

II-295 - TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CELULOSE PELO PROCESSO FENTON-ZERO

Manoela D. Lacombe Penna da Rocha ⁽¹⁾

Engenheira Química pela PUC-Rio, MSc.

Pércia Patriarca do Nascimento

Química Industrial, MSc. Pesquisadora da Peróxidos do Brasil Ltda. (Grupo Solvay)

José Mariano Bonfatti

Químico Industrial. Pesquisador da Peróxidos do Brasil Ltda. (Grupo Solvay)

Luiz Alberto Cesar Teixeira

Engenheiro, MSc, PhD. Professor Associado na PUC-Rio – Dept. Eng. Química e de Materiais. Consultor na Peróxidos do Brasil Ltda. (Grupo Solvay)

Endereço⁽¹⁾: Rua Marques de São Vicente, 225 – 501 L, Gávea, Riio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brasil – Tel: (021)3527-1235 – e-mail: manoela.lacombe@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho avalia a utilização do POA, Fenton-Zero - processo Fenton utilizando ferro zero valente: $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - para o tratamento de efluente de indústria de celulose pré-tratado biologicamente. Os parâmetros observados foram DBO, DQO, COT, Abs 420nm (medida de cor) e Abs 280nm (medida de compostos lignínicos). Os experimentos foram conduzidos em batelada, em escala de laboratório e utilizando efluente real. Foram realizados experimentos de acordo com um planejamento fatorial 2^3 , investigando a influência das variáveis pH, dosagem de peróxido de hidrogênio e massa de ferro zero valente fornecida por volume de solução. Como fonte de ferro foi utilizada lâ de aço comercial nas concentrações de 5,5 g/L, 6,5 g/L e 7,5 g/L. As concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio estudadas foram de 456,9 mg/L, 913,7 mg/L e 1370,6 mg/L e os valores de pH variaram entre 5.5, 6.5 e 7.5. Foram obtidas médias de remoção de 57,1% de DQO, 67,2% de DBO, 90,5% de Cor, 83,4% de compostos lignínicos e 54% de COT, além de 9,52 mg/L de DBO final e 60,1 mg/L de DQO final.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de celulose, Processos oxidativos avançados, Fenton-Zero.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A indústria de celulose demanda grandes volumes de água em seu processo e gera uma grande quantidade de efluentes – 20,3 a 75,4 m³/tsa (tonelada seca), com média de 38,6 m³/tsa - principalmente na etapa de branqueamento da polpa de celulose produzida (US EPA, 1995; Biermman, 1996). Os efluentes apresentam altos valores de DBO, de 400 a 600 mgO₂/L, e DQO, de 1180 a 1460 mg O₂/L, além de cor elevada e, em alguns tipos de processo, moléculas organocloradas (Diez et. al, 1999; Chang et. al., 2004; Catalkaya e Kargi, 2007; Lima, 2007). Para o tratamento desses efluentes, as indústrias empregam três etapas: o tratamento preliminar, que remove sólidos grosseiros e ajusta a temperatura – já que o efluente apresenta temperatura elevada na saída do processo -, o tratamento primário, para a remoção dos sólidos em suspensão - compostos basicamente de fibras de celulose – e uma pequena redução na carga poluente e o tratamento secundário - tratamento biológico - com principal objetivo remover a matéria orgânica biodegradável (DBO), redução de emissão de AOX, fósforo e nitrogênio (Doble et al., 2005; Kamali e Khodaparast, 2015).

O tratamento aplicado pelas indústrias pode não ser capaz de remover a maior parte dos compostos orgânicos refratários que conferem cor e DQO ao efluente, podendo ser necessária uma etapa posterior de tratamento, embora não necessária em grande parte das indústrias. Além disso, embora o tratamento seja suficiente para enquadrar o efluente nos padrões previstos na legislação, o mesmo não facilita uma redução na captação de águas e consequente redução de pegada hídrica dessa indústria.

Os processos de oxidação avançados aparecem então como uma atraente alternativa para o tratamento dos contaminantes resistentes ao tratamento biológico, uma vez que são amplamente conhecidos por sua eficiência

no tratamento de efluentes recalcitrantes. (Parsons, 2004; Pokhrel e Viraraghavan, 2004; Catalkaya e Kargi, 2007; Stasinakis, 2008; Oller et. al, 2011; Suhr et. al, 2015).

