

II-042 - PROCESSO UV/H₂O₂ APLICADO COMO PÓS TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE SÓLIDOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Cristiane Lisboa Giroletti ⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Mestra e doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes ⁽²⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Mestre e Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Tainara Padilha de Oliveira ⁽³⁾

Engenheira de Alimentos pela Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Pós-graduanda em Engenharia e segurança do trabalho na UNOESC.

Beatriz Lima Santos Klienchon Dalari ⁽⁴⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC). Mestra e doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Maria Eliza Nagel Hassemer ⁽⁵⁾

Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professora adjunta no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima Bairro Trindade CEP: 88.040-900 Florianópolis (SC) – Brasil. Tel.: (48) 3721-7737 -e-mail: cristiane.lisboa@posgard.ufsc.br

RESUMO

Os desafios econômicos e ecológicos decorrentes da crise hídrica e as restrições impostas pela legislação ambiental têm contribuído recentemente para a ampliação das aplicações de processos oxidativos avançados como técnicas alternativas de tratamento de efluentes industriais. O presente estudo teve como objetivo avaliar o desempenho do processo UV/H₂O₂ na remoção de sólidos presentes em efluentes da indústria de celulose e papel, utilizando diferentes concentrações do oxidante. Amostras de efluentes biotratados de uma indústria de papel e celulose foram submetidos ao tratamento foto-oxidativo. Para ST, as taxas de remoção variaram de 16% a 50%. Bons resultados também foram obtidos na remoção do SST, com valores na ordem de 63% de remoção. Uma limitação do processo foi observada para o SDT, onde a taxa máxima de remoção foi de 20,3%.

PALAVRAS-CHAVE: Processo oxidativo avançado, radiação UV, efluente industrial, remoção de sólidos.

INTRODUÇÃO

Após atingir os melhores padrões mundiais no que tange a qualidade de papel e celulose, as indústrias deste setor veem enfrentando desafios na gestão do uso da água. Para este segmento industrial, a água é um insumo indispensável, desde a manutenção das florestas que são fontes de matéria prima até o acabamento final dos produtos. Cerca de 96,2% da água consumida pelas indústrias de papel e celulose é captada em rios (BRACELPA, 2011). E, na maioria dos casos o mesmo corpo hídrico que abastece estas indústrias, recebe todos os efluentes líquidos gerados por elas. Estes efluentes apresentam altas concentrações de DQO, DBO₅, sólidos suspensos, lignina, toxicidade, cor, compostos clorados, ácidos graxos e resinas ácidas, (Pokhrel e Viraraghavan, 2004). Devido a estas características, estes efluentes necessitam de tratamento adequado para que não comprometam a qualidade do corpo receptor (Bajpai, 2013; Dehghani et al., 2016).

Apesar de existirem várias alternativas para o tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose, a remoção de alguns compostos é um problema que persiste. Neste contexto, estudos que apontem novas tecnologias voltadas ao tratamento de efluentes são importantes. Dentre as novas técnicas para tratamento de efluentes recentemente estudadas, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA). Os POA são caracterizados pela capacidade de explorar a alta reatividade dos radicais hidroxilas (•OH). Estes processos

promovem a mineralização total, transformando compostos recalcitrantes em substâncias inorgânicas (CO_2 e H_2O), ou mineralização parcial, transformando-os em substâncias mais biodegradáveis (Covinich et al., 2014).

Dentre os vários POA, o processo UV/ H_2O_2 é um dos mais antigos e consiste na combinação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com radiação ultravioleta (UV). Seu uso tem sido relatado em diversas pesquisas apresentando bons resultados na remoção de poluentes presentes em águas residuárias. Este processo é caracterizado pela clivagem homolítica de uma molécula de H_2O_2 , via ação da radiação UV com formação de dois radicais $\bullet\text{OH}$. A absorção de fótons UV pelo H_2O_2 o faz dissociar-se em radicais hidroxila, os quais reagem rapidamente e não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (Legrini et al., 1993; Lopez et al., 2003; Martínez-Huitle e Brillas, 2009; De La Cruz et al., 2012).

