



II-020 - APLICAÇÃO DO REAGENTE FENTON NO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO ÁCIDO DE INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Jorge Matheus Hoeltz⁽¹⁾

Químico Industrial pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental pela UNISC. Bolsista/Pesquisador pela ARACRUZ CELULOSE S.A Unidade de Guaíba/RS.

Clovis Zimmer

Químico Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Especialização em Engenharia de Processamento e Produção de Celulose pela USP. Especialização em Engenharia da Qualidade pela PUC/RS. Gerente da Qualidade e Meio Ambiente da ARACRUZ CELULOSE S.A Unidade de Guaíba/RS.

Delcio Leonam Froes Arndt

Técnico em Papel e Celulose pela Escola Gomes Jardim, Guaíba/RS. Arquiteto e Urbanista pela PUC/RS.

Enio Leandro Machado

Químico Industrial pela UFSM, Doutor em Engenharia pela UFRGS. Professor do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Professor Adjunto do Departamento de Química e Física Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC/RS.

Lourdes Teresinha Kist

Química pela UFSM. Doutora em Química pela UFSC. Professora do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Professora Titular do Departamento de Química e Física da Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC/RS.

Endereço⁽¹⁾: UNISC / Av. Independência, 2293 - Caixa Postal 188 – Universidade de Santa Cruz do Sul - Bairro Universitário – Santa Cruz do Sul – RS – CEP 96.815-900 – Brasil – Tel: 0xx (51) 3717-7545 email: jmhoeltz@aracruz.com.br, matheushoeltz@yahoo.com.br

RESUMO

Em todas as plantas modernas produtoras de celulose branqueada, o branqueamento é um processo contínuo com vários estágios. Onde, em cada um destes estágios a polpa é misturada com produtos químicos adequados e permanece em contato com estes, dentro de uma torre durante o tempo necessário (TRH) para que a reação desejada se complete. Os estágios do branqueamento são definidos de acordo com as características da matéria-prima utilizada (tipos de madeira) e do produto final que se pretende obter. Dentre os setores responsáveis pela grande vazão de efluentes da fábrica de celulose e papel, a fase do branqueamento ácido é a que mais gera efluente, correspondendo a um quase 1/3 de toda a vazão diária da fábrica. Sendo que este efluente é o que mais “carrega” químicos, logo, apresentando uma carga altíssima de DQO aos efluentes que chegam a ETE. Com o intuito de investigar alguma maneira de segregar e minimizar a carga poluente do efluente do branqueamento ácido que chega a ETE, o reagente Fenton, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ combinado com H_2O_2 , foi utilizado na proporção de 1:5, respectivamente. Os ensaios se deram em dois momentos diferentes, os primeiros ensaios utilizou-se concentrações (baixas) de H_2O_2 na faixa de 100 a 250 mg/L e para os outros ensaios foram utilizadas concentrações (altas) na faixa de 2500 a 12500 mg/L de H_2O_2 . Obteve-se reduções de até 22% de DQO e de até 33% de AOX para as baixas concentrações do reagente FENTON e reduções de até 84% de DQO e de até 77% de AOX para as concentrações altas aplicadas. Os testes foram realizados na própria indústria produtora de celulose e papel, localizada no Rio Grande do Sul, Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose e Papel, Efluentes, Branqueamento Ácido, FENTON.

INTRODUÇÃO

O branqueamento da polpa tem duas finalidades principais: a primeira é a continuação do processo de dissolução de lignina iniciado no digestor e deslignificação, a segunda é de remover a coloração escura que diversas substâncias orgânicas transmitem à polpa. A dissolução da lignina durante o branqueamento constitui um tratamento mais completo e, ao mesmo tempo, mais suave do que seria possível conseguir através de um cozimento prolongado. As pastas químicas não branqueadas contêm, além de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos da madeira.



A planta de branqueamento da ARACRUZ CELULOSE Unidade de Guaíba é composta pela seguinte sequência: *AD – EOP – D*. O primeiro estágio é o estágio de branqueamento ácido (*AD0*), oxidante, no qual o produto químico utilizado é o dióxido de cloro (ClO_2). Nas plantas modernas estes estágios são utilizados para obter polpa branqueada do tipo ECF (Elementar Cloro Free). Após temos um estágio de branqueamento alcalino, também denominado de estágio de extração alcalina (*E*), de grande importância, no qual é utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) para se obter uma boa solubilização e possibilitar a remoção dos compostos (cloroligninas) resultantes da reação da lignina com os reagentes de um estágio ácido anterior. Frequentemente a extração alcalina é combinada com oxigênio (O_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), resultando no estágio *EOP*, que resulta numa elevação da alvura após este estágio e uma grande redução no consumo de ClO_2 no estágio seguinte.

