

04 - 06  
OUTUBRO 2010

TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL

# USO DO SISTEMA FENTON PARA REDUÇÃO DE CARGA ORGÂNICA DO EFLUENTE HÍDRICO DE INDÚSTRIA DE CELULOSE



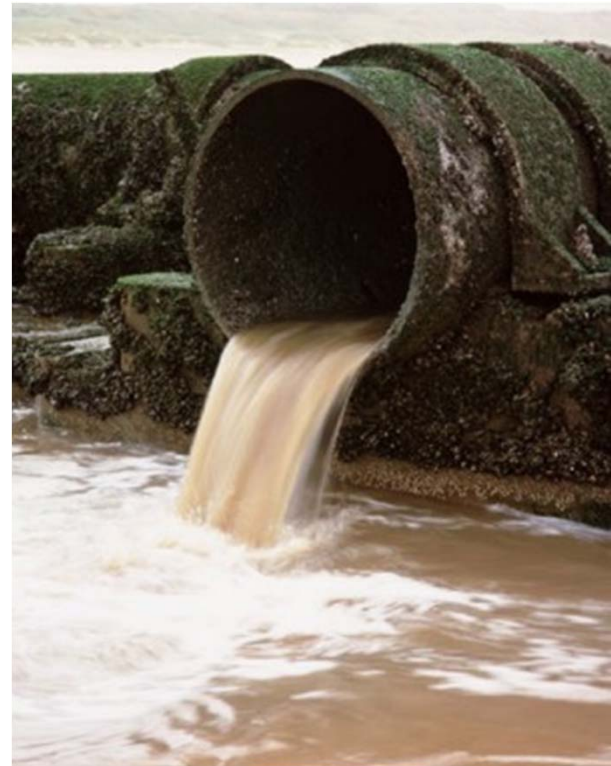
43º Congresso e Exposição Internacional  
de Celulose e Papel

*43<sup>rd</sup> Pulp and Paper International  
Congress & Exhibition*

**Evandro Silva dos Santos**  
**CMPC – Celulose Riograndense**



Os efluentes líquidos ao serem despejados, sem o devido tratamento, com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores.



Fonte: <http://www.folhadonorte.com.br>



Fonte: <http://www.clicrbs.com.br/rbs/image/2483900.jpg>

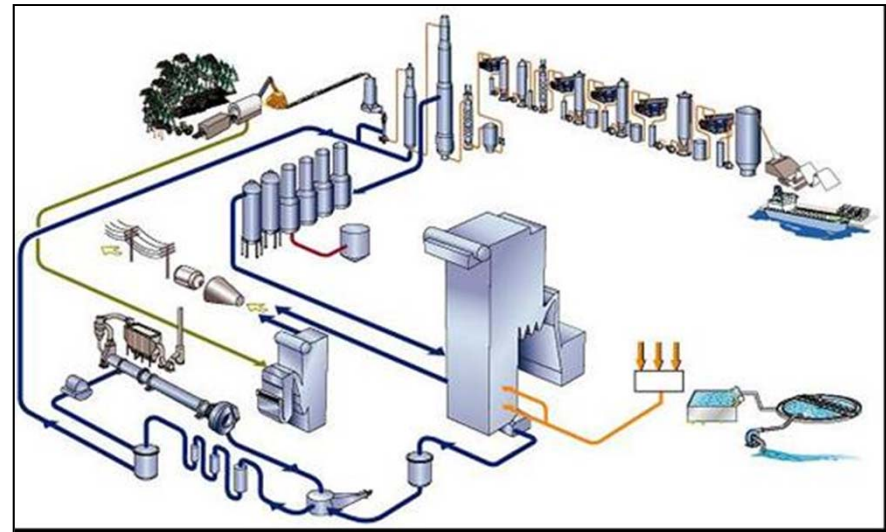
A poluição hídrica pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um corpo hídrico, capaz de ultrapassar os padrões estabelecidos para a classe, conforme o seu uso preponderante.