Aplicados ao tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, os POA podem representar uma excelente opção, melhorando as características dos efluentes tanto para simples lançamento ao meio ambiente, quanto para fins de reuso. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do processo UV/ H_2O_2 na remoção de sólidos presentes em águas residuárias da indústria de papel e celulose tratadas biologicamente, empregando diferentes concentrações do oxidante.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de efluente foram coletadas na saída do decantador secundário no sistema de tratamento de lodos ativados de uma indústria de papel e celulose. Em escala laboratorial, o efluente biotratado foi submetido ao um pós tratamento foto-oxidativo em um reator fotoquímico com volume útil de 1300 mL, com parede de vidro dupla e um mecanismo de recirculação de água de resfriamento que manteve a temperatura no interior do reator a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. A irradiação foi feita utilizando uma lâmpada de média pressão de mercúrio, de 125 W, que foi inserida em um tubo de quartzo dentro do reator fotoquímico. A representação esquemática do sistema de oxidação fotoquímica é apresentada na Figura 1.

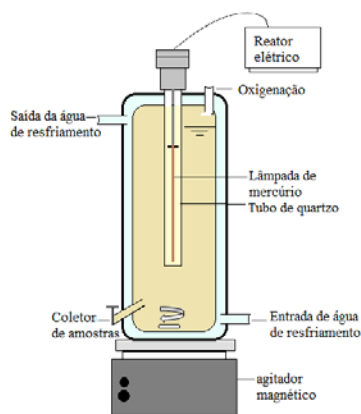


Figura 1: Esquema do reator fotoquímico.

O tempo de detenção no reator fotoquímico foi de 120 minutos e o tratamento foi realizado de modo batelada. O pH do efluente foi ajustado para 2,5 com solução a 10% de H_2SO_4 . Foram testadas 6 diferentes concentrações de H_2O_2 (15, 30, 45, 100, 150 e 200 mg.L^{-1}). Nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, alíquotas de 15 mL eram retiradas para determinação das concentrações de sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT). O monitoramento analítico seguiu as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O estudo também caracterizou o efluente em relação aos parâmetros de pH, temperatura e turbidez. Para avaliar as possíveis diferenças entre as formas de tratamento, foram empregadas análises estatísticas de variância ANOVA (software *Statistic 8*), utilizando o teste TUKEY, com nível de significância α 0,05. Considerando:

Se $p > \alpha$, aceita-se H_0 e se $p < \alpha$, rejeita-se H_0 aceita-se H_1 .

• H_0 : as médias dos tratamentos são todas iguais;

• H_1 : as médias dos tratamentos não são todas iguais.

Com base nestas hipóteses é possível verificar a interferência sobre as médias de tratamento, ou seja, neste caso, se as 6 concentrações de H_2O_2 aplicadas apresentam diferenças significativas entre as respostas das variáveis analisadas, considerando os fatores de forma isolada com suas possíveis interações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do efluente biotratado revelou que o pH se manteve sempre na faixa da neutralidade entre 7,1 e 7,3. A média da temperatura do efluente foi de 39,5°C. A turbidez apresentou valores relativamente baixos, em torno de 1,6 NTU. Em relação aos ST a concentração média encontrada no efluente pós-tratamento biológico foi de 1330 $mg.L^{-1}$. Qu et al., (2012) e Zwain et al., (2013) reportam valores na ordem de 510 a 1900 $mg.L^{-1}$ em efluentes oriundos da indústria de papel e celulose tratados biologicamente. O comportamento dos ST durante o tratamento foto-oxidativo é apresentado na Figura 2.

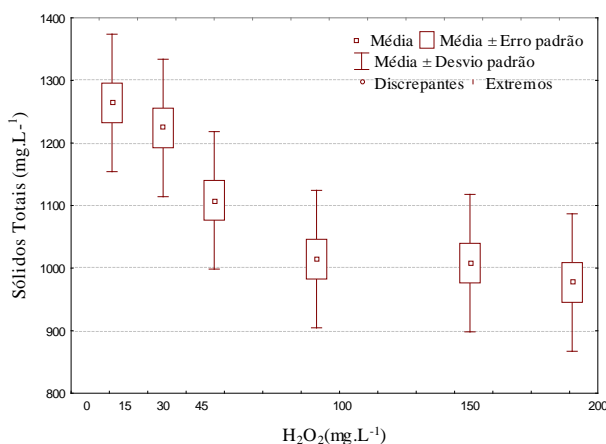


Figura 2: Gráfico *box plot*, destacando os valores médios de ST obtidos com o monitoramento durante os 120 minutos de irradiação com as diferentes concentrações de H_2O_2 .

