

## II-589 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE pH E MASSA DE CARVÃO ATIVADO E ARGILA NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E COR DE EFLUENTE KRAFT TRATADO BIOLÓGICAMENTE

**Eduardo Alberto Lazo Hinojosa<sup>(1)</sup>**

Graduado em Engenharia Química pela Universidad Nacional del Callao Perú. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia Mecânica e Manufatura pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

**Claudia Regina Xavier<sup>(1)</sup>**

Graduada em Licenciatura e Bacharelado pela Universidade Federal do Paraná. Mestre em Química pela Universidade Federal do Paraná, Doutora em Ciências Ambientais pela Universidad de Concepción - Chile.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 4900 – Ecoville - Curitiba - Paraná – Brasil - CEP: 81280-340 – Tel: +55 (41) 3279 4575 - E-mail: [eduardo.lazo.h@gmail.com](mailto:eduardo.lazo.h@gmail.com)

### RESUMO

Atualmente há preocupação da sociedade em relação aos impactos gerados pelas indústrias ao meio ambiente. Para produção de celulose e papel é usada grande quantidade de água, madeira e produtos químicos, sendo gerado efluente nos diferentes processos de fabricação da indústria. A matéria orgânica e a cor do efluente de processo *Kraft* se devem à presença de moléculas derivadas da lignina que são difíceis de serem removidas ou biodegradadas. Com vistas à remediação deste efluente de processo *Kraft*, o presente trabalho busca avaliar a remoção de cor e matéria orgânica residual em efluente *Kraft* pré-tratado biologicamente, usando carvão ativado de casca de coco e argila montmorilonita pelo método de adsorção através de delineamentos experimentais. Para remoção de cor e matéria orgânica foram avaliados os fatores: a) pH do efluente; b) massa do material adsorvente no processo de adsorção e c) temperatura. O efluente foi caracterizado quanto a DQO, DBO<sub>5,20</sub>, COT e cor verdadeira antes e depois do tratamento terciário. Para o tratamento do efluente foram empregadas duas temperaturas: 25 e 40°C, seguiu-se planejamento fatorial completo 3<sup>2</sup> em triplicata com ponto central tendo como variáveis pH (5,0; 6,0 e 7,0) e massa de material adsorvente (0,5; 1,0 e 1,5 g). O planejamento experimental utilizado permitiu obter os melhores resultados com carvão ativado em 40 °C, pH 7,0 e 1,5 g de adsorvente com remoção de: 98% de COT, 83% de DQO, 97% de DBO<sub>5,20</sub> e 95% de cor verdadeira e para argila em temperatura de 40 °C, pH 7, e 1,5 g de adsorvente com remoção de: 55% de COT, 50% de DQO, 90% de DBO<sub>5,20</sub>, e 56% de cor verdadeira. A variável responsável pela remoção de cor e matéria orgânica foi a massa de adsorvente, seguida do pH. De modo geral, o tratamento proposto neste trabalho utilizando carvão ativado, demonstrou ser a melhor alternativa comparado com argila montmorilonita, para redução de cor e matéria orgânica residual do efluente de processo *Kraft*.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de efluente, Efluente Kraft, Materiais adsorventes. Carvão ativado, Argila montmorilonita.

### INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental e a poluição têm se tornado um problema cada vez mais crítico e frequente na sociedade e no mundo (MOHAI; SIMOES; BRECHIN, 2010; GIVENS, JORGENSEN, 2011). A indústria de celulose e papel é considerada grande consumidora de recursos naturais e de energia, com isso uma crescente preocupação com o ambiente tem incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes e de baixo custo no que se refere ao gerenciamento e prevenção de consumo e da geração de poluentes (SVENSSON e BERNTSSON, 2014; MORAES, 1999).