A legislação é a primeira condicionante para uma atividade de tratamento de efluentes industriais, sendo importante ressaltar que as diferenças das legislações muitas vezes inviabilizam a cópia de uma estação ou de técnicas de tratamento que apresente sucesso em um estado para outro.



Os processos de industriais geram uma quantidade de efluentes líquidos considerável, e em alguns casos com elevada concentração de poluentes.

Uma parcela significativa destes, na sua maioria de caráter orgânico, não é eliminada pelos tratamentos biológicos convencionais, sendo necessária sua remoção através da implantação de etapas terciárias de tratamento (SILVA, 2007) .



# Alternativas de tratamento

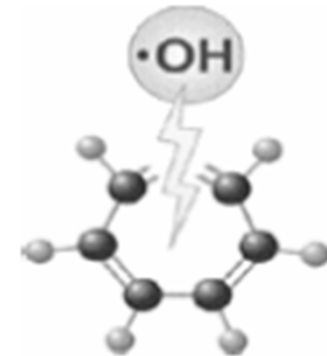
Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA's) vêm se destacando como uma poderosa ferramenta a ser utilizada na degradação destes poluentes, havendo uma vasta fonte de referenciais e aplicações destes processos no tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos (CUNHA et. al., 2007).

# Objetivo do trabalho

Avaliar a possibilidade de uso dos processos oxidativos avançados (POA's), após o tratamento secundário e verificar a viabilidade desta alternativa para degradação dos compostos orgânicos ainda remanescentes em efluente hídrico de uma fábrica de celulose branqueada de eucalipto, processo kraft.



Os POA's são baseados na geração de radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com várias classes de compostos orgânicos, resultando em sua mineralização, obtendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou gerando produtos mais biodegradáveis (MOTA et. al. 2005).



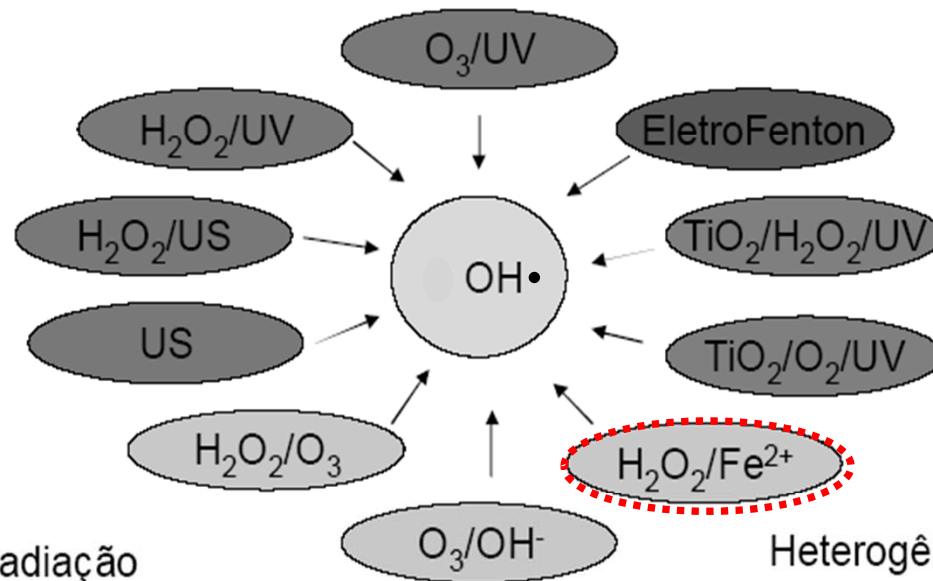


Os radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), são um dos agentes oxidantes mais reativos e cujo potencial de oxidação só é superado pelo flúor.