É possível observar que todas as concentrações de H_2O_2 aliadas à radiação UV foram capazes de reduzir os ST presente no efluente. Com 15 $mg.L^{-1}$ obteve-se uma remoção média de 16%, 30 $mg.L^{-1}$ removeu 27% e 45 $mg.L^{-1}$ atingiu 36% de remoção dos ST aos 120 minutos de irradiação. Uma limitação foi registrada a partir das concentrações de 100 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 , nesta concentração 44,2% dos sólidos foram removidos, enquanto que as concentrações de 150 e 200 $mg.L^{-1}$ removeram em média 48% e 50% respectivamente. A Tabela 1 apresenta os resultados estatísticos do teste de comparação múltipla de Tukey para os ST.

Tabela 1- Resultados do teste de Tukey para os ST.

H_2O_2	Média	Grupo
200	665,3	a
150	692,8	a
100	745,3	a
45	852,2	a b
30	971,1	b c
15	1118	b c
0	1292	c

O teste de Tukey mostrou que as concentrações de 200, 150 e 100 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 foram superiores às demais concentrações testadas.

Em relação aos SST, a concentração média pós-tratamento biológico foi de 28,8 $mg.L^{-1}$. Tipicamente os efluentes de indústria de celulose tratados biologicamente apresentam entre 10 a 100 $mg.L^{-1}$ de SST (Qu et al., 2012; Zwain et al., 2013). Amaral (2008), obteve concentrações de SST semelhantes aos caracterizados neste trabalho, de 20 a 30 $mg.L^{-1}$. A Figura 3 apresenta o gráfico *box plot* das concentrações de SST obtidas a partir da aplicação do processo foto-oxidativo.

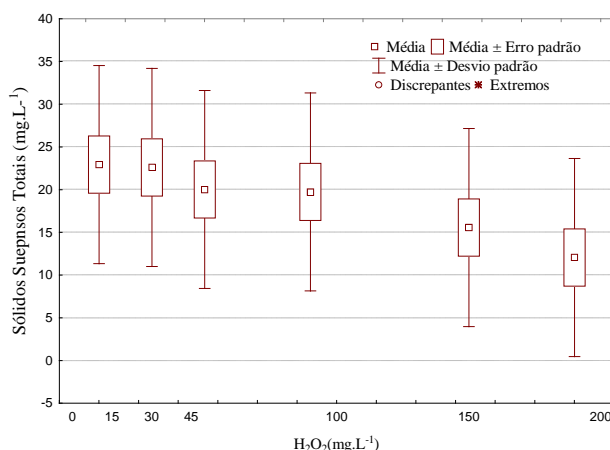


Figura 3: Gráfico *box plot*, destacando os valores médios de SST obtidos com o monitoramento durante os 120 minutos de irradiação nas diferentes concentrações de H₂O₂

Mais uma vez o processo UV/H₂O₂ mostrou-se efetivo. Boas reduções das concentrações dos SST foram alcançadas, os índices de remoção variaram entre 20% e 63% ao final do tratamento foto-oxidativo. A Tabela 2 apresenta a comparação de múltiplas médias no teste de Tukey, obtidas entre as 6 concentrações de H₂O₂.

Tabela 2- Resultados do teste de Tukey para os ST.

H ₂ O ₂	Média	Grupo
200	11,9	a
150	15,1	a
100	19,3	a
45	19,6	a
30	21,0	a
15	22,0	a
0	22,6	a

Estatisticamente nenhuma das concentrações de H₂O₂ testadas foi superior ou diferente significativamente. Na série de sólidos, os SDT representam uma parcela de difícil remoção, pois correspondem à matéria recalcitrante do efluente. Este parâmetro indica que parte da matéria orgânica e inorgânica presente no efluente está dissolvida. Analiticamente substâncias ou partículas com diâmetros inferiores a 45 µm são considerados sólidos dissolvidos (Giordano, 2009). A Figura 4 mostra os índices de remoção dos sólidos dissolvidos durante o tratamento foto-oxidativo.

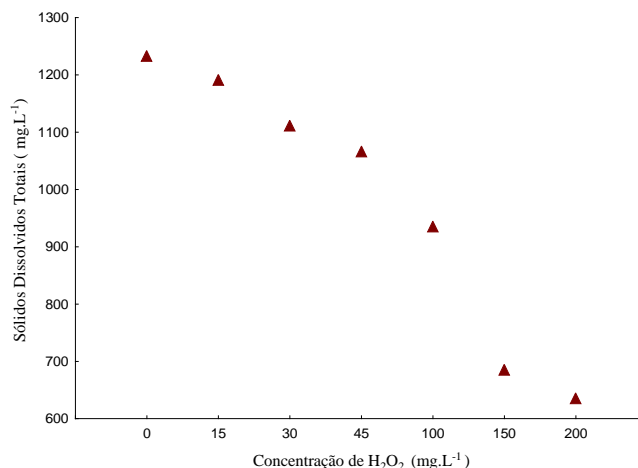


Figura 4. Redução da concentração de SDT após o tratamento foto-oxidativo.