Na indústria de celulose são gerados efluentes a partir de processos em via húmida, responsáveis pela dissolução de grandes quantidades de compostos orgânicos a partir do processamento da madeira nas diferentes etapas de fabricação, e estes contêm compostos lignínicos, compostos aromáticos, terpenos, toxicidade entre outros (VEPSÄLÄINEN et al., 2011; GARG, 2012).

Devido ao emprego grandes quantidades de água para estes processos ( $60 \text{ m}^3/\text{ton}$  de celulose) e a competitividade da obtenção da água, há o interesse na implantação de sistemas de gestão ambiental com reuso dos efluentes (LAMBRECHT, 2007). Como as indústrias de outros setores, a indústria de celulose e papel está enfrentando desafios para cumprir os regulamentos ambientais rigorosos exigidos pelo Estado. No Brasil, na Resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, são descritos os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores (BRASIL, 2011) e no Paraná o Conselho do Paraná do Meio Ambiente (CEMA) apresentam valores e limites de ecotoxicidade para descarte de efluentes tratados (PARANA, 2010).

Assim, várias tecnologias vêm sendo utilizadas para remoção destes contaminantes incluindo tratamentos biológicos, precipitação química, osmose, evaporação, troca iônica e adsorção (BABU; GUPTA, 2008). Quanto à adsorção, o carvão ativado pode ser usado para remoção de cor e matéria orgânica dos efluentes de celulose (DIEZ et al., 1999). Para remoção de cor (XILEI et al. 2010) utilizou o método de adsorção no tratamento terciário usando argila bentonita como adsorvente. Alguns autores também têm empregado carvão ativado com remoções de 35-65 % de matéria orgânica. Ferreira (2011) empregou carvão ativado da casca de coco para tratamento de efluente com corante reativo, obtendo 75% de remoção de matéria orgânica. Matias (2010) em processo similar na remoção de corante reativo alcançou 55% de remoção de matéria orgânica. (Chuan et al., 2001) utilizou carvão ativado e argila na remoção de cor e carbono orgânico total, removendo 65% de COT e 95% de cor verdadeira em carvão ativado.

Diante do exposto, este trabalho visa avaliar o desempenho de adsorventes no tratamento terciário de efluente de celulose *Kraft* com carvão ativado e argila montmorilonita, para remoção de matéria orgânica e cor.

## OBJETIVO

Avaliar os efeitos de pH, massa, temperatura e tipo de adsorvente comparando o carvão ativado de casca de coco e argila montmorilonita usados como adsorventes no tratamento terciário de efluente de celulose *Kraft*, para remoção de matéria orgânica e cor.

## METODOLOGIA

O efluente utilizado para este estudo é proveniente de uma indústria de celulose Kraft (ICK) que utiliza *Pinus taeda* como matéria prima para a produção de celulose e papel sem branqueamento. Este foi coletado na saída de uma lagoa aeróbia facultativa, contendo ainda matéria orgânica e cor recalcitrantes. As amostras coletadas foram acondicionadas em recipientes de plástico com capacidade de 20 L, previamente limpos. Estes foram levados para o Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR - UTFPR) e armazenado a 4°C de acordo com o método N°1060C do (APHA, 2005) na ausência da luz. Caracterizou-se o efluente quanto a matéria orgânica (COT, DBO<sub>5</sub>, DQO) e cor verdadeira dentro das 24 horas. As amostras foram filtradas em membrana de 0,45µm (Unifil). O método na determinação do COT foi baseado na combustão catalítica em alta temperatura (680 °C) seguida de quantificação do CO<sub>2</sub> formado por um detector de infravermelho não dispersivo, as amostras foram medidas em um analisador de COT Shimadzu modelo VCPH conforme o método 5310B do (APHA, 2005). Para medir a Demanda química de oxigênio (DQO) foi usado o método N° 5220D do (APHA, 2005), colorimétrico a 620 nm após 2 horas em refluxo fechado. Para a determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) foi medida a concentração de oxigênio dissolvido (OD) por titulometria na amostra antes e após da incubação de 5 dias, a uma temperatura de 20±1°C, método N° 521B do (APHA, 2005). A cor foi determinada de acordo com o método padrão Cloroplatinato baseada na absorbância em 455nm método 2120C do Standard Methods (APHA, 2005). Após aclimação da amostra a temperatura de a 25 ou 40°C, 120 mL desta foram colocados em Erlemeyers de 250 mL para realizar os tratamentos mantendo a temperatura do Shaker em 25 ou 40°C. O pH do efluente foi alterado para 5, 6 e 7, e foram adicionados 0,5; 1,0 ou 1,5g de material adsorventes, sendo este agitado por 20 min a 120 rpm em seguida filtrados e analisados quanto COT, DBO<sub>5</sub>, DQO, e cor. Para avaliações estatísticas dos dados, foi usado o processo de planejamento fatorial completo 3<sup>2</sup> dos ensaios de adsorção, tendo como variáveis o pH e massa, sendo seus efeitos analisados por meio do gráfico de Pareto e do gráfico de Superfície de resposta. Todos os dados foram analisados utilizando o programa Statistic (Statsoft Inc. USA).

