flow in porous media**, Transp. Porous Med. 2006, 63, 57–69.

PARTE IV

Processos de separação e
Tecnologia de produção de celulose e papel

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DE POLISULFONA NO TRATAMENTO DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE CORANTE TÊXTIL

Leila Denise Fiorentin-Ferrari¹

Julcimari Caroline Schossler Deak²

Nehemias C. Pereira³

Aparecido N. Módenes⁴

Área de Concentração: Engenharia Química
Grupo de Trabalho: Processos de Separação

RESUMO

As indústrias têxteis produzem elevadas quantidades de efluente líquido, altamente colorido e que se lançado em rios e lagos pode causar sérios danos ambientais. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a variação da composição de membranas poliméricas no tratamento de uma solução sintética de corante têxtil. Foram confeccionadas membranas à base de polisulfona 16,4% e cloreto de potássio (3 a 7%) dissolvidas em DMF, a partir da técnica de inversão de fases em banho de não solvente, neste caso, a água deionizada. Para tanto, as membranas foram caracterizadas em termos de tamanho de poro, MEV e permeabilidade hidráulica. Determinou-se a pressão de operação com solução de corante, e variou-se a concentração de corante, o pH da solução, bem como realizou-se uma análise do índice de *fouling* e tipo de bloqueio. Os resultados foram avaliados em termos de fluxo permeado e percentual de remoção de corante. Observou-se que a membrana de composição 16,4% de PSF e 3% KCL apresentou os melhores valores dentre os parâmetros analisados, com remoção média de 70% de corante na concentração inicial de 70 ppm. Verificou-se também, que a pressão de operação para a água deionizada e para a solução de corante sempre foi a mesma, e que o pH ácido favorece significativamente a remoção do corante. Em termos de *fouling*, a membrana em estudo apresentou um baixo índice, cerca de 9,5 %, e o tipo de bloqueio predominante foi o aleatório. Desta forma, a membrana confeccionada mostrou potencialmente favorável a sua aplicação no tratamento de efluentes têxteis coloridos.

Palavras-chave: membranas; polisulfona; inversão de fases; corante têxtil.

ABSTRACT

The textile industries produce large amounts of liquid effluent which is highly colored and released into rivers and lakes cause serious environmental damage. Thus, this study aimed to evaluate the variation in the composition of polymeric membranes in the treatment of a synthetic solution textile dye. Polysulfone-based membranes were prepared (16.4%) and potassium chloride (3 to 7%) dissolved in DMF, from the phase inversion technique in non-solvent bath, in which case deionized water. For this, the membranes were characterized in terms of pore size, SEM and hydraulic permeability. Was determined operating pressure with dye solution and the dye was concentration varied, solution pH, and held an analysis of the fouling index and the type of lock. The results were evaluated in terms of permeate flux and percentage removal of the corant. It was observed that the membrane composition 16.4% PSF and 3% KCl showed the best values among the parameters examined, with a mean removal of 70% in the initial dye

1 - Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais, doutora Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE - Toledo – e-mail: leiladeniseff@gmail.com

2 - Acadêmica do curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: juci.deeak@hotmail.com

3 - Mestre em Engenharia Química, doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: nehemias@deq.uem.br

4 - Mestre em Engenharia Química, doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da Unioeste – e-mail: modenes@unioeste.br

concentration of 70 ppm. It was also found that the operating pressure for deionized water and the dye solution was always the same, and that the acidic pH significantly favors the removal of the dye. In terms of fouling the membrane the study showed a low rate, about 9.5%, and the predominant type of lock was random. Thus, the membrane showed a potentially favorable made their application in the treatment of colored textile effluents

Key-words: *polymer membranes; polysulfone; permeate flow, a textile dye.*

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, as indústrias devem estar atualizadas em relação à legislação e aos processos de tratamentos existentes para o lançamento de efluentes. A indústria têxtil é considerada uma das indústrias que mais geram efluentes líquidos altamente coloridos, os quais, são necessários cerca de 200 L de água por kg de roupa tingida (PETRINIC et al., 2007). Além disso, os corantes presentes neste tipo de efluente causam sérios danos ao meio ambiente, pois muitos são carcinogênicos e mutagênicos (SAHINKAYA et al., 2008, MO et al., 2008). Vários são os processos empregados para o tratamento de efluentes, como oxidação, adsorção, biodegradação e separação por membranas (ZAGHBANI et al., 2008).

A membrana é definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de espécies químicas que se encontram presentes nas fases, quando aplicada uma força externa (HABERT et al., 2006). Possuem como principais vantagens: baixo consumo energético, elevada concentração dos resíduos, possibilidade de melhor reutilização dos resíduos, facilidade em ser combinado com outros processos de separação e realização de forma contínua (POLETTTO et al., 2012). Além disso, podem ser utilizados em diversas áreas, tais como: biológica, médica, farmacêutica e indústrias químicas e de alimentos.

As membranas podem apresentar uma vasta gama de tamanhos de poro e seletividade, e se classificam como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração ou osmose inversa. Quanto maior o tamanho do poro, menor a resistência à transferência de massa que é oferecida pela membrana e menor a diferença de pressão aplicada, para que ocorra a permeação do contaminante (MULDER, 1996). Pela versatilidade, as membranas de ultrafiltração são muito empregadas em indústrias de alimentos, químicas e têxteis. Devido as suas características singulares de seletividade e permeabilidade as membranas sintéticas surgem como tentativa de reprodução das membranas naturais (BASSETI, 2002). Dentre os materiais poliméricos mais usuais estão o acetato de celulose, a polisulfona, a poliétersulfona, e a poliéteramida. Um dos polímeros mais utilizados é a polisulfona, de grande aplicação industrial, pois apresenta alta resistência a elevadas temperaturas, alta performance como termoplástico e boa estabilidade química (EREN et al., 2015, SONG et al., 2014, ANADÃO et al., 2009; SUSUKI, 2007). Das várias formas disponíveis para a confecção, a mais utilizada é a inversão de fases, que tem amplo uso na produção e síntese de membranas poliméricas comerciais (ROEHRS, 2014, BELLINCANTA et al., 2011). Um dos maiores problemas encontrados no PSM e que deve ser minimizado é o fouling, que causa uma diminuição rápida na permeabilidade da membrana e conseqüentemente no fluxo permeado (TRINDADE, 2010).

Desta forma, este trabalho teve por objetivo confeccionar, pelo método de inversão de fases em banho de não solvente, membranas poliméricas de polisulfona variando-se a concentração de cloreto de potássio e aplicá-las no tratamento de uma solução sintética de corante empregado no tingimento de tecidos.

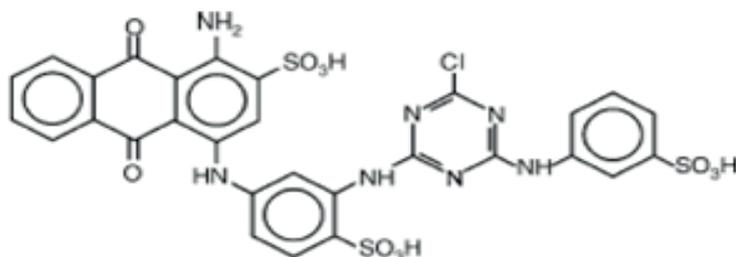
2 - METODOLOGIA

2.1 - Materiais

Os materiais empregados neste estudo foram: polisulfona – PSF (Aldrich Chemical Company, massa molar de 22 kDa), solvente N, N Dimetilformamida – DMF (VETEC, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), cloreto de po-

tássio - KCl (Synth), hidróxido de sódio (Synth), albumina bovina (Inlab, Fração V.Seg. Cohn) e suporte de poliéster-polipropileno. Como solução contaminante, utilizou-se o corante reativo azul 5G, de massa molar 840,1 g/gmol, cuja estrutura é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura molecular do corante reativo azul 5G



Fonte: SANTOS et al., (2007).

2.2. - Confeção das membranas

As membranas foram confeccionadas empregando 16,4% de PSF e variando-se a concentração de KCl em 3, 5 e 7%. O solvente empregado foi o DMF, devido à boa solubilidade do polímero.

As membranas foram preparadas por meio da técnica de inversão de fases em banho de não solvente, neste caso, água deionizada. Misturou-se em um erlenmeyer o polímero, o sal e colocou-se sob agitação na temperatura de 40 °C por 4 h, até completa dissolução. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por 48 h para desaeração. Com o auxílio de uma placa de vidro e um fio de nylon guia (espessura 0,28 mm) a solução foi espalhada sob o suporte de papel de poliéster-polipropileno. Em seguida, o conjunto foi imerso no banho de água deionizada, por 4 h à 22 °C para ocorrer a transferência de massa e a evaporação do solvente. Após, retirou-se a membrana e deixou-a secar à temperatura ambiente por 48 h (JULIANO, 2004).

2.3 - Caracterização das membranas

2.3.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (SHIMADZU SUPERSCAN SS-550) foi realizada com as membranas sendo fraturadas em nitrogênio líquido, a -160 °C. As fotomicrografias foram realizadas sem o suporte da membrana, devido à impossibilidade de fraturá-lo. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (cerca de 350 Å), pois a polisulfona é mal condutora de elétrons (BASSETI, 2002).

2.3.2 - Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas

Preparou-se uma solução de albumina de soro bovino, com raio médio de 40 Å na concentração de 600 ppm em solução 0,5 M de NaCl e realizou-se a varredura em espectrofotômetro (SHIMADZU), para determinação do comprimento de onda. Posteriormente, por meio de diluição, determinou-se a curva de calibração da albumina (LOWRY et al., 1951). Em seguida, a solução foi filtrada em cada uma das membranas e amostras de permeado foram coletadas após 1 h do início da filtração (BASSETI, 2002). O coeficiente de retenção foi calculado conforme a Equação 01

$$C_R (\%) = \left(1 - \frac{C_{p,BSA}}{C_{c,BSA}} \right) 100 \quad (01)$$

em que: C_R é a retenção percentual do soluto (%), $C_{c,BSA}$ a concentração de moléculas retentado (ppm), $C_{p,BSA}$, a concentração de moléculas no permeado (ppm).

O coeficiente de retenção (C_R) é uma medida quantitativa da capacidade de retenção de moléculas de soluto pela membrana, sob determinadas condições operacionais. Os raios aparentes médios dos poros das membranas foram calculados por meio da Equação 02 (BASSETI, 2002)

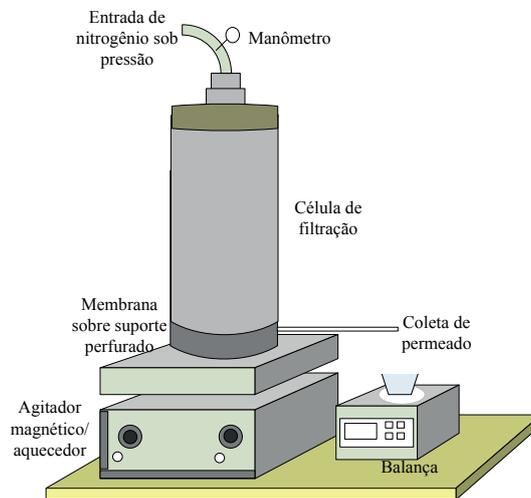
$$C_R (\%) = \left(\frac{r_s}{r} \right) 100 \quad (02)$$

em que: r_s é o raio médio do soluto (Å) e r é o raio médio dos poros da membrana (Å).

2.4 - Módulo experimental

O módulo de filtração é confeccionado em aço inoxidável AISI 316 com capacidade volumétrica de 350 mL. Possui internamente uma placa metálica perfurada, para suporte da membrana, com área útil filtrante de $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. A força motriz é fornecida por um cilindro de nitrogênio conectado à célula. A capacidade de pressão suportada pela célula de filtração é de 5 bar. Por questões de segurança, os experimentos não ultrapassaram o valor de 4 bar.

Figura 2: Célula de filtração perpendicular



Fonte: FIORENTIN, (2009).

2.5 - Permeabilidade hidráulica

Iniciou-se a passagem de água deionizada em cada uma das membranas na pressão de 0,5 bar e coletou-se amostras de permeado, até fluxo constante. Em seguida, a pressão foi aumentada em 0,5 bar e repetiu-se o mesmo procedimento. Este aumento de pressão foi gradativo, até que o fluxo não variasse mais em relação ao fluxo obtido na pressão anterior. Desta forma, determinou-se a pressão de operação com água deionizada ($P_{op-água}$) para cada membrana.

Em seguida, realizou-se a compactação da membrana, passando-se água deionizada na $P_{op-água}$ de cada membrana por 2 h.

Determinou-se também o fluxo limpo (J_{limpo}) de cada membrana, parâmetro este empregado para verificar o restabelecimento do fluxo permeado após a passagem de uma solução contaminante. Para isso, passou-se água na pressão de 0,5 bar e coletou-se o permeado até fluxo constante. O valor de fluxo constante obtido nestas condições foi considerado o J_{limpo} , para cada uma das membranas testadas.

O fluxo permeado foi calculado conforme é apresentado na Equação 01 (SALAHÍ et al., 2014)

$$J = \frac{m_p}{\Delta t A} \quad (01)$$

em que: J é o fluxo permeado (kg/hm^2), m_p a massa de permeado (kg), Δt a variação de tempo (h) e A a área útil da membrana (m^2).

2.6 - Permeabilidade com solução de corante

Preparou-se uma solução sintética com o corante reativo azul 5G (70 ppm e pH 5,0) e iniciou-se a filtração na membrana em 0,5 bar. Em seguida, aumentou-se a pressão gradativamente, conforme realizado na etapa de permeabilidade hidráulica, e determinou-se assim, a pressão de operação (P_{op-cor}) com a solução de corante.

Entre cada variação de pressão, foi necessário realizar a limpeza das membranas e a verificação do J_{limpo} . A limpeza foi realizada com uma passagem de água deionizada, seguida por uma solução de NaOH à 0,5% e uma nova passagem de água deionizada, durante 30 min a 0,5 bar. Em seguida, passou-se água deionizada a 0,5 bar até fluxo constante e comparou-se com o fluxo J_{limpo} . Se os fluxos eram iguais a membrana era considerada limpa, caso contrário era realizada nova limpeza.

2.7 - Determinação do percentual de remoção do corante e índice de fouling

Após a determinação da P_{op-cor} com solução de corante, iniciou-se nova passagem da solução contaminante na P_{op-cor} e coletou-se o permeado até fluxo constante. Amostras de permeado foram levadas ao espectrofotômetro para leitura da absorbância e a determinação do percentual de remoção do corante, conforme Equação 02 (ALHOSHAN et al., 2013)

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_A} \right) 100 \quad (02)$$

em que: $R(\%)$ é o percentual de remoção (%), C_p , a concentração do permeado (ppm), C_A , a concentração do retentado (ppm).

A absorbância foi transformada em concentração por meio da curva de calibração do corante.

Após a passagem da solução de corante, fez-se nova passagem de água deionizada à 0,5 bar até fluxo constante coletando-se o fluxo permeado, e por meio da Equação 03 calculou-se o índice de fouling nas membranas

$$F(\%) = \left(\frac{J_{limp} - J_{final}}{J_{limp}} \right) 100 \quad (03)$$

em que: F é o índice de fouling (%), J_{limpo} , o fluxo com água deionizada (kg/hm^2) e J_{final} , fluxo com água deionizada logo após a permeação com solução de corante (kg/hm^2).

2.8 - Análise da influência do pH da solução

Ajustou-se o pH da solução sintética de corante na faixa de 2 a 10 e passou-se cada uma das soluções nas membranas. Após cada ajuste de pH e passagem de corante, foi realizada a limpeza das membranas e a verificação do restabelecimento do fluxo permeado.

2.9 - Teste de degradação das membranas

Iniciou-se a passagem de uma solução de corante (70 ppm) ajustada em pH 2, em seguida fez-se a limpeza, passagem de corante em pH 4, limpeza e nova passagem de corante em pH 6 e limpeza. Após, fez-se o processo inverso, ou seja, passagem em pH 6, limpeza, pH 4, limpeza, pH 2 e limpeza. Desta forma, verificou-se se os fluxos permeados e a % de remoção do corante foram mantidos. Após cada limpeza, fez-se a comparação com o J_{limpo} .

3. DESENVOLVIMENTO

3.1 - Influência do cloreto de potássio nas membranas

Inicialmente realizou-se uma análise do fluxo permeado com água deionizada, solução de corante e % de remoção nas membranas, a fim de verificar a influência do aumento da concentração de sal, mantendo-se a concentração de polisulfona constante, determinando-se assim a melhor membrana. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Influência do cloreto de potássio nas membranas

Membrana	PSF (%)	KCl (%)	$P_{op-água}$ (bar)	P_{op-cor} (bar)	$J_{água}^*$ (kg/hm ²)	J_{cor}^* (kg/hm ²)	R (%)
M ₁	16,4	3	1,0	1,0	183	60	70
M ₂	16,4	5	1,0	1,0	130	63	24
M ₃	16,4	7	1,0	1,0	78	41	24

*Valores de fluxo estabilizado após 30 min de operação.

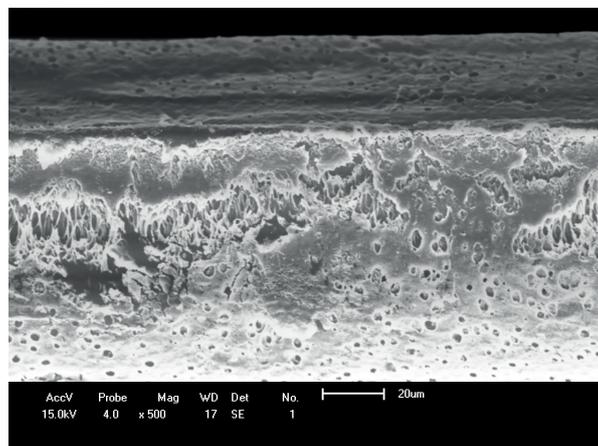
Observa-se na Tabela 1 que o aumento da concentração de cloreto de potássio resultou em uma diminuição do percentual de remoção do corante e do fluxo permeado com água deionizada na mesma $P_{op-água}$. Ribeiro et al., (2004) estudaram a potabilidade de águas portadoras da bactéria *Escherichia coli* e confeccionaram membranas poliméricas a partir da PSF, variando-se a concentração do polímero e do cloreto de potássio. Em seu trabalho, concluíram que o aumento do percentual de KCl de 0 para 3%, causou uma elevação no fluxo permeado e no percentual de remoção bacteriana. Também observaram, que o aumento da concentração de PSF, causou um aumento no índice de fouling, independente da concentração de sal empregado.

Analisando ainda os valores de fluxo de permeado e percentual de remoção obtido na Tabela 1, nota-se que das membranas testadas, a M₁ composta de 16,4% de PSF e 3% KCl foi a que apresentou os melhores resultados percentuais.

3.2 - Caracterização da membrana

A membrana M₁ (16,4% de PSF e 3% de KCl) foi caracterizada em termos do raio aparente e da microscopia eletrônica por varredura – MEV, Figura 3.

Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura na membrana M1 com ampliação de 500X



Fonte: FIORENTIN, (2009).

Observa-se na Figura 3, que a membrana é composta de pequenos poros que sugerem a formação de canais, os quais ocorrem à filtração. Geralmente membranas de polisulfona apresentam uma estrutura assimétrica, com uma densa camada esponjosa e formação de canais (BAI et al., 2015).

Em relação ao raio médio aparente, verificou-se que o coeficiente de retenção apresentou um valor de 29,83 % e desta forma, o raio médio aparente calculado foi de 134,09 Å. A partir deste resultado, a membrana pode ser classificada como sendo de ultrafiltração, segundo Habert et al. (2006). Também durante os experimentos, pode-se constatar que o fluxo permeado com albumina bovina foi menor do que com água deionizada. Esta redução no fluxo deve-se principalmente a albumina possuir uma massa molar maior do que da água, uma vez que, quanto menor a massa molar, mais facilmente o soluto passará pela membrana (POLETTTO et al., 2012). Não foi possível determinar o ponto de corte molar da membrana, uma vez que segundo Arthanareeswaran et al., (2008), só pode ser estabelecido quando o coeficiente de retenção em relação a albumina for maior que 80%.

3.2 - Avaliação da concentração de corante e do pH da solução

Após a determinação da melhor concentração de sal entre as membranas estudadas, fez-se a análise de influência da variação da concentração de corante em relação ao fluxo permeado e do percentual de remoção do corante, conforme é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Variação da concentração inicial de corante na membrana M₁

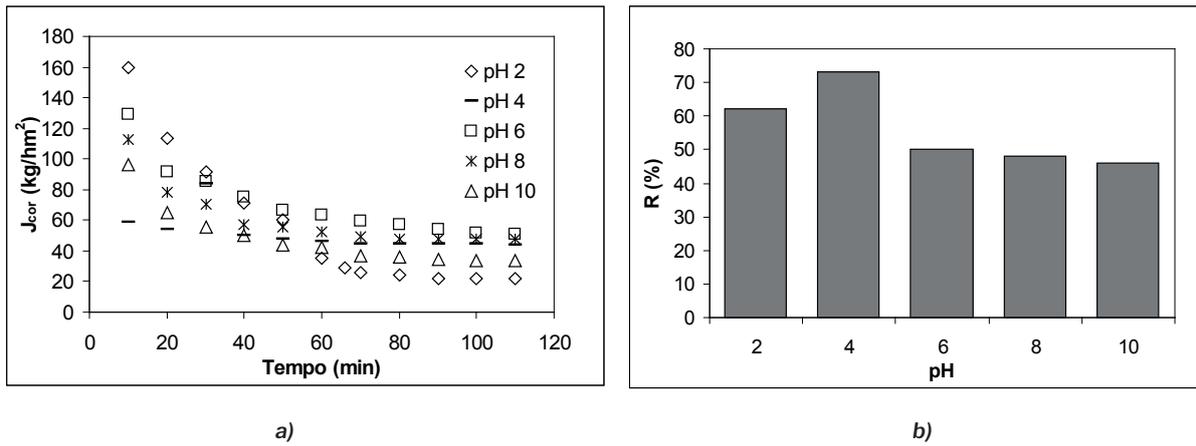
C ₀ (ppm)	P _{op-cor} (bar)	J _{água*} (kg/hm ²)	J _{cor*} (kg/hm ²)	R (%)
20	1,0	111	65	98
50	1,0	141	85	90
70	1,0	120	60	70

*Valores de fluxo estabilizado após 30 min de operação.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que, à medida que se aumenta a concentração de corante, o seu percentual de remoção diminui. A maior remoção foi utilizando a concentração de 20 ppm, que removeu 98% do corante presente na solução sintética. Em relação ao fluxo permeado, não se consegue chegar a uma conclusão satisfatória se a diminuição da concentração da solução influencia ou não no seu valor.

Procurou-se também avaliar a influência do pH da solução sintética de corante (70 ppm), tanto no comportamento do fluxo permeado como no percentual de remoção (Figura 4). Em relação ao fluxo permeado em função do tempo, nota-se na Figura 4: a) um comportamento característico de quando se filtra uma solução contaminante em uma membrana. Um alto fluxo inicial, devido à polarização por concentração e ao índice de fouling, seguido pela estabilização do fluxo em função do tempo de operação (HABERT et al., 2006). Observa-se também, que a medida que se aumenta o pH da solução, exceto para o pH 2, os valores de fluxo mantiveram-se praticamente constantes, evidenciando que o aumento do pH não influencia significativamente no fluxo permeado. Já para o caso do percentual de remoção do corante na solução, verifica-se na Figura 4: b) que em pHs ácidos se tem uma maior remoção, sendo o pH ideal igual a 4.

Figura 4: Influência da variação do pH da solução de corante em relação ao, **a)** fluxo permeado em função do tempo e **b)** percentual de remoção

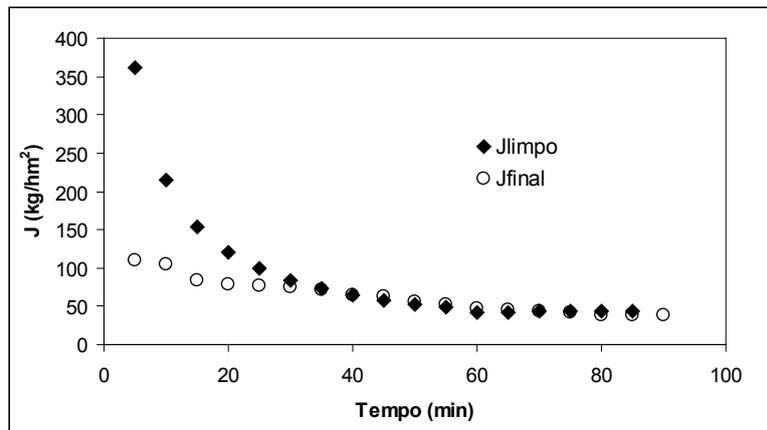


Fonte: FIORENTIN, (2009).

3.3 - Determinação do índice de fouling

Com a nova passagem de água na membrana após a ultrafiltração com solução sintética de corante, tem-se a Figura 5 que mostra a comparação entre o fluxo permeado limpo, J_{limpo} , com água e o fluxo permeado final, J_{final} , após a filtração com solução de corante.

Figura 5: Comparação entre os fluxos J_{limpo} e J_{final}



Fonte: FIORENTIN, (2009).

Observa-se na Figura 5 que, para ambos os fluxos, com 50 min o sistema já se encontrava estável. O fluxo, J_{final} , apresentou um valor inicial menor do que o J_{limpo} ; entretanto, após a estabilização os fluxos permeados para J_{limpo} e J_{final} foram de 43 e 39 kg/hm², respectivamente, indicando que a membrana não sofreu entupimento significativo. Por meio da Equação 03, determinou-se que o índice de fouling da membrana foi igual a 9,30 %, valor este, considerado baixo. Ribeiro (2005) confeccionou membranas de PSF, variando-se a concentração do polímero (12 a 18 %) e do KCl (0 a 3%) e empregou-as na filtração de uma solução de água contaminada com E.coli (10⁸ UFC/mL), obtendo índice de fouling em torno de 55%. Também observou que o aumento da concentração do polímero intensificou a formação do fouling nas membranas, enquanto que o sal não exerceu variação significativa neste percentual.

3.4 - Teste de degradação da membrana

A Tabela 3 apresenta os valores do fluxo permeado com solução sintética de corante e a porcen-

tagem de remoção em cada pH na $P_{op,cor}$ de 1,0 bar. Observa-se, que o aumento do pH da solução (2, 4 e 6) em contato com a membrana, seguido da sua diminuição (6, 4, 2), não causou variações significativas no fluxo permeado e no percentual de remoção de corante. Além disso, nota-se ainda que, para o pH 4, se tem os maiores valores de remoção de cor, cerca de 69%, para a concentração de corante de 70 ppm. Desta forma, a membrana de composição 16,4 % PSF e 3% KCl pode ser empregada para tratamento de soluções ácidas sem sofrer qualquer dano à sua estrutura.

Tabela 3: Teste de Degradação da membrana

pH	J (kg/hm ²)	R (%)	pH	J (kg/hm ²)	R (%)
2	25	49	6	37	33
4	29	68	4	28	71
6	34	35	2	22	47

Fonte: FIORENTIN, (2009).

3.5. Análise do tipo de bloqueio

Muitos são os modelos sugeridos atualmente para prever o tipo de bloqueio que pode ocorrer durante o processo de filtração em membranas. Neste trabalho, empregou-se o modelo sugerido por Hermia, (1982) que por meio de equações matemáticas demonstra como um soluto, neste caso as moléculas do corante, pode entupir os poros de uma membrana (SALAH et al., 2014). Os tipos de bloqueios são descritos da seguinte forma: o bloqueio interno, que ocorre devido à contínua deposição de partícula nos poros. O bloqueio aleatório em que há a deposição em qualquer parte da membrana, causando um acúmulo de partículas sobre ela, o que resulta em um entupimento total no poro atingido. Para finalizar, o bloqueio da torta de filtro que é caracterizado pelo acúmulo de material na superfície da membrana e uma formação da zona de concentração-polarização. Segundo Schneider e Tsutiya (2001), o mecanismo decorrente da filtração de uma solução através de uma membrana pode ser definido linearizando as equações dos modelos, conforme é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Modelos do bloqueio de membranas a partir da linearização de gráficos

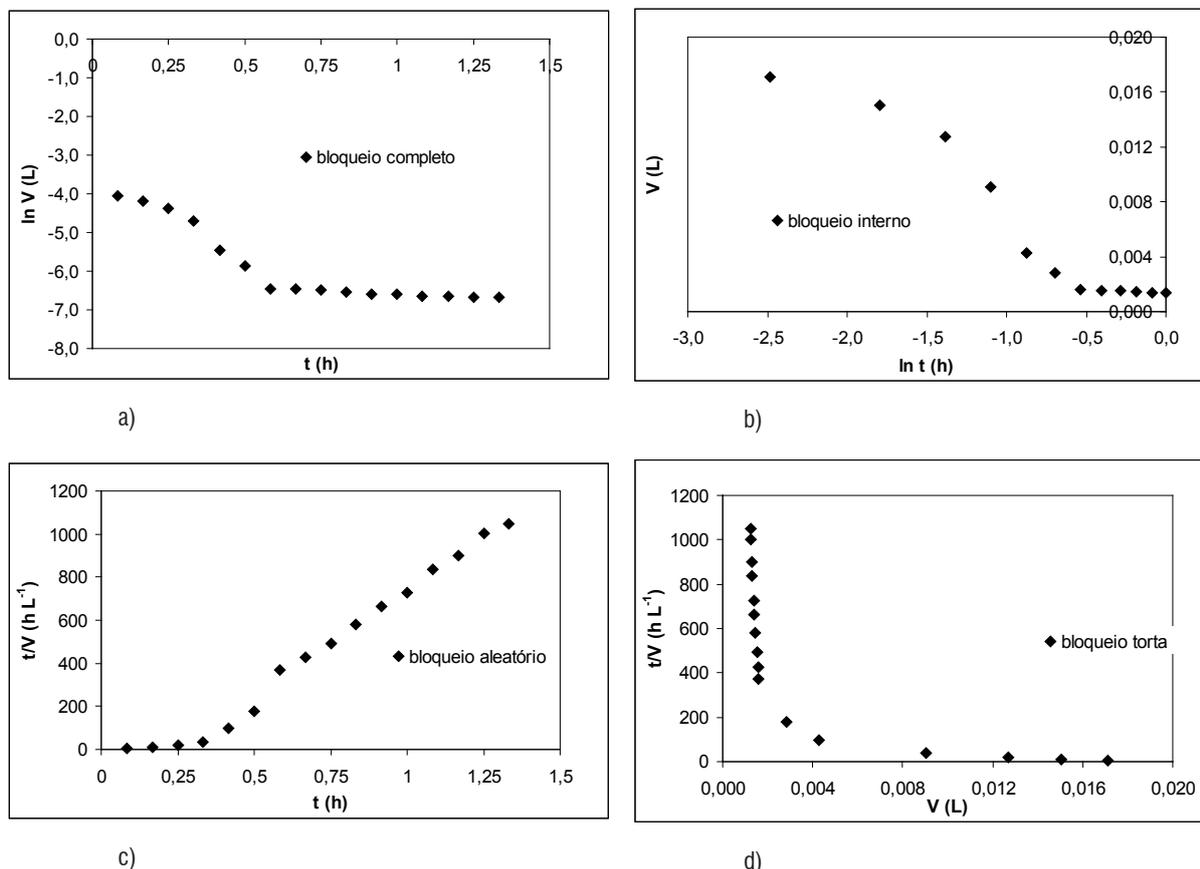
Mecanismo do bloqueio	Equação	Linearidade
Bloqueio completo	$V = \frac{J_i}{k_b} (1 - e^{-k_b t})$	ln V vs. t
Bloqueio interno	$V = J_i k_b h (1 + k_b t)$	V vs. ln t
Bloqueio aleatório	$\frac{t}{V} = \frac{1}{J_i} + \frac{t k_{bat}}{J_i}$	t/V vs. t
Bloqueio da torta de filtro	$\frac{t}{V} = \frac{k_{btf}}{4 J_i^2 V} + \frac{1}{J_i}$	t/V vs. V

V: volume permeado (L); J_i : fluxo inicial (kg h⁻¹ m⁻²); t: tempo de filtração (h), k_{bc} : constante de filtração no modelo do bloqueio completo (h⁻¹); k_{bi} : constante de filtração no modelo do bloqueio interno (h⁻¹); k_{bat} : constante de filtração no modelo do bloqueio aleatório (h⁻¹); k_{btf} : constante de filtração no modelo do bloqueio pela torta de filtro (h⁻¹).