Oxidante	Potencial padrão de oxidação (eV)
Flúor	3,03
Radical Hidroxil	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato de Potássio	1,68
Dióxido de Cloro	1,50

Fonte: SILVA, 2007

## Sistemas de Tratamento



Homogêneos c/irradiação

Homogêneos s/irradiação

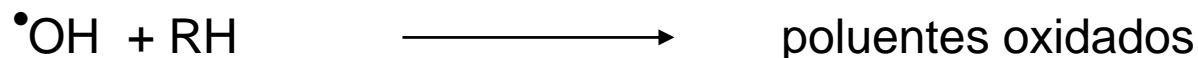
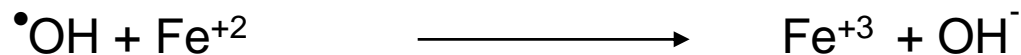
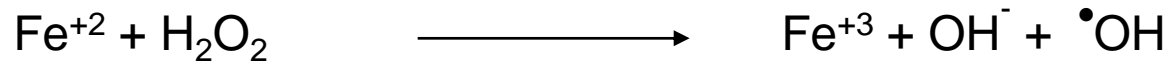
Heterogêneos c/irradiação

Heterogêneos s/irradiação

# Sistema Fenton

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Utilizando este reagente, muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo (CASTRO, 2001).

O radical ( $\bullet\text{OH}$ ) produzido, apresentado abaixo, reage rapidamente com substâncias orgânicas. Este radical tem provado ser efetivamente reativo com uma variedade de compostos como álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas, entre outros, presentes em soluções aquosas de águas residuais (RODRIGUES et. al., 2000).



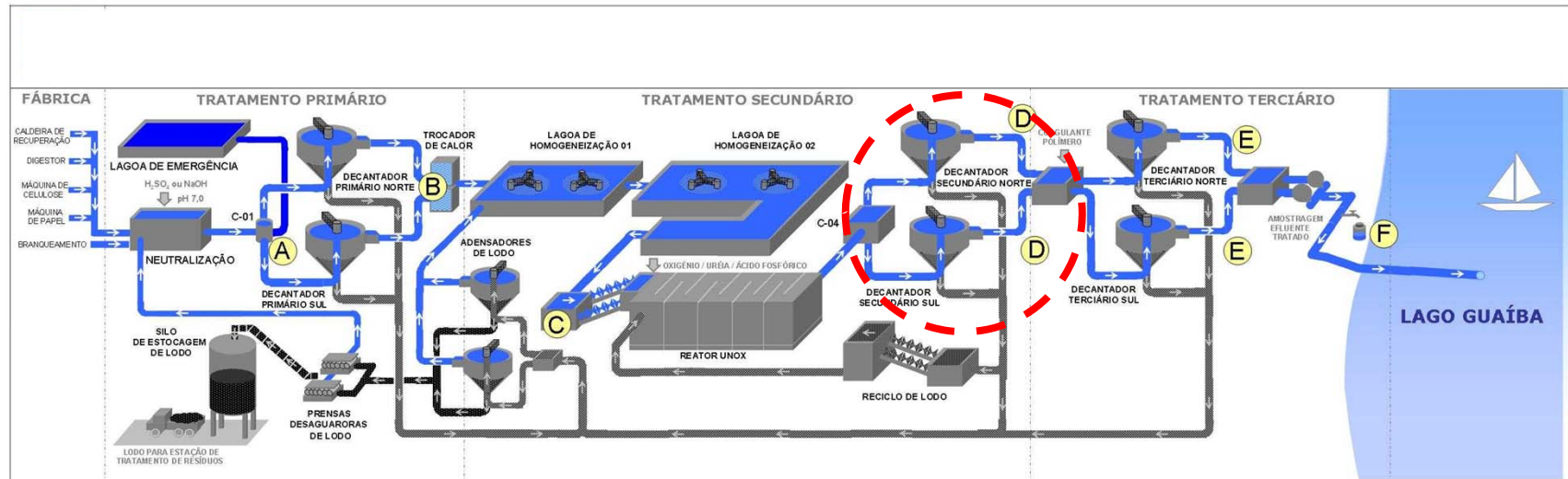
Se identificou a potencialidade de uso deste sistema no efluente industrial, com oportunidades de ganhos ambientais, operacionais e redução de custos.