## RESULTADOS

Para a caracterização do efluente de processo Kraft utilizado neste trabalho, foram efetuadas as determinações de matéria orgânica e cor. Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos parâmetros analisados.

**Tabela 1 – Características do efluente do processo Kraft tratado biologicamente**

PARÂMETRO	UNIDADE	N	MEDIA	DP	MIN	MÁX
DQO	(mg.L <sup>-1</sup> )	3	408,00	± 38,83	365,00	440,00
DBO <sub>5,20</sub>	(mg.L <sup>-1</sup> )	3	77,55	± 2,39	74,98	79,69
Cor	(mgPt L <sup>-1</sup> )	3	840,00	± 1,02	839,00	841,00
COT	(mg.L <sup>-1</sup> )	3	125,00	± 3,00	122,00	128,00

Legenda: N = número de amostras; DP = desvio padrão; Med = media; Min = mínimo; Max = máximo.

Na Tabela 1 é possível observar que o efluente tratado biologicamente apresenta valor de cor verdadeira de 840,00 mgPt.L<sup>-1</sup> superando o nível máximo permitido de 75 mgPt.L<sup>-1</sup> de acordo com CONAMA N°357-2005. O efluente empregado para o estudo apresentou relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,18, o que indica baixo conteúdo biodegradável, o que está de acordo com o pré-tratamento biológico realizado. A relação DBO<sub>5</sub>/DQO de efluente Kraft não tratado, geralmente se encontra no valor de 0,3 a 0,5 (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004), o efluente tratado apresenta um residual de matéria orgânica e cor, o qual normalmente não se removem no tratamento biológico convencional (REQUEJO et al. 2012).

