

**XI SILUBESA*****Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental***

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II-150 – TRATAMENTO DO EFLUENTE PAPELEIRO KRAFT E₁ POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA PELA ADIÇÃO DE ÍONS METÁLICOS: Fe^{+2} e Mn^{+2}

Márcia Regina Assalin(1)

Bacharel em Química, graduada na Universidade Estadual de Campinas-Unicamp; mestrado em saneamento e ambiente, na Faculdade de Engenharia Civil – Unicamp com apoio da Fapesp. Desenvolvimento de projeto de doutorado em tratamento de efluente industrial, sob orientação do Professor Doutor Nelson Durán, no laboratório de química biológica, IQ Unicamp, com apoio da Fapesp.

Nelson Durán

Professor Titular IQ-UNICAMP, Ph.D. Química, University of Porto Rico, P.R.-USA e Coordenador do Núcleo de Ciências Ambientais da Universidade de Mogi das Cruzes.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Conceição, 154 – Jardim América – Indaiatuba – SP- CEP: 13330-000 – Brasil – Tel: (19) 3885-1104

 massalin@iqm.unicamp.br

RESUMO

Neste trabalho aplicou-se a ozonização catalítica na remediação do efluente papaleiro Kraft E₁ com intuito de aumentar a eficiência de remoção de cor, fenóis totais e principalmente da matéria orgânica presente no efluente, expressa como COD.

Os íons metálicos (Fe^{+2} e Mn^{+2}) foram adicionados na forma de seus respectivos sais solúveis, constituindo a catálise homogênea. A influência destes íons na eficiência do tratamento foi avaliada através da determinação de cor, fenóis totais e carbono orgânico dissolvido (COD).

Os resultados experimentais mostram que os íons metálicos influenciam na eficiência do processo de ozonização. A eficiência de remoção de carga orgânica atinge 5 % para o processo convencional, 6 % quando o íon Fe^{+2} é adicionado ao processo e 18 % quando Mn^{+2} está presente. A descoloração do efluente também é mais efetiva quando os íons metálicos estão presentes, sendo a presença do Mn^{+2} mais significativa. Resultados similares foram obtidos para a remoção de fenóis totais, resultando em 37 % de remoção pelo processo convencional e 47 % pela ozonização catalítica na presença de Mn^{+2} .

A carga de ozônio utilizada pelo processo de ozonização convencional e catalisada por Mn^{+2} foram determinadas. Após 45 minutos de tratamento, a carga de ozônio utilizada pelo processo convencional foi inferior àquela utilizada pelo processo catalítico. Esta diferença de consumo de ozônio pode ser um indício que a presença do metal viabiliza a reação do ozônio com os compostos orgânicos presentes no meio, resultando numa maior taxa de degradação da carga orgânica, como pode ser observado pelos valores de eficiência de remoção de COD apresentado.

PALAVRAS-CHAVE: Ozonização; efluente papaleiro; ozonização catalítica.

INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes.

Compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas

biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados, sendo então lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar.

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 e o próprio cloro. No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($\bullet \text{OH}$), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E^0 = 3,06 \text{ V}$), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes. Os processos que implicam na formação do radical hidroxila são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs).

A aplicação do processo de ozonização na remediação do efluente papaleiro tem se mostrado bastante eficiente na descoloração do efluente, na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente. É capaz de converter compostos de alta massa molar em ácidos orgânicos de reduzida massa molar, além de promover alterações na estrutura química da molécula.

Dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, bem como ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica (utilizando metais) constitui uma das mais recentes variações do processo de ozonização encontradas na literatura recente. Tanto a catálise homogênea como a heterogênea podem ser aplicadas e a capacidade de adsorção ou oxidação, características do catalisador, são utilizadas para aumentar a eficiência das reações de ozonização.

A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores do processo com objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. Dados da literatura indicam que a presença de íons metálicos aumenta a formação de radical hidroxila, o que possibilita um aumento na decomposição ou mineralização de substâncias orgânicas presentes. Dentre os íons metálicos utilizados (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}), o Mn^{+2} apresenta resultados mais significativos. Um exemplo de aplicação é na mineralização de uma solução de 2-clorofenol ($0,778 \text{ mmol L}^{-1}$) cuja remoção de COT aumentou de 11 para 38% com a adição de 1 mg L^{-1} de MnSO_4 , após 20 minutos de ozonização.