Fonte: Autoria própria, 2009



## Efluente Secundário



Fonte: Banco de imagens CMPC Celulose Riograndense, 2009

- A – Neutralização
- B – Decantador primário
- C – Entrada tratamento biológico
- D – Decantador secundário
- E – Terciário
- F – Bombeio de efluente

# Seleção dos itens de controle



Fonte: Autoria própria, 2009

Para verificar a eficiência do sistema Fenton foram selecionadas como parâmetros: DQO (demanda química de oxigênio), cor aparente e turbidez como análises de controle, sendo avaliado o percentual de redução destes nas amostras tratadas em laboratório.

Os experimentos fatoriais  $2^k$  permitem a estimativa de todos os "k" efeitos principais de todas as interações de dois fatores, de todas as interações de três fatores, etc.

Nesta atividade, se trabalhou com planejamento de experimento  $2^3$  (2 níveis 3 fatores), analisados em duplicata na modelagem de concentração dos reagentes e tempo de reação.

As concentrações do íon ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) foram definidas em  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e os tempos de reação em uma e 4 horas.

Estas proporções foram estabelecidas com base em testes preliminares e na literatura consultada - relação entre os reagentes de 1:5 m/m.



Fonte: Autoria própria, 2009

Experimento fatorial  $2^K$  com 03 fatores

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)
A1	100	20	1
B2	100	40	1
A3	100	20	4
B4	100	40	4
C5	200	20	1
D6	200	40	1
C7	200	20	4
D8	200	40	4

Fonte: Autoria própria, 2009



Após testes iniciais foram definidas a fixação das seguintes variáveis.

- pH 3,5 ajustado após a adição dos reagentes;
- Temperatura ambiente;

O pH do meio reacional é fator determinante para a eficiência do processo (SILVA, 2007).



Fonte: Autoria própria, 2009

Para a realização das análises, preparação e tratamento da amostra foram utilizados os equipamentos:

Equipamentos utilizados para execução das análises

Análise	Equipamento	Marca	Modelo
DQO	Bloco de digestão	Oxylab	N1100
DQO	Titulador Automático	Metrohm	765
Amostra	Agitador Magnético	Fisatom	502
pH	pH-Metro	Mettler	Sevенеasy
Cor	Fotocolorímetro	Metrohm	662
Turbidez	Turbidímetro	Hach	2100P

Fonte: Autoria própria, 2009

Os ensaios foram executados conforme “*Standard Methods 2005, 21<sup>th</sup> Edition*”, sendo eles:

## Metodologia das análises utilizadas em laboratório

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Referência
DQO	mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	Digestão Refluxo Fechado	SM 21 <sup>th</sup> 5220 C
Cor	mg.L <sup>-1</sup> PtCo	Colorimétrico	SM 21 <sup>th</sup> 2120 C
Turbidez	NTU	Nefelométrico	SM 21 <sup>th</sup> 2130 B

Fonte: Autoria própria, 2009

Os cálculos apresentados tanto nos resultados quanto na validação, foram realizados com o software Statistica 8.0 - StatSoft Inc.