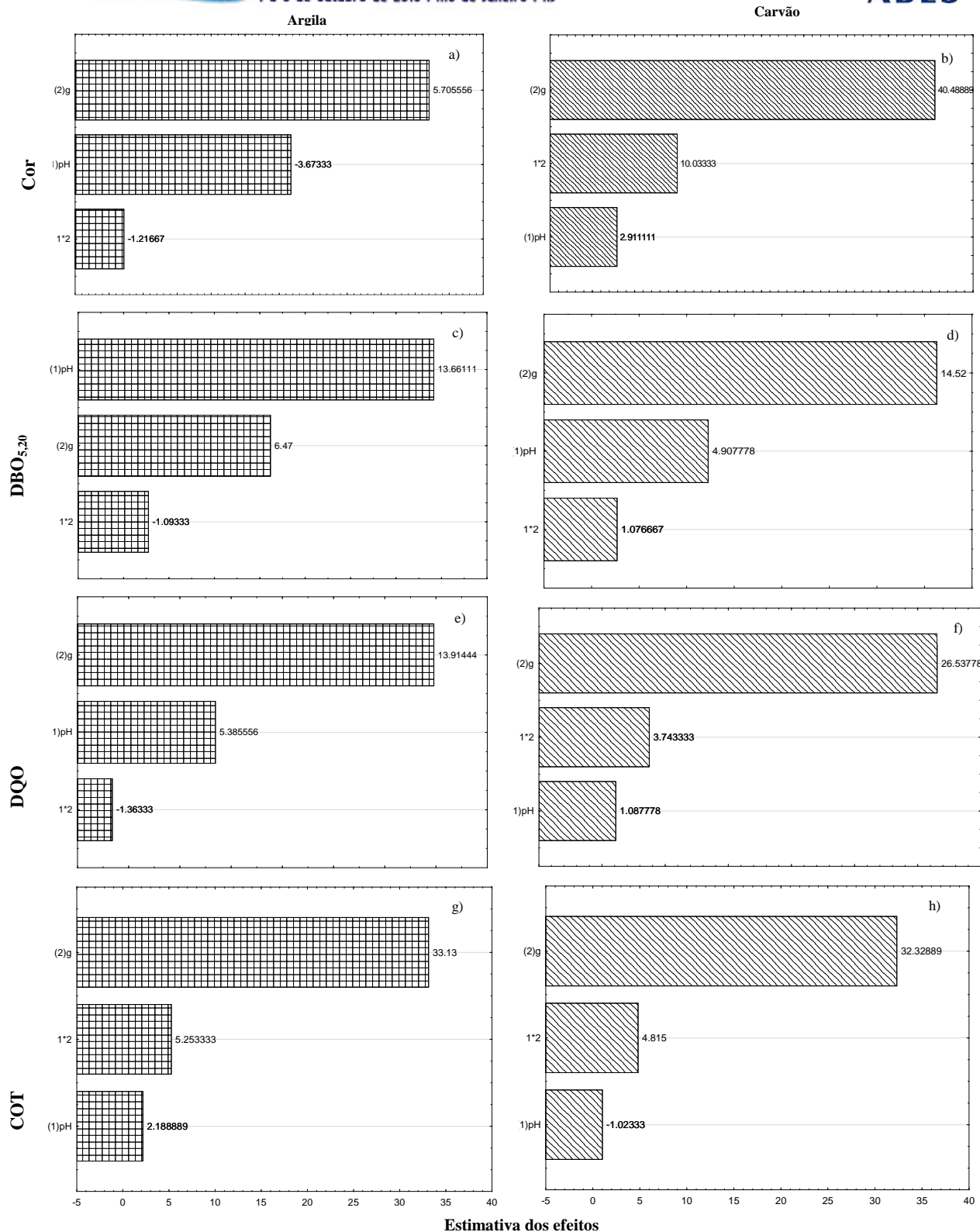
No processo de adsorção se verificou que os maiores valores de remoções ocorreram em pH 7 a 40°C e com maior quantidade de adsorvente tanto para argila como para o carvão. Assim na Tabela 2, se apresentam os melhores resultados do processo de adsorção em carvão ativado de casca de coco e argila montmorilonita.

**Tabela 2 – Remoções de matéria orgânica e cor em carvão ativado e argila montmorilonita**

PARÂMETRO	REMOÇÃO (%) COM CARVÃO ATIVADO	REMOÇÃO (%) COM ARGILA
DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	94,0 ± 1,2	88,0 ± 0,9
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	83,0 ± 0,9	50,0 ± 1,2
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	98,0 ± 0,4	55,0 ± 1,0
Cor (mgPt.L <sup>-1</sup> )	95,0 ± 0,8	48,0 ± 1,0