A solubilização e posterior remoção das cloroligninas, assim como a reativação da lignina remanescente nas fibras, pelo álcali são de grande importância para uma boa reatividade no estágio ácido subsequente. Por fim, temos um estágio ácido com adição de dióxido de cloro (ClO_2), denominado estágio D1 e D2, onde o pH para estocagem é controlado pela adição de ácido clorídrico (HCl) e dióxido de enxofre (SO_2). A planta é composta nos estágios *D* por difusores atmosféricos duplos para lavagem da polpa e no estágio *EOP* a lavagem ocorre por prensa lavadora.

Dentre os setores responsáveis pela grande vazão de efluentes da fábrica de celulose e papel a fase do branqueamento ácido é a que mais gera efluente, correspondendo a um quase 1/3 de toda a vazão diária da fábrica. Sendo que este efluente é o que mais “carrega” químicos, logo, apresentando uma carga altíssima de DQO aos efluentes que chegam ao tanque de neutralização da ETE.

A aplicação do reagente FENTON foi investigada como alternativa de oxidar o efluente do branqueamento ácido ao máximo, segregando-o das diversas áreas geradoras de efluentes da fábrica que chegam a ETE, reduzindo assim, de imediato à carga de poluentes gerados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e caracterização

O efluente do branqueamento ácido foi coletado após a prensa AD onde ocorre a prensagem da polpa de celulose branqueada na fase ácida. O volume de efluente nesta fase do branqueamento é na faixa de 14000 m³ por dia, correspondendo a quase 1/3 de todo o efluente gerado na fábrica diariamente. A composição do efluente está apresentada na Tabela 1.

Os valores obtidos podem sofrer oscilações, pois, os parâmetros analisados variam conforme a produção do branqueamento e a adição dos insumos utilizados nesta fase do processo. A temperatura medida nas coletas oscilou na faixa de 75 a 90° C.

Tabela 1: Caracterização do efluente *in natura* do branqueamento ácido.

Parâmetros	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Média	% variação
S. Sedimentáveis mL L ⁻¹	28,5	28,0	20,0	20,0	24,1	29,8
Cor Real mg L ⁻¹ PtCo	570	553	530	640	573	17,2
pH	2,06	2,03	2,19	2,03	2,08	7,3
Turbidez UT	165	162	131	142	150	20,6
DQO mg O ₂ L ⁻¹	1672	1721	1699	1952	1761	14,3
Cloretos mg L ⁻¹	876	868	819	941	876	6,9
Condutividade mScm ⁻¹	8,48	7,41	7,54	7,81	7,81	12,6
S. Suspensos mg L ⁻¹	322	325	257	274	294	20,2
AOX mg L ⁻¹	46,78	50,22	48,71	58,65	51,09	20,2



Ensaio em bancada

Utilizou-se quatro dosagens do reagente FENTON, duas dosagens baixas e duas dosagens altas de oxidantes, em duas faixas de pH, mantendo-se a proporção de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ em 1:5 (v/v). Foi utilizado o pH *in natura* do efluente do branqueamento ácido e pH entre 3,5 – 4,0. Quando realizados os ensaios em pH mais elevado utilizou-se NaOH 6N para correção do pH. Apesar da temperatura da amostra ser relativamente elevada a temperatura dos ensaios não esteve acima de 45 °C em nenhum dos ensaios realizados.

Utilizou-se uma alíquota de 500 mL em copo de becker (600mL) para executar os ensaios sob um agitador magnético. Os ensaios foram realizados com 60 minutos de reação com agitação rápida. Primeiramente foi adicionado como fonte de Fe^{2+} sulfato ferroso heptahidratado (MERCK) de soluções estoque, 1 g L⁻¹ e 50 g L⁻¹, e quase conjuntamente foi adicionado H_2O_2 30% (MERCK) e em solução estoque, 4 g L⁻¹ e 300 g L⁻¹, nas dosagens pré-estabelecidas para cada ensaio.

Os parâmetros analisados para os ensaios foram os seguintes: DQO; AOX; pH e temperatura. Os procedimentos de análise e preservação das amostras foram seguidos conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21^o ed., 2005.

RESULTADOS

Primeiramente utilizou-se dosagens baixas de oxidante FENTON para realizar os ensaios de pré-tratamento do efluente do branqueamento, dosagens 1,2,3 e 4. As dosagens são as seguintes: Dosagens 1 e 3 = 20 mg L⁻¹ Fe^{2+} para 100 mg L⁻¹ H_2O_2 e dosagens 2 e 4 = 50 mg L⁻¹ Fe^{2+} para 250 mg L⁻¹ H_2O_2 .

