

II-028 – ESTUDO DE TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE GRÁFICA DE PAPEL RECICLADO

Maíra Labanca Waineraich Scal⁽¹⁾

Bióloga. Mestre em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo⁽²⁾

Engenheira Química. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Lidia Yokoyama⁽⁴⁾

Engenheira Química. Doutora em Química (Química Analítica e Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Juacyara Carbonelli Campos⁽⁵⁾

Engenheira Química. Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Luiz Alberto Cesar Teixeira⁽⁶⁾

Engenheiro Metalúrgico. Doutor em Extractive Metallurgy pela University of London. Professor associado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Consultor da Peróxidos do Brasil (Grupo Solvay)..

Endereço⁽²⁾: Av. Horácio Macedo, 2030, Centro de Tecnologia, Escola de Química, Bloco E, Sala 206 – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP: 21941-909 – Brasil – Tel: (21) 2562-7346 – e-mail: fabiana@eq.ufrj.br

RESUMO

A reciclagem de papel tem se mostrado uma alternativa viável para o mercado buscando reduzir o consumo de recursos naturais. A despeito dessa vantagem, esta atividade gera efluentes com elevada matéria orgânica, turbidez e cor. Neste trabalho foi realizado um estudo do emprego de diferentes processos de tratamentos de efluentes gerados em uma gráfica de reciclagem de papel, de pequeno porte. Foram identificados quatro tipos de efluentes na gráfica em questão. Efluente proveniente de matriz colorida, matriz branca, matriz branca utilizando como corante o guache e matriz branca utilizando um corante orgânico azul.

O presente trabalho buscou estabelecer um processo de tratamento visando reduzir principalmente a DQO e a turbidez enquadrando-o nos valores estabelecidos pela legislação estadual vigente (DZ 215 –R5/ Inea-RJ)

O primeiro processo de tratamento avaliado foi a coagulação-floculação com sulfato de alumínio e PAC. Foram determinadas as melhores condições de concentração e pH. Não foram obtidos resultados significativos de redução de DQO. Após a clarificação do efluente, foi avaliado o emprego de processos oxidativos, com peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio fotocatalisado com UV e reagente Fenton.

Apenas o efluente de matriz colorida atingiu valores inferiores ao estabelecido pela legislação, após oxidação com peróxido de hidrogênio. Resultados efetivos foram alcançados após oxidação com peróxido de hidrogênio em 5 horas de reação. Os demais efluentes tratados por processos oxidativos apresentaram uma redução de DQO, mas não suficiente para permitir seu descarte. O processo Fenton se mostrou efetivo para degradar os efluentes gerados na gráfica de reciclagem de papel, sendo possível obter uma DQO final de 243mg/L para o efluente da matriz branca utilizando como corante o guache, nas melhores condições experimentais encontradas.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem de papel, efluente, coagulação, floculação, POA.

INTRODUÇÃO

A impressão realizada em gráficas gera diversos tipos de resíduos, dentre eles, as chamadas aparas de papel que constituem a matéria-prima da reciclagem. Estas aparas podem ter características variadas dependendo do tipo de papel usado, como por exemplo, cor.

Em alguns casos, a associação entre a atividade fim da gráfica e a reciclagem das aparas produzidas pode ocorrer no mesmo lugar, embora esta prática ainda não seja muito comum. O procedimento mais adotado é a destinação das aparas a outros mercados ou instituições.

A gráfica apresentada, embora seja de pequeno porte, possui um comportamento pioneiro na reciclagem de papel para a fabricação de folhas e não apenas embalagens, bem como, no gerenciamento dado à água requerida em seu processo.

O presente estudo tem como objetivo inserir a gráfica de reciclagem nas novas exigências sócio-ambientais, buscando minimizar o impacto sobre o meio ambiente das atividades desenvolvidas. Para isso, buscam-se tratar os efluentes gerados em seu processo produtivo e adequá-los as exigências legais, representada pela Resolução CONAMA 357/05 e DZ 215 – 5R INEA. Esta resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

Para atender a essas exigências, propõe-se um tratamento dos efluentes visando a redução de suas características poluidoras, tais como, matéria orgânica, cor e turbidez.