Na Tabela 2, pode ser verificada a remoção dos parâmetros de matéria orgânica e cor utilizando 1,5 g de carvão ativado, e argila montmorilonita em pH 7 e temperatura de 40°C. Nela se observa que a cor do efluente, devido foi removida em 95% com carvão e 48% com argila. É possível afirmar que o carvão removeu mais por ter maior superfície específica de poros que a argila sendo o tamanho de superfície específica do carvão 479,79 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e da argila 385,51 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> realizados no Laboratório de Química de Materiais avançados (LQMA – UFPR). A diferença na remoção de COT com carvão ativado foi 43% superior a da argila; a diferença na remoção com DQO usando carvão ativado e a argila foi 33%; para a remoção da DBO<sub>5</sub>, a diferença foi de 6% entre os diferentes materiais adsorventes. Após o uso de um desenho estatístico com planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, foi feita uma análise da significância dos resultados e dos efeitos das variáveis: pH e massa em 40°C do adsorvente na remoção de matéria orgânica e cor em carvão e argila

Na Figura 1, são mostrados os efeitos das variáveis pH e massa para carvão ativado e argila montmorilonita a 40 °C na remoção de matéria orgânica e cor nos diagramas de Pareto.



**Figura 1 – Diagrama de pareto para: (a) cor, (c) DBO<sub>5,20</sub>, (e) DQO e (g) COT usando argila montmorilonita e (b) cor, (d) DBO<sub>5,20</sub>, (f) DQO e (h) COT usando carvão ativado.**

Na Figura 1, para o nível de significância de 5%, obtiveram-se comportamentos diferentes nos ensaios de remoção com carvão ativado e argila. Avaliando os pHs 5, 6 e 7 e as massas de 0,5; 1,0 e 1,5 g de material, e tendo como resposta a remoção de DBO<sub>5</sub>, DQO, COT e cor, tem-se como resultado principal que: (i) a variável massa foi a mais importante para remoção de DBO<sub>5</sub>, DQO, COT e cor, além disso para o carvão ativado a variável massa teve maior efeito do que para argila; (ii) o pH foi significativo na remoção de DBO<sub>5</sub>, utilizando argila; (iii) a interação das duas variáveis (pH e massa) teve efeito significativo mais importante na remoção de cor usando carvão ativado.

Na Figura 2, são mostrados a superfície de resposta dos efeitos das variáveis pH e massa usando carvão ativado e argila a 40 °C.