Após utilizou-se dosagens altas de oxidante FENTON para a realização dos ensaios, dosagens 5, 6, 7 e 8 onde as dosagens são as seguintes: Dosagens 5 e 7 = 2500 mg L⁻¹ Fe^{2+} com 12500 mg L⁻¹ H_2O_2 e dosagens 6 e 8 = 500 mg L⁻¹ Fe^{2+} com 2500 mg L⁻¹ H_2O_2 .

Tabela 2: Resultado dos ensaios de oxidação com e sem alteração de pH.

Amostras / Parâmetros	pH	Temperatura °C	DQO mg O ₂ L ⁻¹	AOX mg L ⁻¹
BRUTA	1,77 - 2,05	75 - 90	1986 - 2380	53,37 - 65,78
Dosagem 1	1,85	30 - 45	2256	61,47
Dosagem 2	1,87	30 - 45	1890	44,02
Dosagem 3	3,71	26 - 32	2088	55,71
Dosagem 4	3,71	26 - 32	1857	51,51
Dosagem 5	2,04	22 - 31	330	18,30
Dosagem 6	2,04	22 - 31	679	35,95
Dosagem 7	3,66	25 - 32	306	12,02
Dosagem 8	3,66	25 - 31	533	22,32



Figura 1: Fenton em bancada com baixas concentrações de dosagens em diferentes meios de pH.
Dosagens 1 e 2 pH natural da amostra, dosagens 3 e 4 pH entre 3,5 – 4,0.

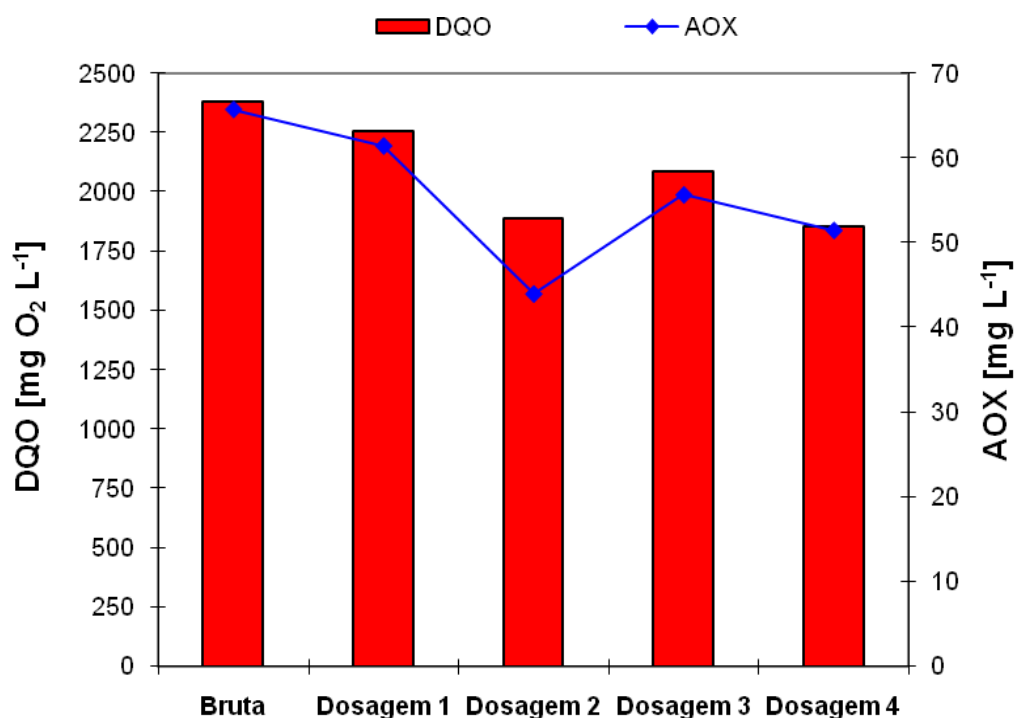
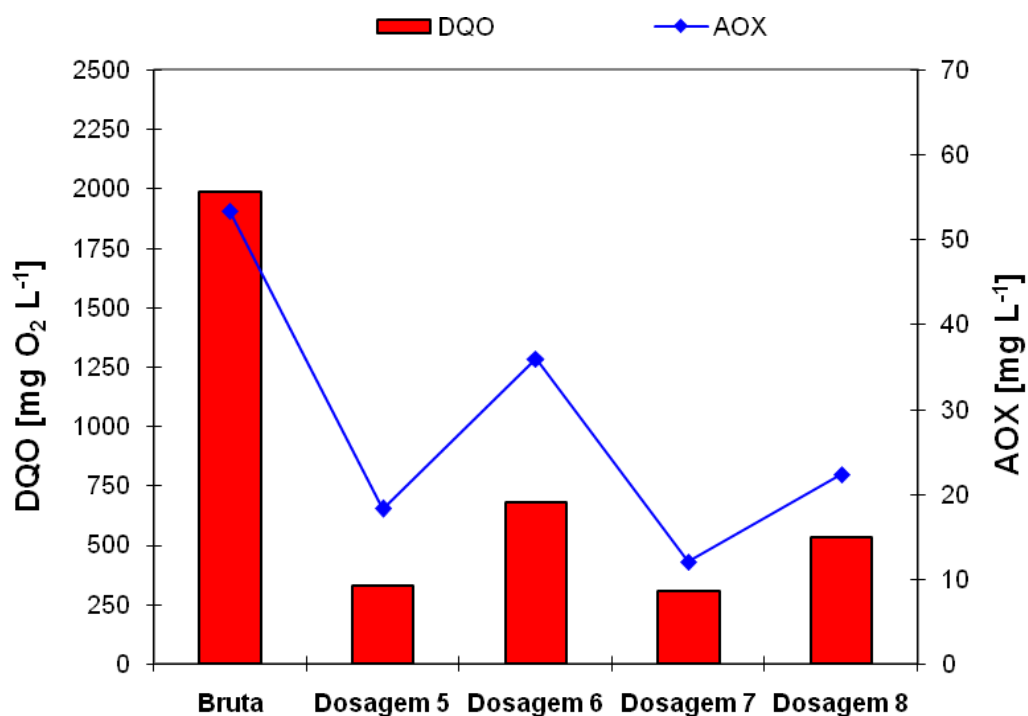
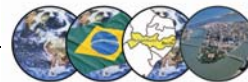