MATERIAIS E MÉTODOS

Serão tratados neste trabalho os efluentes gerados no processo de reciclagem de papel, matriz branca.

Inicialmente foi avaliado o processo de coagulação-floculação com sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC), visando a clarificação dos efluentes. Foram determinadas as melhores condições de operação (concentração de coagulante, pH, tempo e velocidade de agitação). Os ensaios de clarificação foram realizados em aparelho de jar test, sendo avaliada a turbidez, ABS (254nm) e DQO da amostra tratada.

Posteriormente, foram utilizados Processos Oxidativos Avançados (H₂O₂/UV e Reativo de Fenton) com o objetivo de reduzir a carga orgânica do efluente clarificado. Os ensaios do processo oxidativo foram realizados em escala de bancada. Nos testes de H₂O₂/UV foi utilizado um fotoreator tubular de inox com uma lâmpada de UV de baixa pressão de 20W em seu interior. Os testes do processo Fenton foram realizados em reator de vidro com agitação magnética e controle de pH. Foram investigados os efeitos das variáveis: concentração de reagentes e pH da reação. Após os ensaios, foram realizadas análises de peróxido de hidrogênio residual, DQO e UV (254nm). Todas as metodologias analíticas foram realizadas de acordo com Standard methods (APHA, 2005).

Os ensaios foram realizados seguindo o esquema apresentado na figura 1.

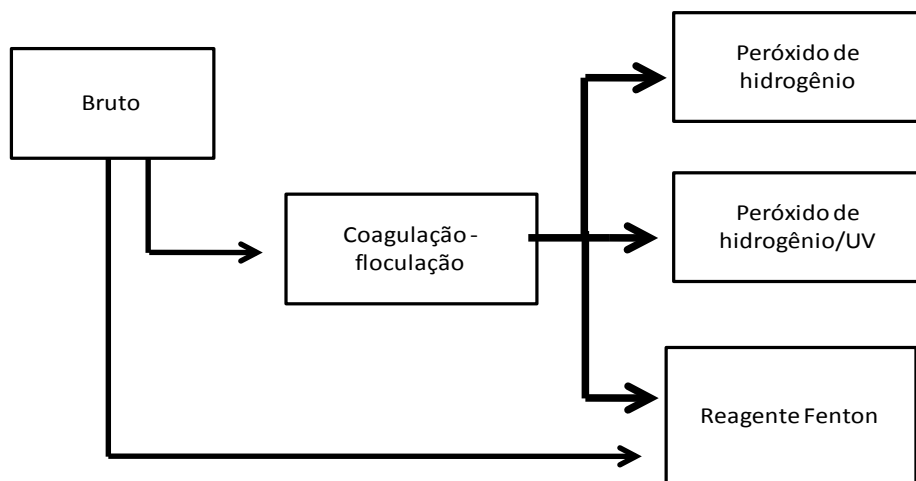


Figura1: Esquema ilustrativo com os diferentes processos de tratamentos propostas para as amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente

Na Tabelas 1 são apresentados os resultados da caracterização dos efluentes gerados, de acordo com o tipo de matriz e corantes usados na produção de papel reciclado.

Tabela 1: Caracterização dos efluentes testados

Parâmetro	Matriz colorida	Matriz branca	Matriz branca com guachê	Matriz branca com corante orgânico
pH	6,3	7,5	7,6	7,4
Cloreto (mg/L)	17,1	33,0	87,0	n.d
DQO (mg/L)	389	2400	1300	4805
DBO (mg/L)	23	20	177	102
DBO/DQO	0,06	0,01	0,14	0,03
Cor (PtCo)	185	136	467	378
Turbidez (UT)	256	1240	956	1662
Nitrogênio kjedal (mg/L)	29,4	19,4	14,1	4,1
Carbono inorgânico dissolvido (mg/L)	46,3	37,6	57,5	89,9
Carbono orgânico dissolvido (mg/L)	160,7	216,5	223,5	501,5
Fósforo (mg/L)	32,0	17,0	8,2	n.d
Sulfato (mg/L)	32,5	n.d.	5,0	30,5
Dureza (mg/L)	181	222	n.d.	212

*n.d. não determinado

Coagulação- Floculação

Ensaio preliminares (resultados não apresentados) indicaram uma efetiva clarificação da amostra, apresentando eficiência de redução de turbidez superior a 90%, em uma ampla faixa de pH. Por este motivo, optou-se por utilizar nos ensaios seguintes um valor de pH próximo ao da amostra original. Diante dessa escolha, todos os experimentos seguintes foram realizados em condições ótimas e padronizadas com ajuste de pH ou em condições onde não foram realizados previamente o ajuste de pH mas ainda com boas condições de clarificação.