Arslan *et al.* compararam a eficiência da ozonização catalítica ($\text{O}_3/\text{Mn}^{+2}/\text{pH } 3$) e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pH } 7,5$ na descoloração e remoção de DQO de um efluente têxtil sintético, preparado com uma mistura de seis corantes reativos, sendo o pH deste efluente sintético igual a 10,9. Experimentos preliminares de otimização do processo foram realizados para indicar o pH e as doses ideais de H_2O_2 e Mn^{+2} . A cinética de descoloração para o processo $\text{O}_3/\text{Mn}^{+2}/\text{pH } 3$ foi maior, embora a completa descoloração tenha sido atingida após 30 minutos de tratamento, para ambos os processos. A remoção de COD não foi significativa, sendo as porcentagens de remoção encontradas iguais a 11 e 6% para os processos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pH } 7,5$ e ozonização catalítica, respectivamente. O efeito da adição do metal como catalisador do processo pode ter sido ocultado pela complexidade da matriz estudada, resultando em vários efeitos competitivos pelos radicais hidroxilas formados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente Papaleiro

O efluente utilizado foi obtido após o primeiro estágio de extração alcalina (E_1) de polpa de madeira de *Eucalyptus grandis* proveniente de uma empresa situada na região do município de Campinas. O efluente foi estocado em frascos plásticos, à 4°C .

Produção e medida de ozônio

O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro, utilizando-se um ozonizador marca OZOCAP ZT-2 (Inter Ozone Ingenieria Ecológica, Santiago-Chile), instalado no próprio laboratório. Este equipamento tem capacidade para gerar ozônio entre $0,20$ a $0,70 \text{ g h}^{-1}$.

O ozônio produzido foi determinado espectrofotometricamente a 258 nm ($\epsilon = 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) na fase gasosa, fazendo-se passar a mistura oxigênio-ozônio pela célula de fluxo.

Ozonização

As amostras do efluente Kraft E1, cujo pH foi ajustado para 3,5 (pela adição de H_2SO_4 5 mol L^{-1}) foram submetidas à ozonização à temperatura ambiente, durante 60 minutos, num reator tubular de fluxo ascendente com dispersor de vidro sinterizado, com capacidade para 500 mL, liberando o gás da base para o topo do reator.

Os íons metálicos (Fe^{+2} e Mn^{+2}) foram adicionados numa concentração de 5 mg L^{-1} , na forma de sais de sulfato. A vazão de entrada do gás foi de 15 L h^{-1} de O_2 . O sistema atingiu o estado estacionário para a produção de ozônio em 10 minutos.

Controle analítico

A amostras obtidas foram submetidas a determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), cor e fenóis totais. A descoloração do efluente durante a ozonização foi avaliada pela medida da absorbância 465 nm a pH 7,6.

A concentração de fenóis totais foi determinada pela reação de Folin-Ciocalteu, de acordo com o método padrão APHA, 1992. Carbono orgânico dissolvido (COD) foi medido por um analisador de carbono orgânico total, Shimadzu-TOC 5000, de acordo com metodologia APHA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho aplicou-se a ozonização catalítica na remediação do efluente papreiro Kraft E1 com intuito de aumentar a eficiência de remoção de cor, fenóis totais e principalmente da matéria orgânica presente no efluente, expressa como COD. Os íons metálicos foram adicionados na forma de seus respectivos sais solúveis, constituindo a catálise homogênea.

Pelos resultados preliminares obtidos, observou-se que a eficiência do processo aumentou pela adição de íons metálicos, sendo que o Mn^{+2} apresentou maiores taxas de remoção que o íon Fe^{+2} para todos os parâmetros estudados. A Figura 1 apresenta as taxas de remoção obtidas para a ozonização catalítica utilizando os íons estudados, bem como para o processo de ozonização somente.

Pelo processo de ozonização convencional, a eficiência de remoção de carga orgânica foi inferior a 5 %, aumentando para aproximadamente 6 % pela adição de Fe^{+2} atingindo até 18 % quando o Mn^{+2} foi adicionado. Os resultados obtidos corroboram com os dados encontrados na literatura. A presença de íons metálicos aumenta a formação de radical hidroxila, o que possibilita um aumento na decomposição ou mineralização de substâncias orgânicas presentes.