Fonte: HABERT et al., (2006).

A Figura 6 apresenta os gráficos obtidos para cada um dos modelos, para a membrana M1 com a passagem de solução de corante à 70 ppm e P_{op-cor} igual a 1,0 bar. Nota-se que principal tipo de bloqueio que ocorre na membrana é o aleatório, causado principalmente pela deposição mecânica de partículas sólidas nos poros da superfície das membranas como no seu interior, dependendo da sua morfologia.

Figura 6: Linearização dos modelos para a) bloqueio completo, b) bloqueio interno, c) bloqueio aleatório e d) bloqueio torta de filtro



O bloqueio aleatório pode levar a um bloqueio completo dos poros com a conseqüente formação de uma torta de filtro na superfície da membrana (BARROS, 2002). O bloqueio aleatório encontrado para a membrana M_1 sugere que os seus poros são menores que as partículas do corante presente na solução contaminante (SALAH et al., 2014). Vale salientar que, durante os experimentos, não houve formação visível de torta na superfície da membrana. Ainda, o processo de limpeza realizado reestabeleceu totalmente o fluxo inicial, indicando que o bloqueio dos poros pode ter sido mais superficial do que no interior. Em relação ao modelo de bloqueio aleatório, através da equação da reta, pode-se calcular o valor de K_{bat} , como sendo igual a $4,68 h L^2$ e $1/J_1$ de $199,74 h L^{-1}$.

4 - CONCLUSÃO

Com a confecção das membranas de polisulfona variando-se a concentração de sal, pode-se verificar que o aditivo KCl interfere tanto no fluxo permeado, como no percentual de remoção do corante. Entre a faixa de concentração testada, quanto menor o percentual de sal, melhores foram os resultados dos parâmetros analisados. Os resultados mostraram ainda que a membrana composta por 16,4% PSF e 3% KCl pode ser classificada como sendo de ultrafiltração, com tamanho de poros de $134,09 \text{ \AA}$. e que pelo MEV é formada por pequenos canais. Tanto o pH como a concentração de corante, interferem na efi-

ciência da membrana, sendo que a remoção de corante é favorecida em pHs ácidos (pH 4). Em relação a concentração de corante, quanto menor, maiores são os percentuais de remoção do cor, chegando a 98% para uma concentração inicial de 20 ppm. A membrana ainda, demonstrou que pode ser utilizada em pHs ácidos sem sofrer qualquer degradação significativa, apresentando como principal tipo de bloqueio o aleatório. Desta forma, a membrana confeccionada pode ser empregada no tratamento de soluções de corantes coloridas, com as encontradas nos efluentes têxteis.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido durante todo o período da pesquisa, bem como à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e à Universidade Estadual de Maringá (UEM), pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- ANADÃO, P.; SATO, L. F.; WIEBECK, H.; DÍAZ, F.R.V. Preparo e caracterização de membranas compósitas de polissulfona e grafite. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu: PR, Outubro/2009.
- ALHOSHAN, M.; ALAM, J.; DASS, L.A.; AL-HOMAIDI, N. Fabrication of polysulfone/ZnO membrane: influence of ZnO nanoparticles on membrane characteristics. **Advances in Polymer Technology**, v. 32, nº 4, 2013.
- Arthanareeswaran G.; Devi S.T.K., Raajenthiren M. Effect of sílica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I. **Separation Purification Technology**, v. 64, nº 1, p. 38 – 47, 2008.
- BAI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, L. Morphology and mechanical properties of a new nanocrystalline cellulose/polysulfone composite membrane. **Advances in Polymer Technology**, v. 34, nº 1, p. 1 – 8, 2015.
- BARROS, S. T. D. **Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de fouling**. 2002, 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2002.
- BASSETI, F. DE. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2002.
- BELLINCANTA, T.; POLETO, P.; THURMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A., ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, v. 21, nº 3, p. 229 – 232, 2011.
- EREN, E.; SARIHAN, A.; EREN, B.; GUMUS H.; KOCAK, F.O. Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 1 – 8, 2015.
- FIORENTIN, L. D. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – Paraná, 2009.
- HABERT, S. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ, E-papers, 2006.
- HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws – Application to power – Law non – Newtonian fluids. **Transformation Institute Chemical**, v. 60, p. 183 – 187, 1982.

- JULIANO, L. N. **Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da indústria têxtil**. 2004. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-Santa Catarina, 2004.
- LOWRY, O. H.; ROSENBROUGH, N. J.; FARR, L.; RANDALL, R. J. Protein Measure with the Folin Phenol Reagent. **Journal Biological Chemistry**, v. 193, p. 265-275, 1951.
- MO, J. H.; LEE, Y. H.; KIM, J.; JEONG, J. Y.; JEGAL, J. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 429 – 434, 2008.
- MULDER, M., **Basic principles of membrane technology**. Estados Unidos, 2ª ed., Dordrecht, NL, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- PETRINIC, I.; ANDERSEN, N. P. R.; SOSTAR-TURK, S.; MARECHAL, A. M. L. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 512 – 518, 2007.
- POLETO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS, V. DOS, ZENI, M. Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida 66 preparadas com diferentes solventes. **Polímeros**, v. 22, n° 3, p. 273-277, 2012.
- SANTOS A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. V. Impacto dos Mediadores Redox na Remoção de Cor de Corantes Azo e Antraquinônico por Lodo Granular Anaeróbico sob Condições Mesofílicas e Termofílicas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 102-108, 2007.
- RIBEIRO, R. M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; FILHO, B. P. D. Potabilização de águas portadoras da bactéria Escherichia coli por meio de membranas poliméricas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n° 2, p. 85-90, 2004.
- RIBEIRO, R. **Preparo e utilizaca de membranas poliméricas assimétricas para producao de águas potáveis**. 2005. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2005.
- ROEHRS, I. C. **Preparação e caracterização da morfologia de membranas poliméricas**. 2014. 40 f. Trabalho (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2014.
- SALAH, A.; MOHAMMADI, T.; BEHBAHANI, R. M.; HEMATI, M. PES and PES/PAN blend ultrafiltration hollow fiber membranes for oily wastewater treatment: praparation experimental investigation, fouling, and modeling. **Advances in Polymer Technology**, v. 00, n° 2, 2014.
- SAHINKAYA, E.; UZAL, N.; YETIS, U.; DILCK, F. B. Biological treatment and nanfiltration of denim textile wastewater for reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1142 – 1148, 2008.
- SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1ª ed. São Paulo: ABES, 2001.
- SONG, H. J.; JO, Y. J.; KIM, S. Y.; LEE, J.; KIM, C. K. Characteristics of ultrafiltration membranes fabricated from polysulfone and polymer-grafted silica nanoparticles: effects of the particle size and grafted polymer on the membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 173 – 182, 2014.
- SUSUKI, F. F. M. **Preparo e utilização de membranas para a remoção de contaminantes remanescentes do processo de tratamento de água potável**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2007.
- TRINDADE, R. S. **Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração**. 2010. Trabalho (Diplomação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.
- ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Removal of safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. **Desalination**, v. 222, p. 348 – 356, 2008.

ELETROCOAGULAÇÃO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO: INFLUÊNCIA DOS ÍONS CLORETO NA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

Henrique Cesar Lopes Geraldino¹
Thábata Karoliny Formicoli de Souza Freitas²
Juliana Carla Garcia³
Julliana Izabelle Simionato⁴

Área de concentração: Engenharia Química
Grupo de trabalho: Processos de separação

RESUMO

Neste estudo nós avaliamos o uso de um eletrólito suporte (NaCl) para otimização do custo operacional no tratamento do efluente de laticínio. A célula eletrolítica foi composta por um béquer de 1,0 L e um eletrodo de Fe. Uma fonte de 10 A foi utilizada para fornecimento da corrente contínua. A concentração de NaCl (0,5 a 2,5 g L⁻¹) e o tempo de eletrólise (20 a 60 min) foram variados em pH 4,5 e corrente elétrica de 1,0 A. A máxima eficiência foi obtida com tempo de 40 min e 1,5 g L⁻¹ de NaCl, com uma redução de 99,4% da turbidez, 94,1% da cor e 91,6% da DQO. Após a adição do eletrólito foi possível evitar a perda da eficiência do processo devido ao efeito da passivação e diminuir o consumo de energia elétrica, reduzindo o custo operacional. Houve um aumento de 35% no desgaste do eletrodo com a adição do eletrólito suporte. O consumo de energia elétrica foi de 1,67 kWh m⁻³ e o custo R\$ 0,79 m⁻³. Com a adição do eletrólito houve uma redução de 287% no custo de energia, mostrando a viabilidade da aplicação de íons cloreto na redução do custo do processo de eletrocoagulação (EC) sem perda na eficiência do processo. Portanto, o tratamento eletrolítico do efluente industrial de laticínio foi considerado eficaz, com baixo custo operacional e alta degradação de poluentes.

Palavras-chave: Eletrodo de ferro, Efluente de Laticínio, Eletrólise.

ABSTRACT

In this study, we evaluate the use of a supporting electrolyte (NaCl) to optimize operating cost in the treatment of dairy industry wastewater. The electrolytic cell consisted of a beaker of 1.0 L and a Fe electrode. A source of 10 A was used to supply the direct current. The concentration of NaCl (0.5 to 2.5 g L⁻¹) and the electrolysis time (20 to 60 min) were mixed at pH 4.5 and electric current of 1.0 A. Maximum efficiency was obtained with a time of 40 min and 1.5 g L⁻¹ NaCl, with a reduction of 99.4% in turbidity, 94.1% of color and 91.6% of the COD. After the addition of electrolyte was possible to avoid the loss of process efficiency due to the passivation effect and decrease the energy consumption, reducing operating costs. There was a 35% increase in electrode wear with the addition of the supporting electrolyte. The electricity consumption was 1.67 kWh m⁻³ and the cost R\$ 0.79 m⁻³. With the addition of electrolyte was reduced by 287% in the energy cost, showing the feasibility of applying of chloride ions in reducing the cost of the electrocoagulation process (EC) no loss in the process efficiency. Therefore, the electrolytic treatment of dairy industrial wastewater was considered effective, with low operating costs and high degradation of pollutants.

Key-words: Iron electrode, Dairy wastewater, Electrolysis.

1 - Mestre em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – e-mail: henriqueclg@hotmail.com

2 - Acadêmico do curso de Pós-graduação em Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá – e-mail: thabata.karoliny@gmail.com

3 - Doutora em Química e professora do curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina – e-mail: jusimionato@gmail.com

4 - Doutora em Química e professora do curso de Química, Universidade Estadual de Maringá – e-mail: jucgarcia@ibest.com.br

1 - INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuais tem como objetivo a proteção da saúde pública, do meio ambiente e a conservação dos recursos hídricos. A fim de melhorar a qualidade dos processos industriais, o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado inúmeras técnicas e atividades, isso tem provocado uma produção em massa e, conseqüentemente, o aumento da geração de efluentes.

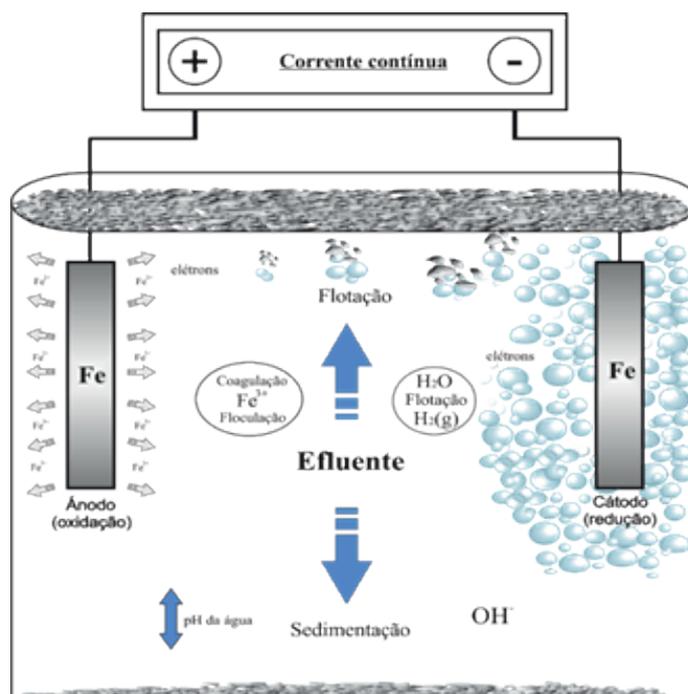
Do ponto de vista ambiental, há uma busca por novas tecnologias que visam processos químicos mais eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e de baixo custo. Essas tecnologias vêm ganhando espaço no desenvolvimento de processos de controle e monitoramento da poluição como um todo e, em particular, na poluição da água e das águas residuais (ANDRADE et al., 2009).

O tratamento por eletrocoagulação é considerado uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes líquidos, devido a sua elevada eficiência na desestabilização de pequenas partículas coloidais. Neste processo a coagulação e flotação ocorrem simultaneamente e os equipamentos utilizados são muito compactos e de fácil operação e instalação. Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de tratamento para os mais variados tipos de efluentes. (CHEN, 2004; BORBA et al., 2010; DE MENESES et al., 2012).

Na eletrocoagulação (EC) ocorre uma reação de oxirredução, sendo um fenômeno físico-químico não espontâneo, devido à necessidade de energia elétrica para que o mesmo ocorra. Para que o processo eletrolítico seja eficiente, é necessário que a passagem de corrente elétrica seja contínua e tenha uma voltagem suficiente para desencadear a reação. As placas condutoras ou bastões de metal utilizados no sistema são comumente conhecidos como eletrodos de sacrifício, e podem ser feitos do mesmo ou de diferentes materiais. O ânodo produz o agente coagulante através da oxidação do metal e o cátodo é responsável pela formação de microbolhas, geradas a partir do processo de redução, possibilitando assim a flotação das partículas (CRESPILHO e REZENDE, 2004; MOLLAH et al., 2004; BIANCHI, 2005).

Durante a etapa de geração eletroquímica ocorre a formação de complexos de Fe (Figura 1). Uma reação anódica dos íons metálicos (Fe^{3+}) dão origem aos flocos mediante a coagulação, enquanto que a redução catódica é responsável pelo processo de flotação das partículas através da ação das microbolhas de hidrogênio e oxigênio.

Figura 1: Interações que ocorrem dentro de um reator de EC.



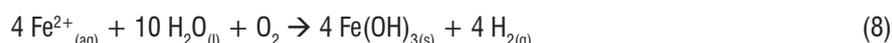
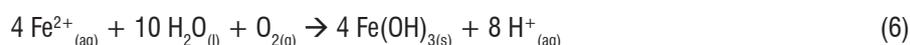
Fonte: modificado de Mollah et al. (2004).

Os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica podem formar íons monoméricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e complexos hidroxí-poliméricos, tais como: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ dependendo do pH da solução. Esses compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm forte afinidade por partículas dispersas e também íons que causam coagulação (MOLLAH et al., 2004).

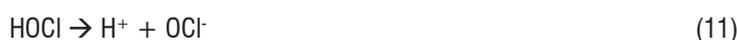
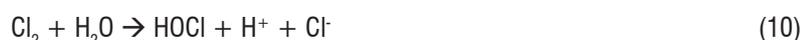
Durante a EC ocorrem várias reações químicas no reator na presença do Fe. As reações que descrevem a formação de hidróxidos de ferro podem ser apresentadas como provenientes de dois mecanismos distintos, formando hidróxidos ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}) (MOLLAH et al., 2001). No mecanismo 1, a oxidação do Fe e formação de (Fe^{2+}) no ânodo estão representadas nas reações 1 e 2. A evolução do hidrogênio gasoso no cátodo e reação global da EC estão representadas nas reações 3 e 4, respectivamente:



No mecanismo 2, a oxidação do Fe e formação de (Fe^{3+}) no ânodo estão representadas nas reações 5 e 6. A evolução do hidrogênio gasoso no cátodo e reação global da EC estão representadas nas reações 7 e 8, respectivamente:



Em solução que contenha íons cloreto ocorre a geração eletroquímica de hipoclorito/cloro, sendo representadas nas reações 9, 10 e 11 (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004):



Nós realizamos o tratamento de efluente industrial de laticínio através da técnica de eletrocoagulação. O cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado como eletrólito suporte na otimização do custo operacional, tendo a finalidade de reduzir o potencial elétrico do sistema e o tempo de eletrólise.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente de laticínio

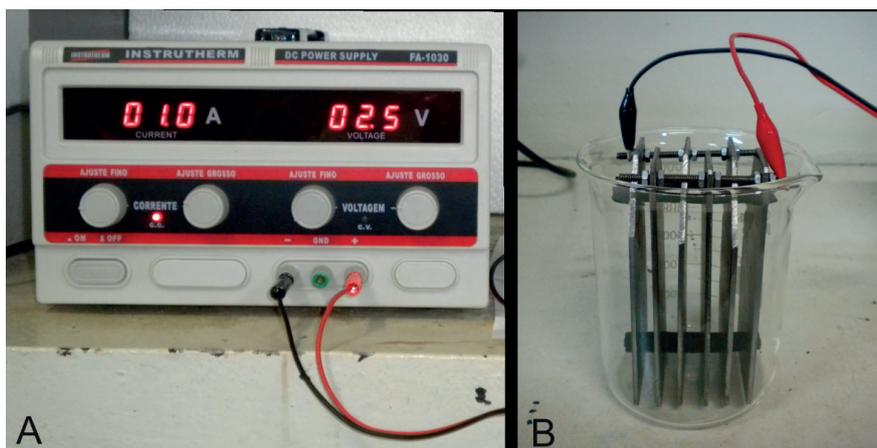
O efluente foi coletado em uma indústria de laticínio localizada a 75 km de Maringá e encaminhado para análises no laboratório GPDMA da UEM. A caracterização físico-química do efluente foi realizada pelos seguintes parâmetros: condutividade (TecnoPON CA150), cor (Hack 2100Q), Demanda

Química de Oxigênio (DQO) (digestor Marconi MA4004 e espectrofotômetro Perkin Elmer L25), pH (Hanna Instruments HI221), temperatura (Icotherm) e turbidez (Max Labor). As análises seguiram as metodologias descritas em Apha (2005), e todas foram realizadas em triplicatas.

Procedimento experimental

O experimento foi montado em escala laboratorial e em regime de batelada. A célula eletrolítica foi composta por um reator de vidro com capacidade para 1,0L de efluente, e um eletrodo de Fe monopolar composto por seis placas em arranjo paralelo vertical (14,0 x 6,0 x 0,3 cm). As placas foram interligadas com parafusos formando os conjuntos de cátodos e ânodos e o isolamento elétrico foi feito com tubos de borracha. A fonte de alimentação de corrente contínua (Instrutherm DC Power Supply) possuía capacidade máxima de 10 A e 30 V (Figura 2).

Figura 2: Sistema de EC em escala laboratorial. A: fonte de corrente contínua, B: célula eletrolítica.



As condições operacionais da EC sem adição de NaCl foram determinadas previamente: tempo de reação de 60 min, corrente elétrica de 1,5 A e pH 4,5. Nestas condições foi possível remover 99% da turbidez, 90% da cor e 92% da DQO (GERALDINO et al., 2015). Para a EC com adição de eletrólito suporte, a concentração de NaCl (0,5 a 2,5 g L⁻¹) e o tempo de eletrólise (20 a 60 min) foram variados em função do pH 4,5 e corrente elétrica de 1,0 A. A perda de massa do eletrodo pela corrosão do ferro foi avaliada através da aferição da massa inicial e final das placas, utilizando uma balança de precisão (Marte AY220) e considerando a média entre os valores.

Todos os ensaios foram conduzidos adotando o procedimento de inversão de polaridade, realizado no intervalo de cada batelada, afim de evitar qualquer tipo de influência nos resultados pelo fenômeno da passivação.

Avaliação do consumo de energia

O consumo de energia elétrica em (Wh m⁻³) foi avaliado através da comparação dos valores de voltagem e amperagem aplicadas nos ensaios com e sem a adição do eletrólito. O consumo de energia elétrica em um sistema eletrolítico que utiliza reator em batelada pode ser expresso com a (equação 01) proposta por Kobya et al. (2006). Para esta análise foi utilizado como referência a tarifa de energia elétrica, classe industrial da Companhia Paranaense de Energia (Copel) (R\$ 0,47558 kW h⁻¹) com base no mês de abril de 2015. O valor do consumo de energia e o custo operacional são expressos em kWh m⁻³ e R\$ m⁻³, respectivamente.

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (01)$$

Em que:

- C_{energia} = consumo de energia (Wh m⁻³).
- U = tensão elétrica aplicada no sistema (V).
- i = corrente elétrica aplicada (A).
- t = tempo de aplicação da corrente (h).
- V = volume de efluente tratado (m³).

Análises estatísticas

Para avaliação dos efeitos da concentração do NaCl e do tempo de eletrólise foi realizado um Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR), contendo 4 pontos fatoriais (2^2), 3 pontos centrais (replicatas) e 4 pontos axiais ($2x_n$) (Tabela 1). Esta metodologia consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes). É uma técnica estatística baseada no emprego de planejamentos fatoriais que tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO et al., 2010). Foram propostos modelos baseados nos coeficientes mais significativos (equações 02, 03 e 04) para os parâmetros turbidez, cor e DQO, respectivamente, sendo estatisticamente confiáveis a 95% ($p < 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do software Statistica 10 (STATSOFT INC., 2011).

Tabela 1: Variáveis independentes com seus respectivos valores codificados e reais.

Variáveis independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Tempo de eletrólise (min)	20	30	40	50	60

3 - DESENVOLVIMENTO

A caracterização inicial do efluente da indústria de laticínio mostrou uma alta concentração de matéria orgânica dissolvida. A DQO medida foi de 12.000 mg L⁻¹, a turbidez 1.500 NTU, cor 13.500 mg Pt L⁻¹, condutividade elétrica 1.120 $\mu\text{S cm}^{-1}$, temperatura 24,5 °C, ferro dissolvido 2,0 mg L⁻¹ e pH 3,5.

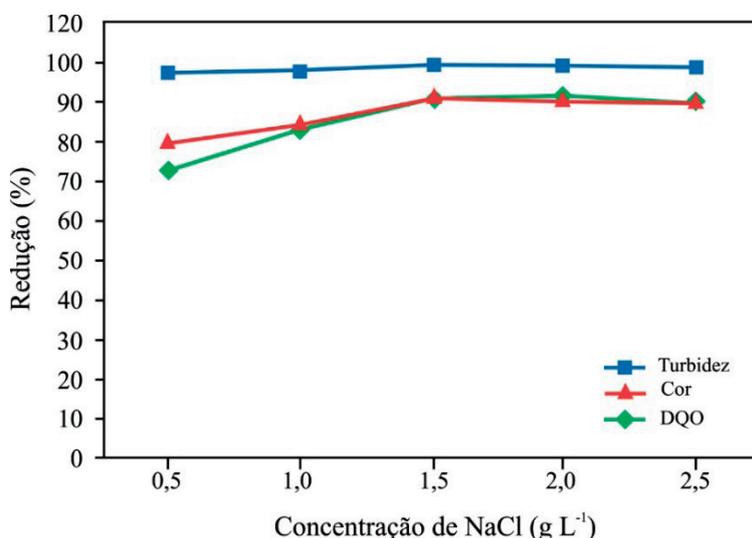
A Tabela 2 apresenta as medidas experimentais de remoção percentual da DQO, cor e turbidez em diferentes concentrações de NaCl e tempo, com pH 4,5 e corrente de 1,0 A. Os experimentos 04, 06, 08, 09, 10 e 11 foram os que apresentaram as maiores remoções, com valores acima de 90%. Dentre eles, a máxima eficiência de EC foi observada no experimento 10 com uma remoção de 99,4% da turbidez, 91,4% de cor e 91,6% da DQO. O experimento 4 (92,0%) obteve uma remoção de DQO superior em 0,4% em relação ao experimento 10 (91,6%), porém ao considerar a relação custo/benefício, essa porcentagem de remoção não é considerada significativa, pois precisaria aumentar em 10 min o tempo de eletrólise e 0,5 g L⁻¹ na concentração de NaCl, aumentando o custo operacional do sistema.

Tabela 2: Planejamento DCCR para a otimização do processo de EC do efluente de laticínio utilizando o experimento fatorial 2^2 em pH 4,5 e corrente 1,0 A e suas respectivas reduções percentuais de turbidez, cor e DQO.

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Eficiência (%)		
	NaCl	Tempo	NaCl (g L ⁻¹)	Tempo (min)	Turbidez	Cor	DQO
01	-1	-1	1,0	30	97,4	76,3	64,4
02	+1	-1	2,0	30	98,8	81,6	80,0
03	-1	+1	1,0	50	98,4	84,9	83,6
04	+1	+1	2,0	50	99,2	91,3	92,0
05	-1,41	0	0,5	40	98,2	79,9	73,6
06	+1,41	0	2,5	40	99,0	90,3	89,9
07	0	-1,41	1,5	20	88,7	66,1	50,8
08	0	+1,41	1,5	60	99,0	90,9	91,0
09	0	0	1,5	40	99,3	90,6	90,7
10	0	0	1,5	40	99,4	91,4	91,6
11	0	0	1,5	40	99,2	90,5	90,3

A Figura 3 apresenta o efeito da variação da concentração do eletrólito (NaCl) na eficiência da remoção da turbidez, cor e DQO do efluente industrial de laticínio. A turbidez apresentou remoções de 99% em todas as concentrações, indicando que para a remoção da matéria orgânica suspensa pode ser utilizada qualquer concentração. No entanto para remoção da cor e DQO houve uma variação significativa em relação a concentração de NaCl. Foi observado que aumentando a concentração de NaCl até $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ocorreu um aumento gradual na remoção da cor e DQO. Após esta concentração, a porcentagem de remoção permaneceu inalterada.

Figura 3: Eficiência na remoção da turbidez, cor e DQO em relação à concentração de NaCl.



Ao relacionar a eficiência na remoção dos parâmetros com a concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl da Tabela 2 e da Figura 3, nota-se que no experimento 7 as remoções não foram eficientes, quando aplicado tempo reduzido (20 min). E o experimento 8 mostrou que em tempo elevado de eletrólise (60 min) as remoções foram superiores a 90% em todos os parâmetros. Porém, com 40 min de eletrólise é possível obter as maiores porcentagens de remoção, o que indica a inviabilidade da aplicação de tempo de eletrólise mais elevado.

A Tabela 3 apresenta os valores de condutividade final do efluente que apresentou variações de 1.475 a $3.920 \mu\text{S cm}^{-1}$, mostrando que em todos os experimentos a condutividade final foi superior a inicial. A EC é altamente dependente da condutividade do efluente, e quando realizada sob valores muito baixos de condutividade, tendem a não apresentar um bom desempenho, por isso o uso de eletrólito suporte torna-se muito frequente.

Em relação ao pH, os valores finais foram superiores ao inicial e apresentaram variações de 5,85 a 6,78. O pH afeta tanto a eficiência de corrente como a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Este parâmetro é importante para se obter os produtos da hidrólise do metal decorrentes das reações dos eletrodos e do eletrólito dentro da célula eletrolítica. A formação de hidrogênio e íons hidroxila no cátodo são favorecidos pelo pH adequado (KOREN e SYVERSEN, 1995). No ponto de otimização do sistema o pH apresentou valor de 6,30, atendendo ao limite estabelecido em norma (5 a 9) como padrão de lançamento em corpos receptores (BRASIL, 2011).