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados de turbidez e valores das absorvâncias medidas na região do UV (254nm) para os efluentes da matriz branca estudados em diferentes concentrações e tipos de coagulantes. Vale ressaltar que, serão apresentados neste estudo, os resultados relativos aos ensaios de tratabilidade do efluente

gerado na matriz branca. Entretanto, foram realizados ensaios de tratamento nos quatro tipos de efluentes gerados no processo de reciclagem de papel.

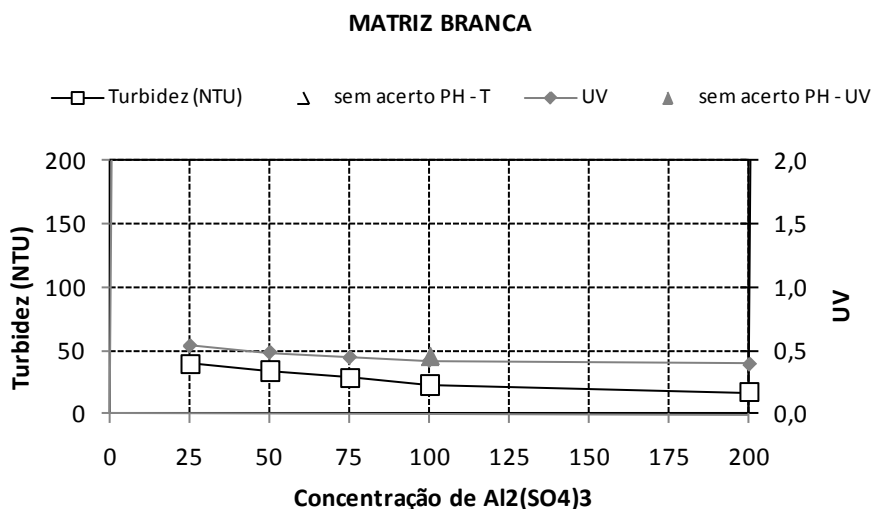


Figura 2: Matriz branca submetida a diferentes concentrações de sulfato de alumínio em pH 7,0. Etapa rápida: 100 rpm e 1 min; etapa lenta: 40 rpm e 20 min;; tempo de decantação de 15 min. Valor_{inicial} de turbidez (UT) = 1240, valor_{final} de turbidez em pH 7,00 = 22,70 e em pH 7,90 = 30,60.