## Resultados da caracterização inicial do efluente secundário

Análise	Unidade	Resultado médio <i>in natura</i>
DQO	mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	275
Cor Aparente	mg.L <sup>-1</sup> PtCo	612
Turbidez	NTU	48

Fonte: Autoria própria, 2009



Fonte: Autoria própria, 2009

## Resultados após tratamento com sistema Fenton

Experimento	DQO ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	Cor Aparente ( $\text{mg PtCo} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Turbidez (NTU)
A1	113	300	6,1
B2	71	182	2,3
A3	101	170	2,2
B4	58	96	0,6
C5	117	220	4,6
D6	69	203	2,4
C7	76	103	2,1
D8	53	81	0,6

Fonte: Autoria própria, 2009



# Resultados obtidos

## Percentual de redução obtido

Experimento	Redução DQO (%)	Redução Cor Aparente (%)	Redução Turbidez (%)
A1	60	51	87
B2	74	70	95
A3	62	72	95
B4	79	84	96
C5	57	64	90
D6	74	67	95
C7	72	83	96
D8	81	87	99

Fonte: Autoria própria, 2009

# Resultados obtidos

Tabela completa

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	Red. DQO (%)	Red.Cor Aparente (%)	Red.Turbidez (%)
A1	100	20	1	60	51	87
B2	100	40	1	74	70	95
A3	100	20	4	62	72	95
B4	100	40	4	79	84	96
C5	200	20	1	57	64	90
D6	200	40	1	74	67	95
C7	200	20	4	72	83	96
D8	200	40	4	81	87	99

Fonte: Autoria própria, 2009

Um aumento na  $DBO_5$ , após o tratamento, indica sua maior facilidade de biodegradação (SCHRANK, 2007),

No caso do amostra em estudo obteve-se uma alteração na relação  $DBO_5/DQO$  de 0,012 para 0,12, onde se observa um incremento da biodegradabilidade na ordem de 10 vezes se utilizado o sistema Fenton como tratamento.



Fonte: Aurtoria própria, 2009

É possível identificar que o efeito catalítico do íon  $\text{Fe}^{+2}$  é relacionado com as concentrações deste, aumentando a eficiência do processo de oxidação, se comparado com as etapas que utilizaram concentrações mais baixas. Importante destacar que esse fato pode ser confirmado ao avaliarmos os dados da avaliação estatística por regressão linear múltipla, onde o fator Beta para o  $\text{Fe}^{+2}$  é de 0,84051.

Sumário da regressão para variável dependente: "% Red. DQO R= 0,9608 R <sup>2</sup> = 0,9232 Ajustado R <sup>2</sup> =0,9039 F(3,12)=48,070 p<0,0000 Std.Error of estimate: 2,6654						
N=16	b*	Std.Err. of b*	b	Std.Err. of b	t(12)	p-value
Intercept			38,7083	3,1096	12,4480	0,0000
[Fe]	0,8405	0,0800	0,7000	0,0666	10,5051	0,0000
T (h)	0,4353	0,0800	2,4167	0,4442	5,4402	0,0002
[H2O2]	0,1651	0,0800	0,0275	0,0133	2,0635	0,0614

Dados da avaliação estatística dos resultados obtidos  
Fonte: Autoria própria, 2009

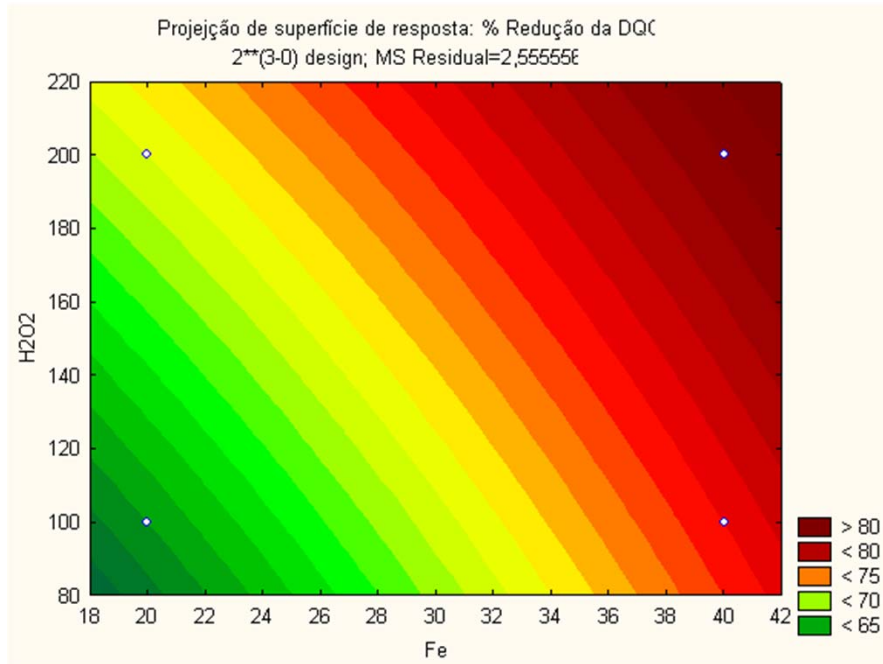
Foi realizado o teste de ANOVA, o qual identifica a relevância estatística dos 03 fatores avaliados ( $p < 0,05$ ) e de duas interações identificadas como relevantes. Sendo obtido  $R^2 = 0,9793$  para a variável dependente "% Redução da DQO".