Os valores de Fe residual também estiveram em conformidade com a norma, que estabelece um limite de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente final. A presença do eletrólito NaCl proporcionou um aumento da corrosão do Fe gerando uma quantidade maior de resíduos no efluente, porém o uso de baixas amperagens no sistema resultou em valores inferiores a $15,0 \text{ g L}^{-1}$ em todos os ensaios ($2,12$ a $8,20 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabela 3: Condutividade, pH e residual de ferro do efluente tratado.

NaCl (g L ⁻¹)	Condutividade (μS cm ⁻¹)	pH	Ferro residual (mg L ⁻¹)	Cloro (mg L ⁻¹)
0,5	1.475	5,85	2,12	0,03
1,0	2.080	6,12	3,77	0,09
1,5	2.730	6,30	6,46	0,12
2,0	3.656	6,78	8,20	0,16
2,5	3.920	6,55	8,85	0,25

Reações secundárias também foram observadas durante o processo de EC, como a presença de gás cloro no efluente tratado. Isso ocorre devido à presença de íons cloreto, levando à formação de Cl₂ no ânodo, que na presença de água, forma os íons hipoclorito que são oxidantes fortes capazes de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente. A geração deste ânion pode representar uma das grandes vantagens da EC, uma vez que os processos de geração de cloro podem ser utilizados na desinfecção da água, como também na eliminação de odores indesejáveis (VLYSSIDES et al. 1999; CHEN, 2004; GE et al. 2004; GOLDBERGER et al. 2005). Tal aplicação, porém, exige maior controle do processo, considerando que espécies organocloradas poderiam ser formadas nessas condições (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Análises realizadas no efluente tratado confirmaram a presença de cloro residual, sendo encontrados valores na faixa de 0,03 a 0,25 mg L⁻¹; estes resultados variaram de acordo com a concentração de eletrólito. Apesar do uso de íons cloreto, o cloro residual apresentou baixa concentração, devido ao baixo potencial aplicado no processo de EC (1,0 A). A presença de cloro, mesmo em baixa concentração, contribuiu para a eliminação de odores, pois o efluente tratado não apresentou odor característico de efluente de laticínio.

Em relação aos parâmetros operacionais, o consumo e o custo de energia elétrica foram calculados com base nos valores otimizados dos experimentos, conduzidos sem adição do eletrólito (60 min, 1,5 A e 3,2 V) e com adição do eletrólito na concentração de 1,5 g L⁻¹ de NaCl (40 min, 1,0 A e 2,5 V).

Consumo e custo de energia elétrica do tratamento por EC sem adição do eletrólito (equação 01):

$$C_{\text{energia}} = \frac{3,2V \times 1,5A \times 3,600s}{0,001 \text{ m}^3} = \frac{17,280}{3,600} = 4,80 \text{ k W h m}^{-3}$$

$$\text{Custo} = 4,8 \text{ k W h m}^{-3} \times \text{R\$ } 0,47558 = \text{R\$ } 2,28 \text{ m}^{-3}$$

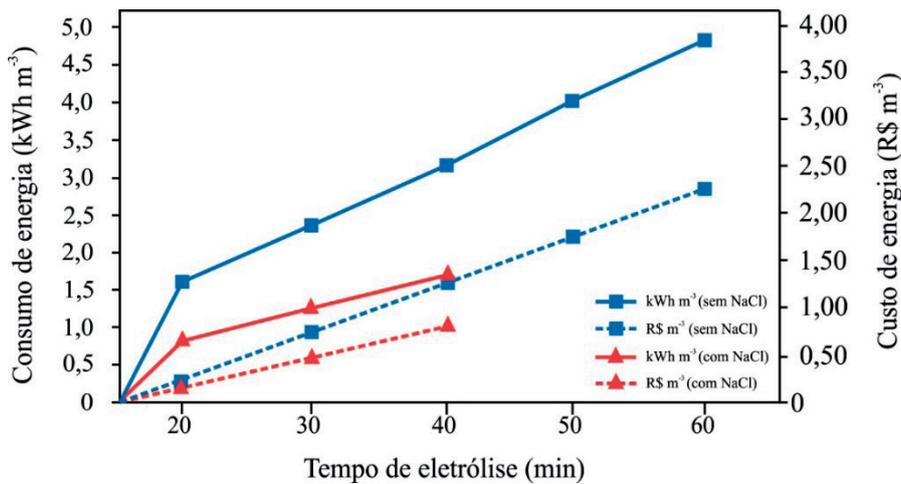
Consumo e custo de energia elétrica do tratamento por EC com adição do eletrólito (equação 01):

$$C_{\text{energia}} = \frac{2,5V \times 1,0A \times 2,400s}{0,001 \text{ m}^3} = \frac{6,000}{3,600} = 1,67 \text{ k W h m}^{-3}$$

$$\text{Custo} = 1,67 \text{ k W h m}^{-3} \times \text{R\$ } 0,47558 = \text{R\$ } 0,79 \text{ m}^{-3}$$

O consumo de energia elétrica do experimento conduzido sem o NaCl foi 287% maior em relação ao experimento que utilizou o NaCl. O custo de energia para tratar 1m³ de efluente foi de R\$ 2,28 m⁻³ sem o uso do eletrólito, e com a adição do eletrólito o custo de energia caiu para R\$ 0,79 m⁻³. Isso ocorreu, principalmente, devido à redução de corrente elétrica de 1,5 A para 1,0 A e também do tempo de eletrólise de 60 min para 40 min (Figura 4).

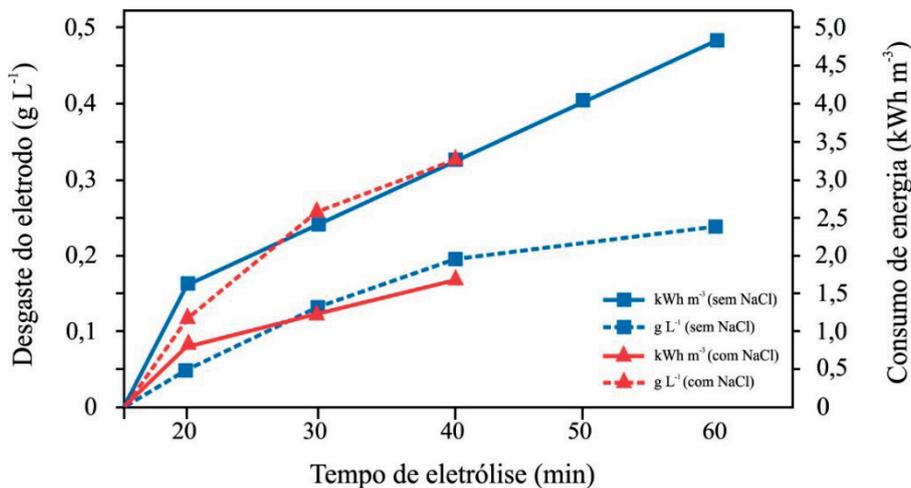
Figura 4: Comparação do consumo e custo de energia elétrica no tratamento por EC com e sem NaCl em relação ao tempo de eletrólise.



Outros estudos também abordaram o custo operacional em sistemas de EC no tratamento de efluente da indústria de laticínio. Kushwaha et al. (2010) realizaram uma redução de compostos orgânicos em efluente de laticínio por EC, com eletrodo de Fe. A corrente elétrica utilizada foi de 270 A m⁻² durante 50 min de experimento em pH 7,0. A eficiência na redução de DQO foi de aproximadamente 70% e o custo operacional foi de US\$ 2,55. Yavuz et al. (2010) desenvolveram um estudo de EC com efluente de laticínio de uma indústria da Turquia usando um eletrodo combinado de Al/Fe. Os autores conseguiram uma redução de 70% da DQO usando densidade de corrente de 20 A cm⁻² e o custo operacional do sistema foi de 0,79 € m⁻³. Varank e Sabunco (2014) realizaram o tratamento de efluente de uma indústria de laticínio utilizando eletrodos de Al e Fe. Com o eletrodo de Fe a eficiência na remoção de DQO foi de 98,84% e o custo operacional encontrado pelos autores foi de 0,54 € m⁻³.

A Figura 5 apresenta os resultados do desgaste sofrido pelo eletrodo com adição do eletrólito suporte em relação ao consumo de energia elétrica do sistema. A adição de NaCl aumentou o desgaste do eletrodo em 35%, porém houve uma grande redução do consumo de energia. A energia elétrica é o principal custo do sistema, portanto o uso de eletrólito suporte torna-se viável mesmo com o aumento da corrosão do eletrodo.

Figura 5: Comparação do desgaste do eletrodo em relação ao custo de energia elétrica em um sistema de EC, utilizando eletrólito suporte (1,5 g L⁻¹ NaCl) e sem eletrólito.



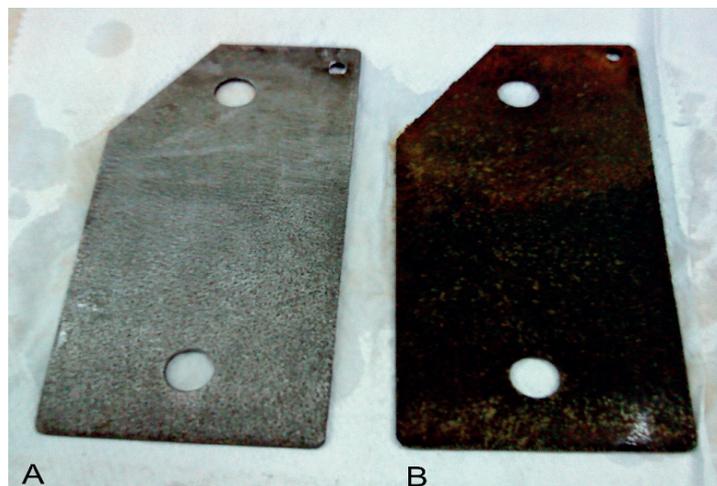
Bensadok et al. (2011) realizaram um estudo de EC para o tratamento de efluente de laticínio utilizando eletrodos de Al e Ti/Pt. Neste estudo os autores também aplicaram o NaCl como eletrólito suporte e a dosagem que apresentou melhor eficiência foi de 1,5 mg L⁻¹, usando uma corrente de 50 Am⁻² e pH 6,6.

Com o uso de NaCl em dosagem de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi possível remover 80% da DQO, além de proporcionar um baixo custo ao sistema, já que tal eficiência foi alcançada em apenas 2 min de experimento.

A Figura 6 mostra o efeito da oxidação do ferro através de um comparativo do aspecto geral da placa antes e após o processo de EC. Após a EC a placa de Fe apresentou uma coloração escura e aspecto de ferrugem devido aos processos oxidativos.

Figura 6: Aspecto geral das placas de Fe do eletrodo.

A: placa de Fe antes do início dos experimentos; B: placa de Fe após a EC.



Outro fator que afeta o desempenho da EC é o fenômeno da passivação, que afeta a eficiência do sistema por inibir a corrosão do eletrodo. Este fenômeno consiste no depósito de uma fina camada na superfície do eletrodo, impedindo a dissolução do metal e a transferência de elétrons, limitando assim a geração do agente coagulante (HOLT, 2005). Várias alternativas vem sendo estudadas para resolver este problema, como adotar a inversão de polaridade durante os experimentos, realizar a limpeza periódica das placas utilizando meios mecânicos ou químicos e a adição de íons cloreto (Cl^-). A inversão de polaridade tem sido uma alternativa simples e eficaz neste processo e quando aliada à ação dos íons cloreto, dificulta o desenvolvimento desta camada passivadora, devido a ação corrosiva do eletrólito que provoca uma espécie de “escavação” na superfície do eletrodo (MAMERI et al. 1998; HOLT et al. 2005).

O eletrólito cloreto de sódio (NaCl), além de ter a função de aumentar a condutividade do efluente e diminuir o potencial necessário para gerar uma determinada densidade de corrente, também possui a vantagem de prevenir a passivação. Isso se dá devido aos ânions Cl^- gerados no processo, que são capazes de dissolver a camada passiva formada espontaneamente na superfície dos eletrodos (HU et al., 2003; CRESPILO e REZENDE, 2004; MOUEDHEN et al., 2008; TROMPETTE e VERGNES, 2009).

Muitos estudos apontam a redução na eficiência do tratamento por EC quando não se aplica a inversão de polaridade. Geraldino et al. (2015) comparam a eficiência do tratamento de efluente de laticínio em ensaios conduzidos sem e com a inversão de polaridade. Os autores observaram que a partir do quarto ensaio, ou seja, após 4 h de tratamento sem inversão de polaridade, a eficiência do sistema começou a reduzir gradualmente, sendo que a passivação afetou principalmente a eficiência na redução de cor e DQO. Na DQO a maior eficiência foi de aproximadamente 92% nas primeiras horas de experimento, e após 10 h de experimento a eficiência registrada foi de 60%. A cor foi mais afetada pela passivação apresentando valor inicial de 90%, e após 5 h de experimento a eficiência reduziu para 42%.

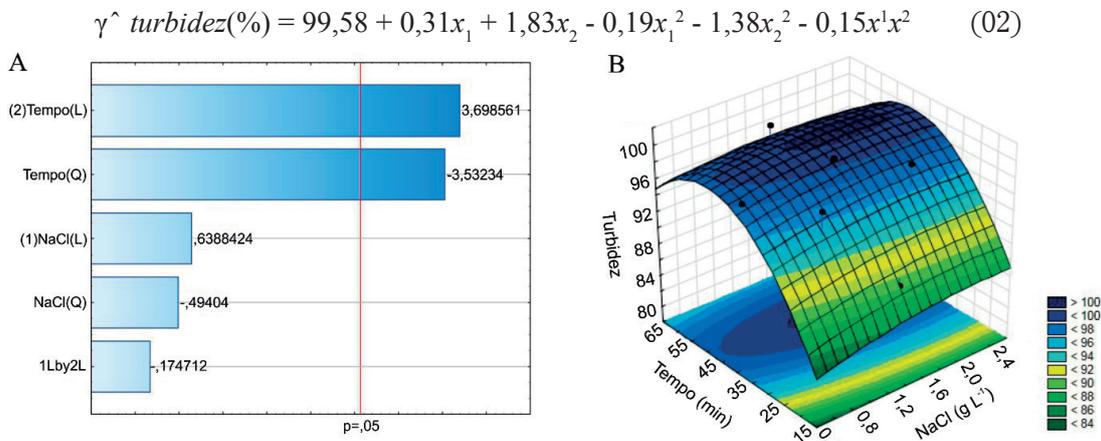
Palahouane et al. (2015) realizaram um estudo da superfície do eletrodo durante a EC na remoção de íon de flúor proveniente de águas residuais fotovoltaicas pré-tratadas. Com a passivação, o eletrodo apresentou mudanças em sua superfície, como aspereza e micro-rugosidade. O estudo mostrou que durante os 90 min de ensaio ocorreram variações em relação a micro-rugosidade do eletrodo, sendo que o valor inicial foi de $0,5 \mu\text{m}$, com picos chegando a $3,0 \mu\text{m}$ após 60 min e valor final de aproximadamente $2,0 \mu\text{m}$.

Este tipo de estudo é importante porque mostra o comportamento da passivação atuando durante o experimento de EC. Isso indica que em alguns casos existe a necessidade de se realizar a inversão de

polaridade em ciclos mais curtos, e até mesmo várias vezes durante um experimento. Equipamentos como inversores de polaridade podem ser usados para esta tarefa, invertendo os polos anódicos e catódicos de acordo com intervalos pré-estabelecidos.

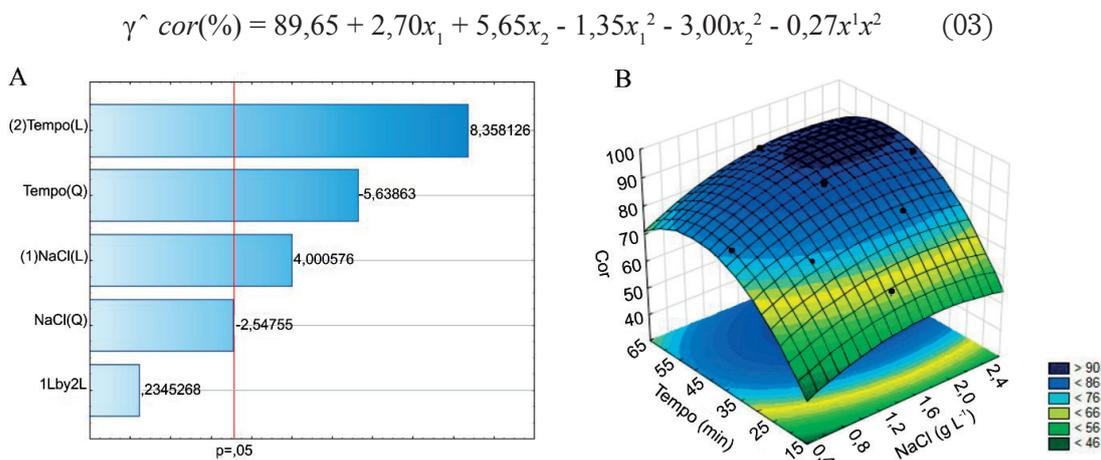
As análises estatísticas identificaram quais os efeitos foram mais significativos para 95% de confiança nos níveis estudados, conforme pode ser observado nos gráficos de pareto e superfície de resposta. Os resultados apresentados na Figura 7 referem-se aos percentuais de redução de turbidez, mostrando que apenas o tempo apresentou efeito significativo, com valores de 3,698561 e -3,53234. Isso indica que para este parâmetro, as variações de NaCl e a interação entre os fatores não geraram efeitos significativos na eficiência. Para uma análise mais detalhada foi construído um gráfico de superfície de resposta mostrando as interações em relação à redução de turbidez. A redução da turbidez apresenta maior eficiência em níveis mais elevados de tempo, variando de 40 a 60 min. A concentração de NaCl não apresentou muita influência neste parâmetro, pois a eficiência na redução de turbidez foi superior a 98% em todas as concentrações de NaCl. O coeficiente de determinação foi $R^2=0,8465$ indicando que aproximadamente 85% da variância experimental pode ser explicada pelo modelo de segunda ordem proposto (equação 02).

Figura 7: Gráfico de pareto (A) e superfície de resposta (B) referente à redução do parâmetro turbidez.



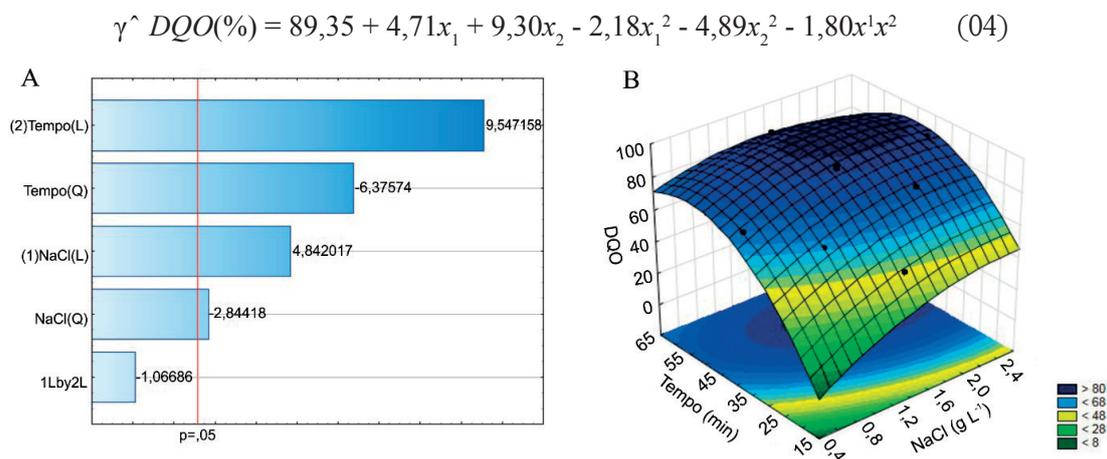
As variáveis tempo e concentração de NaCl tiveram influencia significativa na redução de cor (Figura 8). O tempo apresentou valores de 8,358126 e -5,63863 exercendo uma maior influência, NaCl obteve valor de 4,000576 e a interação entre as variáveis não apresentou influência significativa. A análise de superfície de resposta mostrou ser mais favorável aos níveis elevados de tempo e concentração de NaCl, com maior eficiência em tempo superior a 40 min e concentração de NaCl maior que 1,5 g L⁻¹. Para este parâmetro o coeficiente de determinação foi $R^2=0,95929$, indicando que aproximadamente 96% da variância experimental pode ser explicada pelo modelo de segunda ordem (equação 03).

Figura 8: Gráfico de pareto (A) e superfície de resposta (B) referente à redução do parâmetro cor.



A Figura 9 apresenta os resultados da DQO, e mostra que o tempo exerceu efeito mais significativo, apresentando valores de 9,547158 e -6,37574. A concentração de NaCl também foi significativa e seus valores foram 4,842017 e -2,84418. Assim como nos demais parâmetros a interação entre os fatores não apresentou efeito significativo no sistema. A análise de superfície de resposta indicou uma melhor eficiência em níveis mais elevados de tempo, acima dos 40 min, e com dosagem de NaCl variando de 1,0 a 2,5 g L⁻¹. O coeficiente de determinação foi estimado em R²=0,96904, indicando que aproximadamente 97% da variância experimental pode ser explicada pelo modelo de segunda ordem (equação 04).

Figura 9: Gráfico de pareto (A) e superfície de resposta (B) referente à redução do parâmetro DQO.



De uma forma geral as análises estatísticas determinaram que o ponto ótimo do experimento ocorreu com tempo de 40 min e 1,5 g L⁻¹ de NaCl, com eficiência na redução dos parâmetros em 99,4% de turbidez, 91,4% de cor e 91,6% de DQO. Demais experimentos também apresentaram resultados semelhantes, isso pode ser observado no experimento (04) que obteve 92% de redução da DQO, porém este valor foi alcançado com níveis mais elevados de tempo (50 min) e dosagem de NaCl (2,0 g L⁻¹).

4 - CONCLUSÃO

O tratamento eletrolítico do efluente da indústria de laticínio utilizando eletrólito suporte foi considerado eficiente devido à elevada degradação de matéria orgânica, alcançando eficiência na remoção de turbidez, cor e DQO superiores a 90%. Ambos os processos apresentaram bom desempenho em relação à eficiência do tratamento, porém a adição do eletrólito suporte proporcionou os melhores resultados.

Com a adição de Cl⁻ também foi possível reduzir o potencial elétrico, levando a um menor consumo de energia e custo do sistema, além de auxiliar no controle da passivação. Houve um aumento de 35% no desgaste do eletrodo após a adição do eletrólito suporte, porém o custo de energia foi 287% menor. Isso mostra que o uso de íons cloreto foi viável no tratamento de efluente de laticínio, uma vez que a energia elétrica é considerada um dos principais custos em um sistema de EC.

Devido à eficiência no tratamento, grande parte do efluente poderia ser reutilizado em outros processos, como: lavagem de pisos em áreas externas, lavagem de caminhões, abastecimento de torres de resfriamento e caldeiras. O uso do eletrólito suporte poderia ser otimizado a fim de produzir níveis mais elevados de cloro no efluente tratado, melhorando assim a qualidade do produto a ser reutilizado. O reuso também possibilitaria uma maior redução de custo no processo de tratamento.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores H. C. L. G e T. K. F. S. F agradecem a CAPES, CNPq, FAPESB e Fundação Araucária pela bolsa de estudo cedida para obtenção deste trabalho. Todos os autores agradecem a UEM, UTFPR-campus Londrina e a UESB pelo apoio a pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; DA SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2024-2030, 2009.
- APHA-American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. Washington, D.C.: Public Health Association, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. Ed. Porto Alegre: Bockman, 2010, 414p.
- BENSADOK, K.; EL HANAFAI, N.; LAPICQUE, F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. **Desalination**, v. 280, p. 244-251, 2011.
- BIANCHI, J. C. A.; ALBRRECHT, C. H.; MAIA, D. J. **Universo da química: volume único**. 1. ed. São Paulo: TD, 2005.
- BORBA, F. H.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; MORA, N. D. ESPINOZA-QUINÔNES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; YASSUE, P. H.; NASCIMENTO, R. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, p. 36-47, 2010.
- BRASIL-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.
- CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Electroflotação: princípios e aplicações**. RiMa Publisher: São Paulo, SP, 2004, 74p.
- DE MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; DE ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012.
- GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H. New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 36, n. 1, p. 33-39, 2004.
- GERALDINO, H. C. L.; SIMIONATO, J. I.; FREITAS, T. K. F. S.; GARCIA, J. C.; CARVALHO J. R. O.; CORRER, C. J. Efficiency and operating cost of electrocoagulation system applied to the treatment of dairy industry wastewater. **Acta Scientiarum Technology**, v. 37, n. 3, 2015.
- GERALDINO, H. C. L.; SIMIONATO, J. I.; FREITAS, T. K. F. S.; GARCIA, J. C.; SOUZA, N. E. Evaluation of the electrode wear and the residual concentration of iron in a system of electrocoagulation. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-11, 2015.
- GOLDER, A. K., HRIDAYA, N., SAMANTA, A. N., RAY, S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 127, p. 134-140, 2005.
- HOLT, P. K.; BARTON, G.; MITCHELL, C. The Future for Electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59 p. 355-367, 2005.

- HU, C.Y.; LO, S.L.; KUAN, W.H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. **Water Research**, v.37, p. 4513-4523, 2003.
- KOBYA, M., HIZ, H., SENTURK, E., AYDINER, C., DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 190, p. 201-211, 2006.
- KOREN, J.P.F.; SYVERSEN, U. State-of-the-art Electroflocculation. **Filtration and Separation**, v.32, n. 2, p. 153-156, 1995.
- KUSHWAHA, J.P.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residual disposal. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 198-205, 2010.
- STATSOFT, INC. **Statistica (data analysis software system)**, version 10. Tulsa, USA, 2011.
- MAMERI, N., YEDDOU, A. R., LOUNICI, H., BELHOCINE, D., GRIB, H., BARIOU, B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. **Water Research**, v.32, n. 5, p. 1604-1612, 1998.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC): science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, p. 29-41, 2001.
- MOLLAH, M.Y.A., MORKOVSKY, P., GOMES, J.A. G., KESMEZ, M., PARGA, J., COCKE, D.L., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.
- MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; DE PETRIS WERY, M.; AYEDI, H. F Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 124–135, 2008.
- PALAHOUANE, B.; DROUCHE, N.; AOUDJ, S.; BENSADOK, K. Cost-effective electrocoagulation process for the remediation of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.22, p. 127-131, 2015.
- RAJKUMAR, D. e PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Material**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.
- TROMPETTE, J.L.; VERGNES, H. On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes, **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1282–1288, 2009.
- VARANK, G. e SABUNCU, M. E. Application of Central Composite Design approach for dairy wastewater treatment by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes: modeling and optimization. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-22. 2014.
- VLYSSIDES, A. G.; KARLIS, P.K.; ZORPAS, A. A. Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes. **Environmental International**, v.5, n. 25, p. 663-670, 1999.
- YAVUZ, Y.; ÖCAL, E.; KOPARAL, A. S.; ÖGÜTVEREN, U. B. Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe–Al plate electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.86, p. 964-969, 2011.

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FIBRAS RECICLADAS DE PAPELÃO ONDULADO (OCC) SUBMETIDAS AO TRATAMENTO ENZIMÁTICO APÓS O PROCESSO DE REFINAÇÃO

Marcilene Rocha¹

Rodrigo José Ferreira Lopes²

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Produção de papel

RESUMO

As fibras recicladas OCC utilizadas na fabricação de papel para embalagem tendem a perder sua capacidade de formação devido aos danos estruturais causados pelo processo de reciclagem. A busca pela melhoria da qualidade dessas fibras tem interessado a indústria papeleira, e com isso estudos nessa área estão sendo desenvolvidos para buscar alternativas que permitam melhorias no que diz respeito à qualidade das fibras recicladas. Este trabalho tem como objetivo caracterizar as fibras recicladas OCC (Old Corrugated Containers) submetidas ao tratamento enzimático com celulase comercial após o processo de refinação, avaliando os efeitos do tratamento na qualidade da polpa. Para tal, a polpa foi submetida à refinação com tempo fixo de 10 minutos, em seguida foram aplicadas as enzimas em dosagens de 0,02% e 0,05% em massa de enzima por massa seca de polpa durante 1 hora e mais a amostra de controle sem a aplicação de enzimas, mantendo a temperatura em 50 e 55°C. A caracterização química se deu através da análise do número kappa, o qual mede a quantidade de lignina residual da polpa e da viscosidade que mede o grau médio de polimerização da celulose. Os impactos físicos foram avaliados através do grau de drenabilidade, medido pela análise do grau Shopper Riegler (°SR). A caracterização morfológica das fibras foi realizada através do MORFI determinando comprimento médio, largura média e porcentagem de finos, buscando o efeito provocado pelas enzimas correlacionando com o potencial Zeta e microscopia ótica. Observou-se que houve uma queda de 15% em relação ao °SR entre a amostra de controle e aplicação de 0,05% de enzima, indicando uma melhora na drenagem, o que pode contribuir para economia de vapor na secagem e aumento de produção. Também se observou redução na viscosidade e pouca variação de percentual de finos.

Palavras-chave: Enzimas; celulase; fibra reciclada; refinação.