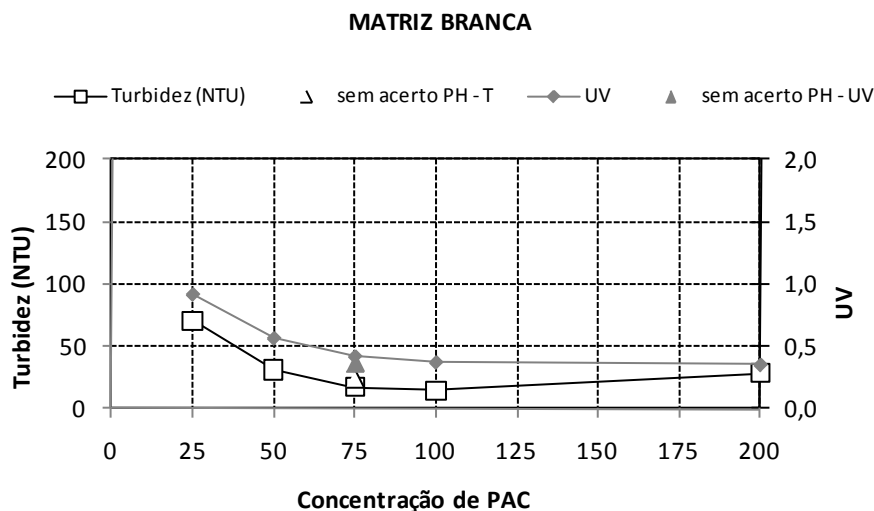


Figura 3: Matriz branca submetida a diferentes concentrações de PAC em pH 7,0. Etapa rápida: 100 rpm e 1 min; etapa lenta: 40 rpm e 20 min;; tempo de decantação de 15 min. Valor_{inicial} de turbidez (UT) = 1240, valor_{final} de turbidez em pH 7,00 = 17,4 e em pH 7,50 = 23,7.

De acordo com os resultados apresentados, a definição das melhores condições foi baseada na análise integrada dos resultados da leitura da absorvância na região do UV a 254 nm e a turbidez da amostra pós-coagulação, sendo encontrados os valores apresentados a seguir:

- ✓ Matriz colorida: 75 mg/L de sulfato de alumínio e 100 mg/L de PAC. Como para a leitura das absorvâncias não houve muita diferença, foi considerada apenas a turbidez.
- ✓ Matriz branca: 100 mg/L de sulfato de alumínio e 75 mg/L de PAC, que apresentam os melhores resultados para as leituras das absorvâncias e turbidez.
- ✓ Matriz branca com guache: 100 mg/L de sulfato de alumínio e 100 mg/L de PAC. Neste caso, a remoção de turbidez manteve-se constante enquanto a diferença foi observada nas medidas das absorvâncias.
- ✓ Matriz branca com corante azul: 800 mg/L de sulfato de alumínio e 800 mg/L de PAC. Ambas podem ser consideradas superestimadas, já que a partir de 600 g/L para o sulfato de alumínio e 400 g/L para o PAC, observou-se uma estabilização da turbidez e da absorvância. No entanto, a redução aparente da coloração da amostra norteou a escolha.

Processos Oxidativos

Buscando reduzir os valores de DQO após os ensaios de clarificação, e enquadrar a mesma nos valores estabelecidos pela legislação, utilizaram-se três processos oxidativos. O primeiro processo foi o tratamento com peróxido de hidrogênio – H_2O_2 . O segundo consistiu na combinação de H_2O_2 com radiação ultravioleta (H_2O_2/UV). E o terceiro foi a combinação de peróxido de hidrogênio com íons Fe^{2+} (H_2O_2/Fe^{2+}), conhecido como processo Fenton. Neste trabalho serão apresentados apenas os resultados de remoção de DQO para os efluentes da matriz branca, cuja DQO inicial era 2600mg/L e a DQO pós coagulação cerca de 1900mg/L para ensaios realizados com $Al_2(SO_4)_3$ e 2000mg/L para ensaios realizados com PAC.

As Figuras 4-6 apresentam os resultados da remoção de DQO para o efluente da matriz branca azul, tratados apenas com H_2O_2 , com H_2O_2/UV e pelo processo Fenton, respectivamente.

