

II-080 - APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Rômulo de Oliveira Schwaickhardt

Acadêmico do curso de Química Industrial. Universidade de Santa Cruz do Sul-UNISC.

Alexandre Straatmann

Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental. Universidade de Santa Cruz do Sul-UNISC.

Lourdes Teresinha Kist

Química. Doutora em Química Inorgânica pela UFSC. Professora do Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental-PPGTA-UNISC.

Ênio Leandro Machado⁽¹⁾

Químico Industrial. Doutor em Engenharia pela UFRGS. Professor do Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental-PPGTA-UNISC.

Endereço⁽¹⁾: Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental-PPGTA- Universidade de Santa Cruz do Sul, Av. Independência, 2293. CEP: 96.815-900. Santa Cruz do Sul/RS, Brasil – Tel.: (51) 3717-7545. e-mail: enio@unisc.br

RESUMO

A geração expressiva de efluentes é característica tanto nas empresas de grande porte do segmento de celulose e papel quanto nas de pequeno porte. Assim sendo, faz-se necessária à utilização de práticas preventivas que minimizem a carga poluente dos efluentes gerados, as quais podem ser realizadas utilizando-se práticas de Produção mais Limpa (P+L). As ações de P + L envolvem a aplicação dos 5 R's e buscam tornar os processos mais circulares. Apesar das práticas de P + L, é indispensável a adoção de processos de remediação. Assim sendo, neste trabalho foi aplicado o desenvolvimento de processo oxidativo avançado ferro catalisado (Eletrooxidação/ Fe^0 – EF/ O_3) visando processos combinados de oxidação radicalar potencializadores da recirculação do catalisador íon ferroso. Utilizou-se unidade de bancada de 5 L de volume útil, com célula eletrolítica com densidade de corrente de $1,07 \text{ mA/cm}^2$. A dosagem de ozônio foi de $100 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. A combinação EF/ O_3 revelou reduções de DQO de 80% e aumento da biodegradabilidade próximo a 40% em efluente secundário do processo UNOX da indústria de celulose e papel estudada. No entanto, a detoxificação com *Daphnia magna* não foi obtida, estabelecendo toxificação do efluente com EC_{50} final de 4,5%.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrooxidação, Efluentes Industriais, Indústria de Papel e Celulose.

INTRODUÇÃO

Mesmo com todos os avanços tecnológicos ocorridos nos últimos anos a indústria de celulose e papel ainda é uma das maiores consumidoras do segmento industrial. O consumo varia de acordo com o produto e o processo, podendo atingir um consumo de $76 - 227 \text{ m}^3$ por tonelada de produto, resultando em grandes quantidades de águas residuais oriundas principalmente da polpação e do processo de branqueamento da celulose (KHANSORTHONG et al., 2009).

Neste tipo de indústria a principal fonte de poluição hídrica é a planta de branqueamento, aonde a geração de efluentes nesta etapa do processamento da polpa chega a 1/3 de toda a fábrica. O efeito da DQO no corpo receptor em que o efluente é lançado não é o único problema que esse tipo de residual pode causar. Os compostos presentes nestas águas residuárias podem ser de diferentes naturezas, como: cloretos inorgânicos, extrativos (ácidos resinosos) e derivados clorados da lignina e dos carboidratos (organoclorados). Muitos desses compostos organoclorados são considerados tóxicos, recalcitrantes e de meia-vida longa. Apresentando ainda tendências a bioacumulação e podem ser carcinogênicos e mutagênicos (SAVANT et al., 2006).

As técnicas de eletrooxidação, especialmente processos ferro catalisados, estão entre os métodos mais estudados pela eficiência obtida para remoção de diversos contaminantes e por apresentarem condições de detoxificar diferentes tipos de efluentes (FREIRE et al., 2000).

A partir das considerações anteriores, estudou-se neste trabalho métodos derivados da eletrooxidação, principalmente a eletroflotação (EF) combinada com O_3 em meio ácido, para degradar amostra sintética de rodamina B, e após a determinação do melhor método, aplicou-se tratamento ao efluente secundário do processo UNOX da ETE de indústria de celulose e papel estudada para avaliações dos parâmetros gerais.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras estudadas foram preparadas a partir da rodamina B, grau analítico (Vetec) em meio alcoólico a 5%, na concentração de 20 mg L^{-1} . Já a amostra real, de indústria de papel e celulose do Rio Grande do Sul, foi coletada após tratamento biológico com reator UNOX em sistema equalizador.