ANOVA; Var.: "% Red DQO"; R-sqr=0,9793; Adj:0,9655 2**(3-0) design; MS Residual=2,5555 DV: % red DQO					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)[Fe]	784,0000	1,00	784,0000	306,7826	0,0000
(2)[H2O2]	30,2500	1,00	30,2500	11,8370	0,0074
(3)T (h)	210,2500	1,00	210,2500	82,2717	0,0000
1 by 2	4,0000	1,00	4,0000	1,5652	0,2424
1 by 3	16,0000	1,00	16,0000	6,2609	0,0337
2 by 3	42,2500	1,00	42,2500	16,5326	0,0028
Error	23,0000	9,00	2,5556		
Total SS	1109,7500	15,00			

Teste de ANOVA

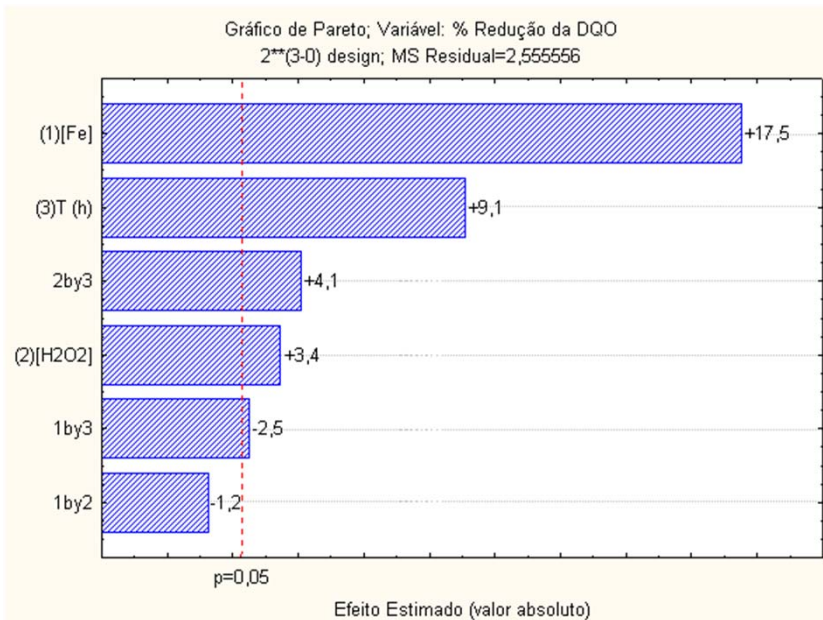
Fonte: Autoria própria, 2009





As curvas de nível obtidas permitem analisar a tendência da variável de resposta fixada, neste caso a concentração do íon  $Fe^{2+}$ .