ABSTRACT

The recycled OCC fibers used in the manufacture of packaging paper tend to lose their forming ability due to structural damage caused by the recycling process. The quest for improved quality of the fibers has interested the paper industry, and with this, studies in this area are being developed to seek alternatives to improvements with regard to the quality of recycled fibers. This work aims to characterize the recycled fibers OCC (Old Corrugated Containers) submitted to enzymatic treatment with commercial cellulase after the refining process, evaluating the effects on the quality of the pulp. For this purpose, the pulp was subjected to refining with a fixed time of 10 minutes, and then the enzymes were applied at dosages of 0.02% and 0.05 mass% of enzyme by dry weight pulp during 1 hour and over the sample without the use of enzymes control, keeping the temperature at 50 to 55 ° C. The chemical characterization was made through the analysis

1 - Engenheira química, Faculdade de Telêmaco Borba - FATEB, Técnico de ensino Jr no SENAI, Av. Presidente Kennedy 66 Centro, Telêmaco Borba/PR. marcilene.santos@pr.senai.br

2 - Tecnólogo em Gestão Ambiental, UTFPR, Professor na FATEB - Av. Marechal Floriano Peixoto s/n Alto das Oliveiras, Telêmaco Borba/PR. rodrigo_jfl@hotmail.com

of the kappa number, which measures the amount of residual lignin from pulp and measuring the viscosity average degree of polymerization of the cellulose. Physical impacts were assessed by the degree of drainability, measured by analysis of the degree Shopper Riegler ($^{\circ}$ SR). The characterization fiber morphology was performed by determining MORFI medium length, medium width and percentage of fines, seeking the effect caused by enzymes correlating with the Zeta potential and optical microscopy. It was observed that there was a decrease of 15% over $^{\circ}$ SR between the control sample and applying 0.05% enzyme, indicating an improvement in drainage, which can contribute to economy in the drying steam production and increased. It was also observed reduction in viscosity and little variation in percentage of fines.

Key-words: *Enzymes; cellulase; recycled fiber; refining.*

1 - INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a busca do desenvolvimento sustentável aliada ao aumento do uso de aparas na produção de embalagens e ao desenvolvimento tecnológico tem impulsionado a busca por matérias-primas que possam agregar valor aos produtos e ao mesmo tempo atender às exigências ambientais e sociais.

Ao longo dos anos, a indústria de fibra secundária (fibra reciclada) vem contribuindo cada vez mais com o setor papelero. No Brasil, a taxa de reciclagem de papel é de aproximadamente 45,4% (CEMPRE, 2007). O papelão ondulado é o tipo de papel mais reciclado, correspondendo com 66,3% do total (BRACELPA, 2009), com uma taxa de recuperação de 77,4% (SBS, 2007). O sucesso da atividade de reciclagem de papel se deve muito aos investimentos em pesquisa que resultaram em novas tecnologias e permitiram o desenvolvimento da qualidade do papel reciclado. Quando as fibras são submetidas ao processo de fabricação de papel, ocorrem modificações na estrutura fibrilar. Tais modificações reduzem a habilidade das fibras de formarem uma rede fibrosa de qualidade ao serem submetidas a um novo ciclo de produção. Com isso, o papel perde qualidade conforme é submetido à reciclagem. Para minimizar esse efeito, uma estratégia muito utilizada é refinar as fibras secundárias.

De acordo com Manfredi (2010), durante o processo de reciclagem as fibras perdem sua capacidade de formação do papel devido ao menor número de ligações interfibras em razão da redução de contato entre fibras e menor grau de potencial da polpa para a produção de papel e recupera suas propriedades. Porém, o refino deve ser conduzido com cuidado, devido aos danos estruturais causados pelo processo de reciclagem, pois as fibras secundárias são mais sensíveis ao refino.

Segundo Lyng (2002), as celulasas são enzimas produzidas por vários grupos de seres vivos e são os principais produtores os fungos, bactérias aeróbias, sendo os três maiores grupos de enzimas endoglucanases, exoglucanases e celobiohidrolases. Essas enzimas juntas formam o complexo celulolítico, responsável pela hidrólise da molécula de celulose.

Ainda de acordo com Lyng (2002), as endoglucanases atuam de maneira aleatória nas regiões amorfas das cadeias de celulose, liberando extremidades e reconduzindo o grau de polimerização. Já as exoglucanases atuam nas regiões cristalinas, liberando moléculas de celobiose e por fim as celobiohidrolases hidrolisam as moléculas de celobiose, encerrando o ciclo de atuação da celulase na celulose.

Publio (2012) realizou experimentos com a refinação após seu tratamento enzimático com 0,5kg/tonelada por 1 hora com pH 7 e temperatura de 40°C em fibras kraft branqueadas de urograndis em um refinador PFI em 1500, 3000 e 4500 revoluções, e realizou ensaios físico-mecânicos e morfologia das fibras com a aplicação de enzimas, observando que o pré-tratamento enzimático reduziu o consumo específico de energia de refino, sem perda nas propriedades físico mecânicas.

Quando as fibras são submetidas ao processo de fabricação de papel, ocorrem modificações em sua estrutura, e estas modificações reduzem a capacidade das fibras a formarem novamente uma rede fibrosa. Assim quando as fibras são submetidas a um novo ciclo, o papel formado perde sua qualidade. Para reduzir a perda de qualidade, durante a reciclagem, as fibras são submetidas a refinação buscando recuperar a resistência físico-mecânica do papel a ser formado, porém a qualidade das fibras depende de como é realizada a refinação.

Assim, as indústrias, de papel reciclado estão buscando cada vez mais qualidade de fibra em aparas e menor consumo de energia, sendo uma estratégia para alcançar isto a utilização de enzimas.

A celulase é uma enzima que age diretamente na celulose, fazendo com que as fibras sofram fibrilação mais facilmente, sem causar muitos danos à fibra. Com isso, é essencial o conhecimento do comportamento nas características e propriedades da fibra após refinação com tratamento enzimático e conhecer os ganhos em energia que as enzimas podem obter.

O presente artigo tem como objetivo geral caracterizar as fibras recicladas OCC (Old Corrugated Containers) submetidas ao tratamento enzimático com celulase comercial, após o processo de refinação, avaliando os efeitos do tratamento na qualidade da polpa.

2 - METODOLOGIA

O método é essencial para que a pesquisa tenha fundamento científico.

Método é uma forma de selecionar técnicas, forma de avaliar alternativas para ação científica. Assim, enquanto as técnicas utilizadas por um cientista são fruto de suas decisões, o modo pelo qual tais decisões são tomadas depende de suas regras de decisão. Métodos são regras de escolha; técnicas são as próprias escolhas (LAKATOS e MARCONI, 2000).

A metodologia é fundamental para se produzir um trabalho científico com qualidade.

A Metodologia consiste em estudar e avaliar os vários métodos disponíveis, identificando suas limitações ou não a nível das implicações de suas utilizações. A Metodologia, num nível aplicado, examina e avalia as técnicas de pesquisa bem como a geração ou verificação de novos métodos que conduzem a captação e processamento de informações com vistas à resolução de problemas de investigação (BARROS, 1986).

Esta pesquisa terá natureza qualitativa e quantitativa em relação aos temas tratados. Do ponto de vista dos objetivos, este estudo classifica-se como exploratório e em relação aos seus procedimentos técnicos como bibliográfico; com base de dados, foram utilizadas dissertações, livros, artigos e periódicos, além de consulta a sites correlacionados a questões da produção de papel, celulose e reciclados (GIL, 1999; LAKATOS e MARCONI, 2000).

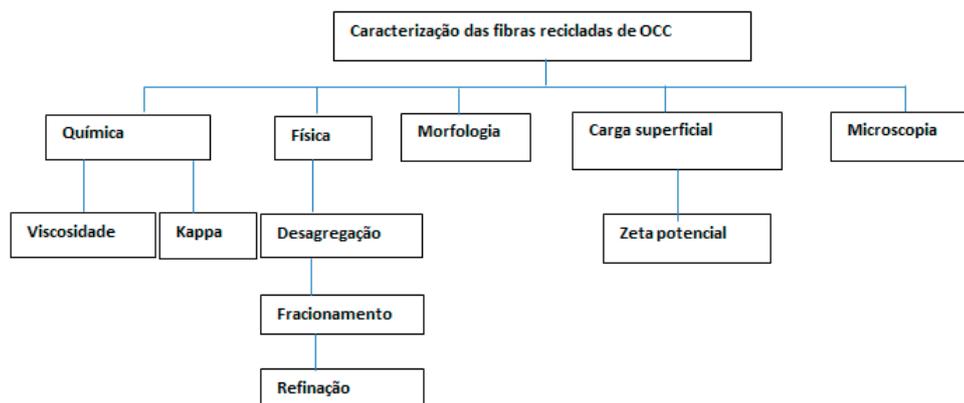
Do ponto de vista dos objetivos, este estudo classifica-se como exploratório, o qual para Vergara (2003) é definido como:

A investigação exploratória não deve ser confundida como leitura exploratória, é realizada em área na qual há pouco conhecimento acumulado e sistematizado. Por sua natureza de sondagem, não comporta hipótese que, todavia, poderão surgir durante ou ao final da pesquisa.

Para avaliar o impacto da aplicação de celulase no consumo de energia na refinação de aparas OCC, serão realizadas análises estatísticas de dados quantitativos coletados a partir de testes padronizados.

Nas análises estatísticas, além das medidas de variabilidade, será analisada a correlação entre os dados coletados, discutindo e feito comparativo entre as amostras estudadas.

Metodologia para a caracterização das fibras recicladas de OCC, sob os aspectos químicos, físicos, estrutura morfológica e de carga eletrocinética da superfície.

Fluxograma 1: Metodologia para caracterização das fibras

3 - DESENVOLVIMENTO

Segundo a Bracelpa (2013), nos últimos 10 anos o consumo brasileiro de aparas aumentou cerca de 63%, passando de 2,24 milhões para 3,64 milhões de toneladas por ano. Tais números evidenciam o aumento da participação da reciclagem no setor papelero no Brasil e a tendência de crescimento da atividade para os próximos anos.

As operações envolvidas no processo de reciclagem consistem, basicamente, de hidratação e desagregação, limpeza, refino, mistura de fibras, adição dos aditivos, drenagem e secagem. Algumas dessas etapas podem não existir, assim como outras operações podem estar presentes no processo, dependendo de cada indústria (tipo de apara, produto final, etc.).

As fibras pequenas tendem a afetar a drenabilidade da polpa, sendo que para melhorar esta propriedade seria interessante a remoção dos finos, que estão presentes em grandes proporções nas fibras recicladas, mas esta remoção traria uma grande perda de material, reduzindo o rendimento (SOUSA, 2002).

Devido aos efeitos da reciclagem, as fibras secundárias potencialmente formam um papel com menor resistência mecânica que a rede formada por fibras virgens. Para contornar esse problema, as indústrias de papel reciclado podem adotar algumas estratégias como o fracionamento de fibras, a adição de fibras virgens, o uso de aditivos químicos e o refino.

De uma maneira geral, a rede fibrosa necessita de resistência mecânica, mesmo que seja apenas para suportar as forças envolvidas no processo de produção. Diversos autores têm reportado que o refino de aparas aumenta significativamente o potencial do material para a produção de papel.

3.1 - Reciclagem

Conforme a ABTCP (2004), seja qual for o tipo de papel fabricado, a matéria-prima básica é a celulose, virgem ou de papel reciclado, que pode ser dividida em dois grupos: a de fibra longa (obtida de espécies como o pínus e a araucária), indicada para papéis de embalagem; e a de fibra curta (derivada de eucalipto, acácia, gmelina, bétula, entre outros), utilizada principalmente na fabricação de papéis para imprimir e escrever e para fins sanitários.

A Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 1998) ressalta que entre os papéis consumidos, o maior destaque é para as caixas de papelão ondulado, pois funcionam como embalagem de transporte para a quase totalidade das mercadorias comercializadas em supermercados, lojas de departamento (magazines) e estabelecimentos fabris. Também são gerados resíduos de caixas de papelão ondulado nas residências, especialmente as que servem de embalagem de acondicionamento de eletrodomésticos.

A conscientização sobre os problemas que afetam o meio ambiente age como fator preponderante para compatibilizar a expansão dos meios de produção de acordo com condições ambientais ideais. A responsabilidade social da empresa deveria voltar-se para a eliminação e/ou redução dos efeitos negativos do processo de produção e preservação dos recursos naturais, principalmente os não reno-

váveis, através da adoção de tecnologias eficientes, concomitantemente ao atendimento dos aspectos econômicos (RIBEIRO, 1992).

Ribeiro (1992) comenta que a incorporação do conceito de “desenvolvimento sustentável” pelo meio empresarial pode, se não reverter, ao menos amenizar a degradação do meio ambiente.

Na perspectiva do desenvolvimento sustentável, a redução de agressões ambientais passa a ser considerada como meio de eliminação de custos e consequente melhoria do fluxo de rendimentos para a empresa.

Nesse sentido, mesmo não se tratando de uma novidade no processo de fabricação do papel, pois há séculos os materiais utilizados (aparas) têm sido reaproveitados na fabricação de novos produtos, a reciclagem é um importante aspecto da filosofia preservacionista, que resulta em benefícios tanto para as empresas como para a coletividade (ABTCP, 2004).

Quanto à importância da utilização da reciclagem na indústria de papel e celulose como forma de minimizar os impactos ao meio ambiente, Bellia (1996) relata que a reciclagem de papel leva a uma redução de energia para a produção de papel e celulose da ordem de 23% a 74%, redução na poluição do ar de 74%, redução na poluição da água em torno de 35% e redução de 58% no uso de água.

3.2 - Fibra de papelão Ondulado (OCC)

Quando as fibras são submetidas ao processo de fabricação de papel, ocorrem modificações na estrutura fibrilar. Tais modificações reduzem a habilidade das fibras de formarem uma rede fibrosa de qualidade ao serem submetidas a um novo ciclo de produção. Com isso, o papel perde qualidade conforme é submetido à reciclagem. Para minimizar esse efeito, uma estratégia muito utilizada é refinar as fibras secundárias.

O refino de aparas é uma operação relativamente delicada. As fibras secundárias muitas vezes já sofreram refinamentos anteriores, o que diminui a intensidade necessária de tratamento e as torna mais susceptíveis aos efeitos negativos do refino. Em geral, é uma operação mais suave do que a que se aplica às fibras primárias. Mesmo assim essa operação com refinadores convencionais pode causar danos às estruturas das fibras.

Esses efeitos contribuem para a redução da integridade estrutural das fibras, podendo impactar negativamente em algumas etapas do processo de fabricação do papel.

As hemiceluloses constituintes da parede fibrilar auxiliam na hidratação das fibras, favorecendo assim o colapsamento das mesmas. Ao se elevar o grau de colapsamento das fibras, mais flexível se torna a estrutura resultando em melhor conformação das fibras umas sobre as outras, elevando assim a área de contato entre elas. Quanto maior for a área de contato interfibras, mais sítios de ligação estarão sujeitos a formarem ligações interfibras. Tais características contribuem para a melhor formação da rede fibrosa resultando em maior resistência mecânica do papel.

Segundo Holik (2000), o refino de aparas geralmente é realizado com baixa consistência, entre 3 e 6%. Mas também podem ser refinadas em consistência superior à 30%.

O refino de OCC em baixa consistência (3,5%) favorece maior resistência ao estouro e compressão, menor porosidade e menor consumo de energia específica quando comparado com o refino em alta consistência (30%) (DEFOE, 1993).

Além das modificações na estrutura do material fibroso, a reciclagem também pode afetar o seu conteúdo (PEIXOTO & OLIVEIRA, 2003). Etapas de limpeza da massa, fracionamento e drenagem tendem a eliminar finos e outros materiais indesejáveis. A redução do teor de finos pode contribuir para a perda de resistência mecânica do papel e maior facilidade de drenagem da massa.

O teor de finos também pode aumentar com a reciclagem. Isso ocorre se houver refino entre os ciclos e, principalmente, se esses materiais não forem significativamente removidos por etapas como lavagem e fracionamento. A variação do teor de finos.

A presença de finos dificulta a drenagem da massa. Com isso, o andamento de máquina é prejudicado, há maior perda de material fibroso, maior consumo de energia na secagem e se eleva a necessidade de manutenção. No entanto, a presença de finos é importante para a resistência mecânica, uma vez que esses materiais aumentam a área de ligação interfibras. Porém, um teor de finos muito elevado

é indesejável uma vez que os fatores negativos superam os benefícios de sua presença.

Elevando o teor de finos da massa, maior será a resistência à drenagem. Para um mesmo grau de colapsamento das fibras, quanto maior for o teor de finos, maior será o grau Schopper Riegler. O teor de finos da massa interfere no processo de produção do papel, bem como na qualidade do produto final.

Devido a todas essas modificações, as fibras secundárias são diferentes das fibras primárias (virgens) e necessitam de tratamento diferenciado. Algumas características básicas das fibras secundárias, segundo Pantiño & Kiyohara (1997) são: maior conteúdo de finos e partículas coloidais, diminuição do inchamento, menor flexibilidade e plasticidade, redução da drenabilidade e perda de resistência mecânica do papel.

Algumas dessas características podem ser diferentes dependendo do tipo de apara. Como já mencionado, os variados tipos de fibras respondem de forma diferente à reciclagem. Segundo Howard (1990), quanto mais acentuado for o tratamento das fibras (refino, drenagem, secagem e calandragem) menor será o potencial de reciclagem da polpa.

As características estruturais da rede fibrosa estão estreitamente relacionadas pelo grau de flexibilidade das fibras, características anatômicas das fibras e teor e tipos de finos presentes na massa. Dessa forma, todas as características que afetam a drenabilidade da massa potencialmente influenciam a retenção de hemiceluloses.

Quanto maior for a flexibilidade das fibras e o teor de finos lamelares na massa, menos porosa será a rede fibrosa e, conseqüentemente, maior será a quantidade de hemiceluloses retida no papel. Essas características da polpa interferem na retenção de hemiceluloses durante a drenagem da massa.

3.3 - Enzimas

Com a retirada de água, os poros da parede celular da fibra se fecham e alguns desses poros não reabrem hidratando novamente e com isso tem-se dificuldades para refinar a fibra secundária. Essa dificuldade de refinação impacta em queda nas propriedades físico mecânicas do papel (PUBLIO, 2012) e também maior dificuldade de drenagem.

Para minimizar os impactos gerados no papel produzido com fibra reciclada, um dos tratamentos que pode ser aplicado é utilização de enzimas. Segundo Dienes *et all* (2003 apud PUBLIO, 2012), pesquisas com enzimas surgiram por volta dos anos 50 e nos anos 70 foram testadas para modificação das propriedades de fibras, destintamento e aumento da drenagem.

As enzimas são utilizadas em diversas partes do processo, desde a produção de celulose até a fabricação do papel, podendo ser aplicada em controle de depósitos, pré-branqueamento, controle de *pitch*, *bouilouts*, drenagem, modificação de fibras entre outros (COVARRUBIAS, 2007). Além da indústria de celulose e papel, as enzimas também podem ser aplicadas em outros setores, como indústrias de alimentos, têxtil, couro e rações de animais.

Enzimas são proteínas provenientes de microrganismo, que agem como catalisador, além de muito potente e eficaz também possui alta seletividade (KIELING, 2002). Porém as condições de aplicações são específicas e devem ser seguidas, caso essas condições não forem respeitadas ocorrerá a desnaturação das enzimas. A enzima comumente utilizada em fibras recicladas é a celulase.

De acordo com Lyng (2002), a celulase é uma enzima produzida por diversos grupos de seres vivos, principalmente fungos e bactérias (aeróbias e anaeróbias), sendo os três maiores grupos de enzimas as endoglucanases, exoglucanases e celobiohidrolase. Estas enzimas juntas formam o complexo celulolítico, o qual é responsável pela hidrólise da celulose.

Lyng (2002) ainda menciona que as endoglucanases agem de forma aleatória nas regiões amorfas da cadeia de celulose, reduzindo o grau de polimerização, enquanto as exoglucanases atuam nas regiões cristalinas liberando a celobiose, e as celobiohidrolases hidrolisam as moléculas de celobiose, finalizando a ação da celulase na celulose.

Segundo Covarrubias (2007), condições extremas de pH e temperatura podem desnaturar as enzimas, perdendo assim sua atividade. Outros fatores que podem afetar a atividade enzimática são tempo de reação e interferência de químicos.

Sousa (2002) relata que as enzimas podem atuar nas fibras de modo a aumentar a resistência do papel e/ou a drenabilidade, que são consequência da melhora na ligação entre as fibras e redução das

ligações entre a fibra e água. Sousa (2002) ainda cita que a ação enzimática provoca um efeito de des-camação na fibra, podendo ser considerado uma desfibrilação. Acredita-se que estes efeitos contribuem para uma melhor drenagem sem prejudicar de forma significativa as propriedades mecânicas do papel.

Pere et all (1995, apud SOUSA, 2002) relatam que pequenas dosagens de endoglucanase reduz a viscosidade da polpa e reduz de forma larga a resistência.

3.4 - Caracterização da amostra

O número kappa fornece uma indicação do teor de lignina residual presente na polpa, sendo que quanto mais alto o valor do número kappa, maior será o teor de lignina presente na polpa. Em fibras recicladas OCC, o número kappa é relativamente alto.

As análises do numero kappa foram realizadas nas amostras desagregadas, obtendo valores entre 60 e 62 ml $KMnO_4/g$ seca de celulose. A quantidade de lignina pode impactar na refinação da polpa, por isso é interessante conhecer o numero kappa da polpa. Segundo Andrioni (2009), elevado teor de lignina faz com que as fibras se tornem mais rígidas e quebradiças, o que dificulta o processo de refinação.

Também é interessante conhecer a composição fibrosa da polpa, como quantidade de fibras curtas, fibras longas e finos, pois a composição exerce grande influência sobre a drenagem, sendo que alto teor de finos pode comprometê-la.

Com as análises de morfologia da fibra, obteve-se as características da fibra a ser refinada e tratada com enzimas. A figura 1 mostra a distribuição do comprimento média das fibras, onde podemos notar uma grande quantidade de fibras curtas.

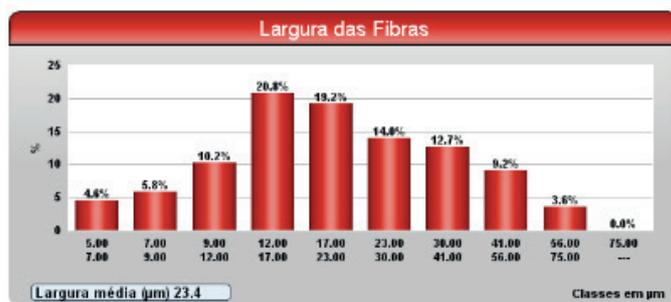
Figura 1: Comprimento das fibras na amostra desagregada sem refinação



Cardoso (2009) relata que o comprimento médio das fibras longas é 3,34 mm e de fibra curta 1mm, e observando a figura 1 nota-se que o percentual de fibra longa é menor, indicando que a amostra possui em sua maioria fibras curtas, onde o comprimento médio é de 0,933mm.

Em relação à largura, Cardoso (2009) comenta que a largura média para fibras longas é de 46,75 µm e para fibras curtas 20 µm. A figura 2 mostra a largura média encontrada na amostra inicial.

Figura 2: Largura das fibras na amostra desagregada sem refinação



A largura média encontrada é de 24,4 µm confirmando que a amostra é constituída em sua maioria por fibras curtas.

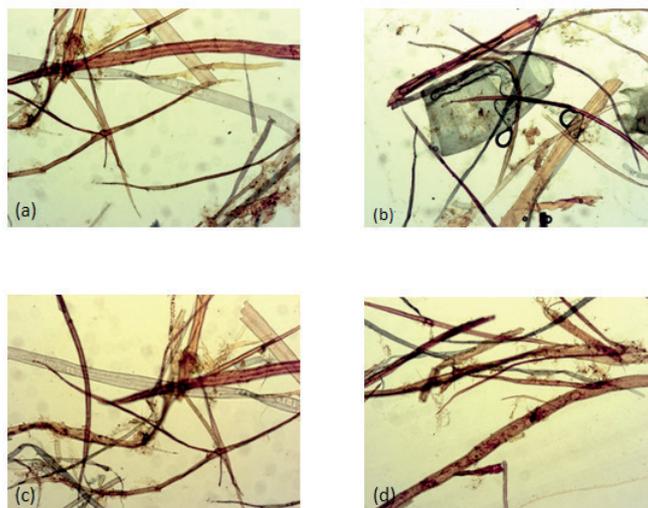
Ainda com o Morfi LB encontrou-se o percentual de finos em comprimento, sendo este de 31,8%.

Em uma análise similar, Wen ET all (2011) caracteriza fibras de OCC com grande quantidade de fibras curtas e finos, e pouca quantidade de fibras longas, assim como Nashad e Sodontivarakul (2004) em seus estudos chegarão a uma conclusão similar.

Esses dados já eram esperados pelo fato das fibras recicladas passarem por tratamentos mecânicos e devido ao número de reciclagens, o que acaba aumentando a quantidade de fibras degradadas.

Além da morfologia, também foi realizada análise microscópica com lente 10x/0,25 e reagente graff “C” para conhecer a estrutura e composição fibrosa. A figura 3 mostra algumas imagens das fibras após refinação sem o tratamento enzimático.

Figura 3: Fibras refinadas sem tratamento enzimático



Através das imagens das fibras, constata-se que a presença do elemento de vaso (Figura 3b) confirma a presença de fibras curtas; observa-se também que algumas fibras apresentam um aspecto de esmagamento (Figura 3a e 3c), característico da polpação mecânica, ou seja, tem-se uma composição variada de polpa mecânica, polpa química, fibras curtas e fibras longas, além de apresentar algumas fibras cortadas (Figura 3d).

3.5 - ANÁLISES APÓS REFINAÇÃO E APLICAÇÃO DAS ENZIMAS

3.4.1 - Grau Schopper Riegler e Viscosidade

O teste preliminar consiste em variar o tempo de refino e verificar o °SR, a partir de então estabelecer um tempo de refino. A tabela 1 apresenta os dados do teste preliminar variando o tempo em 5, 10 e 15 minutos.

Tabela1: Curva de refino sem enzimas

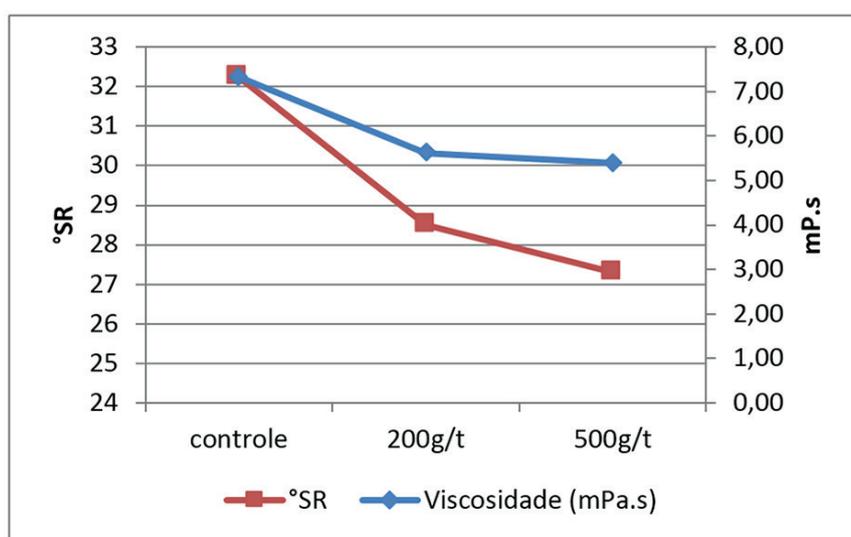
TEMPO DE REFINO	°SR CORRIGIDO	°SR MÉDIO
DESAGREGADO	17	17
5 MINUTOS	25,3	25,4
	25,5	
10 MINUTOS	37,2	36,6
	36	
15 MINUTOS	44,7	43,6
	42,5	

Devido ao número kappa elevado, característico de fibras OCC, foi realizado o teste com a amostra desagregada com o intuito de encontrar um tempo de refino onde o °SR fosse próximo ou levemente superior a 30. Conforme os dados da tabela 1, o tempo de refino que alcançou essa condição foi o de 10 minutos, sendo este o tempo estabelecido para a refinação.

Após a refinação, foram aplicadas as enzimas com 0,02% em massa (200g de enzima por 1t de polpa seca) nas amostras dois e três e, nas amostras 4 e 5 0,05% (500g de enzima por 1t de polpa seca), seguindo as condições de aplicações recomendadas e mencionadas anteriormente. Para reduzir o pH até 4,5 foi adicionado as amostra, com exceção da amostra de controle, ácido sulfúrico 4N (H₂SO₄). Após o tempo de 1 hora mantendo a temperatura entre 50 e 55°C, foi adicionado hidróxido de sódio a 0,25 N (NaOH) para elevar o pH até aproximadamente 8, interrompendo a reação da enzima com a fibra. Com esse pH a enzima perde sua atividade e ocorre a desnaturação.

Realizado as análises de °SR e viscosidade, obteve-se as médias dos resultados apresentados no gráfico 1.

Gráfico 1: Grau Schopper Riegler e Viscosidade



Observando-se o gráfico acima, nota-se que o comportamento entre o °SR e a viscosidade foi semelhante, apresentando uma queda. O °SR apresenta uma queda, indicando uma melhora significativa na drenagem. De acordo com Coelho et. all. (2008), as enzimas também acabam provocando uma descamação na parede da fibra, o que pode reduzir o grau médio de polimerização da cadeia celulósica, fato que podemos confirmar com a queda na viscosidade conforme dosagem da celulase.

Outra observação quanto ao gráfico 1, é que conforme o aumento na dosagem da celulase, tem-se queda nos valores tanto de viscosidade quanto de grau schopper, porém em relação à amostra de controle a queda na viscosidade com aplicação de 200g/t foi de 23% e com a aplicação de 500g/t 26%. Já para o grau schopper Riegler, esses percentuais foram de 12 e 15% respectivamente. Esses dados mostram que com maiores dosagens tem-se menores valores para ambas, mas a redução entre a amostra de 200 e 500g/t é pequena.

A partir desses percentuais, constata-se que seria mais recomendável, tanto pelo aspecto econômico quanto pela qualidade da fibra, a utilização de dosagens próximas a 200g/t, pois os ganhos em drenabilidade são próximos e conforme o aumento da dosagem de enzimas tem-se uma queda de viscosidade, o que pode afetar as propriedades físico-mecânicas do papel.