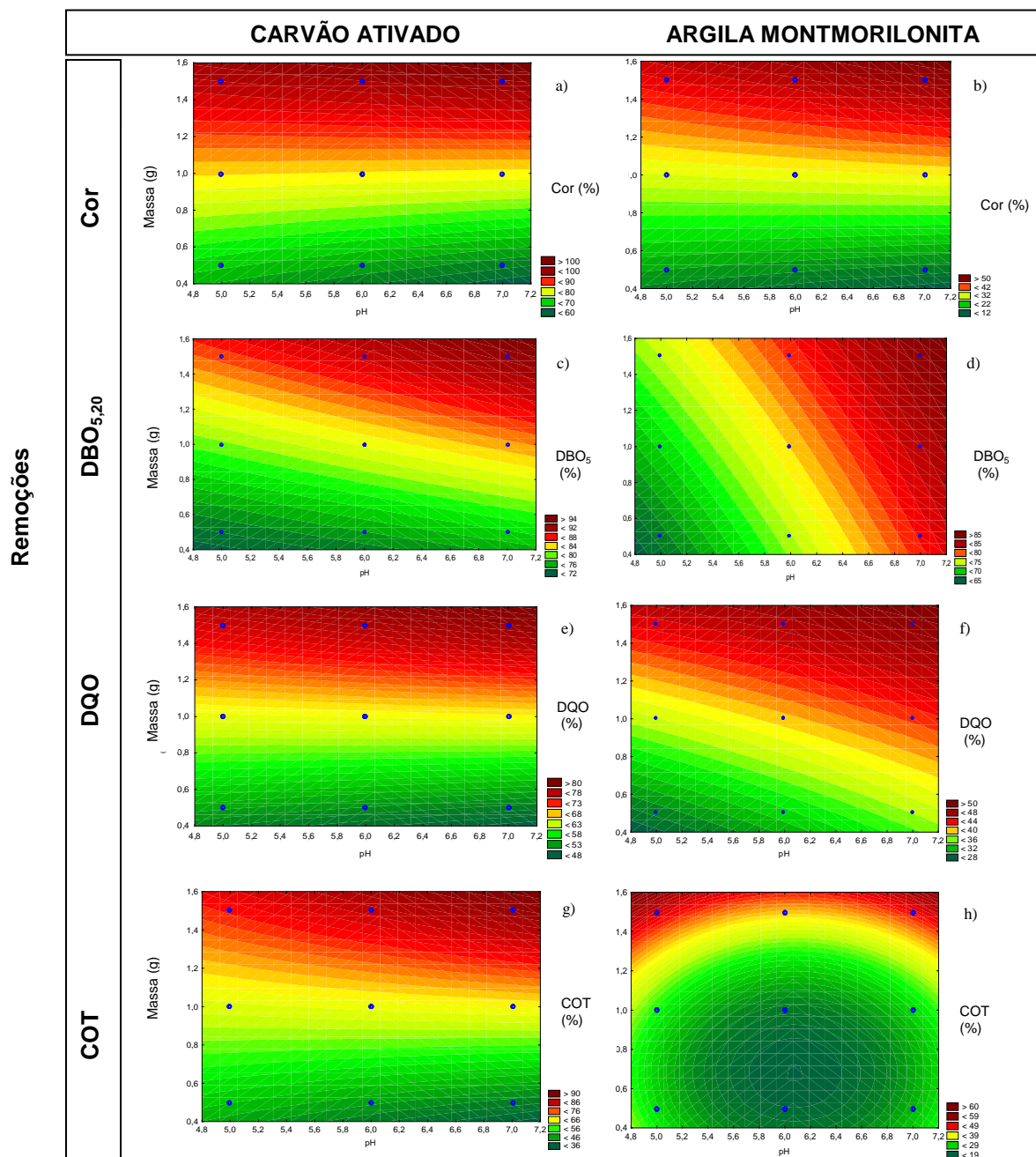


Figura 2 – Superfície de resposta para: (a) Cor, (c) DBO<sub>5,20</sub> (d) DQO e (g) COT carvão ativado e, (b) cor (d) DBO<sub>5</sub>, (f) DQO e (h) COT argila montmorilonita.



Na Figura 2 observa-se os gráficos da superfície de resposta obtida entre as variáveis massa e pH, na remoção de DBO<sub>5</sub>, DQO, COT e cor. Nela percebe-se um aumento na remoção de cor a partir de 1,2 g de carvão ativado em pH 7, já para 1,5 g de carvão ativado a remoção máxima obtida em pH 7 supera os 97% de remoção. Os gráficos de superfície de resposta concordaram com as condições ótimas do tratamento determinados em pH 7, 40 °C e 1,5 g de adsorvente. Para o carvão os perfis foram centralizados e com máximo superiores a 90% nas condições ótimas. O efluente tratado em carvão ativado nas melhores condições apresentaram concentrações para COT (2,3 mg. L<sup>-1</sup>), DBO<sub>5</sub> (5,2 mg. L<sup>-1</sup>), DQO (52,4 mg. L<sup>-1</sup>) e cor (43,4 mgPt. L<sup>-1</sup>).

## CONCLUSÕES

A remoção de cor e matéria orgânica do efluente do processo *Kraft*, através de testes em batelada utilizando variações nos parâmetros de pH, massa de adsorvente, temperatura e tipo de adsorvente, apresentou os melhores resultados na adsorção com carvão ativado em pH 7, 1,5 g de carvão a 40 °C, obtendo-se eficiência de remoção de COT de 98%, DQO de 83%, DBO<sub>5,20</sub> de 94% e cor de 95%.