O processo Fenton trata-se de um dos mais simples e de baixo custo, devido a características como uso de químicos de baixo custo, além de sua facilidade de operação e bom desempenho. O mesmo envolve uma série de reações envolvendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons de ferro, para formar espécies ativas de oxigênio capazes de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, segundo a reação apresentada na equação (1) (Kallel et. al, 2009; Chu et al, 2012; Loures et. al, 2013; Pawar e Gawandes, 2015).



Uma alternativa ao uso dos sais de ferro, utilizados no Fenton convencional, é o uso de ferro metálico (zero valente), gerando o chamado processo Fenton-Zero. Durante a reação, o peróxido de hidrogênio causa a dissolução do ferro metálico, oxidando o Fe^0 a Fe^{2+} . Com a formação do íon Fe^{2+} propicia-se a reação de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$), gerando então o radical hidroxila e o íon Fe^{3+} . O Fe^0 por sua vez reduz o Fe^{3+} novamente a Fe^{2+} , dando continuidade ao processo (equações 2-6) (Chakinala et.al, 2007; Chu et al, 2012).



Ao final do processo os íons aquosos de Fe^{3+} hidrolisam e precipitam como hidróxido férrico, gerando um lodo reciclável.

O presente trabalho buscou investigar o uso do processo de oxidação avançada Fenton com ferro zero valente - utilizando lã de aço comercial como fonte de ferro - como tratamento terciário de um efluente real de indústria de celulose.

METODOLOGIA

Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada, em regime de batelada, em equipamento Jar test. Cada experiência era realizada com 1,5 L de efluente de celulose *kraft* recolhido na saída do reator biológico com composição analisada: DBO = 168,9 mg/L; DQO = 328,0 mg/L; Abs 420 nm = 0,3; Abs 280 nm = 1,6; COT = 54,2 mg/L; pH = 7,8. Ajustava-se para as condições pré-determinadas, a temperatura, com o auxílio de placa de aquecimento, e o pH do efluente, com soluções H_2SO_4 (0,1M) e NaOH (0,1M) - sendo estes monitorados ao longo de toda a reação. A dosagem de peróxido de hidrogênio (50% m/m fornecidos pela Peróxidos do Brasil Ltda - Grupo Solvay) pré-determinada era então acrescentada e o sistema homogeneizado. Posterior a isso, acrescentava-se a massa pré-determinada de lã de aço de marca BomBril, previamente desengraxada em detergente neutro da marca Isofar e água destilada, disparando o cronômetro e dando início à reação. A lã de aço era mantida em agitação constante a 130 rpm durante todo o processo. Alíquotas para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio, análises de Cor (Abs 420 nm), absorbância em 280nm e COT foram retiradas e filtradas em seringa com membrana de 0,45µm a cada 15 minutos. Para o armazenamento das alíquotas, o peróxido de hidrogênio era abatido com sulfito de sódio, a fim de interromper a reação. O experimento era considerado finalizado quando era observado o esgotamento do peróxido de hidrogênio adicionado no início da reação. Ao final do processo, todo o efluente era filtrado a vácuo (por membrana de 0,45µm) e devidamente armazenado para as análises de DBO e DQO.

O pH do efluente foi monitorado utilizando-se o pHmêtro digital HANNA. As análises de DBO e DQO foram realizadas de acordo com os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, sendo realizadas pelo laboratório Hidroquímica (grupo Oceanus). As análises de COT foram feitas no aparelho TOC-5000A (SHIMADZU). O abatimento de cor foi avaliado ao longo do tempo reacional, para tal foram realizadas leituras de absorbância no colorímetro DR900 da marca HACH no comprimento de onda 420nm, no qual foi realizado previamente uma curva de calibração com o efluente. Para o acompanhamento da concentração de H_2O_2 , era utilizado o reagente Allper - fornecido pela Peróxidos do Brasil Ltda - no

colorímetro DR900 (HACH). E a determinação de compostos lignínicos era realizada por leitura de absorvância em espectrofotômetro UV-1800 no comprimento de onda 280nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos seguiram um planejamento fatorial de três variáveis: pH; concentração inicial de peróxido de hidrogênio e concentração de lã de aço, em dois níveis, conforme a Tabela 1. As experiências 9, 10 e 11 foram triplicatas no ponto central.