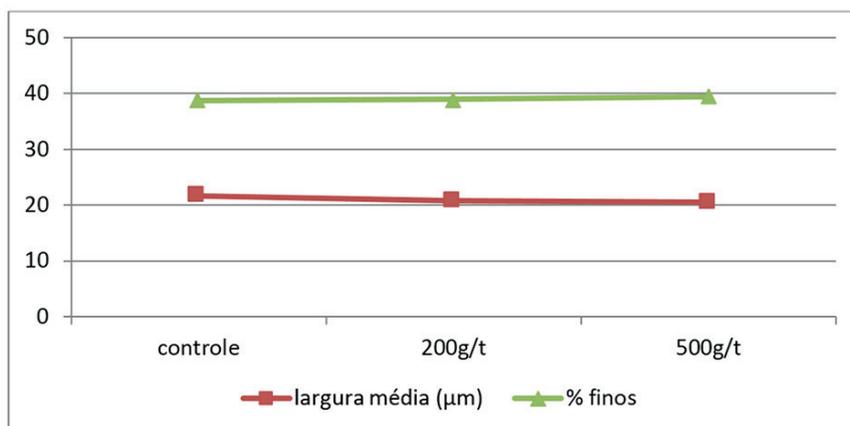
Dienes, Egyhazi e Reczey (2003) encontraram um comportamento similar em seus trabalhos, onde o tratamento enzimático foi realizado em polpa de reciclada, comparando enzimas diferentes. Apesar dos resultados serem diferentes para cada tipo de enzimas, o comportamento seguiu a mesma tendência, ou seja, redução no °SR indicando que a enzima pode atuar sobre a superfície da fibra modificando a estrutura molecular.

Bajpai (2010) embora tenha aplicado uma mistura de enzimas celulase e hemicelulase em fibras OCC com dosagens diferentes (1kg/t e 2kg/t), porém com o mesmo tempo de aplicação, apresentou em seu trabalho resultados similares, mostrando ganhos em drenagem.

3.5.2 - Análise morfológica após aplicação das enzimas

Na morfologia da fibra, foram analisadas a largura média e o percentual de finos, conforme o gráfico 2.

Gráfico 2: Morfologia das fibras



Analisando-se os dados do gráfico, 2 nota-se que a variação tanto na largura média quanto no percentual de finos foi discreta.

Em relação à amostra de controle, a largura média apresentou uma forte queda de 3,5% para aplicação de 200g/t e 5,1% para 500g/t. Os finos apresentam comportamento inverso à largura média das fibras, indicando um ligeiro aumento, porém a variação em relação à amostra de controle não é significativa para os finos, sendo os percentuais de aumento 0,4 e 1,5%, respectivamente.

Em seu estudo, Publio (2012) aplicou enzima antes da refinação em polpa branqueada, contudo o percentual de finos também apresentou um ligeiro aumento. Acredita-se que esse fato pode ser explicado devido à desfibrilação mais intensa provocada pela ação das enzimas.

A queda na largura pode ser justificada pelo fato das enzimas provocarem uma certa descamação, também vista na queda de viscosidade. Porém, como a queda na largura média foi pequena, pode-se dizer que o efeito de degradação não foi de forma agressiva.

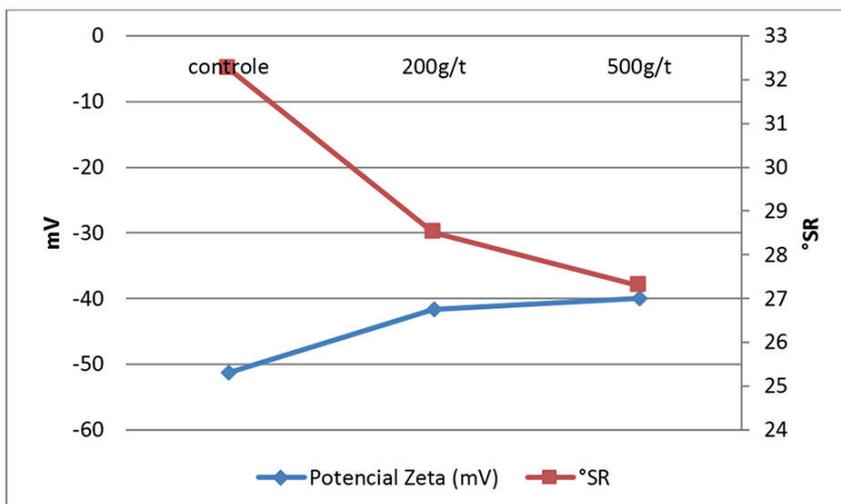
4.2.3 - Carga superficial

De acordo com Andrioni (2006), controlar o potencial zeta com valores próximos a zero, gera alguns benefícios, como melhora no andamento da máquina, melhora de retenção e drenagem, aumenta a eficiência dos recuperadores de fibras, melhora a qualidade do papel, melhora colagem e resistência a úmido, reduz a dupla face.

Portanto, valores de potencial zeta próximos a zero tendem a trazer melhoras na drenagem, sendo que quanto mais negativo for o zeta, maior será a repulsão das partículas, o que pode gerar dificuldades na retenção e drenagem. Isso ocorre por que a repulsão evita a aglomeração das partículas e à medida que o zeta se aproxima do zero diminui a repulsão e as partículas tendem a se aglomerar, melhorando a retenção e drenagem. Essa melhora na drenagem ocorre porque a estrutura formada do aglomerado permite que a água escoe pelos espaços vazios

O gráfico 3 traz a relação do potencial com o °SR, mostrando o comportamento de ambos conforme a dosagem das enzimas.

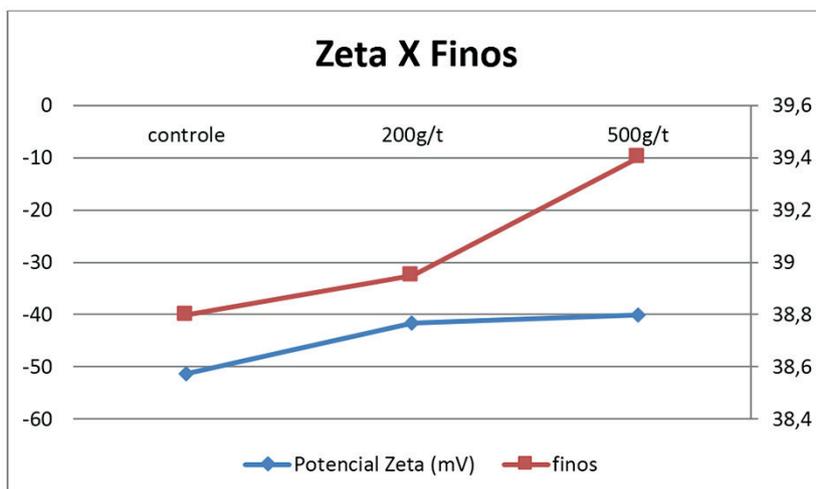
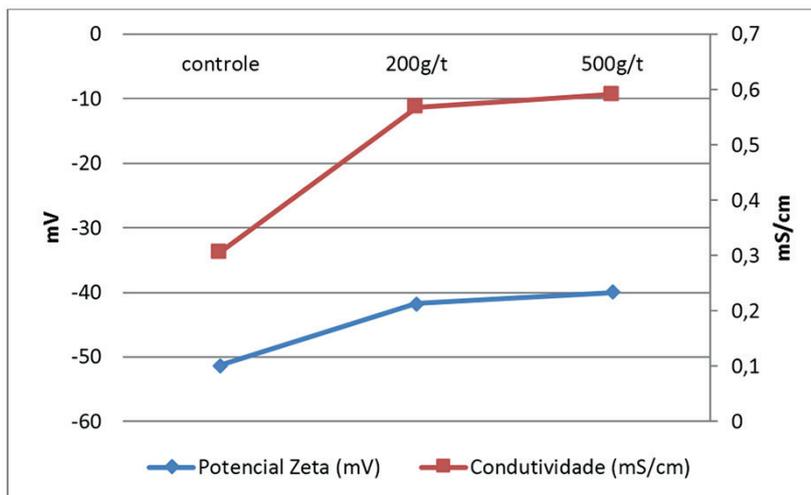
Gráfico 3: Potencial Zeta e °SR



Observando-se o gráfico 3, percebe-se que conforme a dosagem de enzimas, o potencial zeta apresentou um tendência a se aproximar do zero, enquanto o °SR apresenta uma tendência de queda. Visto que a diferença entre as dosagens de 200 e 500g/t de enzimas tanto para o zeta quanto para o °SR foi pequena, mas em relação à amostra sem enzimas ambos foram significativos.

Os dados acima concordam com a colocação de Andrioni (2006), onde conforme tem-se uma aproximação do zeta ao zero, tem-se um melhora na drenagem a partir da redução do °SR.

Com isso pode-se reafirmar a colocação anterior, onde sugere-se a utilização da dosagem de 200g/t, pois as diferenças nos resultados entres as dosagens foram pequenas.



4 - CONCLUSÃO

Pela caracterização da polpa, pode-se observar que as aparas utilizadas são compostas principalmente por fibras curtas, mas também contêm grandes quantidades de finos, sendo esses responsáveis pela dificuldade em drenagem.

Após a análise dos resultados, pode-se concluir que a utilização das enzimas apresentaram resultados desejáveis, trazendo benefícios para o processo e melhorando principalmente a drenagem. Essa melhora pode ser observada no resultado de °SR e potencial zeta. A melhora na drenagem pode trazer outros benefícios na produção do papel, tais como aumento de velocidade de máquina e redução no consumo de vapor na secagem, o que pode aumentar a produção e reduzir os custos na produção do papel.

Algumas propriedades não sofreram grandes alterações, como largura da fibra e teor de finos, o que também mostra que apesar da enzima atacar a celulose, o impacto na qualidade da fibra não foi tão significativo, mesmo a viscosidade decrescer com a crescente dosagem de enzimas.

Comparando as duas dosagens de enzimas, verifica-se que a diferença entre a dosagem de 200g/t e 500g/t é mínima, visto que ambas as dosagens apresentaram resultados satisfatórios, porém com a menor dosagem os custos com a enzima são menores. Maiores dosagens reduzem a viscosidade, o que pode provocar queda em algumas propriedades físico-mecânicas do papel; desta forma, com a dosagem menor também se tem maior preservação da fibra, o que garante uma melhor qualidade do produto.

REFERÊNCIAS

ANDRIONI, J.L. **Fabricação de papel – Formação de folha**, Vol. II. SENAI. Curitiba, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 302: Papel e Cartão: Pastas celulósicas: Determinação do número Kappa**. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 7263: Papel e Cartão: Determinação da resistência à compressão das ondas**. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR 14031: Papel: Determinação do grau de Shopper Riegler**. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Técnicas de Fabricação de Papéis e Cartões para Embalagem**. São Paulo: Klabin fabricante de papel e celulose S/A, n. 21, p. 64, 1994.

Associação Brasileira de celulose e papel - BRACELPA. **Considerações gerais sobre a atividade de reciclagem de papel no Brasil**. São Paulo, BRACELPA. Palestra, III Seminário de Avaliação de Experiências Brasileiras de Coleta Seletiva de Lixo, 14p. 1998.

Associação Brasileira de celulose e papel - BRACELPA. **Conjuntura BRACELPA**. São Paulo, BRACELPA. Publicação mensal – Março/2014.

Associação Brasileira técnica de celulose e papel - ABTCP. Disponível em <http://www.abctp.org.br> 2004

BAJPAL, P.K. **Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes**. Bio Resources. 2010.

BARROS, A.J.S. **Fundamentos de Metodologia Científica**. Editora Makro 2 ed. São Paulo – SP 2000.

BELLIA, V. **Introdução à economia do meio ambiente**. Brasília, IBAMA. 1996.

COELHO, M. A. Z.; SALGADO, A. M.; RIBEIRO, B. D. **Tecnologia Enzimática**. Rio de Janeiro EPUB. 2008.

- COVARRUBIAS, R. M. **Enzymatic Strength development in OCC**. Buckman Laboratories International. Memphis. 2007.
- DIENES, D, EGYHÁZI, A, RÉCZEY, K. **Treatment of recycled fiber with Trichoderma cellulases**. Elsevier. 2003.
- GALLON, A. V; SALAMONI, FL; BEUREN, I, M. **O processo de fabricação de papel e as ações associadas aos custos ambientais em Santa Catarina**. ABCustos Associação Brasileira de Custos - Vol. III n° 1 - jan/abr 2008
- GESS, J. M. **Retention of fines and fillers during papermaking**. TAPPI PRESS. Georgia. 1998.
- GIL, A. C. **Métodos e Técnicas de Pesquisa Social**. 5 ed. Editora Atlas. São Paulo – SP. 1999.
- HOLIK, H. **Unit operations and equipment in recycled fiber processing**. In: GÖTTSCHING, L. & PAKARINEN, H. Recycled fiber and deinking. Helsinki: PI/TAPPY PRESS. cap. 5, p. 91-209. 2000.
- KIELING, D. D. **Enzimas – Aspectos Gerais**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.
- LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. **Metodologia Científica**. 3 ed. Editora Atlas. São Paulo – SP. 2000.
- MANFREDI, M. **Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico de adição de xilanas**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais. 2010.
- MAXIMINO, M. G; TALEB, M. C; ADELL, A. M. **Influence of the enzyme addition point on recycled industrial pulp properties**. Bio Resources. 2013.
- PUBLIO, R. **Aplicação de celulose no refino de fibras celulósicas Kraft branqueadas de eucalipto**. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.
- RIBEIRO, M. S. **Contabilidade e meio ambiente**. Dissertação de mestrado em Contabilidade. Universidade de São Paulo, São Paulo. 1992.
- SOUSA, H. M. P. D. **Aplicação de celulasas e xilanasas na reciclagem de fibras de papel**. Dissertação para o grau de doutor. Universidade do Minho. Braga. 2002.

PARTE V

Engenharia de Produção,
Engenharia Civil e
Engenharia Mecânica

PERFIL DOS ACADÊMICOS DA ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA FACULDADE DE TELÊMACO BORBA NA AQUISIÇÃO DE SMARTPHONES

Michel de Angelis Nunes¹

Leonardo Rubik Junior²

Renata Lopes Cardoso³

Área de Concentração: Engenharia de Produção

Grupo de Trabalho: Educação em engenharia de produção

RESUMO

O uso de smartphones é uma necessidade dos dias atuais, principalmente para jovens universitários que usam esses equipamentos como meio de pesquisa, organização e comunicação. Este trabalho analisou o perfil do consumidor de smartphones no grupo de estudantes do curso de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba - FATEB no ano de 2015. Variáveis como custo, método de compra, funcionalidades, entre outros, definem como são usados com o objetivo de explicar o perfil observado nos resultados da pesquisa apresentada neste trabalho.

Palavras-chave: *consumidor; smartphones; mercado.*

ABSTRACT

The use of smartphones is a necessity of the present day, mainly for university students who use such equipment as a means of research, organization and communication. This study analyzed the smartphone consumer profile in the group of undergraduate students of Faculty of production engineering Telemaco Borba- FATEB in 2015. Variables such as cost, purchase method, features among others, define are used in order to explain observed in the survey results presented in this work.

Keywords: *consumer; smartphones; Marketplace.*

1 - INTRODUÇÃO

Ao observar as mudanças ocorridas no mercado, percebemos que o consumidor é um fator inerente e responsável por essas significativas mudanças, seja na escolha do produto, na maneira de fabricação, relação cliente-empresa e na escolha de especificações que sanem suas necessidades.

Em pleno século XXI é difícil alguém não possuir um celular, independente da tecnologia ou qual aplicativo contém. Com a oferta crescente e estimulante exposição de layouts para a compra de celulares de diversas marcas e tecnologia, cresceu a curiosidade em saber o que faz a demanda também crescer da mesma proporção que a oferta, que hábitos e perfis possuem essa nova ou renovada geração de consumidores.

É importante estabelecer um perfil do consumidor e analisar o que se está sendo exigido agora, para podermos fazer parâmetros e melhorias para o futuro, com a implementação de consumo responsável e

1 - Engenheiro químico, mestrando em engenharia sanitária e ambiental pela UNICENTRO/UEPG - Docente da Faculdade de Telêmaco Borba- FATEB – e-mail: michel-deangelis@gmail.com

2 - Acadêmico do quarto período do curso de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba- FATEB – e-mail: leorubik@hotmail.com.br

3 - Acadêmica do quarto período do curso de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba- FATEB – e-mail: renata_cardoso11@hotmail.com

qualidade de compra e produção, até que o produto precisa ter para suprir as necessidades dos clientes.

2 - METODOLOGIA

Para obtenção de resultados, uma pesquisa com questões relacionadas à escolha e uso de smartphones foi aplicada aos acadêmicos dos três primeiros anos do curso de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba, situada na cidade de Telêmaco Borba no estado do Paraná. O total de participantes avaliados foi de 61 estudantes.

Os acadêmicos responderam a uma plataforma digital que continha as perguntas elaboradas para este estudo. As perguntas elaboradas apresentavam respostas pré-definidas que geraram gráficos de resultados para análise.

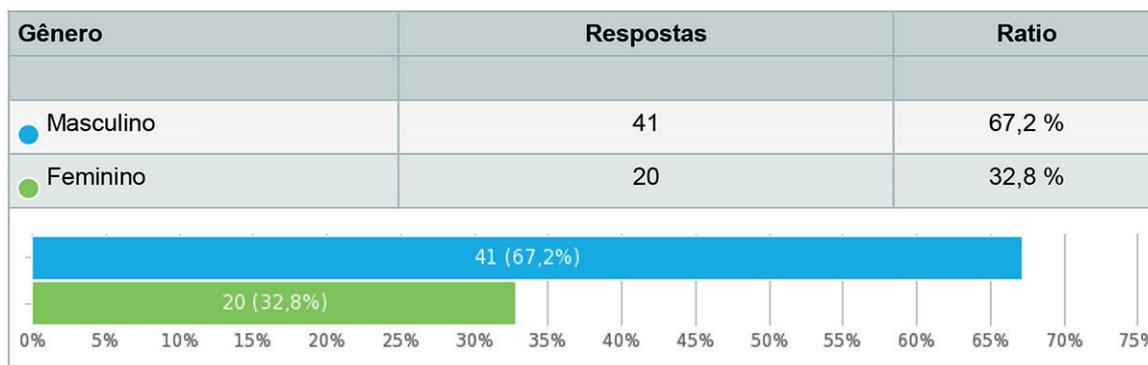
3 - DESENVOLVIMENTO

Os consumidores têm se mostrado cada vez mais dinâmicos em relação ao seu perfil, havendo mudanças significativas ao longo desses últimos anos e visando a mudança dos próximos 20 anos pode-se dizer, segundo Ventura (2010), que “Diversos fatores estruturais, como o envelhecimento populacional, a valorização da qualidade de vida, o consumo precoce e o aumento do poder de consumo das classes de baixa renda serão responsáveis pelo ingresso de novos consumidores que, adicionalmente, se mostrarão cada vez mais exigentes e responsáveis do ponto de vista socioambiental.” Para atender essa nova demanda de consumidores é necessário tratar da diversidade de comportamentos dos consumidores analisando-se a necessidade de mercado em diferenciação de produtos e serviços.

As tendências de consumo são caracterizadas por consumidores exigentes que verificam o consumo saudável, como a sustentabilidade do planeta enfatizando a responsabilidade socioambiental dos produtores, pois consumidores que hoje são baixa renda estarão cada vez mais presentes na linha crescente de consumidores em potencial, pois os poderes de decisão exercidos pelas crianças e adolescentes fazem deles compradores natos no mercado, ainda mais com a facilidade da compra, venda, troca e pesquisa via internet que será e já vem sendo um mercado crescente perante a rotina de consumo dos brasileiros devido à praticidade e otimização do tempo.

Há algumas décadas este mercado não possuía o desenvolvimento que possui hoje. Devido ao grande avanço da tecnologia, nano-inovações surgem em alta velocidade, expandindo os horizontes do mercado. O consumidor está cada vez mais atento a essas novidades, embora muitas delas sejam complexas e alguns dos clientes visam características mais simples, porém que fazem a diferença para grande massa de consumidores. Devido a esses fatores faz-se necessário o conhecimento do perfil do consumidor, para tanto lojas como fabricantes focarem nos principais pontos e no marketing correto. Uma das maneiras é aplicando um questionário a uma determinada população, para com os resultados concluir o perfil.

Na Figura 1 temos as primeiras informações relacionadas aos estudantes que participaram desta pesquisa.



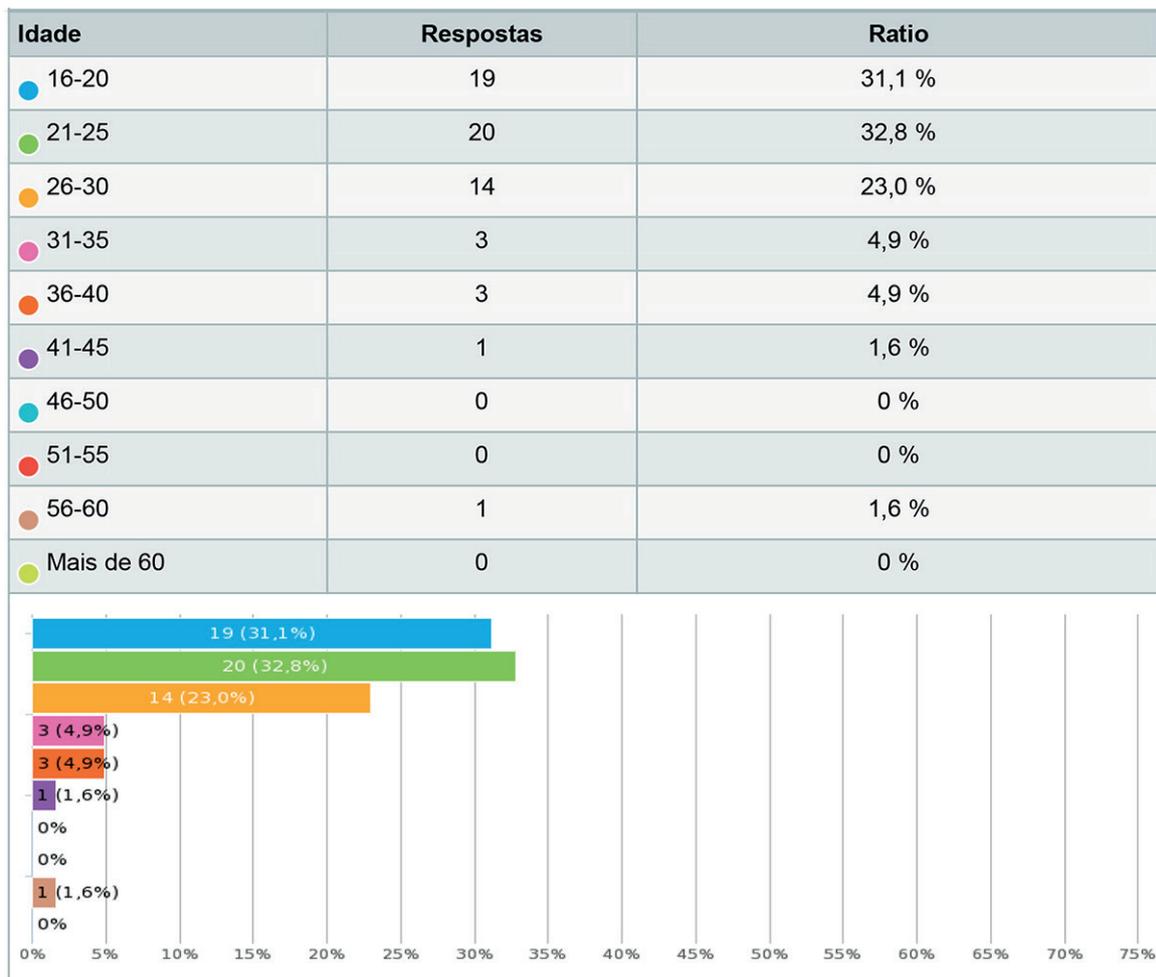


Figura 1: Características de gênero e idade dos avaliados

Fonte: Os autores

Como observamos na figura acima, a maior parte dos avaliados são homens, comprovando que existe uma maior aderência de homens aos cursos de engenharias, incluindo a Engenharia de Produção. Em relação à idade, a amostragem esteve mais distribuída entre os jovens, percebendo a grande massa concentrada entre 16 a 30 anos, população a qual obtém conhecimento tecnológico com mais facilidade.

Segundo Ventura (2010), dentre os novos consumidores incluem-se pessoas das mais diversas faixas etárias, particularmente adultos que nasceram antes da Internet e que tiveram que adquirir um novo comportamento: a realização de compras *online*. É possível que alguma parte dos adultos de hoje, que dispõe de acesso à Internet, nunca adquira esse novo hábito, mas é difícil imaginar que os jovens nascidos e criados junto com a Internet não se tornem e-consumidores no futuro, expandindo ainda mais o mercado e jogando mais combustível no desempenho do *e-commerce*.

O resultado da pesquisa demonstrou que 62,3% da população está solteira, como mostra a Figura 2, característica que afeta diretamente no capital disponível do consumidor para com os smartphones, podendo adquirir melhores produtos, pois não possui a responsabilidade de arcar com custos familiares.

Estado Civil	Respostas	Ratio
Solteiro	38	62,3 %
Casado	21	34,4 %
Viúvo	0	0 %
Separado	0	0 %
Outro	2	3,3 %

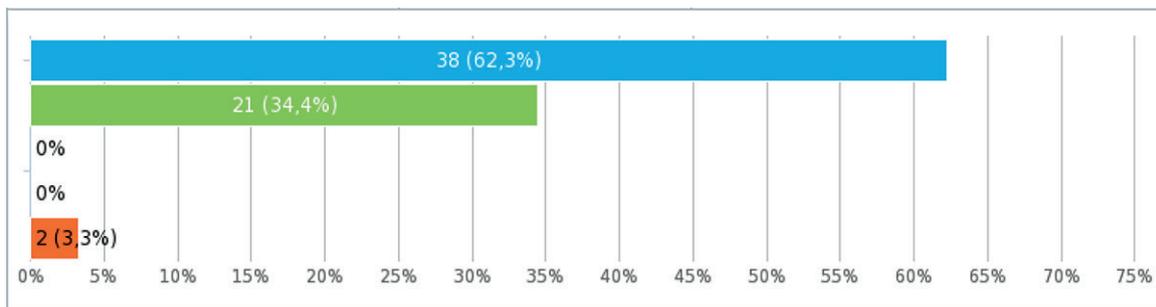


Figura 2: Estado Civil dos avaliados

Fonte: Os autores

Na Figura 3 podemos ver que 34,4% da população ganha de 2 a 4 salários mínimos, estando em uma faixa salarial relativamente comum para grande parte da população brasileira, na qual é plausível à população da pesquisa ter acesso aos mais diversos modelos de smartphones, do básico ao mais avançado. Estes que compõem este piso salarial, segundo Ventura (2010), somam R\$ 365 bilhões que forma um quarto da capacidade total de compra de todas as famílias que moram nas cidades, sendo este dado de 2007. Este crescimento da renda populacional agrada as empresas, já que seu público-alvo pode adquirir melhores modelos, e substituir os antigos modelos com mais rapidez.

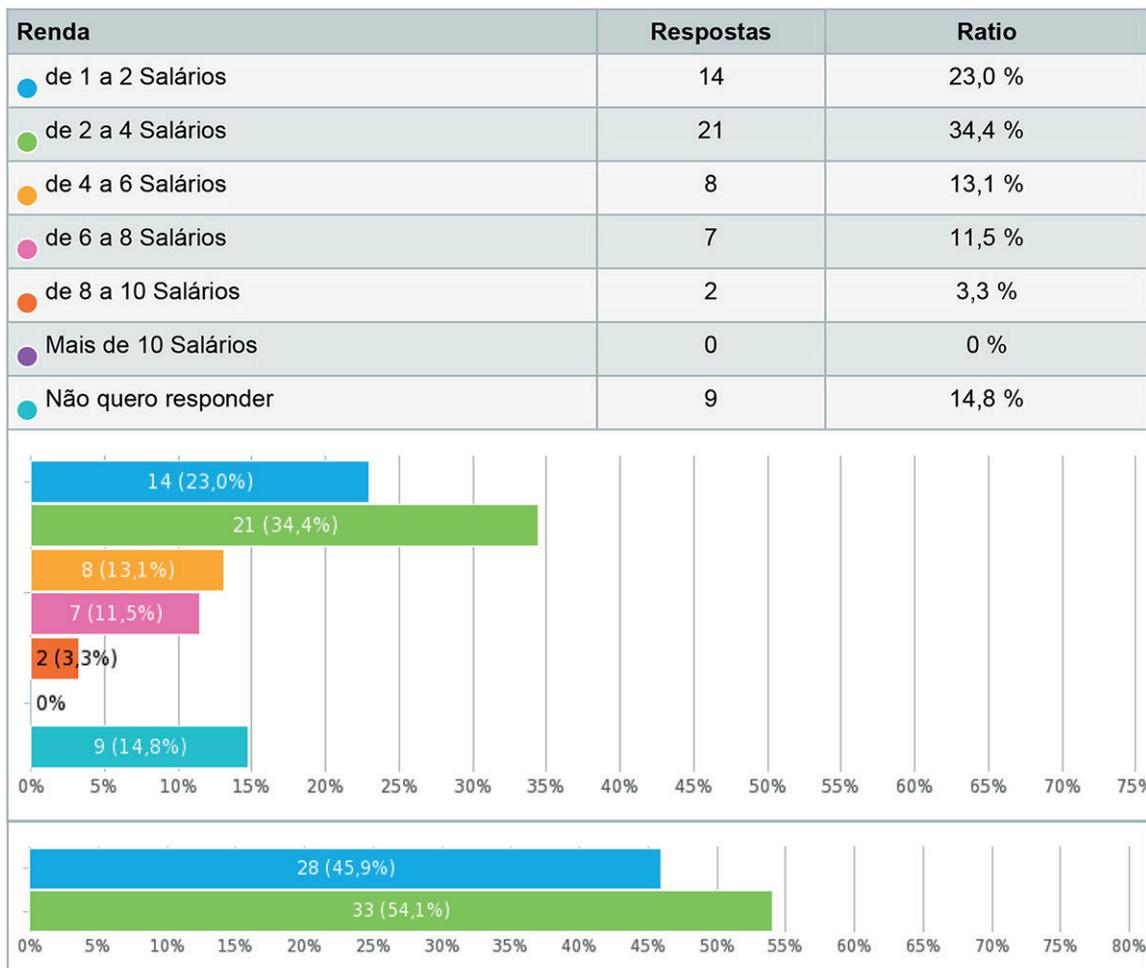


Figura 3: Renda dos avaliados

Fonte: Os Autores

Segundo Albertin (2004, apud PINHEIRO et al., 2009), a grande vantagem do comércio eletrônico é disponibilizar as informações do produto em qualquer tempo e em qualquer lugar. Além disso, um dos fatores mais atrativos das compras pela Internet é a possibilidade de customização do produto.