Os resultados de remoções obtidos demonstraram que o tratamento por adsorção usando carvão ativado de casca de coco apresenta potencial de remoção mais eficiente, sendo superior em aproximadamente 45% de remoção que utilizando a argila montmorilonita, para remover matéria orgânica e cor em efluentes de processo *Kraft*.

Os resultados estatísticos obtidos para avaliações dos efeitos para o carvão ativado foram sistematicamente superiores aos encontrados com argila montmorilonita com destaque para a quantidade de material adsorvente na remoção de DBO<sub>5</sub>, DQO, COT e cor no efluente de processo *Kraft*.

O processo de remoção de cor e matéria orgânica em efluente de processo *Kraft* através da adsorção em carvão ativado e argila mostrou-se dependente da quantidade de massa, da temperatura e do pH.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CNPq e Fundação Araucária; a Indústria de Celulose pelo fornecimento do efluente tratado biologicamente; ao Professor Fernando Wypych pelo análise do BET e demais colaboradores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**: 21th Edition, American Public Health/American Water Works, Washington, D.C. 2005.
2. BABU, B. V.; GUPTA, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: kinetics studies, **Adsorption**. v.14, p. 85-92, 2008.
3. BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **CONAMA**. Resolução n° 357 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, 2005. < <http://www.mma.gov.br>>. Acesso em 24 de Nov. 2013.
4. CHUAN, X.; KARL, T.; QINGLIN, Z. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research**. v. 3, p. 252-258, 2001.
5. DIEZ, M.C.; MORA, M.L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**. v.33, p. 125-130, 1999.
6. GARG, A., 2012. Water pollution from pulp and paper mills. In: Daniels, J. A. (Ed.), *Advances in Environmental Research*, vol. 20. Nova Science Publishers, Inc, Hauppauge NY, pp. 245–252.
7. FERREIRA, C. P. **Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
8. GIVENS, J. E.; JORGENSON, A. K. The effects of affluence, economic development, and environmental degradation on environmental concern: a multilevel analysis. **Organization & Environment**. v.24, p. 74–91, 2011.

9. LAMBRECHT, R. **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2007.
10. LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511-2516, 1999.
11. MATIAS, A. A. **Tratamento de efluente de indústria de celulose através de plasma obtido por eletrolise de alta tensão**. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Minas Gerais Minas, Belo Horizonte, 2010.
12. MOHAI, P.; SIMOES, S.; BRECHIN, S. R. Environmental concerns, values and meanings in the Beijing and Detroit metropolitan areas. **International Sociology**, v.25 (6), 778-817, 2010.
13. MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 141f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
14. PARANA, CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução 081/2010. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Curitiba, 2010.
15. SVENSSON, E., BERNTSSON, T. The effect to flonglead times for planning of energy efficiency and biorefinery technologies at a pulp mill. **Renew.Energy**. v.61,12-16. 2014.
16. POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of and paper Mill wastewater-a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 37-58, 2004.
17. REQUEJO, A., RODRÍGUEZ, A., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., JIMÉNEZ, L., 2012. TCF bleaching sequence in Kraft pulpin go folivetreeprun in gresidues. **Bioresour. Technol.** 117,117-123.
18. VEPSÄLÄINEN, M., KIVISAARI, H., PULLIAINEN, M., OIKARI, A., SILLANPÄÄ, M., 2011. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. **Sep. Purif. Technol.** 81,141-150.
19. VIDELA, S.; DIEZ, M. C.; MORA, M. L. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**. 33 Z1. 125-130. 1999.
20. XILEI, D., TINGZHI, L., WEIJIANG, D., & HUIREN, H. Adsorption and coagulation tertiary treatment of pulp and paper mills wastewater. In: Proceedings of the 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE). 2010.
21. XUEYI, G. I. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modifield orange peel. **Journal of Hazardous Materials**. v. 185, p. 49-54, 2011.