Os parâmetros analíticos utilizados foram: cor absorciométrica em 585 nm; turbidez; pH; DQO; DBO_5 ; EC_{50} (toxicidade aguda com *Daphnia magna*) e condutividade. Exceto a ecotoxicologia, todas as análises foram realizadas segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 2005. Para a realização dos ensaios de toxicidade aguda foram utilizados os organismos-teste *Daphnia magna* Straus, 1820, que são cultivados no Laboratório de Ecotoxicologia da UNISC. Os procedimentos metodológicos da rotina de ecotoxicologia utilizados no mesmo seguem as normas da ABNT 12713 (2004) para *Daphnia magna*.

Os ensaios de eletrooxidação foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Tratamento de Águas e Efluentes (LATTAE) em reator tipo coluna, com capacidade volumétrica de 5 litros, em acrílico, dotado de difusor de ar com pedras porosas, quatro eletrodos de ferro em paralelo ($1,07 \text{ mA/cm}^2$), pH variável de 3,5 – 8,0, de amostrador e saída de gás. O processo de ozonização ocorreu com o auxílio de um gerador de ozônio por descarga elétrica, com capacidade de geração de ozônio em 2.000 mg h^{-1} (RADAST 2C). Os eletrodos de ferro foram conectados a um amperímetro para medida de corrente e a uma fonte de alimentação externa. O tempo utilizado para realizar os testes foi de 60 minutos.

Os testes realizados para o tratamento foram: a ozonização em diferentes pH's e a eletroflotação concomitantemente com a ozonização (EF/ O_3) em meio ácido, este último com o objetivo do uso do íon ferroso como catalisador na reação de ozonização para a geração do radical hidroxila.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos da ozonização com a amostra sintética de rodamina B demonstraram descolorimento total em praticamente 20 minutos de tratamento nas diferentes faixas de pH (Figura 1).

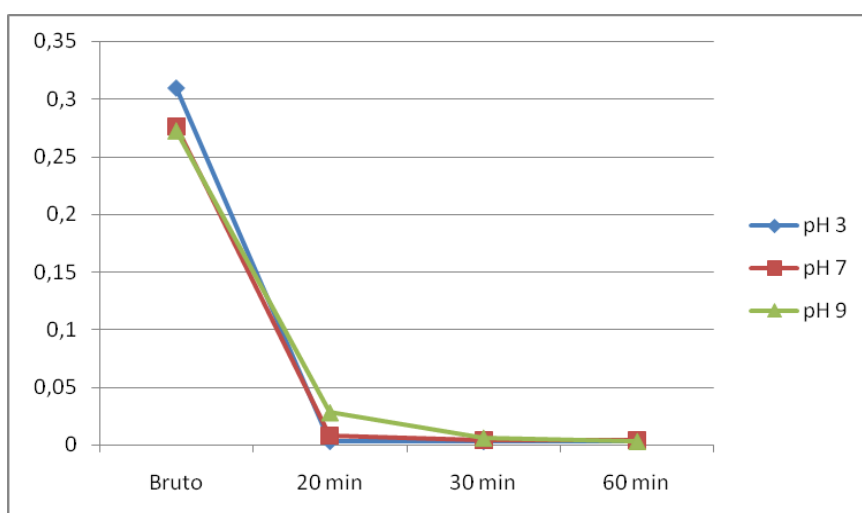


Figura 1. Gráfico demonstrando a degradação da rodamina B (medida em absorbância) aplicando o tratamento com O_3 .

Já quando utilizado o processo EF/O₃, se obteve descolorimento parcial da amostra sintética em 60 minutos de tratamento (Figura 2). A proporção O₃/Fe²⁺ não foi controlada, o que pode ter favorecido o exclusivo consumo de ozônio com o excesso de catalisador anodizado.