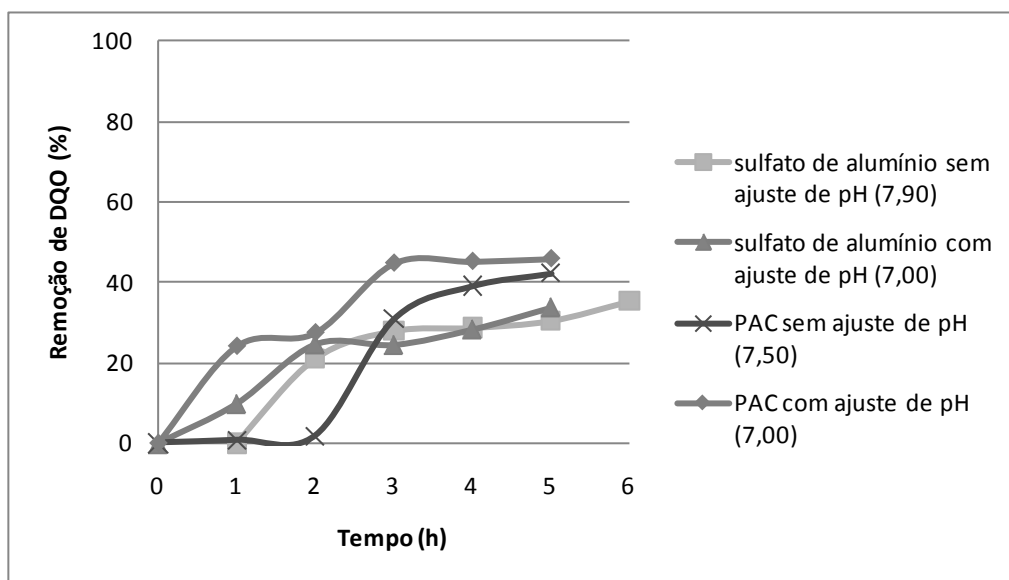


Figura 4: Percentual de remoção de DQO por processo oxidativo com H_2O_2 , ao longo de 5 horas de reação com e sem ajuste de pH. Condições experimentais: $DQO_{inicial}=1977\text{mg/L}$ para o sulfato sem ajuste, 1979mg/L para o sulfato com ajuste, 1995mg/L para o PAC sem ajuste e 2076mg/L para o PAC com ajuste; $pH_{inicial}=7$ para as amostras com ajuste e 7,9 para o sulfato sem ajuste e 7,5 para o PAC sem ajuste; Temperatura ambiente= 25°C .

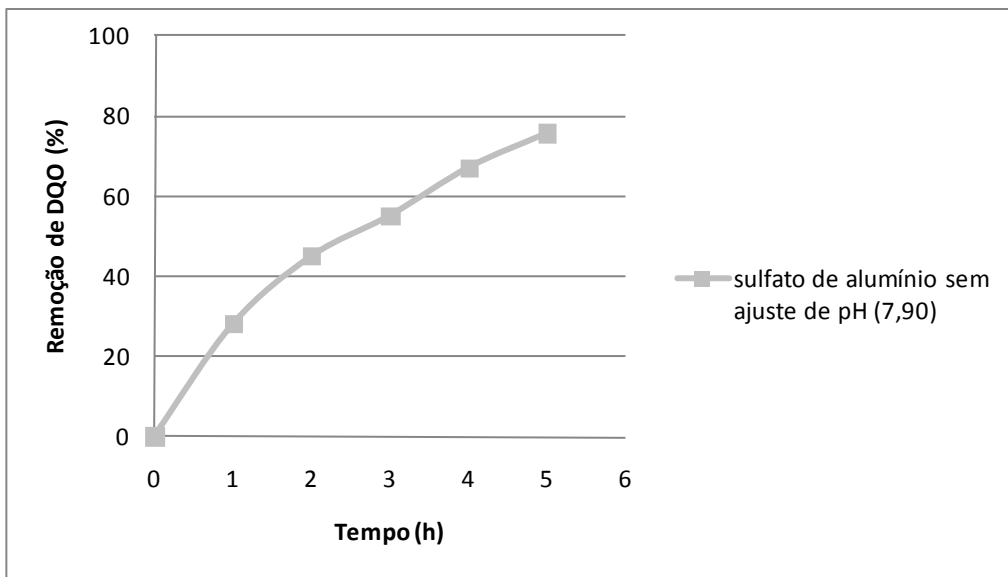


Figura5: Percentual de remoção de DQO por processo H₂O₂/UV ao longo de 5 horas de reação. Condições experimentais: DQO_{inicial}= 1977mg/L; pH_{inicial}=7,9; Temperatura ambiente= 250C.