A Figura 4 indica que a pesquisa na internet antes da compra é praticada por 86,9% da população, transparecendo a preocupação na escolha de um produto, observando suas variáveis para efetivar a compra com satisfação. Já a Figura 5 demonstra diferença de 8,2% na preferência em não comprar pela internet mesmo diante de tantas vantagens em personalização, comodismo, entrega em casa, entre tantos, que pode estar relacionada à delonga no processo de entrega do produto, variando da localização da loja online; e já na loja física o consumidor consegue efetuar a compra e sair com o produto em mãos.

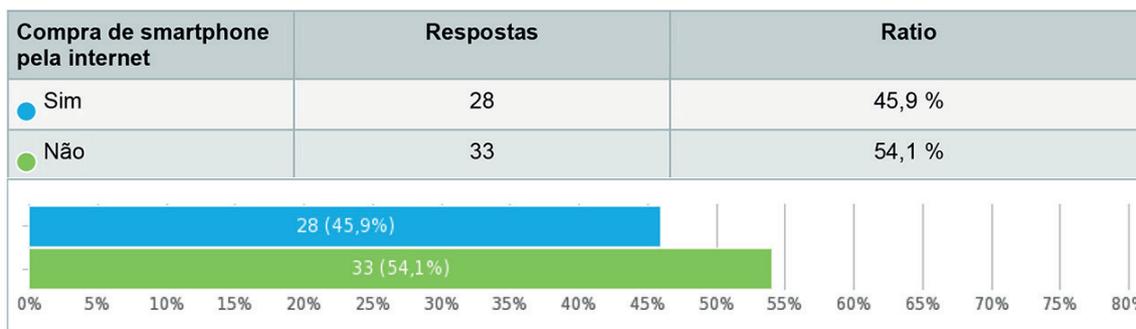


Figura 4: Compra de smartphone pela internet.

Fonte: Os autores

Nogueira (2002, apud COSTA, 2009), ao pesquisar sobre o comportamento do consumidor, propôs a organização dos internautas em três perfis de usuários: **Negociador:** caracterizado por aqueles que dão muita importância aos atributos associados ao produto e por pessoas que estão à procura de preços baixos, que valorizam a diversidade da oferta; **Navegador:** constitui-se dos que valorizam o teste do produto na internet, que dá pouca importância aos atributos relacionados à interação com outras pessoas, demonstrando ser o grupo de pessoas que mais compra e acessa a internet; **Cuidadoso:** composto por aqueles que valorizam mais atributos relacionados à logística, interessados em saber qual empresa está por trás do site e qual a estrutura disponível para atendê-los. Neste grupo, estão os internautas que ficam conectados durante o maior período de tempo.

Como percebemos nos gráficos acima, a população demonstrou maior interesse em comprar em lojas físicas, apesar de 86,9% realizarem pesquisas na internet antes de procurar uma loja física. Podemos perceber que a internet tem uma grande influência sobre os consumidores, apesar de 54,1% ainda hesitarem, devido à insegurança que compras online podem transmitir, e que em lojas físicas eles consideram mais seguro fazer compras.

Em pesquisa apresenta-se que até pouco tempo as pessoas satisfaziam suas necessidades de compra através do varejo tradicional. O consumidor buscava um ponto de venda, apresentava sua demanda ao vendedor, conhecia a oferta de produtos e concluía o negócio. Existia a venda a partir de catálogos ou demonstrações, conhecida como venda porta a porta. O comércio eletrônico surge nesse contexto e se estabelece como um negócio que oferece altos índices de crescimento no mundo de uma maneira geral. São várias as ferramentas de e-business, como localizadores de produtos e comparadores de preço, que estão cada vez mais disponíveis e presentes nas operações empresariais e nos hábitos de compra dos consumidores (HOONEY et al., 2005, apud COSTA, 2009).

Com relação à escolha do smartphone, a aparência externa não influencia mais de 50% dos entrevistados como mostra a Figura 6, sendo que eles se preocupam mais com o desempenho do aparelho em relação aos softwares, e também na confiabilidade que determinada marca transmite ao consumidor, devido a sua credibilidade e tempo no mercado.

Opção pela aparência	Respostas	Ratio
● Sim	29	47,5 %
● Não	32	52,5 %

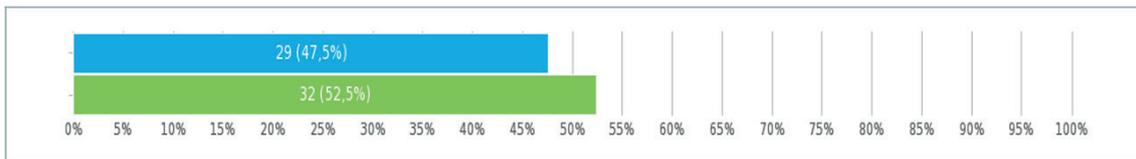


Figura 5: Opção de compra pela aparência do aparelho

Fonte: Os autores

A Figura 7 demonstra que 83,6% dos entrevistados não usam o celular para apenas funcionalidades básicas, como fazer ligações e mandar mensagens de texto para o qual o celular foi desenvolvido primeiramente e utilizado por muitos há algum tempo única e exclusivamente para essas funções. Sendo que atualmente os consumidores utilizam o aparelho com a internet, com diversos aplicativos disponíveis, para os mais diversos sistemas operacionais, saindo apenas de suas funções básicas.

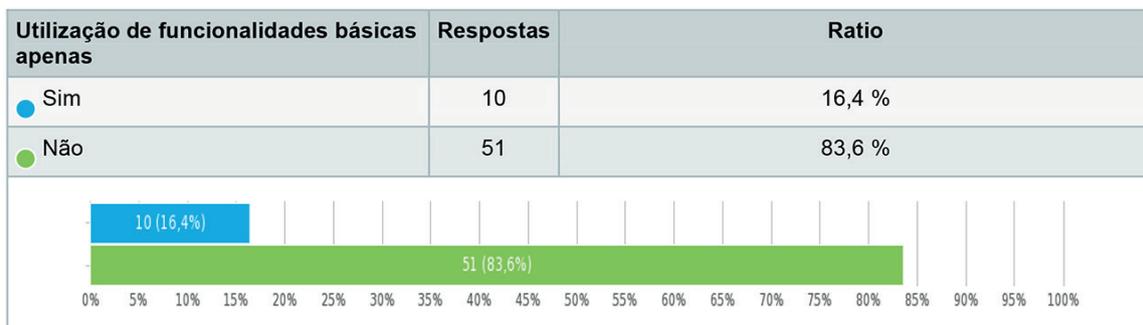


Figura 6: Opção de compra por funcionalidades básicas

Fonte: Os autores

Solomom (2008, apud COSTA, 2009) lembra que o fator psicológico também está presente no processo de escolhas de um consumidor e por esta razão tem sido objeto de estudo de muitos profissionais de *marketing*. Estes profissionais perceberam que conexões duradouras estabelecidas entre produtos e recordações são uma forma poderosa de construir e manter lealdade a uma marca como mostra a Figura 8.

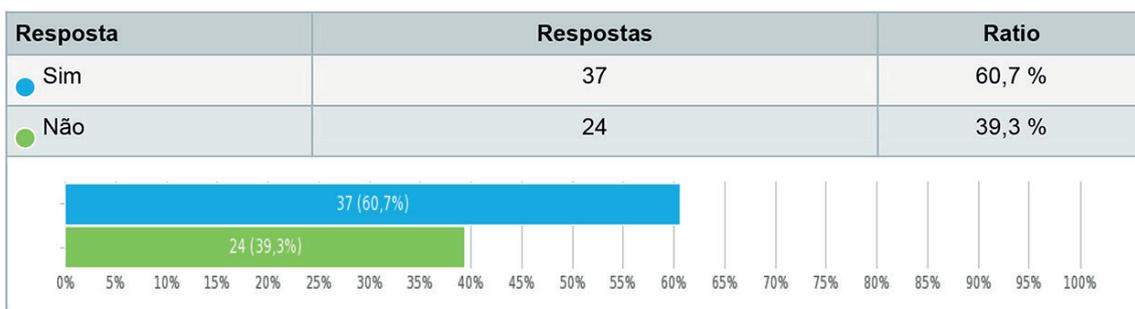


Figura 7: Opção de compra por marca

Fonte: Os autores

Segundo Solomom (2008, apud COSTA, 2009), aspectos ligados à classe social determinam os produtos e serviços adquiridos, uma vez que estes têm por objetivo mostrar a posição social do comprador em relação aos demais membros da sociedade da qual ele faz parte. Já Kotler e Keller (2006, apud COSTA, 2009) argumentam que fatores como grupos de referências, família, papéis sociais e status também influenciam no comportamento do consumidor.

Em relação à troca do aparelho, 91,8% trocam o aparelho após um ano, devido a diversos fatores socioeconômicos presentes na realidade brasileira, que fazem com que a população da pesquisa seja relativamente obrigada a manter-se com o aparelho, mesmo ele recebendo diversas atualizações de mercado com o passar das temporadas. Entre os entrevistados, 77% põem-se a favor de visar a qualidade

do produto, já que esta interfere diretamente no processamento de aplicativos e novas atualizações, que são um atrativo ao consumidor.

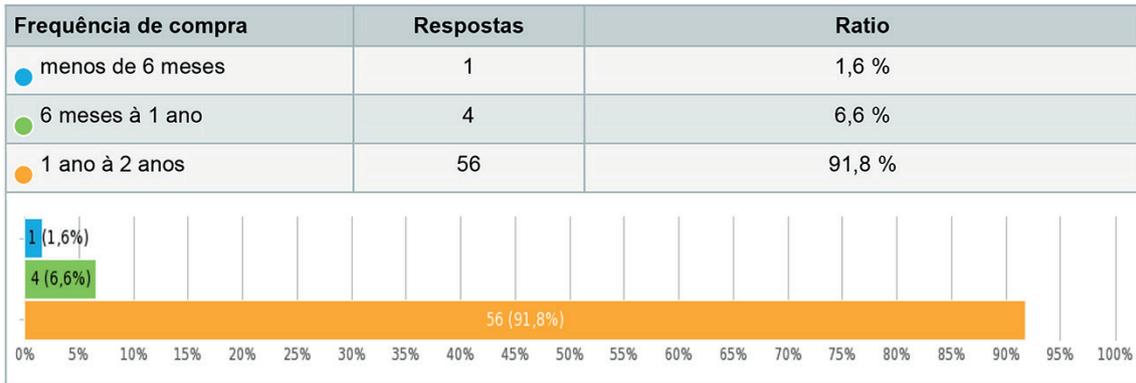


Figura 8: Frequência de compra de smartphones

Fonte: Os autores

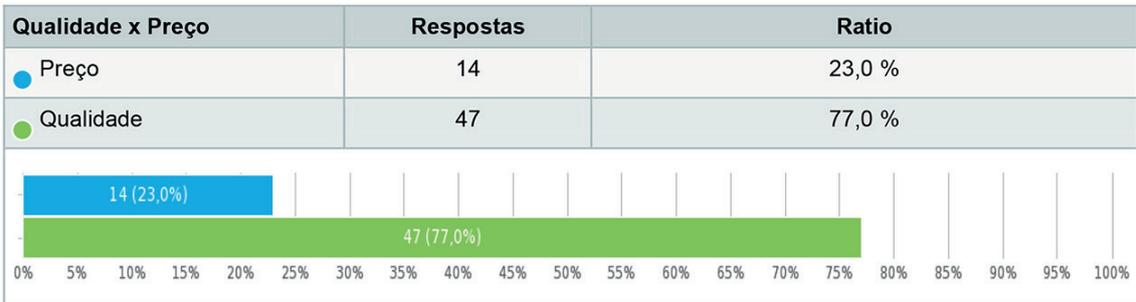


Figura 9: Opção por qualidade ou preço

Fonte: Os autores

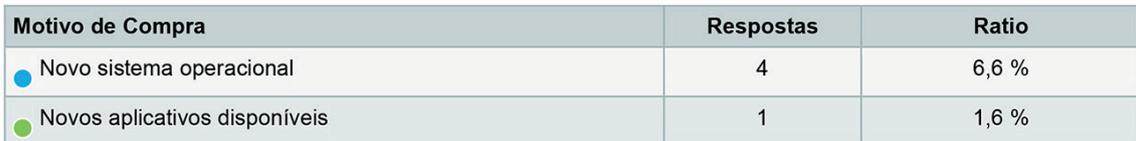
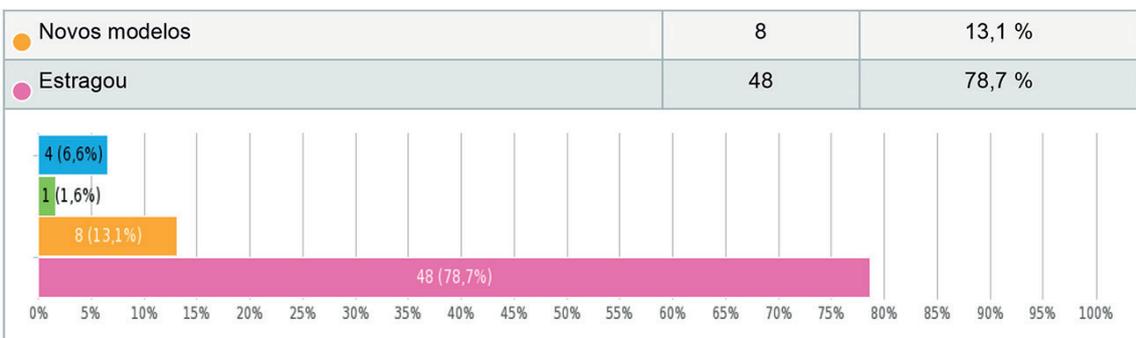


Figura 10: Motivo de compra

Fonte: Os autores



Os consumidores substituem o aparelho antigo entre o período de um a dois anos, e o principal motivo da substituição, segundo eles, é que o aparelho após esse tempo acaba sendo danificado, levando o consumidor a adquirir outro smartphone, levado pelo desejo de um melhor que seu modelo antigo.

Segundo Karsaklian (2001, apud PINHEIRO et. al.,2009), a composição de preço é consequência das atividades relacionadas com o produto, como produção, a venda e a entrega. No comércio virtual os custos das empresas podem ser reduzidos. Por outro lado, a logística assume uma função primordial e exige investimentos importantes, pois o prazo de entrega dos produtos é também um critério fundamental para os clientes.

Através de todas as análises acima, podemos utilizá-las, e acoplando-as, percebemos que o perfil do consumidor de smartphones, dentro de uma população de acadêmicos de Engenharia de Produção, é de um consumidor que opta preferencialmente por se utilizar de lojas físicas, sempre pesquisando o modelo do produto, marca, qualidade e preços em diversas lojas. A utilização da internet também é vasta por estes consumidores, porém não é o principal meio de compra, devido a possíveis problematizações e dificuldades em resolvê-las, sendo que em lojas físicas, crê-se ser mais dinâmico este processo.

4 - CONCLUSÃO

Há diversos estudos que potencializam o conhecimento das empresas em relação aos clientes, porém devido às inovações e mudanças na sociedade, o consumidor tem sua opinião modificada diversas vezes, trazendo a necessidade de estudos como este, para o maior entendimento da influência das variáveis que estimulam o consumidor a adquirir determinado produto.

A pesquisa realizada com os acadêmicos de Engenharia de Produção obteve como resultado que os jovens, em sua maioria de 20 a 30 anos, que possuem renda entre 2 a 4 salários mínimos e optam por smartphones que possuam qualidade tanto em hardware como software, pesquisam os preços em diversas lojas online e físicas, e escolhem majoritariamente pela última opção.

5 - AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FATEB - Faculdade de Telêmaco Borba pelo apoio e permissão para realização do estudo apresentado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

BITTENCOURT, E.; PINHEIRO, A. P. B. A. **Comércio Eletrônico: O perfil do consumidor do curso de Engenharia de Produção da UDESC – Joinville.** Salvador. Universidade Estadual de Santa Catarina. 2009.

COSTA, F. L. **Comércio Eletrônico: Hábitos do consumidor na internet.** Fundação Cultural Dr. Pedro Leopoldo. 2009.

VENTURA, Rodrigo. **Mudanças no perfil do Consumo no Brasil: Principais Tendências nos Próximos 20 anos.** Macroplan. 2010.

SISTEMA JUST IN TIME NA EXECUÇÃO DE PONTE SOBRE RIO POÇO COMPRIDO NO MUNICÍPIO DE ORTIGUEIRA/PR

Aline Marques Leutner¹

Roberto Ferreira Coelho Júnior²

Área de Concentração: Engenharia Civil

Grupo de Trabalho: Planejamento e controle de obras em engenharia

RESUMO

O sistema Just in Time (JIT) visa aumento na eficiência do processo executivo, buscando um ciclo de pedido-entrega-pagamento de material rápido e bem programado, onde o material chega no momento certo de ser utilizado, diminuindo ou até eliminando os estoques. O artigo é apresentado como alternativa para o melhor desempenho da execução de obras civis, com base na otimização do planejamento da compra e entrega de materiais. O JIT foi utilizado como uma ferramenta para facilitar a execução da ponte sobre o Rio Poço Comprido no município de Ortigueira/PR, visto que não há local apropriado para armazenamento de materiais nas proximidades da obra. Realizou-se todo acompanhamento do processo de compra e entrega de materiais, e com os dados foi possível organizar e verificar, através de tabelas, o andamento da execução de acordo com a entrega dos materiais. Os resultados nos permitem concluir que para que o sistema JIT tenha um desempenho satisfatório é necessária a capacitação dos departamentos envolvidos no processo, além de um planejamento elaborado.

Palavras-chave: Planejamento, Armazenamento, Materiais, Compra, Entrega.

ABSTRACT

The system Just in Time (JIT) aims to increase the efficiency of enforcement proceedings, seeking an order-delivery-payment fast material cycle and well-programmed, where the material comes at the right time to be used, reducing or even eliminating the stocks. The article is presented as an alternative to the better performance of the execution of civil works, based on the optimization of planning the purchase and delivery of materials. The JIT was used as a tool to facilitate the implementation of the Pit Long River Bridge in the City of Ortigueira / PR, as there is no appropriate place to store materials near the work. Held every monitor the process of purchase and delivery of materials, with the dice it was possible to organize and verify, through tables, the progress of the implementation agreement with the delivery of materials. The results allow us to conclude that for the JIT system has a satisfactory performance is required the training of departments involved in the process, as well as an elaborate planning.

Keywords: Planning, Storage, Materials, Purchase, Delivery.

1 - INTRODUÇÃO

O sistema Just in time foi inicialmente utilizado pela Toyota na década de 1970 com intuito de melhorar sua cadeia de suprimentos. Esse sistema tem por principal foco o planejamento na entrega

1 - Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Campo Mourão – e-mail: aline.leutner@hotmail.com

2 - Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Campo Mourão – e-mail: rfcjengenharia@gmail.com.br

de materiais, os quais devem chegar no momento que será utilizado, assim evitando armazenamento desnecessário.

A armazenagem de um produto é de extrema importância na cadeia de suprimentos, sendo os estoques utilizados para suprir essa necessidade. Porém, deve-se planejar a utilização do estoque, visto que estes geram custos, e se não forem projetados podem se tornar um ônus para a produção.

O sistema Just in Time é uma técnica que pode ser implantada em execuções de obras civis, uma vez que pode ajudar na redução do tempo de execução, evitar mão de obra ociosa e perda de material por armazenamento incorreto ou por tempo indeterminado.

O município de Ortigueira faz parte da região dos Campos Gerais do Paraná, apresentando relevo que varia entre ondulado, em diversas gradações, e montanhoso, e hidrografia influenciada basicamente por duas bacias hidrográficas, a bacia do Rio Tibagi e a bacia do Rio Ivaí. Além disso, estima-se que a malha rodoviária do Município aproxima-se de 5.000 km, sendo de responsabilidade da Prefeitura a manutenção das estradas vicinais e pontes.

A ponte sobre o Rio Poço Comprido no município de Ortigueira fica a uma distância de aproximadamente 10 km da parte urbana do município, e sua estrutura apresentava-se danificada devido ao intenso tráfego, fazendo-se necessário a sua reforma.

Executar a ponte sobre o Rio Poço Comprido utilizando o sistema Just in Time foi uma opção devido à dificuldade de armazenamento dos materiais próximos à obra. Além da análise do sistema, identificando e discutindo sua utilização, registrou-se solicitações de materiais e realização dos pedidos, além do acompanhamento dos insumos e coleta dos dados obtidos.

2 - METODOLOGIA

2.1 - Just in Time (JIT)

Segundo Chiavenato (2008), o sistema Just in Time - JIT foi desenvolvido na Toyota para eliminar ou reduzir desperdícios. Já Vitorino (2012) afirma que a Toyota, na década de 1970, foi uma das primeiras a visualizar que poderia melhorar sua cadeia de suprimentos utilizando o modelo JIT. Para isso começou incentivar seus fornecedores a aderir ao sistema para que o fluxo do produto fosse organizado e preciso, desde o fornecimento até às fábricas.

Com o decorrer do tempo, “o conceito do JIT foi ampliado e tornou-se uma filosofia de trabalho não apenas focada na eliminação de desperdícios, mas principalmente em colocar o componente certo no lugar certo e na hora certa”. (CHIAVENATO, 2008, p. 62)

Conforme afirmação de Russo (2013), estoque gera movimentação de material. Utilizando a filosofia JIT, estas movimentações podem ser reduzidas caso o estoque fique próximo do posto de trabalho consumidor.

Para Vitorino (2012), o sistema JIT vai além da diminuição dos estoques, ele elimina todas as complexidades desnecessárias e busca aumentar a qualidade da atividade da empresa, tornando o ciclo pedido-entrega-pagamento mais rápido.

Utilizando uma analogia para o JIT, Chiavenato (2008) exemplifica:

A produção é como um curso de água. O nível é como o estoque. No fundo do curso de água estão as pedras que são os problemas, como layout inadequado, longos tempos de preparação das máquinas, excesso de refugo. Quando o nível está alto – estoques altos -, ele encobre todas as pedras e dá a aparência de que tudo está OK. Porém, quando baixamos o nível, os problemas se tornam visíveis. (CHIAVENATO, 2008, p. 64)

De forma resumida, “o sistema JIT está sustentado fundamentalmente sobre três pilares básicos, que são: a integração e otimização, a melhoria contínua e finalmente, o esforço em compreender e responder às necessidades dos clientes” (MARTINS, BIDIN, 2006)

2.2 - Município de Ortigueira/PR

O município de Ortigueira faz parte da região dos Campos Gerais do Paraná, pertencendo à mesorregião Centro Oriental Paranaense e à microrregião de Telêmaco Borba.

Segundo dados da PMO (Prefeitura Municipal de Ortigueira), o município encontra-se em latitude $24^{\circ}12'18''\text{S}$ e longitude $50^{\circ}56'56''\text{O}$, com a sede municipal há 760 m (setecentos metros) de altitude e conforme IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) possui uma área territorial de 2.429,60 km^2 (dois mil quatrocentos e vinte e nove inteiros e sessenta décimos quilômetros quadrados).

A hidrografia de Ortigueira é influenciada basicamente por duas bacias hidrográficas, a bacia do Rio Tibagi, a qual tem maior importância devido ao trecho médio do Rio Tibagi cortar o município, e a bacia do Rio Ivaí, que corta o Oeste do território municipal.

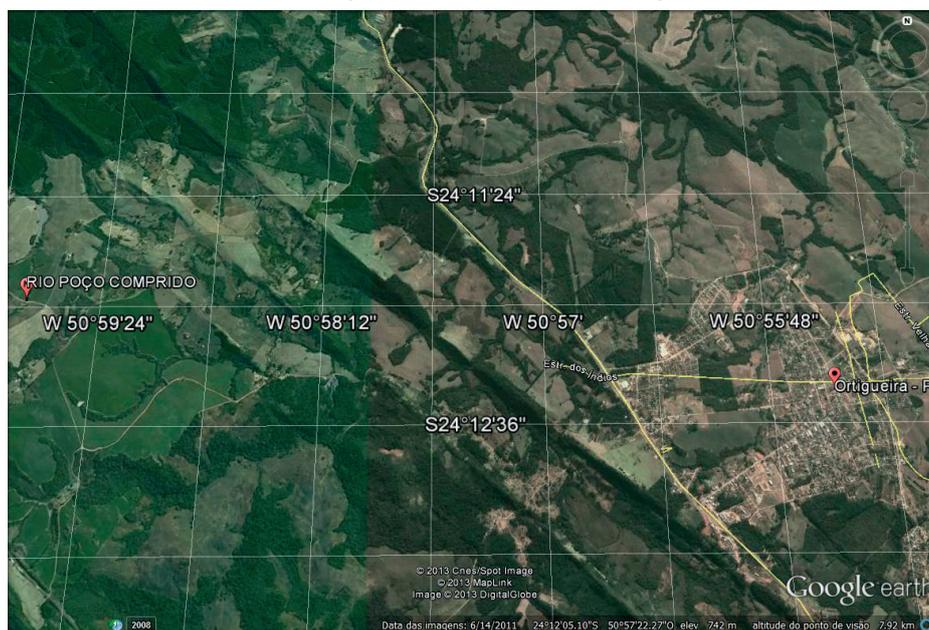
O relevo varia entre ondulado, em diversas graduações, e montanhoso. Cerca de 10% de seu território apresentam relevo ondulado, com inclinação entre 3 e 8% (suave ondulado) e cerca de 30%, com inclinação entre 8 e 20% (ondulado). Outros 40% do território, ou seja, sua maior parte, apresentam inclinação entre 30 e 45% (forte ondulado), os 15% restantes do território é relevo montanhoso, com inclinação superior a 45%.

Estima-se que a malha rodoviária do município é de 5.000 km (cinco mil quilômetros), e devido ao relevo acidentado e da hidrográfica há necessidade de diversas pontes, sendo de responsabilidade da Prefeitura a manutenção das estradas vicinais como das pontes.

Atualmente, a situação de algumas pontes rurais do município dificulta o acesso e o escoamento da safra agropecuária, em especial a ponte por onde passa o Rio Poço Comprido.

A referida ponte está localizada na estrada municipal que liga Ortigueira às comunidades: Caetê, Caetê Mirin, Lajeado Seco e Vista Alegre, conforme mostra a figura 1.

Figura 1: Localização da ponte sobre o Rio Poço Comprido



Fonte: GOOGLE EARTH, 2011.

2.3 - Utilização do sistema Just in Time em Ortigueira/PR

Sabedores da incumbência do município em oferecer condições adequadas de tráfego e melhoria no transporte para o escoamento da safra agropecuária, foi pleiteado junto ao Departamento de Estrada de Rodagem do Paraná (DER/PR) a reforma da ponte do Rio Poço Comprido. O plano de trabalho apresentando ao DER consiste em termo de cooperação, onde o município dará contrapartida de 46,22% no valor total da ponte e o DER, responsável pelo fornecimento das vigas pré-moldadas, lajotas e guarda rodas, 53,78% do orçamento.

As dimensões da ponte sobre o Rio Poço Comprido são de 8,0m (oito metros) de comprimento e 6,0m (seis metros) de largura, sendo sua cabeceira de concreto ciclópico e a plataforma em madeira. Devido ao tráfego de veículos pesados e fortes chuvas há desgaste na plataforma, comprometendo sua estrutura; sendo assim, faz-se necessária a substituição da parte em madeira para vigas e tabuleiro de concreto armado, conforme figura 2.

Figura 2: Ponte sobre o Rio Poço Comprido



Fonte: Arquivo próprio

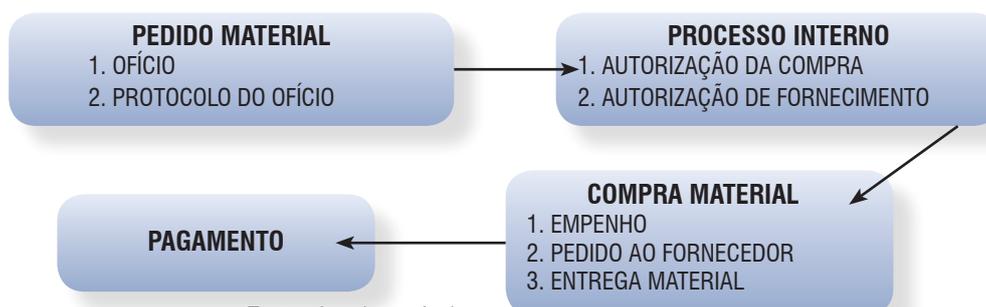
Visto que um dos autores do artigo é o responsável técnico pela execução da reforma da ponte, sendo de sua responsabilidade o controle do material da obra, optou-se pela utilização do sistema Just in Time para entrega do material devido à ausência de local adequado para utilização de estoque nas proximidades da obra.

3 - PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A implantação de sistema Just in Time para execução da ponte sobre o Rio Poço Comprido justifica-se pela ausência de local adequado para armazenamento dos materiais próximo à obra. Para um período curto de tempo é possível contar com o pátio de obras da Prefeitura Municipal de Ortigueira/PR para estocagem do material, mas como a finalidade do ambiente não é de estoque, a quantidade de material deve ser reduzida e o tempo de estocagem limitado.

Por se tratar de uma obra do setor público, o processo de compra de materiais deve seguir conforme fluxograma 1.