Tabela 1. Planejamento fatorial completo

		<i>Condições Experimentais</i>		
		<i>H₂O₂ (mg/L)</i>	<i>Lã de aço (g/L)</i>	<i>pH</i>
<i>Número do experimento</i>	1	(+) 1370,6	(-) 5,0	(-) 5,5
	2	(+) 1370,6	(-) 5,0	(+) 7,5
	3	(+) 1370,6	(+) 10,0	(-) 5,5
	4	(-) 456,9	(-) 5,0	(-) 5,5
	5	(-) 456,9	(+) 10,0	(-) 5,5
	6	(-) 456,9	(-) 5,0	(+) 7,5
	7	(-) 456,9	(+) 10,0	(+) 7,5
	8	(+) 1370,6	(+) 10,0	(+) 7,5
	9, 10 e 11	0 913,7	0 7,5	0 6,5

Em todos os experimentos observou-se ter ocorrido o consumo total de H₂O₂ em tempo de 30 a 90 min. A seguir são reportados os resultados de abatimento de DBO e DQO. Apesar de no presente estudo terem sido acompanhadas também as remoções de cor, concentração de compostos lignínicos e COT, e terem sido observados bons resultados de redução de tais parâmetros, os mesmos não serão aqui reportados, podendo ser encontrados em XXXX (2017).

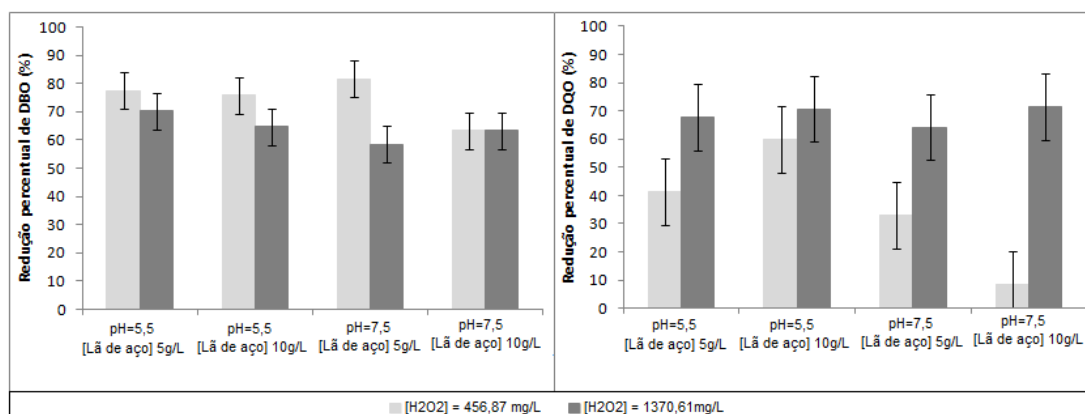


Figura 1. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução de DBO e DQO

Quanto à influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, conforme a Figura 1, observa-se que, nos dois níveis estudados de 456,87 a 1370,61 mg/L, a redução percentual final de DBO é maior no nível inferior de H₂O₂, enquanto que o inverso ocorre na redução da DQO. É sabido que no processo Fenton o

excesso de H_2O_2 pode ter efeito negativo na oxidação de diversas substâncias por este reagir (anulando) o próprio radical hidroxila que produz.

Quanto à influência da concentração inicial de lã de aço, conforme a Figura 2, observa-se que a remoção percentual de DBO em três das quatro condições testadas é maior no nível 10 g/L, sendo que o inverso ocorre na redução da DQO.