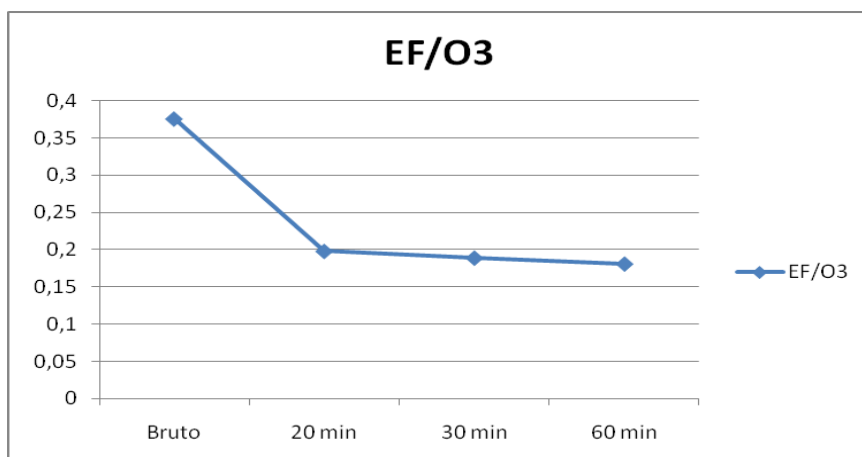


Figura 2. Gráfico demonstrando a degradação da rodamin B (medida em absorbância) aplicando o tratamento com EF/O₃.

Apesar da menor eficiência de descolorimento do processo de eletrooxidação combinada, em especial devido a anodização geradora do íon férrico, o processo agregaria maior potencial separador de fases. Neste sentido é que EF/O₃ foi escolhido junto com a ozonização para o tratamento das amostras reais. A Tabela 1 complementa as informações da ozonização ferro catalisada quanto aos parâmetros gerais de controle.

Tabela 1: Ensaio de EF/ O₃ com 1000 mg L⁻¹ de NaCl para a solução de rodamin B 20 mg L⁻¹

Tempo	Cor Abs	Condutividade mScm ⁻¹	DQO mg L ⁻¹ O ₂	pH	Turbidez UT
0	0,376 ±0,01	1529 ± 54,2	3319,333 ± 169	3,5 ±0,01	5,65 ±0,2
20	0,198 ±0,05	1475 ± 100	4339,667 ± 154	5,5 ±0,02	76,74±0,3
30	0,189 ± 0,04	1474 ±102	4376 ± 813	5,74 ±0,0	110,94±0,3
60	0,181, ±0,08	1470 ± 110	4426,33 ±780	8,4 ±1,2	169,36±0,4

*Desvio padrão com n = 3

A elevação de turbidez no processo EF/O₃ indica que o uso concomitante do oxidante na célula eletrolítica foi mais direcionado para oxidação dos íons ferrosos e seus complexos, promovendo a formação de íons férricos e seus complexos, comuns em pH's acima de 6. No entanto, a redução de cor, foi mais efetiva que o método EF, com 52% de redução da cor real em 60 minutos de tratamento. No entanto, a redução do índice de consumo de oxigênio dissolvido é baixa, pois parte do ozônio é consumido para as oxidações dos íons ferrosos gerados (PIERA, 2004).

Os ensaios de EF também foram feitos considerando a necessidade da condutividade induzida para os testes com a rodamin B e a necessidade de avaliação do desempenho isolado de cada processo. A Tabela 2 apresenta os resultados.

Tabela 2: Ensaio de EF com 1000 mg L⁻¹ de NaCl para a solução de rodamin B 20 mg L⁻¹

Tempo	Cor Abs	Condutividade mScm ⁻¹	DQO mg L ⁻¹ O ₂	pH
0	0,398 ± 0,01	1703± 77	3109,67± 530	3,4±0,00*
20	0,314± 0,07	1530± 45	4899,67± 420	6,1±0,4
30	0,39± 0,06	1530± 34	4449,67± 310	6, 25±0,25
60	0,31± 0,001	1520± 43	2613± 640	6,3±

*Desvio padrão com n = 3

A efetividade de descolorimento é muito baixa, o que pode estar associado à inatividade de oxidação com cloro ativo. A anodização do Fe^0 também não contribui com separação de fases e oxidação do corante. A elevação de pH está associada ao sítio catódico, com a formação de íons hidroxila (PASCHOAL e TREMILIOSI FILHO, 2005).