Fluxograma 1: Compra de material Prefeitura Municipal de Ortigueira/PR



Fonte: Arquivo próprio

Vale ressaltar que somente o pedido de material via ofício é de responsabilidade do Departamento de Engenharia e Arquitetura, porém para análise dos dados este realizou também o pedido junto ao fornecedor e acompanhou a entrega do produto.

Sendo assim, os dados foram anotados em tabelas para poderem ser analisados.

O cronograma apresentado ao Departamento de Estradas de Rodagem do Paraná – DER/PR no plano de trabalho em 2013, consistia na execução da ponte em três etapas: serviços preliminares, execução da ampliação da ponte e concretagem da ponte padrão DER “TA” de 8,00 metros, para serem executadas em um prazo máximo de seis meses, conforme tabela 1.

Tabela 1: Cronograma da ponte sobre o Rio Poço Comprido

3 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO						
Meta	Etapa/Fase	Especificação	Indicador Físico		Duração	
			Unidade	Quant.	Início	Término
1	1	Serviços preliminares	1	global	1 mês	1 mês
2	2	Execução da ampliação da ponte	1	global	2 mês	3 mês
3	3	Concretagem da ponte padrão DER “TA” de 8,00 m	1	global	4 mês	6 mês

Fonte: Plano de Trabalho apresentado ao DER, 2013.

Os materiais de responsabilidade do DER-PR, vigas pré-moldadas, guarda rodas e lajotas, foram entregues em 2014, porém somente em maio de 2015 enviaram um técnico responsável pelo treinamento da mão de obra e acompanhamento da execução. Sendo assim, elaborou-se um cronograma interno para execução, apresentado na tabela 2.

Tabela 2: Cronograma Prefeitura Municipal de Ortigueira-PR

CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO PMO			
DESCRIÇÃO			DURAÇÃO
SERVIÇOS PRELIMINARES	Desvio e limpeza		15 DIAS
	Desmontagem estrutura de madeira		
	Preenchimento cabeceira		
VIGAS	Vigas travesseiros	Caixaria e armação	10 DIAS
		Concretagem	
	Vigas pré-moldadas	Montagem	10 DIAS
		Concretagem	
	Vigas de extremidade	Caixaria e armação	10 DIAS
		Concretagem	
LAJE	Armação/montagem lajotas e guarda roda		15 DIAS
	Concretagem laje		
ALAS	Caixaria e armação		10 DIAS
	Concretagem		
TOTAL			70 DIAS

Fonte: Arquivo próprio

Para elaboração do orçamento utilizou-se o referencial do DER-PR de setembro de 2012. Neste artigo será apenas apresentado o quantitativo, em unidades de medidas correspondentes, do material necessário para execução, conforme tabela 3.

Tabela 3: Quantitativo de material

QUANTITATIVO DE MATERIAL			
ITEM	DESCRIÇÃO	UNID.	QUANT.
1	Armação aço CA-50, diâmetro 6,3 mm (1/4) à 12,5mm(1/2) -fornecimento/ corte(perda de 10%) / dobra / colocação.		
1.1	Armação aço CA-50, diâmetro 6,3mm (1/4") - fornecimento/ corte (perda de 10%) / dobra / colocação.	KG	251,94
1.2	Armação aço CA-50, diâmetro 10,0mm (3/8") - fornecimento/ corte(perda de 10%) / dobra / colocação.	KG	343,46
1.3	Armação aço CA-50, diâmetro 12,5mm (1/2") - fornecimento/ corte(perda de 10%) / dobra / colocação.	KG	101,31
1.4	Armação aço CA-50, diâmetro 16,0mm (5/8") - fornecimento/ corte(perda de 10%) / dobra / colocação.	KG	401,10
2	Formas de madeira compensada resinada p/m2, inclusive montagem e desmontagem		
2.1	Formas de madeira compensada resinada p/m2, inclusive montagem e desmontagem - partes laterais.	M2	8,50
2.2	Formas de madeira compensada resinada p/m2, inclusive montagem e desmontagem - partes frontais.	M2	6,00
2.3	Formas de madeira compensada resinada p/m2 , inclusive montagem e desmontagem - vigas travesseiro.	M2	20,28
2.4	Formas de madeira compensada resinada p/m2 , inclusive montagem e desmontagem - preenchimento das cabeceiras.	M2	11,28
2.5	Formas de madeira compensada resinada p/m2, inclusive montagem e desmontagem - elevação das alas.	M2	16,80
3	Concreto, inclusive transporte.		
3.1	Concreto 18 MPa, inclusive transporte, para preenchimento das cabeceiras.	M3	2,820
3.2	Concreto 18 MPa, inclusive transporte, para preenchimento da elevação das alas.	M3	2,520
3.3	Concreto 25 MPa inclusive transporte, para as lajes.	M3	8,324
3.4	Concreto 25 MPa, inclusive transporte, para as vigas.	M3	10,76

Fonte: Arquivo próprio

Na descrição dos itens da tabela anterior está sendo especificado que a mão de obra para realização do serviço está inclusa com o material, isto só terá influência no orçamento, não interferindo no quantitativo do material.

Em resumo, os materiais necessários são: aço de resistência CA-50 com diâmetros entre 6,3 milímetros (1/4 polegada) a 12,5 milímetros (1/2 polegada), conforme especificações do projeto estrutural, madeira e elementos de ligação (ripa, prego, parafuso) para confecção da caixa e concreto de resistências de 18 MPa e de 25 MPa.

A composição do concreto consiste em cimento, areia, brita e água, tais quais em quantidades proporcionais ao traço para obtenção da resistência desejada.

Para simplificação do artigo, serão apenas apresentados os dados referentes a um tipo de material, sendo este o cimento. Optou-se pelo cimento devido ao fato de ser um material com maior necessidade de entrega no momento certo de utilização, em razão da dificuldade em armazenamento, visto que é disponibilizado em sacos de cinquenta quilogramas e deteriora se exposto a intempéries.

A partir da metragem cúbica de concreto especificado no quantitativo, foi formulada a tabela 4, especificando a quantidade necessária de sacos de 50 kg (cinquenta quilogramas) de cimento.

Tabela 4: Quantitativo de sacos de 50 kg de cimento

CONCRETO, INCLUSIVE TRANSPORTE.	M³ DE CONCRETO	QUANTIDADE DE CIMEN- TOS (SACO DE 50 kg)
Concreto 18 MPa, inclusive transporte, para preenchimento das cabeceiras.	2,820	15,51
Concreto 18 MPa, inclusive transporte, para preenchimento da elevação das alas.	2,520	74,27

Concreto 25 MPa inclusive transporte, para as lajes.	8,324	57,44
Concreto 25 MPa, inclusive transporte, para as vigas.	10,76	13,86
TOTAL		161,08

Fonte: Arquivo próprio

4 - DESENVOLVIMENTO

A execução da obra teve início no dia 06/05/2015 (seis de maio de dois mil e quinze), com os serviços preliminares de desvio da ponte, limpeza e desmontagem da estrutura de madeira.

O fluxograma 2 exemplifica o procedimento necessário para concretagem de elementos em concreto armado.

Fluxograma 2: Execução de concreto armado



Fonte: Arquivo próprio

Com as concretagens, e com isso utilizações do material cimento, foram subdivididas em quatro etapas: preenchimento da cabeceira, vigas, lajes e alas.

Seguindo o procedimento necessário para compra de material, foi realizado o pedido antecipado do cimento, para ser entregue na obra conforme cronograma, sendo os dados anotados na tabela 5.

Tabela 5: Controle de pedido, compra e entrega de cimento

Descrição	Cronograma		Processo interno			Entrega de material	
	Início	Término	Ofício	Protocolo	EMPENHO	Data da entrega	Quantidade (saco 50 kg)
Preenchimento cabeceira	18/05/2015	20/05/2015	13/05/2015	13/05/2015	18/05/2015	19/05/2015	10
Concretagem vigas travesseiros	25/05/2015	29/05/2015	20/05/2015	21/05/2015	25/05/2015	25/06/2015	10
			20/05/2015	21/05/2015	25/05/2015	26/06/2015	10
			21/05/2015	25/05/2015	29/05/2015	29/06/2015	5
Concretagem vigas pré-moldadas	08/06/2015	10/06/2015	21/05/2015	25/05/2015	29/05/2015	08/06/2015	10
Concretagem vigas de extremidade	15/06/2015	19/06/2015	Empréstimo de outra obra			10/06/2015	15
						15/06/2015	17
						18/06/2015	16
Concretagem laje	24/06/2015	26/06/2015	17/06/2015	18/06/2015	24/06/2015	24/06/2015	7 m ³ de concreto usinado

Fonte: Arquivo próprio

Em 04 de junho de 2015 venceu a licitação de cimento, sendo marcada a nova licitação para o dia 30 de junho de 2015. Com intuito de não paralisar a execução da obra da ponte sobre o Rio Poço Comprido e finalizar a concretagem das vigas de extremidade, foi realizado um empréstimo de 48 sacos de cimento da obra Ampliação da Unidade de Saúde Bairro dos França, que encontrava-se paralisada.

Para concretagem da laje optou-se pela compra de concreto usinado, visto que a licitação deste material estava vigente.

Após a concretagem da laje deveria ser iniciado a execução das alas, finalizando a obra e após 28 dias* liberação do tráfego. Porém, devido a um período de chuvas intenso até o presente momento não foram executadas as alas.

5 - CONCLUSÃO

O sistema Just in Time vai além de um simples planejamento e controle de apenas um profissional, é necessário uma equipe qualificada e um estudo completo para sua implantação. Verificou-se certa dificuldade na implantação do sistema devido ao longo processo da compra de materiais por parte de órgãos públicos, entretanto pode-se observar a importância da ferramenta e os benefícios por ela produzidos.

REFERÊNCIAS

CHIAVETANO, Idalberto. **Planejamento e controle da produção**. Barueri. São Paulo: 2008.

FILHO, Edelvino Razzolini. **Transporte e modais: com suporte de TI e SI**. Editora Intersaberes. Curitiba, Paraná: 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: www.ibge.gov.br.

MARTINS, Pécio Pentead Pinto. BIDIN, Leandro Antonio Moni. **O sistema Just in Time: uma visão crítica de sua implementação**. Bauru, SP: 2006. Disponível em: http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/1149.pdf. Acesso em: 17 de julho de 2015.

LAURINDO, Alisson M. TEIXEIRA, Alex V. **A logística na administração pública: conceitos e métodos**. Editora Intersaberes. Curitiba, Paraná: 2014.

PREFEITURA MUNICIPAL DE ORTIGUEIRA. Disponível em: portal.ortigueira.pr.gov.br.

RUSSO, Clovis Pires. **Armazenagem, controle e distribuição**. Editora Intersaberes. Curitiba, Paraná: 2013.

VITORINO, Carlos Mário. **Logística**. Editora Pearson. São Paulo: 2012.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA APLICADA EM NANOMATERIAIS: CATALISADOR SOL-GEL CuO/ZnO/Al₂O₃

Tatiane Caroline Ferrari¹

Raphael Menechini Neto²

Onélia Aparecida Andreo dos Santos³

Luiz Mario de Matos Jorge⁴

Área de Concentração: Engenharia Mecânica

Grupo de Trabalho: Integridade estrutural, mecânica de micro e nano sistemas, meios multicomponentes e sistemas multifásicos, mecânica dos materiais.

RESUMO

O presente trabalho mostra a classificação dos catalisadores na classe de nanomateriais já estabelecida, visto que grande parte de suas propriedades, como, por exemplo, tamanhos de poro e de partícula do metal disperso são determinados em escala nanométrica. Catalisadores sintetizados pelo método sol-gel têm mostrado avanços na obtenção de nanomateriais. Para tanto, técnicas como o S-TPR e a MET foram utilizadas para caracterizar o tamanho das partículas de cobre no catalisador (na ordem de 23 nm, caracterizando-o como um nanomaterial) e a técnica de MEV e EDS foram utilizados para o estudo da morfologia (que muda com o processo de calcinação do material), da topografia e da composição do material obtido (Cu, Zn, Al e O foram identificados em proporções correspondentes à esperada durante o preparo). É importante destacar que o oxigênio foi identificado devido à ausência de uma câmara de redução no equipamento de MEV utilizado.

Palavras-chave: nanomateriais; sol-gel; MEV.

ABSTRACT

In the present work it is shows the classification of catalysts in the class nanomaterials already established, since most of its properties, such as pore and particle size are determined at the nanoscale. Catalysts synthesized by sol-gel method has shows improvements in obtaining nanomaterials. Therefore, techniques such as S-TPR and TEM was used to characterize the size of copper particles in the catalyst (on the order of 23 nm, characterizing it as a nanomaterial) and SEM and EDS technique was used to study morphology (which changes with the process of calcination of materials), the topography and composition of the material (Cu, Zn, Al and O were identified in corresponding ratios expected during preparation). Importantly, oxygen was identified due to the absence of a reduction chamber in the SEM equipment used.

Key-words: nanomaterials; sol-gel; SEM.

1 - INTRODUÇÃO

De acordo com a IUPAC (1976), o processo em que a substância aumenta a velocidade de uma reação sem alterar a variação da energia livre de Gibbs é chamado de catálise. Esse fenômeno ocorre

1 - Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química pela UEM – e-mail: taticferrari@gmail.com

2 - Mestre em Engenharia Química e doutor em Engenharia Química pela UEM – e-mail: menechini@yahoo.com.br

3 - Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: onelia@deq.uem.br

4 - Mestre em Engenharia Química, doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: lmmj@deq.uem.br

com a adição de uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria da reação – chamado de catalisador – e este não é consumido no processo. A catálise pode ser dividida em homogênea, em que apenas uma fase está envolvida, e heterogênea, em que a reação ocorre em, ou perto de, uma interface entre as fases.

Considerando uma reação de velocidade pequena ou desprezível, onde que com a adição de uma substância “estranha” à reação, observa-se um aumento significativo da velocidade de reação, e chama-se a substância “estranha” de catalisador. É importante destacar que o catalisador intervém no mecanismo de reação (proporcionando um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que pode ser traduzido como a diminuição da energia de ativação), mas é regenerado no final de cada ciclo. Em consequência dessa definição, poderia-se supor que a duração do catalisador seria infinita (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Entretanto, na prática, observa-se a ocorrência de vários tipos de desativação como, por exemplo, envenenamento, incrustação e transformações no estado sólido.

De acordo com Figueiredo e Ribeiro (1987), a maioria dos processos químicos são processos catalíticos e mais de 80% dos produtos da indústria química utilizam um catalisador em alguma fase da produção. Schmal (2011) cita as aplicações dos processos catalíticos na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e águas para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais, havendo ainda um grande espaço para o desenvolvimento de novos processos e de catalisadores mais eficientes, melhorando tanto desempenho como resistência à desativação e envenenamento.

É conhecido, há muitos anos, que a escala de importância em catálise heterogênea é a nanométrica. É nessa escala que se encontra o tamanho do cristal de um metal nobre bem disperso em um suporte, ou ainda dos poros ou cavidades de uma zeólita. Dessa forma, a catálise heterogênea é provavelmente a área mais antiga da nanotecnologia. (FERREIRA e RANGEL, 2009). O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm, região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas. A nanotecnologia diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica. O objetivo é explorar estas propriedades por meio do controle de estruturas e dispositivos em níveis atômico, molecular e supramolecular e aprender a fabricar e usar esses dispositivos de maneira eficiente (DURÁN *et al.*, 2006).

Do ponto de vista catalítico, a síntese de nanomateriais visa ao desenvolvimento de nanopartículas em um estado altamente disperso, com diâmetro de partículas geralmente menores que 10 nm. O controle rigoroso de variáveis, tais como pH do meio reacional, temperatura de calcinação e a dispersão das espécies químicas de interesse, é considerado crítico, especialmente quando se considera o controle do tamanho de partícula. Nesse contexto, tem-se investigado como os diferentes métodos de preparação dos catalisadores, a natureza do suporte e a interação metal-suporte afetam o tamanho e a forma das nanopartículas, visando a aumentar e estabilizar a atividade catalítica (FERREIRA e RANGEL, 2009). Os métodos mais empregados na preparação de nanopartículas metálicas são o processo sol-gel, o método de deposição-precipitação, o método de co-precipitação, o método de impregnação e o método de deposição química a vapor.

Os catalisadores obtidos por meio do método da mistura química, também chamado método sol-gel, se apresentam mais ativos, seletivos, menor formação de coque e com melhor estabilidade térmica quando aplicados em muitas reações catalíticas heterogêneas (GONÇALVES *et al.*, 2013). Esse alto desempenho se deve ao fato destes catalisadores reunirem características importantes como alta porosidade, homogeneidade e área superficial específica elevada.

De modo geral, pode-se dizer que a rota sol-gel possibilita a obtenção de materiais com cristais muito pequenos, podendo chegar a nanocristais, elevada área superficial, propriedades mecânicas superiores e um desempenho superior em relação à formação de coque (GONÇALVES *et al.*, 2013). A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho da partícula do metal no catalisador que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética e em termos de atividade catalítica.

A morfologia de um material pode ser definida como o estudo da forma, da configuração e da aparência externa da matéria. Já a topografia de um material pode ser descrita como a descrição detalhada e precisa da superfície. A caracterização morfológica e topográfica de um material, no caso um catalisador, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de trans-

missão (MET) é importante já que, devido a grande diversidade estrutural de materiais catalíticos, suas propriedades físicas podem estar diretamente ligadas ao seu tamanho, distribuição do tamanho, formato, tanto da partícula quanto da superfície e composição química (DURÁN *et al.*, 2006) e, com isso, essa técnica apresenta um papel fundamental na caracterização de catalisadores (SCHMAL, 2011). Além disso, esses equipamentos podem ser de grande utilidade na avaliação da influência do método de preparação da amostra sobre a qualidade da superfície obtida, além de que, quando acoplado com um detector EDS, pode fornecer informações sobre a natureza química da amostra (WACHS, 1992). Além disso, o MET permite a medida do tamanho das partículas dos metais suportados em catalisadores, por exemplo, um parâmetro importante no desempenho desses materiais e que deve ser avaliado adequadamente. É importante destacar também que o conhecimento detalhado da estrutura dos materiais permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão de suas propriedades e do comportamento dos mesmos.

2 - CATALISADORES CuO/ZnO/Al₂O₃

Os catalisadores a base de CuO/ZnO/Al₂O₃ são tradicionalmente utilizados na reação de deslocamento gás-água à baixa temperatura e na síntese de metanol (LI *et al.*, 2012; FAUNGNAWAKIJ *et al.*, 2007; MEN *et al.*, 2004). Esse catalisador tem sido aplicado na reação de deslocamento gás-água desde a década de 60 (ANDREW, 1970). Esses catalisadores também têm sido amplamente estudados na reforma a vapor de metanol para a obtenção de hidrogênio (PACHECO *et al.*, 2015; LIM *et al.*, 2013; OGUCHI *et al.*, 2005).

A fase ativa nesses catalisadores são os cristalitos de cobre metálico. O ZnO fornece estabilidade estrutural ao catalisador, enquanto a Al₂O₃ auxilia na dispersão do cobre metálico, dificultando a sinterização dos cristalitos de Cu e aumentando a resistência térmica e mecânica dos catalisadores. A Al₂O₃ se apresenta como um suporte interessante já que possui um alto ponto de fusão e um baixo coeficiente de expansão térmica (boa estabilidade térmica), boa interação com metais de transição, além de possuir um baixo custo (ENCARNACIÓN, 2014; CRISAN *et al.*, 2011; SPENCER, 1999).

O catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ utilizado industrialmente é tradicionalmente preparado por um método de co-precipitação, resultando em uma alta dispersão de Cu com consequente atividade catalítica elevada (MADON *et al.*, 2011; NISHIDA *et al.*, 2008; SPENCER, 1999). Podem ser utilizados na sua preparação os nitratos de Cu, Zn, Al com carbonato de sódio. Por vezes, aluminato de sódio também é utilizado. Este precipitado é filtrado, lavado para remover sódio, seco, e calcinado para decompor os carbonatos e nitratos. O catalisador pode também ser preparado com o pó de alumina (MADON *et al.*, 2011).

Uma possibilidade para o melhoramento das características dos catalisadores à base de Cu/ZnO/Al₂O₃, seria a síntese, ou preparo, pelo método sol-gel. Essa representa uma alternativa vantajosa para a síntese de catalisadores, pois conduz a materiais mais homogêneos, com alta porosidade e dispersão da fase ativa quando aplicados nas reações de hidrogenação do ácido oleico (SANTOS, 1999), na reforma a vapor de metano (GONÇALVES *et al.*, 2006) e na redução de NO com propano (COLPINI *et al.*, 2013).

3 - O MÉTODO SOL- GEL NO PREPARO DE CATALISADORES

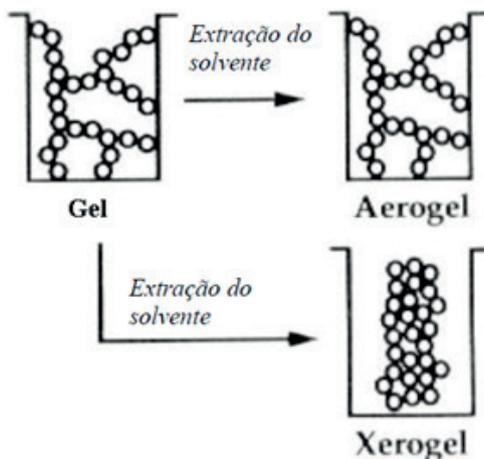
O processo sol-gel, também conhecido como pectização, refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol, onde o meio de dispersão é líquido e a fase dispersa é sólida, para um sistema gel, em que o meio de dispersão é sólido e a fase dispersa líquida (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Além de possibilitar a obtenção de novos materiais, o método sol-gel permite a combinação de uma fase orgânica na matriz, a qual pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas do material obtido (BUELNA e LIN, 1999; LENZI, 2008). Alguns processos de síntese de catalisadores sol-gel por apenas reagentes inorgânicos leva a obtenção de materiais extremamente porosos com propriedades mecânicas limitadas (LI e KING, 1996; WANG e LIN, 1998).

Na química do processo sol-gel as reações de hidrólise e condensação do precursor permitem uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, também chamada de sol, levar à subse-

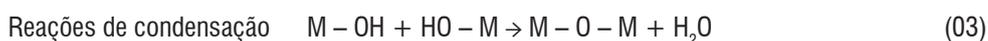
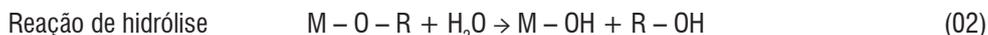
quente formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensão coloidal, ou líquida ou gasosa, que também forma uma rede tridimensional interconectada (DISLICH, 1984; MORAIS, 2002). Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel por meio de secagem à pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica (BRINKER e SCHERER, 1990), como mostra a Figura 1.

Figura 1: Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel



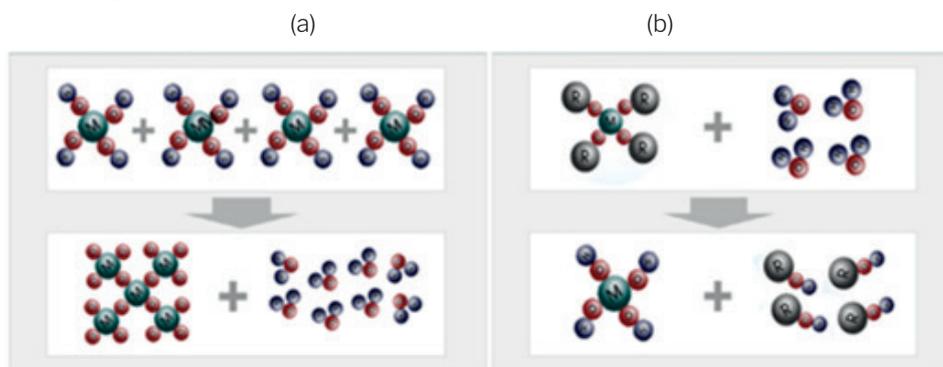
Fonte: BRINKER e SCHERER, 1990.

Os síóis são geralmente preparados utilizando-se precursores metálicos. Estes compostos metálicos orgânicos são insolúveis em água, porém solúveis em solução alcoólica. A reação de polimerização começa pela adição de água na fase sol. Este processo será feito por duas reações principais: hidrólise e condensação (PEIGHAMBARDUST *et al.*, 2010). Estas reações são apresentadas a seguir pelas Equações (02), (03) e (04):



Nas reações acima, R representa os grupos alquil, tais como metil, etil, propil, entre outros. A Figura 2 mostra o esquema geral dos processos de hidrólise e condensação.

Figura 2. Esquema geral do processo de (a) condensação e (b) hidrólise



Fonte: PEIGHAMBARDUST *et al.*, 2010.

O método sol-gel apresenta um custo relativamente baixo quando comparado a outros métodos como a Deposição Química a Vapor e a Epitaxia de Feixe Molecular (AVELLANEDA, 1995), além de abrir um leque de possibilidades para a produção de novos materiais. Entretanto, o método também apresen-

ta algumas desvantagens, como a grande contração do material durante o processo de secagem e um tempo prolongado para a obtenção do produto final (BRINKER E SCHERER, 1990).

Catalisadores preparados pelo método sol-gel aplicados nas reações de reforma de metano e hidrocarbonetos líquidos têm atraído a atenção de vários pesquisadores nos últimos anos (ANZURES *et al.*, 2015; HAMROUNI *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2013; LU *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2007; GONÇALVES *et al.*, 2006).

4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa, principalmente no que diz respeito a características superficiais e microestruturais de materiais sólidos. É capaz de produzir imagens digitalizadas de alta resolução e ampliação da amostra de interesse. Essas imagens possuem um caráter virtual, pois representam a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

As principais vantagens do MEV são o fato de ser um experimento relativamente simples, que requer uma preparação mínima da amostra, mas que fornece informações sobre a estrutura da superfície por meio de imagens em três dimensões (CHE *et al.*, 2003) que permitem um maior entendimento do material sólido analisado.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (KNOLL, 1935) visando explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. Os elétrons emitidos através dos filamentos são acelerados por uma diferença de potencial que permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento (OLIVEIRA, 2009).

Quando o feixe de elétrons primário se forma, este é corrigido em percurso e diâmetro por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Essas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra analisada. Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe (OLIVEIRA, 2009). Acima da objetiva encontram-se duas bobinas eletromagnéticas que são responsáveis pela varredura das amostras. Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, gera-se uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos (GERBASI, 2012). Logo, fica claro que no MEV não existe um “caminho óptico” entre a amostra e a imagem gerada e sim um resultado visual das interações entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra.

O feixe de elétrons é normalmente gerado em um cátodo que é aquecido por uma corrente elétrica. A fonte de elétrons mais utilizada corresponde à emissão termo-iônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a uma temperatura de aproximadamente 2500 °C. O filamento é mantido em um potencial negativo de 5 a 40kV, com aceleração dos elétrons através do orifício de uma placa de ânodo conectada ao terra. Alternativamente, pode-se recorrer a um filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6) que fornece uma maior densidade de corrente, em temperatura inferior ao tungstênio (1800 °C), além de um brilho de 5 a 10 vezes superior, maior vida útil (cerca de 700 a 1000 horas, contra 40 a 100 horas para o tungstênio). Entretanto, como desvantagem, o LaB_6 é bem mais caro e requer condições de vácuo da ordem de 10^{-7} Torr, contra os 10^{-4} Torr necessários para o filamento de tungstênio. Outra opção, dirigida basicamente à microscopia de alta resolução, é o emprego da emissão de campo (FEG- SEM – “field emission gun scanning electron microscopy”) que supera os dois anteriores em vida útil, desempenho e preço, e possui maior aplicação em nanoestruturas e em amostras sensíveis ao feixe de elétrons (SCHMAL, 2011; GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

Em um MEV, o feixe de elétrons que varre e penetra na superfície da amostra, interagindo com os seus átomos, produz diferentes sinais, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons Auger e luz visível e, cada um desses sinais pode ser capturado por detectores apropriados. Neste trabalho um foco maior será dado aos elétrons secundários e aos raios X característicos.

Os elétrons secundários e os raios X são oriundos de interações inelásticas com a amostra. Esse tipo de interação compreende, dentre outros fatores, perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra (GOLDSTEIN, 1992). Os elétrons secundários, em particular, são de difícil detecção por apresentarem baixa energia (menor que 50 eV) e, portanto, apesar de serem gerados por todo o volume de interação somente os da superfície são emitidos. Além disso, podem facilmente ser coletados dada a sua baixa velocidade. Em geral, estão fracamente ligados aos átomos da superfície da amostra dos quais são ejetados para o ambiente de vácuo a partir da colisão com elétrons incidentes. A quantidade de elétrons secundários emitidos depende, dentre outros fatores, da tensão de aceleração e das características do material estudado e são responsáveis por informações sobre a superfície da amostra, sua topografia e sua morfologia. Uma característica marcante das imagens geradas é que elas possuem grande profundidade de campo, além da impressão tridimensional do espécime analisado (DURÁN *et al.*, 2012; SCHMAL, 2011; GOLDSTEIN, 1992).

Os raios X característicos são gerados quando um elétron de uma camada mais interna do átomo é ejetado pela interação com o feixe primário: cria-se um buraco que é preenchido por outro elétron de uma camada mais externa. A diferença de energia entre o estado inicial e final da transição é equivalente aos raios X característicos de um dado elemento. Em uma análise típica, obtém-se um espectro de EDS (Energy Dispersive x-Ray Spectroscopy) que ilustra picos relativos aos elementos presentes na amostra. Os fatores que influenciam a quantidade e intensidade dos raios X característicos detectados no EDS são: número atômico médio da amostra, condutividade da amostra (muita atenção deve ser dada ao recobrimento metálico – pré-tratamento da amostra), tensão de aceleração, calibração do acessório para EDS, ruído de fundo, entre outros (SCHMAL, 2011).