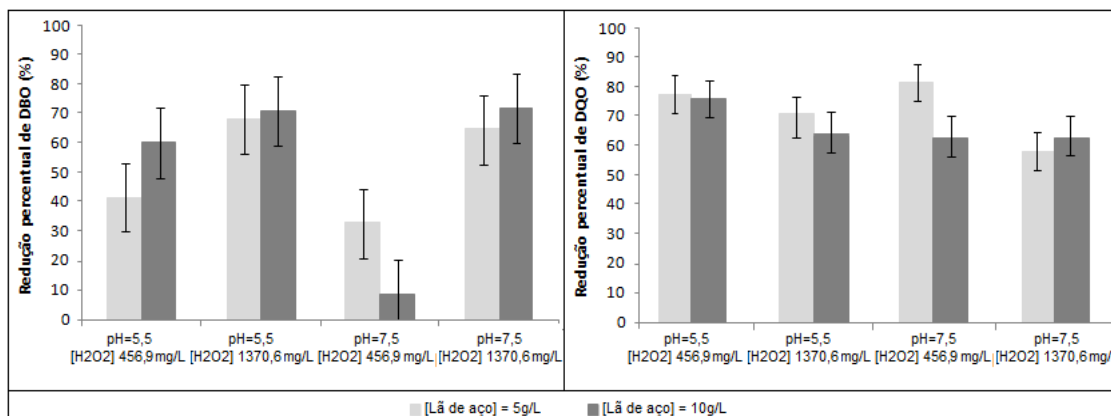


Figura 2. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução de DBO e DQO

Quanto à influência do pH, conforme a Figura 3, comparando os resultados em cada uma das condições experimentais pode-se ver que a remoção final de DBO e de DQO em cada condição com pH 5,5 e pH 7,5 mostra uma tendência de mais eficiente redução de ambas DBO e DQO em pH 5,5. Esta observação condiz com o que é sabido de característica do processo Fenton.

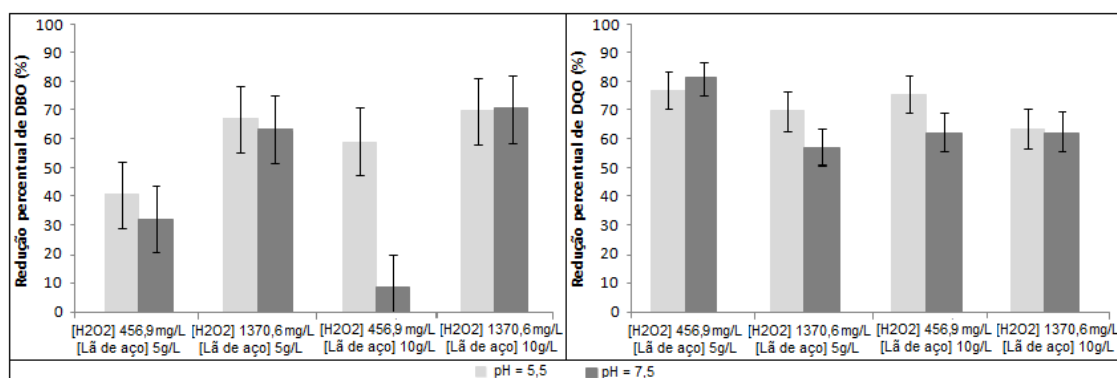


Figura 3. Influência do pH inicial na redução percentual de DBO e DQO

Quanto ao comportamento do pH durante a reação, conforme pode ser previsto pelo conjunto de reações 2 a 6, e observado na Figura 4, a tendência é de o pH se auto regular subindo de valor (na média) durante o transcurso da reação.

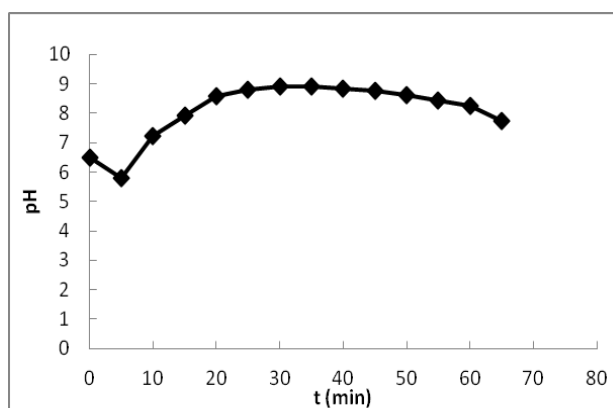


Figura 4. Acompanhamento do pH com o tempo – pH=6,5; [H₂O₂]=913,7 mg/L e [Lã de aço]=7,5 g/L

CONCLUSÕES

O processo Fenton-Zero o qual utiliza um sistema reacional gerador do poderoso oxidante radical hidroxila (HO[•]) que inicia a partir da reação de peróxido de hidrogênio e ferro metálico, é eficaz como tratamento terciário (pós-biológico) para o abatimento de DQO e DBO de efluente de indústria de celulose. Os melhores resultados levaram a redução da DQO bruta inicial (não filtrada) de 328,0 mg/L para 32 mg/L; e de DBO bruta de 168,9 mg/L para 6.5 mg/L.