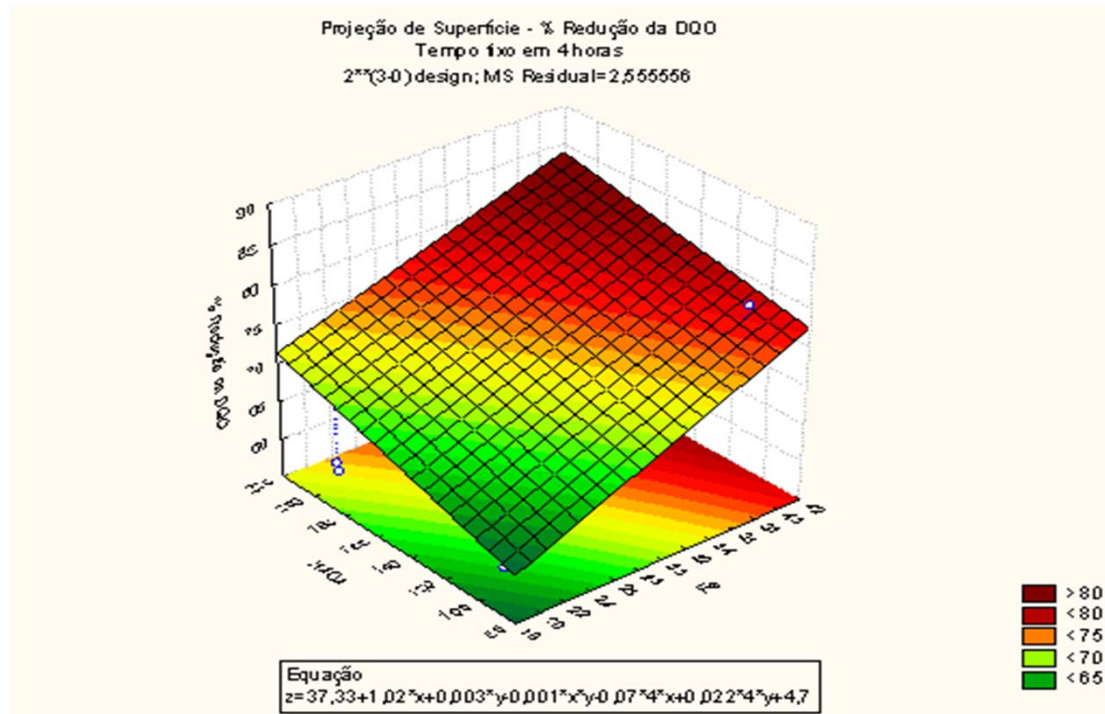
Ao longo de cada linha do gráfico, tem-se o valor da variável dependente “% Redução da DQO”.



As variáveis mais significativas segundo o gráfico Pareto, foram  $\text{Fe}^{2+}$  ; tempo e  $\text{H}_2\text{O}_2$  .

Do gráfico, verifica-se que os sinais positivos e negativos indicam que as variáveis devem ser usadas no seu nível superior ou inferior, respectivamente, para se obter melhor resposta do sistema.

$$\% \text{ Red. DQO} = C1 + K_1 * [\text{Fe}^{+2}] + K_2 * [\text{H}_2\text{O}_2] - K_3 * [\text{Fe}^{+2}] * [\text{H}_2\text{O}_2] - K_4 * T * [\text{Fe}^{+2}] + K_5 * T * [\text{H}_2\text{O}_2] + C2$$



Finalizada a validação técnica, foi realizado estudo preliminar de viabilidade econômica, pois em se tratando da produção de uma “*commodity*” este é um fator primordial. O custo do tratamento de efluentes na fábrica é bastante influenciado por fatores como ritmo de produção e continuidade operacional, podendo apresentar considerável variabilidade. Por este motivo a opção para análise econômica foi a de acompanhar os custos e consumos mês a mês e comparar com os valores caso fosse utilizado o processo em estudo.