Apesar de o MEV de alta resolução possibilitar análises de boa parte dos materiais sem tratamento prévio, para a maioria dos catalisadores em pó, o recobrimento metálico com um material condutor de alto número atômico é recomendado (SCHMAL, 2011). Logo, previamente às análises, as superfícies das amostras foram recobertas com um filme fino de ouro (Au), incrementando a condutividade elétrica, aumentando a emissão de elétrons secundários e permitindo a obtenção de imagens mais nítidas (com melhor resolução). Isso porque, além da deposição melhorar o nível de emissão de elétrons, facilitando a construção da imagem, há uma necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, de modo que, caso as amostras não sejam condutoras, é possível torná-las através de processos físicos como evaporação ou deposição de íons (sputtering ou pulverização catódica) (GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) é constituído, basicamente, por uma fonte de elétrons que são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho e a intensidade, entre outros, do feixe eletrônico que projeta elétrons através de uma fatia muito fina do material a ser analisado (normalmente da ordem de 70-100 nm de espessura), para produzir uma imagem bidimensional em uma tela fosforescente ou filme fotográfico. O brilho de uma área em particular é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material (DURÁN, *et al.*, 2012). Assim como do MEV, os filamentos mais utilizados nesse equipamento são de tungstênio e hexaborreto de lantânio. Canhões de emissão de campo (FEG) também podem ser utilizados.

A formação da imagem no MET depende basicamente do tipo de interação (espalhamento) que o feixe eletrônico sofre ao atravessar o material e de sua espessura. Diferente do MEV, no MET os elétrons espalhados inelásticamente (por exemplo, os elétrons secundários), não são de grande interesse e são excluídos da análise pela lente objetiva. Os sinais mais importantes para o MET estão relacionados ao contraste massa/espessura (que vem do espalhamento que os elétrons sofrem ao se aproximarem de núcleos atômicos), ao contraste de fase (espalhamento dos elétrons em pequenos ângulos) e ao contraste de difração (espalhamento dos elétrons que dependem da estrutura cristalina do material). Além disso, existem outras distinções básicas entre as técnicas, como, por exemplo, a intensidade do feixe e a forma com ele é controlado, o fato da coluna de MET ser maior que a de MEV devido ao grande número de lentes (SCHMAL, 2011).

A preparação de amostras de catalisadores para MET é relativamente simples. Para catalisadores em pó, o material é disperso em álcool etílico ou isopropílico e a suspensão formada deve ser sonicada por alguns minutos. Uma ou mais gotas são então depositadas em um suporte (que chamamos de grid, ou grade) e, após a evaporação do álcool, estão prontas para a análise (SCHMAL, 2011).

Os grids, ou grades, são discos que apresentam uma malha fina. Esses discos podem ser de diversos materiais, entre eles Cu, Mo, Ni, Co, entre outros. A malha pode variar muito dependendo da aplicação a que se destinam, mas é geralmente de cerca de 15 quadrados por milímetro (400 por polegada). No topo desta grade, uma fina camada de carbono é depositada por evaporação de carbono grafítico. É nesta película fina de carbono que a amostra irá então descansar até que ela possa ser examinada no microscópio (DEEPAK *et al.*, 2015).

Em catálise, o MET pode ser utilizado para fornecer uma imagem em campo claro e escuro referente à estrutura e morfologia do material analisado. Um detector de raios X, para o estudo da composição elementar da amostra, também pode ser integrado a este equipamento.

6 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM CATALISADOR SOL-GEL CuO/ZnO/Al₂O₃

6.1 - Síntese do catalisador sol-gel

O catalisador sol-gel foi sintetizado seguindo-se a metodologia proposta por Pearson *et al.* (1983) e modificada por Santos (1999) e Lenzi *et al.* (2011), mantendo-se constante a proporção mássica cobre/zinco de 1,66.

Em um béquer com agitação magnética adicionou-se 10 mL de álcool etílico (Nuclear, pureza > 99,5%), ao qual foram adicionados nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, > 99%) e nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, > 99%). A seguir, adicionou-se álcool etílico suficiente para dissolver completamente os sais. Esta solução foi transferida para um balão de três bocas imerso em um banho de glicerina, ao qual foram acoplados um agitador mecânico, um condensador (através do qual passava água corrente à temperatura ambiente) e um funil de adição. O banho de glicerina estava sobre uma chapa de aquecimento e sua temperatura era controlada por meio de um termômetro digital.

A solução transferida foi agitada por 15 min à temperatura ambiente. Ao ligar-se o aquecimento adicionou-se hexilenoglicol (Sigma-Aldrich, 99%) lentamente com o funil de adição. O hexilenoglicol serviu como solvente para o precursor da alumina, e foi adicionado na proporção mássica hexilenoglicol/isopropóxido de alumínio = 1,16. Quando o banho de glicerina atingiu 95 °C, deixou-se a mistura agitando por 30 min. A seguir adicionou-se, com o auxílio de um funil, isopropóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, pureza > 98%). Deixou-se a mistura sob agitação a 95 °C por 4 h. Posteriormente foi feita a etapa da hidrólise, adicionando-se lentamente uma solução 1:1 (v/v) de álcool etílico e água (com o funil de adição), observando-se uma proporção molar água/isopropóxido de alumínio de 4,5. A mistura ficou sob agitação por mais 3 h.

Depois de resfriado, o balão foi deixado em repouso para o envelhecimento, fechado e em temperatura ambiente, por 85 h. Nesta etapa ocorre a organização e ordenamento das partículas e cristálitos da fase ativa no catalisador, devido ao contato com a solução-mãe.

Após o período de envelhecimento, o gel obtido foi submetido a um processo de pré-secagem em um evaporador rotativo. Esse processo de rota-*evaporação* foi realizado por 90 min a 70 °C, visando à retirada do excesso de solventes (água e álcool etílico). Ao término desse processo, o catalisador (gel) foi ainda submetido a um processo de secagem em estufa com circulação de ar, a 70 °C por 48 h, e deixado no dessecador por 48 h.

Para a remoção de nitratos, do hexileno glicol e de possíveis resíduos de solventes (água e álcool etílico), o gel foi submetido a uma secagem em alto vácuo. Essa secagem foi realizada na linha de vácuo durante 16 h. A temperatura foi gradualmente elevada (6 h a 70 °C, 6 h a 100 °C e 4 h a 150 °C) visando à remoção inicial dos solventes com baixos pontos de ebulição e depois, com o aumento da temperatura, a remoção do hexileno glicol, que possui um ponto de ebulição mais elevado (197 °C). Dessa forma

evita-se a formação excessiva de líquido na superfície do sólido dentro do balão. Isso é importante para se evitar o possível arraste deste líquido formado para o interior da linha de alto vácuo.

O catalisador foi então retirado do sistema de secagem em alto vácuo e armazenado em um recipiente de vidro com tampa.

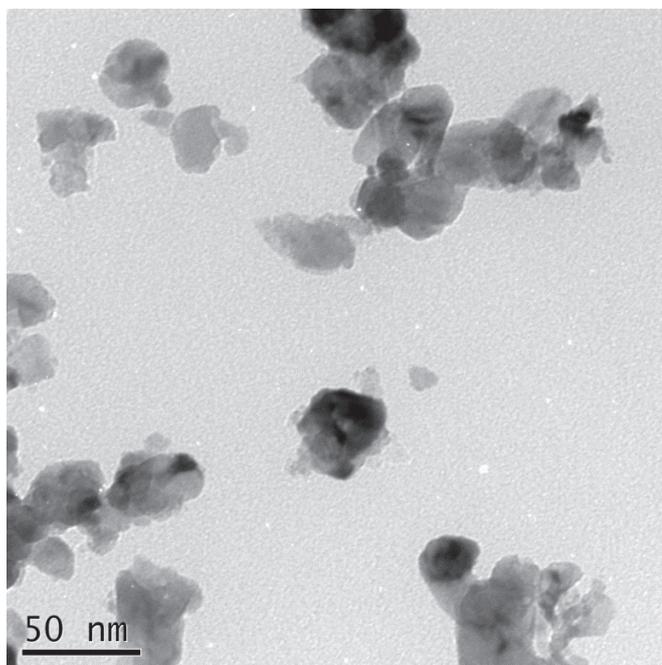
Para obtenção dos precursores óxidos, todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação. A calcinação tem por objetivo a desidratação do sólido e a formação de óxidos metálicos e exerce grande influência sobre a dispersão final do agente ativo depositado sobre o suporte.

Logo, a última etapa para a obtenção do catalisador sol-gel consistiu em calcinar o pó obtido a 400 °C por 5 h (com uma rampa de aquecimento de 1,6 °C/min) para a obtenção do precursor final. A temperatura de 400° C foi escolhida com base nos resultados obtidos pelas análises de TGA. O pastilhamento do catalisador foi realizado aplicando-se uma pressão de 3 ton (Máquina Compressora Monopress LM-1 - LEMAQ).

6.2 - Caracterização do catalisador sol-gel

A análise de MET foi realizada em um microscópio eletrônico JEOL JEM-1400 com filamento de tungstênio e utilizando-se o contraste de fase. O resultado obtido é apresentado na Figura 3 a seguir.

Figura 3: MET do catalisador sol-gel Cu/ZnO/Al₂O₃ com magnificação de 300k.



A imagem obtida no MET mostrada na Figura 3 ilustra a microestrutura típica destes catalisadores: vários grupamentos semelhantes com tamanhos que variam de 10 a 100nm.

As partículas de ZnO servem como espaçadores entre as partículas de Cu (coloração mais escura), impedindo-os de sinterização. Frequentemente, as partículas de Cu estão em contato com várias partículas de ZnO (de coloração mais clara), o que também pode ser observado na Figura 3. Também se percebe que a maioria das partículas de Cu exibe uma forma arredondada que é semelhante à de um elipsoide ou esfera. Estas formas geralmente estão relacionadas às coordenadas das posições atômicas de uma célula de cobre. O tamanho médio das partículas de Cu foi determinado medindo as áreas projetadas de partículas individuais nas imagens de MET.

Na figura apresentada, percebe-se, quase ao centro, uma partícula de cobre com aproximadamente 25 nm (metade da escala apresentada), valor que, de acordo com outras medidas realizadas, apresenta uma média dos diâmetros das partículas de cobre da amostra. De acordo com a ASTM, 2012, nanopartículas, naturais ou feitas pelo homem, são materiais com ao menos duas dimensões entre 1 e

100 nm. Logo, pode-se classificar o catalisador sol-gel sintetizado como um material formado por nanopartículas de cobre em sua superfície.

As medições s-TPR nos permitem calcular a superfície metálica de cobre (MSA), a dispersão de cobre e, também, o tamanho médio de partícula de cobre (O_{Av}) como descrito por Gervasini e Bennici (2005). O s-TPR foi realizado no Quantachrome ChemBET™ TPR / TPD ligado a espectrômetro de massa de Pfeiffer vacuum ThermoStar™. A redução do catalisador foi realizada em um fluxo de mistura 1% H₂/He, com uma vazão volumétrica de 30 cm³ min⁻¹ utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 350°C. A re-oxidação da superfície, feita após a redução, sob condições suaves, utilizou uma mistura composta de 30% N₂O/He, a 60°C; finalmente redução com 1% de mistura H₂/He com vazão de 30 cm³ min⁻¹. Essa metodologia adaptada de literatura por Maciel *et al.*, (2011, 2012), Gervasini e Bennici, (2005), Jensen *et al.* (2004), Sato *et al.*, (2000) e Guerreiro *et al.* (1997). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4 e 5 que mostram os perfis de redução à temperatura programada (TPR) obtidos no processo. A área do pico do primeiro perfil de TPR corresponde à quantidade total de CuO na amostra, e a do segundo TPR é a quantidade de Cu₂O produzido por oxidação de N₂O. Assim, a análise dos dados mostra que o catalisador sol-gel analisado apresenta uma área superficial específica de cobre de 29 m²g⁻¹, um diâmetro médio de partícula de 23 nm e uma dispersão de cobre de 0,35. Esse resultado confirma o apresentado pelo MET.

Figura 4: Perfil do primeiro TPR do catalisador sol-gel Cu/ZnO/Al₂O₃.

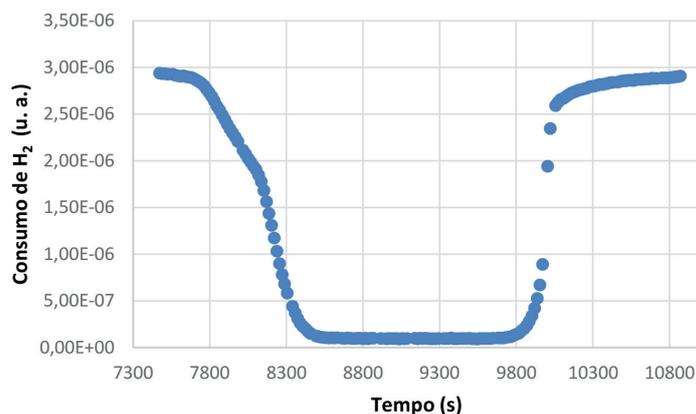
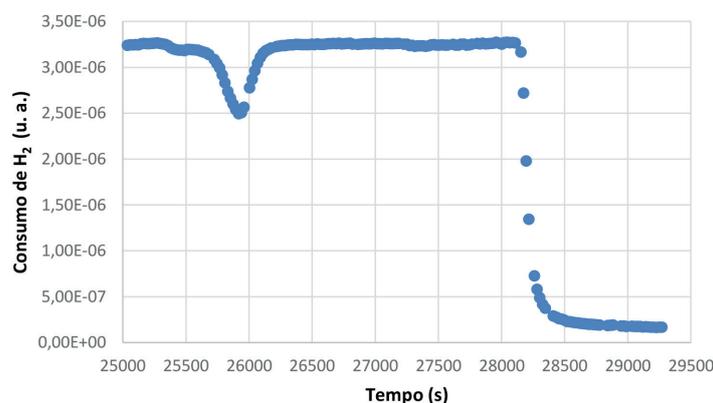


Figura 5: Perfil do segundo TPR do catalisador sol-gel Cu/ZnO/Al₂O₃ após a oxidação do N₂O a 60 °C.



As micrografias de superfície da amostra do catalisador sol-gel foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio TESCAN VEGA3 LMU da central de microscopia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com Sistema de análise química tipo EDS (Oxford) e software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm². Essa análise foi realizada para o catalisador sol-gel antes da calcinação e depois da calcinação para eventual comparação entre os resultados. A Figura 6(a), 6(b), 7(a) e 7(b) apresentam os resultados obtidos.

Figura 6: MEV do catalisador sol-gel antes da calcinação. Magnificação de (a) 2000x e (b) 5000x.

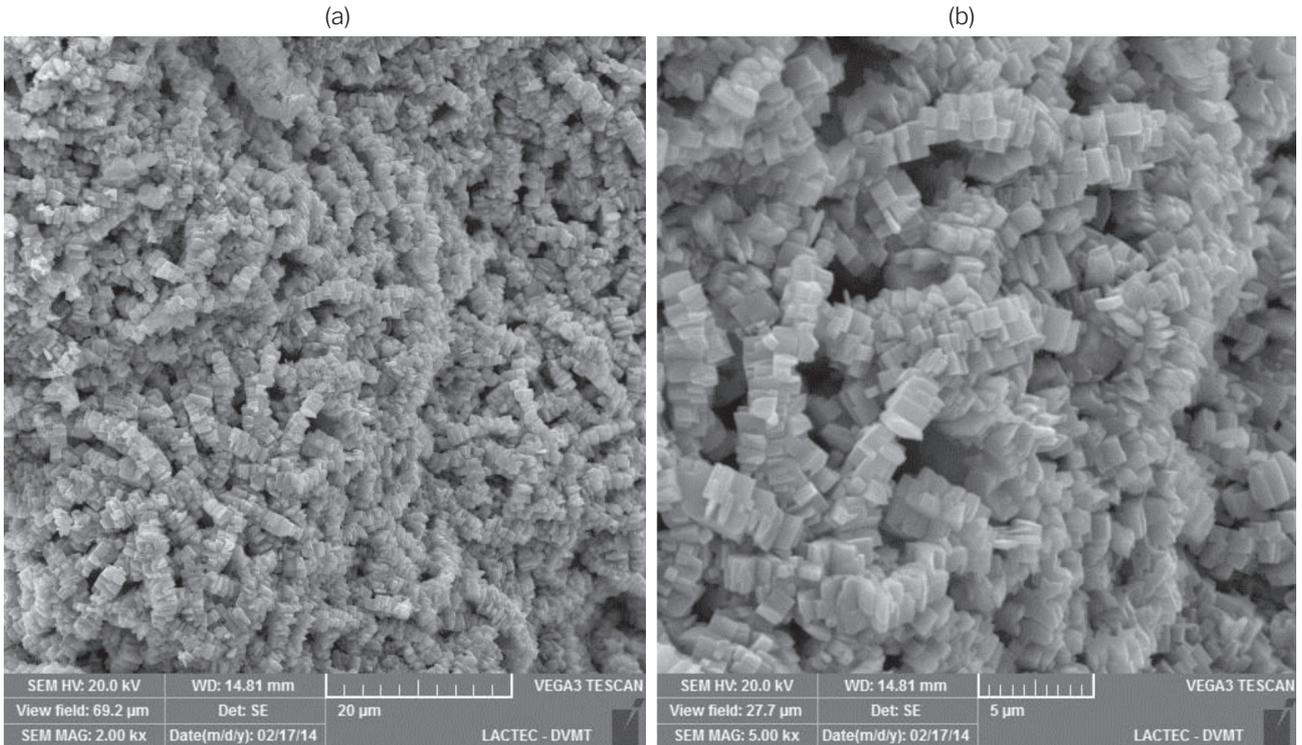
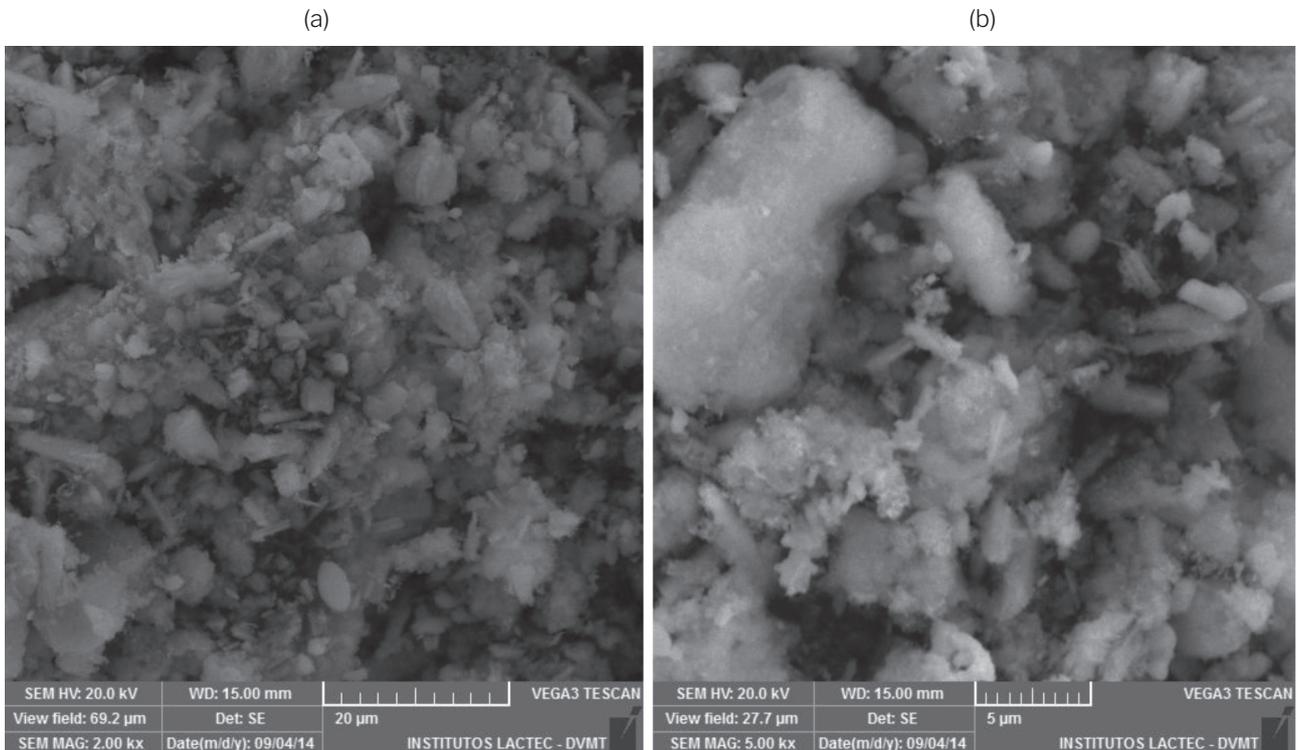


Figura 7: MEV do catalisador sol-gel depois da calcinação. Magnificação de (a) 2000x e (b) 5000x.

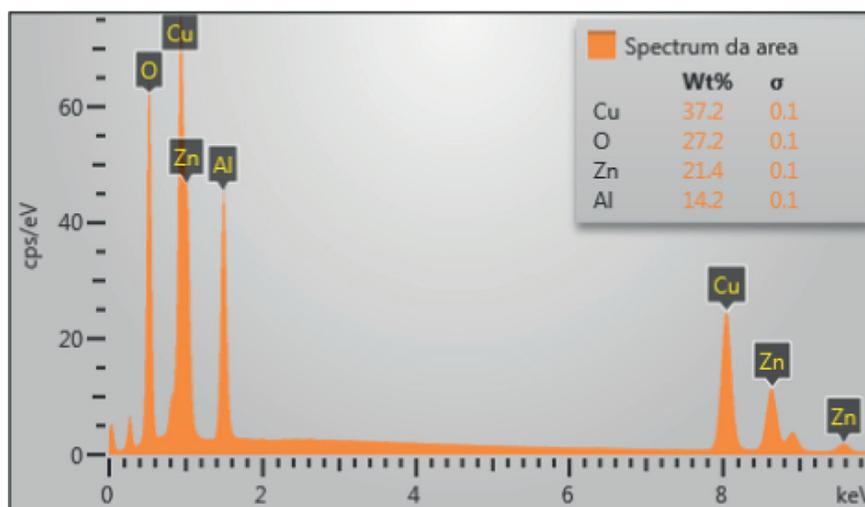


Os resultados obtidos com a análise de MEV para o catalisador sol-gel não calcinados mostram um estrutura do tipo lamela empilhada com partículas bem ordenadas, uniformes, agrupadas e ordenadas em formato de filamento. Por outro lado, os resultados para o catalisador calcinado mostram uma clara mudança da morfologia do material analisado, pois a estrutura ordenada não se mantém. Além dis-

so, é possível perceber a aglomeração das estruturas da superfície do catalisador. Assim, pode-se concluir que o processo térmico de calcinação modificou, significativamente, a morfologia do catalisador, já que o que era uma estrutura organizada em filamentos lamelares desaparece, dando lugar a uma superfície com aglomerados, provenientes, provavelmente, do processo de sinterização dos cristais menores em cristais maiores (fusão parcial, recristalização e crescimento de cristais) causados pela alta temperatura utilizada na calcinação (400 °C).

O resultado obtido para o EDS do catalisador sol-gel calcinado é apresentado na Figura 8 a seguir.

Figura 8: Perfil de EDS obtido para o catalisador sol-gel após a calcinação.



A Figura 8 mostra os picos de energia, que são característicos dos elementos presentes na amostra, e a composição química do catalisador que é de: 37,2% para o cobre, 27,2% para o oxigênio, 21,4% para o zinco e 14,2% para a alumina. É importante ressaltar que o oxigênio está presente na composição do catalisador pelo fato da análise ser realizada sem redução prévia *in situ*, logo, os metais encontram-se na forma de óxidos.

6 - CONCLUSÃO

Os nanomateriais já são utilizados há anos na catálise e ainda se apresentam como oportunidades para uma nova geração de materiais com interessantes propriedades, para diferentes aplicações. Entre esses materiais, os catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ são apresentados como um exemplo de que podem, a partir de novas rotas de preparo, como o método sol-gel (caracterizado por fornecer nanocatalisadores), ser explorados como nanomateriais. Logo, técnicas de caracterização desses materiais são de grande importância em sua compreensão. Por esse motivo, a utilização do S-TPR e do MET na classificação do material como nano e o estudo da morfologia, topografia e da composição por microscopia eletrônica de varredura são de grande importância para a compreensão desse tipo de material.

7 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, 25, 2002, 835-841.
- ANZURES, F. M.; RIVAS, F. C.; VENTURAA, J. H.; HERNÁNDEZ, P. S.; BERLIER, G.; ZACAHUA-TLACUATL, G. Spectroscopic characterization of CuOx/TiO₂-ZrO₂ catalysts prepared by a-step sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, 489, 2015, 218-225.
- AVELLANEDA, C. A. O. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 1995.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- BUELNA, G.; LIN, Y. S. Sol-gel derived mesoporous α -alumina granules. **Microporous and Mesoporous Materials**, 30, 1999, 359-369.
- CHE, S.; LUND, K.; TATSUMI, T.; IJIMA, S.; JOO, S. H.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Direct Observation of 3D Mesoporous Structure by Scanning Electron Microscopy (SEM): SBA-15 Silica and CMK-5 Carbon. **Angewandte Chemie International Edition**, 42, 2003, 2182-2185.
- CRISAN, M.; ZAHARESCUA, M.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; CRISAN, D.; DRAGAN, N.; RAILEANU, M.; JITIANUC, M.; RUSU, A.; SADANANDAM, G.; REDDY, J. K. Sol-gel based alumina powders with catalytic applications. **Applied Surface Science**, 258, 2011, 448-455.
- DEEPAK, F. L.; MAYORAL, A.; ARENAL, R. *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Switzerland, Springer, 2015.
- DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 63, 1984, 237-241.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. ARTLiber editora, São Paulo, 2012.
- E2456-06, ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL COMMITTEE E56 ON NANOTECHNOLOGY. **ASTM E2456-06 Standard Terminology for Nanotechnology**, v. West Consh, 2012, 1-4.
- ENCARNACIÓN, R. A. B. Preparação via processo sol-gel de catalisadores a base de níquel na reação de deslocamento gás-água: efeito do ácido fosfotungstico e organosilanos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014.
- FERREIRA, H. S. e RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química nova**, 32, 7, 2009, 1860-1870.
- FIGUEIREDO, J. L.; **Ribeiro F. R.** Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa., 1987.
- GERBASI, R. B. Z. Propriedades ferroicas de soluções sólidas NaNbO₃ – BaTiO₃. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- GERVASINI, A.; BENNICI, S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). **Applied Catalysis A: General**, v. 281, 2005, p. 199-205.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. (2nd ed.) Plenum, New York, Capítulo 12, 1992.
- GONÇALVES, G.; COLPINI, L. M. S.; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M.; LENZI, M. K. Coke formation quantitative analysis on impregnated and sol-gel catalysts applied the dry reform of methane. **International Journal of Materials Engineering and Technology**, 10, 2013, p. 45-65.
- GONÇALVES, G.; LENZI, M. K.; SANTOS, O. A. A. e JORGE, L. M. M. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by the sol-gel method. **Journal of Non-Cryst. Solids**, 352, 2006, 3697-3704.
- GUERREIRO, E. D.; GORRIZ, O. F.; RIVAROLA, J. B.; ARRFIA, L. A. Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by ion Exchange for methanol dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, 165, 1997, 259-271.
- HAMROUNI, A.; MOUSSAA, N.; DI PAOLA, A.; PARRINO, F.; HOUAS, A.; PALMISANO, L. Characterization and photoactivity of coupled ZnO-ZnWO₄ catalysts prepared by a sol-gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, 154-155, 2014, 379-385.

- JENSEN, J. R.; JOHANNESSEN, T.; LIVBJERG, H. Na improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. **Applied Catalysis A: General**, 266, 2004, 117-122.
- KIM, T. Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 2009, 6790–6798.
- LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO, M. L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol gel and impregnation methods. **Desalination (Amsterdam)**, 270, 2011, 241-247.
- LIM, E.; VISUTIPOL, T.; PENG, W.; HOTZ, N. Flame-Made CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Steam Reforming. In: ASME 2013 7th International Conference on Energy Sustainability, Minneapolis, Minnesota, USA, July 14–19, 2013.
- LU, Y.; CHEN, J.; LIU, Y.; XUE, Q.; HE, M.. Highly sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications. **Journal of Catalysis**, 254, 2008, 39–48.
- MACIEL, C. G.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen purification for fuel cell using CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalyst. **Journal of Power Sources**, 196, 2011, 747–753.
- MACIEL, C. G.; SILVA, T. de F.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Study of CuO/CeO₂ catalysts with for preferencial CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). **Applied Catalysis A: General**, 431-432, 2013, 52-59.
- MADON, R. J.; BRADEN, D.; KANDOI, S.; NAGEL, P.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. Microkinetic analysis and mechanism of the water gas shift reaction over copper catalysts. **Journal of Catalysis**, 281, 2011, 1–11.
- MORAIS, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2002.
- NISHIDA, K.; ATAKE, I.; LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite. **Applied Catalysis A: General**, 337, 2008, 48–57.
- OLIVEIRA, D. M. F. Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico). Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- PAC, 1996, 68, 149 (A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996), p. 155.
- PACHECO, L.; DELLA-VALLE, D.; LE CORRE, O.; HABCHI, C.; LEMENAND, T.; PEERHOSSAINI, H. Modeling Open-Flow Steam Reforming of Methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst in an Axisymmetric Reactor. **Journal of Applied Fluid Mechanics**, 8, 2015, 33-42.
- PEARSON, I. M.; RYU, H.; WONG, W. C. e NOBE, K. Chemical Mixed’ Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 22, 1983, 381-382.
- SANTOS, O. A. A. Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T.; YUMA, K.; OBATA, Y. Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition. **Journal of Catalysis**, 196, 2000, 195-199.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1st ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.
- SPENCER, M. S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. *Topics in Catalysis*, v.8, 1999, p. 259–266.
- XIE, X.; OTREMBIA, T.; LITTLEWOOD, P.; SCHOMACKER, R.; THOMAS, A. One-Pot Synthesis of Supported, Nanocrystalline Nickel Manganese Oxide for Dry Reforming of Methane. **ACS Catalysis**, 3, 2013, 224–229.