Os melhores índices de remoção dos SDT ocorreram com a aplicação das maiores concentrações de H_2O_2 . Contudo os resultados não são satisfatórios. A remoção média alcançada com a aplicação as concentrações de 200, 150 e 100 $mg.L^{-1}$ foi de 20,3% enquanto que para as concentrações de 45, 30 e 15 $mg.L^{-1}$ a remoção foi somente de 9%. Estes resultados apontam a baixa eficiência do processo UV/ H_2O_2 para redução deste parâmetro. Um dos fatores que pode ter contribuído também para a baixa redução dos SDT é a correção do pH, que provoca o aumento de íons em solução e consequentemente acresce a concentração de SDT do efluente. A Tabela 3 apresenta os resultados estatísticos do teste de comparação múltipla de Tukey para os SDT.

Tabela 3- Resultados do teste de Tukey para os SDT.

H_2O_2	Média	Grupo
200	965,0	a
150	992,5	a
100	994,6	a
45	1088,3	a
30	1201,4	b
15	1238,5	b
0	1241,1	b

O teste de Tukey revelou que as concentrações de 200, 150, 100 e 45 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 foram diferentes e superiores às demais concentrações testadas.

CONCLUSÕES

A avaliação dos resultados obtidos no estudo do processo UV/ H_2O_2 aplicado no tratamento de efluentes das indústrias de papel e celulose permite as seguintes conclusões:

Na remoção dos ST e SST todas as concentrações de H_2O_2 testadas foram efetivas. Foram alcançadas remoções na ordem de 16 a 50% para os ST e de até 63% para os SST. Já para os sólidos dissolvidos, foi possível observar uma limitação do processo, a remoção máxima para este parâmetro foi de somente 20,3% com a aplicação das três maiores concentrações de H_2O_2 . Esta baixa eficiência pode estar relacionada com parâmetros operacionais do processo como o pH. Sua correção desencadeou um aumento de íons em solução que consequentemente aumentaram a concentração de SDT nas amostras.

As análises estatísticas permitiram avaliar separadamente o desempenho de cada concentração H_2O_2 aplicada no processo e considerando os índices de remoção baseados no teste de Tukey, dentre as 6 concentrações de H_2O_2 avaliadas, as que apresentaram melhores resultados para as variáveis monitoradas foram 100, 150 e 200 $mg.L^{-1}$ H_2O_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL K.J. Uso de água em Indústria de Papel e Celulose sob a Ótica da Gestão de Recursos Hídricos. 196 f. Tese de Doutorado em Engenharia Civil - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
2. APHA - American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 2005.
3. BAJPAI P. Bleach Plant Effluents from de Pulp and Paper. Springer Cham Heidelberg New York. 2013.
4. BRACELPA- Associação Brasileira de Celulose Papel. Relatório de sustentabilidade, p.1-46, 2010
5. COVINICH L.G., BENGOCHEA D.I., FENOGLIO R. J., AREAL M. C. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. American Journal of Environmental Engineering, p.56-70, 2014.
6. DE LA CRUZ N., GIMENEZ J., ESPLUGAS S., GRANDJEAN D., ALENCASTRO L.F. DE PULGARIN C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. Water Research, v.46, p. 947-957, 2012.

7. GIODANO G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2009.
8. LEGRINI O., OLIVEROS, E., BRAUN A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. Chemical Reviews v. 93, p. 671-698, 1993.
9. LOPEZ A., BOZZI A., MASCOLO G., KIWI J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.156, p.121-126, 2003.
10. MARTÍNEZ-HUITLE C.A., BRILLAS E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Applied Catalysis B: Environmental, v.87, 105-145, 2009.
11. POKHREL D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater-review. Science of Total Environment, v.333, p. 37-58, 2014.
12. QU X., GAO W.J., HAN M.N., CHEN A., LIAO B.Q. Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure. Bioresource Technology, v.116, p.1-8, 2012.
13. YUAN F., HU C., HU X., WEI D., CHEN Y., QU J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/ H₂O₂ process. Journal of Hazardous Materials, v.185, p. 1256-1263, 2011.
14. ZWAIN H. M., HASSAN, S. R., ZAMAN N. Q., AZIZ H. A., DAHLAN I. The start-up performance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for the treatment of recycled paper mill wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, v.1, p. 61-64, 2013.