Os produtos químicos utilizados, para efeito comparativo, foram o sulfato de alumínio pelo processo de tratamento atual e o peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso pelo processo alternativo (sistema Fenton). No período utilizado para análise comparativa, outubro de 2009 à março de 2010, identificamos vantagem ao processo alternativo em todos os 6 períodos analisados. A redução dos custos associada ao consumo de produtos químicos, observada no acumulado dos períodos analisados foi de aproximadamente 40%.



O processo de oxidação avançada pelo sistema Fenton, foi eficiente para a redução de carga orgânica da amostra testada. A redução obtida dos 03 parâmetros avaliados (DQO, cor aparente e turbidez) foram consistentes e com desempenho acima das expectativas, alcançando reduções superiores a 80% da carga medida como DQO.

Através dos resultados pode-se observar que as variáveis estatisticamente significativas para o processo de oxidação foram  $Fe^{2+}$ , tempo,  $H_2O_2$  e a interação entre as variáveis tempo e a concentração de peróxido. Tanto no gráfico de Pareto quanto na regressão linear múltipla.

Avaliaram-se condições experimentais indicativas de uma nova dimensão de tratamento. Este estudo propõe um sistema onde se pode modificar o conceito atual da etapa de tratamento terciário alterando ou consorciando o uso dos produtos químicos atualmente utilizados nas estações de tratamento de efluentes, o que poderá trazer benefícios operacionais, ambientais e econômicos.

- CASTRO, Pedro Joaquim; FARIA, Patrícia. **Projecto de investigação - oxidação química com reagente de fenton**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, julho de 2001. Disponível em: <<http://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>>. Acessado em 17 jul. 2009.
- CUNHA, Gabriela Miranda de Assis; NETO, Alcivan Almeida Evangelista; MEDEIROS, George Gonçalves Dantas de; SILVA, Douglas do Nascimento; MOTA, André Luís Novais; CHIAVONE-FILHO, Osvaldo. Uso do processo foto-fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **Anais...** do 4º PDPETRO, Campinas, 2007.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; **Standard methods for examination of water & wastewater**. Washington: EPA/APHA, 2005, 21st Edition.
- FLAHERTY, K. A.; HUANG, C. P., **Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for the Treatment of Refractory Wastewaters** apud CASTRO, J.P.; FARIA, P. Oxidação Química com Reagente Fenton. Projeto de Investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Departamento de Engenharia Química. 2001
- FRIZZO, Sonia Maria Bitencourt; SILVA, Maria Cládis Mezzomo da; FOELKEL, Celso Edmundo B. Contribuição ao estudo de efluentes de indústrias de celulose e papel. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.6, n.1, p. 129-136 - 1996.

- **MORAIS, Josmaria Lopes de. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. Tese de Doutorado no Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- **MOTA, André L. N.; MURANAKA, Cinthia Tiemi; MORAES, José E. F. ; NASCIMENTO, Cláudio A. O.; FILHO, Osvaldo Chiavone. Estudo do tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas, contendo compostos fenólicos, pelo processo foto-fenton.** Revista Petro & Química, Petróleo – Gás – Petroquímica – Química, 278, 50-55, 2005.
- **NETO, B.B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos.** Campinas, São Paulo. Editora da Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- **NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v.21, n.1, p.69 - 72, 1997.
- **RODRIGUES, A. N. M.; BERGAMASCO, R.; RODRIGUES, E. R. Estudo de um processo combinado para tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose.** Arq. Ciênc. Saúde Unipar, 4(3): 251-258. Curitiba, 2000.
- **SCHRANK, Silvia Gabriela. Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação.** 2007. Tese doutorado em engenharia química. Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- **SILVA, Teresa Cristina Fonseca da. Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.** 2007. Tese de mestrado apresentada na Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

# Agradecimentos

Agradeço aos colegas Patricia Bereta Pereira, Jeferson Lucimar R. Dias, Clovis Zimmer, Mario Pilla Rosito e Adriana Lopes Barros pelo trabalho e apoio neste projeto.



Muito obrigado!

Evandro S. Santos  
essantos@cmpcrs.com.br