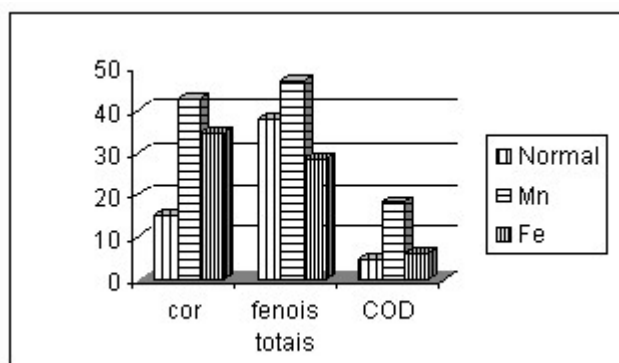


Figura 1. Eficiência de remoção de cor, COD e fenóis totais pela ozonização catalítica pela adição de Mn^{+2} e Fe^{+2} (5 mg L^{-1}) e ozonização

A influência dos íons metálicos é mais significativa na descoloração do efluente, embora a eficiência de remoção obtida na presença do íon manganês seja maior. Os resultados obtidos foram 34 % e 42 % na presença dos íons Fe^{+2} e Mn^{+2} . Resultados similares foram obtidos para a remoção de fenóis totais, resultando em 37 % de remoção pelo processo convencional e 47 % pela ozonização catalítica na presença de Mn^{+2} .

A Figura 2 apresenta a carga de ozônio utilizada nos processos de ozonização catalítica (Mn⁺²) e ozonização convencional. As cargas utilizadas após 45 minutos de tratamento, em ambos os processos foram bastante similares. O processo convencional teve um consumo de 219,3 mg L⁻¹ de ozônio, enquanto que no processo catalítico o consumo foi de 229,0 mg L⁻¹. Esta diferença de consumo de ozônio pode ser um indicio que a presença do metal viabiliza a reação do ozônio com os compostos orgânicos presentes no meio, resultando numa maior taxa de degradação da carga orgânica, como pode ser observado pelos valores de eficiência de remoção de COD apresentados.

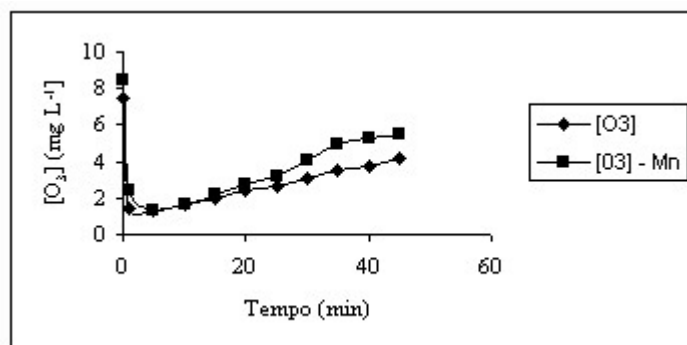


Figura 2. Carga de ozônio aplicada na ozonização convencional e catalítica (Mn⁺²).

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos foi verificado que a adição de íons metálicos aumenta a eficiência do processo de ozonização no tratamento do efluente papaleiro Kraft E₁.

A presença dos íons metálicos aumenta a eficiência do processo de ozonização, determinado pelo aumento de remoção de COD, fenóis totais e cor do efluente papaleiro. Dentre os íons metálicos estudados, o efeito do Mn⁺² na eficiência do processo de ozonização foi mais significativa. A eficiência de remoção obtida pelo processo catalisado com este íon foi de 42, 47 e 18 % para cor, fenóis totais e COD respectivamente. O aumento no grau de mineralização do efluente é bastante significativo principalmente se levarmos em consideração a limitação apresentada pelo próprio processo de ozonização na remoção da carga orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Freire, R.S.; Kubota, L.T.; Durán, N. Remediation and Toxicity Removal From Kraft E₁ Paper Mill Effluent by Ozonation, *Environmental Technology*. v.22, p.897-903, 2001.
2. Kunz, A.; Mansilla, H.D.; Durán, N. Degradation and Toxicity Study of Three Textile Reactive Dyes by Ozone. *Environmental Technology*. v. 23, p.911-918, 2002.
3. Arslan, I.; Balcioglu, I.A.; Tuhkanen, T. Advanced Treatment of Dyehouse Effluents by Fe (II) e Mn (II) Catalyzed Ozonation and the H₂O₂. *Water Science Technology*. v. 42, p.13-18, 2000.
4. Alvares, A,B,C.; Diaper, C.; Parsons, S.A. Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters – A Review. *Environmental Technology*. v. 22, p. 409-427, 2001.
5. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 ed. New York, American Public Health Association, 1992.