Figura 2: Fenton em bancada com altas concentrações de dosagens em diferentes meios de pH.
Dosagens 5 e 6 pH natural da amostra, dosagens 7 e 8 pH 3,5 – 4,0.





Nas concentrações baixas de oxidantes podemos observar reduções de até 22% de DQO e 33% para AOX. Nestas condições baixas de FENTON o pH não é interferente direto para obter-se uma melhor condição de tratamento, pois a formação de $\cdot\text{OH}$ é baixa.

As aplicações com concentrações altas de oxidantes foram para avaliar o máximo potencial de mineralização desta técnica perante o efluente do branqueamento ácido de indústria de papel e celulose. Onde, observa-se Figura 2, reduções de DQO na dosagem 5 de 83,4% e na dosagem 7 de 84,5%, sendo utilizado na dosagem 7 pH entre 3,5 – 4,0. A correção de pH para aplicação de dosagens altas do reagente FENTON contribui para um aumento da redução de DQO e AOX.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O efluente do branqueamento ácido por apresentar uma elevada carga de produtos químicos como dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio, ácidos entre outros, no processo de branqueamento da polpa, conseqüentemente, seus efluentes oriundos das lavagens e prensas, apresentam alta carga de DQO. As interferências analíticas do consumo de dicromato no ensaio de DQO também pode explicar estes valores de reduções menores.

Como estes efluentes são extremamente refratários, seus compostos são de difícil oxidação, tendo que utilizar altas concentrações de reagentes, ou combinações como FENTON, para oxidar parcialmente seus compostos.

A relação 1:5 de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ com pH na faixa de 3,5 – 4,0 apresentou o melhor desempenho quando utilizado em altas concentrações, com alta geração de $\cdot\text{OH}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA/AWWA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21º ed, Washington, 2005.
2. BRILLAS, E.; CASADO, J. *Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment*. Chemosphere 47 (2002) 241–248.
3. BRILLAS, E. et al. *Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method*. Chemosphere 51 (2003) 227–235.
4. BISHOP, D.F. et.al. *"Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters"*, in Ind. Eng. Chem., Process Design & Development, vol.7, pp. 1110-1117 (1968).
5. CRESPILO, F. N., REZENDE, M. O. O. *Eletroflotação: princípios e aplicações*. São Paulo: Rima Editora, 2004.
6. JIAN YANG, MEI-YAN XING, XIO-BO ZHOU. *Environmental Engineering Science*. October, 25(8): 1229-1234. 2008
7. PÉREZ, M. et al. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Environmental 36 (2002) 63–74.
8. RIBORDY, P. et al. *Electrochemical versus Photochemical pretreatment of industrial wastewaters*. Wat. Sci. Tech. Vol. 35, Nº 4, 293-302, 1997.
9. VIRARAGHAVAN, T.; POKHREL, D. *Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review*. Science of the total environment, vol. 333, p. 37-58, maio 2004.
10. WALLING, Cheves. *"Fenton's Reagent Revisited"*, in Accts of Chem. Research, vol. 8, pp. 125-131 (1975).