Das variáveis de controle estudadas e seus respectivos níveis de variação, observou-se que a condição de mais baixo pH (5,5), menor dosagem de peróxido de hidrogênio (456,9 mg/L) e maior concentração de lã de aço (10 g/L) favorece a remoção de DBO. Já a maior dosagem de H₂O₂ favorece o abatimento da DQO.

Ainda que passível de otimização, o processo mostrou-se razoavelmente eficiente para operar em condições de pH próximo da neutralidade, com remoções médias de 57% de DQO e 67% de DBO, dispensando a necessidade de manobra inicial de redução no pH do efluente - como é o caso do processo Fenton convencional. Além disso, o valor de pH (na média) sobe durante o transcurso da reação favorecendo a precipitação espontânea do ferro da solução como hidróxido, dispensando também a necessidade de manobra de pH para tal efeito. A análise de ferro dissolvido ao final, em todas as experiências, indicou valores menores do que 1 mg/L.

AGRADECIMENTO

Ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado a MDLPR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIERMANN, C. J. Handbook of pulping and papermaking. 2 ed. Academic press. 754p, 1996.
- CATALKAYA, E. C., & KARGI, F. COLOR, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n.2, 244-253, 2007.
- CHAKINALA, A.G., BREMNER, D.H., BURGESS, A.E., NAMKUNG, K.C. A modified advanced Fenton process for industrial wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* V. 55, n.12, p. 59-65, 2007.
- CHANG, C. N., MA, Y. S., FANG, G. C., CHAO, A. C., TSAI, M. C., & SUNG, H. F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process. *Chemosphere*, v. 56, n. 10, p. 1011-1017, 2004.
- CHU, L., WANG, J., DONG, J., LIU, H., SUN, X., 2012. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v. 86, n. 4, p. 409-414, 2004.

6. 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, n.1, p. 125-130, 1999.
7. DOBLE, M., & KUMAR, A. Biotreatment of industrial effluents. 1. ed. *Butterworth-Heinemann*. 336p, 2005.
8. KALLEL, M., BELAID, C., BOUSSAHEL, R., KSIBI, M., MONTIEL, A., ELLEUCH, B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 550-554, 2009.
9. KAMALI, M., & KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 114, p. 326-342, 2015.
10. KWON, B. G., LEE, D. S., KANG, N., & YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, v.33, n.9, p. 2110-2118, 1999.
11. LIMA, N. R. Controle Ambiental no Setor de Celulose e Papel. Apresentação da Comissão de Meio Ambiente da ABTCP: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2007.
12. LOURES, C., ALCÂNTARA, M., & FILHO, H. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, v. 5, n.2, p. 102-120, 2013.
13. NEYENS, E., & BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, v. 98, n.1, p. 33-50, 2003.
14. OLLER, I., MALATO, S., & SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, v.409, n.20, p. 4141-4166, 2011.
15. PARSONS, S. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Ed. Ilustrada. IWA publishing, 368p, 2004.
16. PAWAR, V., & GAWANDE, S. An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, p. 127-136, 2015.
17. POKHREL, D., & VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of the total environment*, v.333, n. 1, p.37-58, 2004.
18. 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.
19. SUHR, M., KLEIN, G., KOURTI, I., GONZALO, M. R., SANTONJA, G. G., ROUDIER, S., & SANCHÓ, L. D. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp , Paper and Board, 2015.
20. TEIXEIRA, L. A. C., de ABREU VIEIRA, N., YOKOYAMA, L., & da FONSECA, F. V. Degradation of phenol in mine waters using hydrogen peroxide and commercial steel wool. *International Journal of Mineral Processing*, v. 138, p.15-19, 2015.
21. US EPA. EPA office of compliance sector notebook project: profile of pulp and paper industry. Washington, DC 20460, USA: EPA/ 310-R-95-015, 1995.
22. XXXX, a ser posteriormente informado. Dissertação de Mestrado, 2017.