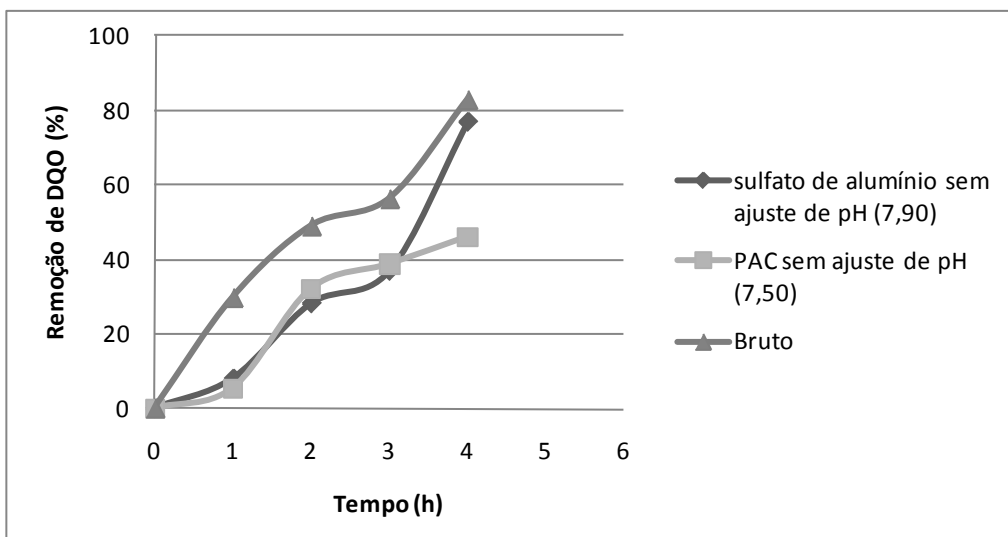
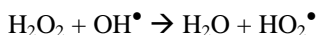


Figura 6: Percentual de redução de DQO por processo Fenton, ao longo de 4 horas de reação para a matriz branca. Condições experimentais: DQO_{inicial}= 2627 mg/L para o bruto, 1977 mg/L para o sulfato e 1995 mg/L para o PAC; [Fe²⁺] inicial= 1116,4 mg/L para o bruto, 840,2 para o sulfato e 847,8 mg/L para o PAC; razão mássica Fe²⁺/ H₂O₂= 1/5; pH da reação= 3,0; Temperatura ambiente= 250C.

Verifica-se que o processo oxidativo apenas com H₂O₂ não foi efetivo para redução da DQO do efluente testado, foi necessário uma combinação com UV ou com Fe²⁺, para reduzir cerca de 80% da DQO do efluente. Indicando que o processo de degradação da matéria orgânica presente no efluente ocorreu, preferencialmente, pela geração de radicais hidroxilas, como mostrado nas reações 1 e 2.



(Reação 1)



(Reação 2)

CONCLUSÕES

O processo de coagulação/floculação com Sulfato de Alumínio e PAC apresentou eficiências muito semelhantes, com efetiva remoção de turbidez e baixa redução de DQO, sendo insuficiente para atingir valores de DQO requeridos pela legislação para o descarte de efluente.

O processo oxidativo com peróxido de hidrogênio apresentou baixa eficiência na redução da DQO dos efluentes gerados na gráfica de reciclagem de papel. Houve peróxido de hidrogênio residual da ordem de 50% em todos os efluentes tratados por este método.

Os POAs, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Reagente de Fenton, foram efetivos para reduzir a DQO, alcançando uma remoção de 75% e 80%, respectivamente.

A prévia etapa de coagulação/floculação mostrou-se importante para o processo Fenton, visto que gerou um menor consumo de peróxido de hidrogênio para atingir mesmos valores de DQO.

O efluente aparentemente simples gerado pela atividade em questão, proveniente da mistura de papel, água e corante revelou-se muito mais complexo que o esperado. A elevada recalcitrância, previamente indicada pela baixa relação DBO/DQO do efluente, foi confirmada pela impossibilidade de atingir níveis reduzidos de DQO a despeito dos diversos tratamentos desenvolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the water and wastewater, 21th Ed., 2005.
2. ARAUJO et al. Remoção de DQO de efluente de indústria de celulose e papel empregando Reagente Fenton. Scientia Plena, v. 5, p. 1-9, n 7, 2009.
3. ARAÚJO, R.N. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton, foto-Fenton: Aplicação em efluente têxtil. São Paulo – Unicamp, 2002. Dissertação de mestrado.
4. DI BERNARDO, L. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Métodos e técnicas de tratamento de água. Rio de Janeiro: ABES, 1993.
5. HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management, v. 31, pp. 361-377, 1993