Sistemas homogêneos, com cor real necessitam de oxidação radicalar ou direta, mas não do sistema coagulador/flotador ou sedimentador. Quando realizado o tratamento com o efluente real verificou-se que a EF/O_3 é mais eficiente que somente a ozonização, para a determinação de DQO, porém os testes de ecotoxicidade aguda (EC_{50}) demonstraram que a presença dos íons férricos no meio tornou o meio mais tóxico conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Ensaio de EF/O_3 e O_3 com o efluente secundário.

Parâmetro	DQO ($\text{mg L}^{-1}\text{O}_2$)	DBO ₅ ($\text{mg L}^{-1}\text{O}_2$)	DQO/ DBO ₅	EC50	Condutividade (mS cm^{-1})	pH	Turbidez
Efluente bruto	365	156	1,28	100% (não tóxico)	1,82	6,86	60,31
Efluente pós tratamento O_3	128	408	0,31	100% (não tóxico)	1,93	3,96	6,19
Efluente pós tratamento EF/O_3	71,5	90	0,79	4,5%	1,98	6,63	129,35

Para realizar os tratamentos, o efluente primeiramente teve seu pH reduzido a 3,5, isso mostra um baixo valor de pH para o processo de ozonização, já o aumento do pH no teste EF/O_3 acontece por causa da geração do íon hidroxila no sítio catódico. A turbidez apresentada na Tabela 3 foi determinada logo após a coleta da alíquota, porém após 24h de repouso as amostras ficaram límpidas principalmente a amostra de EF/O_3 , isto mostra que o alto valor de turbidez encontrado ao final do tratamento com EF/O_3 está associado a presença dos íons férricos ainda em suspensão. Na Figura 3 são apresentados as diferentes cores e aspectos do efluente.



Figura 3. Foto com os efluentes pré e pós tratamento: 1 – Amostra de tratamento com EF/O_3 após 24h, 2 – Amostra de tratamento com EF/O_3 após breve agitação, 3, 4 e 5 – Amostra de tratamento com O_3 após 24h e 6 – Efluente bruto.

CONCLUSÕES

Os tratamentos indicam a ozonização como melhor método, pois a EC_{50} com o teste aguda revela toxificação do processo envolvendo a eletrooxidação (EF/O_3). Em relação a biodegradabilidade da amostra após o tratamento, a relação DQO/DBO₅ revela que o efluente secundário se tornou mais biodegradável.

As efetividades dos métodos testados com efluente secundário revelam que a combinação concomitante de EF/O_3 possui maior capacidade de oxidação (obteve-se uma redução mais efetiva da DQO), provavelmente devido ao efeito catalítico dos íons ferrosos, isto torna necessária a adoção de outros parâmetros analíticos para avaliar possíveis subprodutos. No entanto o domínio das proporções O_3/Fe^{2+} deverá ser investigada nos estudos de continuidade desta pesquisa.

Os testes de toxicidade revelam que o método mais efetivo de degradação, reduzindo DQO, gera efluentes tratados mais tóxicos. As limitações dos testes de toxicidade aguda deverão ser contornadas com outros ensaios toxicológicos, crônicos e com demais níveis tróficos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.713: *Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp. (Cladocera, Crustacea)*. Rio de Janeiro, 2003a. 16p.
2. APHA/AWWA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21º ed, Washington, 2005.
3. FREIRE, R. S. et al. *Novas tendências para tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*. Quim. Nova, 23 (2000) 504-411.
4. KHANSORTHONG, S.; HUNSOM, M. *Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique*. Chemical Engineering Journal, 151 (2009) 228–234.
5. SAVANT, D.V.; ABDUL-RAHMAN, R. L.; RANADE, D. R. *Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater*. Bioresource Technology, 97 (2006) 1092-1104.
6. PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. *Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais*. Química Nova, Vol. 28, Nº 5, 766-772, 2005.
7. PIERA E. et al. 2000. *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $TiO_2/UVA/O_3$ and $Fe(II)/UVA/O_3$ systems*. Appl. Catal. B: Environ. 27, 169–177 (2000).