



# APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO O<sub>3</sub>/UV NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE

K. A. QUINTÃO<sup>1</sup>, L. G. DE SOUZA<sup>2</sup>, L. M. DA SILVA<sup>3</sup> e D. V. FRANCO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia

<sup>2</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Agronomia

<sup>3</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Química  
E-mail para contato: kevimarthuso@hotmail.com

**RESUMO** – A indústria do papel e celulose descarta no ambiente um grande volume de efluente, que originalmente apresenta coloração marrom e contém grande quantidade de substâncias tóxicas altamente poluidoras, como por exemplo a lignina. Neste trabalho foi avaliada a ozonização e o processo oxidativo avançado O<sub>3</sub>/UV para a redução da absorbância em UV<sub>254nm</sub> e da Demanda Química de Oxigênio de um efluente de uma indústria de celulose em dois valores iniciais de pH (10 e 7,9). Essas substâncias apresentam grande resistência aos processos convencionais de tratamento de efluentes e, assim, busca-se ferramentas mais eficientes para a degradação. Utilizou-se um reator em coluna de bolhas em escala de laboratório equipado com difusor de gás para aplicação do ozônio com recirculação em um reator fotoquímico anular contendo uma lâmpada UV. Verificou-se uma elevada percentagem de remoção (53%) e (64%) para os estudos utilizando os processos O<sub>3</sub> (pH 10) e O<sub>3</sub>/UV, respectivamente. Também verificou-se uma diminuição da absorbância em 254 nm que corresponde ao comprimento de onda dos compostos aromáticos. De um modo geral, o estudo revelou que o uso do processo O<sub>3</sub>/UV e/ou ozonização pode constituir um processo de tratamento alternativo para a remoção/degradação dos efluentes da indústria do papel e celulose.

## 1. INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos têm sido publicados com o objetivo de melhorar as tecnologias para minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes da indústria, não somente com o intuito de remover as substâncias recalcitrantes, mas também de elevar a mineralização. Esses compostos não são biodegradáveis pelos organismos biológicos presentes nos sistemas convencionais de tratamento, ou seria necessário mais tempo de contato, o que não é compatível com os tempos usuais praticados. Esses compostos podem ser bioacumulados e também podem possuir efeitos carcinogênicos e mutagênicos ao longo da cadeia alimentar (Almeida *et al.*, 2004, Coelho *et al.*, 2009).

As indústrias de papel e celulose utilizam grande volume de água em seus processos, que possuem altos teores de sólidos, matéria orgânica, compostos organoclorados e compostos coloridos, que são potencialmente poluidores. Estudos (Freire *et al.*, 2000; Perez *et al.*, 2002) revelaram que a oxidação de compostos refratários resulta em aumento da degradabilidade, diminuindo o tempo necessário para o tratamento biológico. Mais particularmente, a ozonização como pré-tratamento seguido por processo biológico tem sido estudado para diversos efluentes industriais, onde observou-se que a oxidação com ozônio pode converter compostos orgânicos de elevada massa molecular em compostos de baixa massa molecular, aumentando assim a tratabilidade desses efluentes (Freire *et al.*, 2000).

O uso da oxidação como forma de tratamento de efluente já é considerada um tratamento eficaz, através do uso de radicais hidroxila,  $\text{OH}^\bullet$ , que podem atuar diretamente no tratamento, degradando substâncias orgânicas presentes no meio, ou então na morte de patógenos presentes no efluente (Da Silva, 2003; 2006). A ozonização é um processo de oxidação química que decompõe moléculas complexas e de difícil degradação em moléculas mais simples. Podem ser formados  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou então moléculas mais simples, quando esta decomposição é parcial (Coelho *et al.*, 2009)

Para o uso da tecnologia da ozonização existem alguns fatores que podem influenciar diretamente na sua eficácia. A velocidade que a reação ocorre e a capacidade de transferência de massa do  $\text{O}_3$  (g) (como gás) para o  $\text{O}_3$  (aq) (no meio aquoso) influenciam diretamente no resultado deste tratamento. As propriedades do efluente também estão diretamente relacionadas com este processo, pois sua viscosidade e a coluna de líquido utilizado se apresentam como variáveis no sistema (Da Silva, 2006). Para este processo existem duas reações que determinam sua eficácia, onde a primeira, consiste na dissolução do ozônio como gás para o meio aquoso e a etapa de degradação do composto alvo. Para que a primeira etapa seja cumprida com mais eficácia condições podem ser aplicadas ao sistema. Uma delas seria o pH, o qual é um fator muito importante para este tipo de processamento, uma vez que quanto mais básico é o meio, a velocidade de decomposição de  $\text{O}_3$  na água tende a aumentar (Da Silva, 2006). Mas além do uso de um método para um pH mais alto, pode-se também empregar outros processos que auxiliem na produção de tais íons, como é o caso do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e/ou da luz UV.

Os usos dos POA têm-se mostrado uma ferramenta eficiente no tratamento de efluentes, por se tratarem de uma classe que não especifica muito os seus compostos alvo, principalmente durante o processo quando indiretamente o  $\text{OH}^\bullet$  é produzido e seu poder de atuação mais elevado, demonstra uma eficiência maior.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar os processos oxidativos avançados – (POA) do tipo  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$  como um potencial processo de tratamento para aumentar a degradabilidade de um efluente real de uma indústria de celulose.

### 3. METODOLOGIA

Foi coletado um efluente de uma indústria que atua no estado de Minas Gerais e que produz celulose kraft branqueada. Para o tratamento, a amostra foi diluída na proporção de 1:5 e também foi realizada uma filtração para retirada de alguns sólidos presentes na amostra.

O sistema utilizado para realização da degradação oxidativa consistiu de um reator do tipo coluna de bolhas na condição de batelada com recirculação de volume igual a 2,0 L. O sistema conectado a uma bomba fazia com que a amostra recirculasse passando primeiramente por um pH-metro onde o eletrodo foi conectado na tubulação viabilizando monitorar o pH da solução durante o experimento e assim realizar o controle do mesmo adicionando uma solução de NaOH ( $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) através de uma seringa em pequenas quantidades. O sistema utilizado é mostrado na Fig. 1.

Figura 1 - Sistema  $\text{O}_3/\text{UV}$  utilizado para a degradação do efluente (A) reator em coluna de bolhas; (B) bomba centrífuga de 30 W; (C) Ponto de coleta de alíquotas e medidor de pH; (D) Reator fotoquímico anular de luz UV; (E) Termômetro; (F) Dispositivo de ajuste do pH; (G) Compressor de ar e (H) Ozonizador do tipo corona.



No sistema também foi utilizado uma fonte de luz ultravioleta (30 W,  $p = 7,0 \times 10^{-3}$  torr, e emissividade de  $\approx 85\%$  em 253,7 nm) da marca ECOLUMÉ ZW 30 W. O raio da lâmpada é de 1,5 cm. Como o tubo de PVC possuía um raio interno de 2,43 cm, temos que a área da seção transversal era de  $11,48 \text{ cm}^2$ . Com o comprimento de 87 cm, tem-se um reator anular de  $998 \text{ cm}^3$ . No sistema havia também um termômetro. Dentro do reator foram borbulhados na amostra através de três difusores porosos uma mistura de ozônio e oxigênio produzida a partir de uma unidade geradora de ozônio IPABRAS, alimentada com ar, que produz cerca de

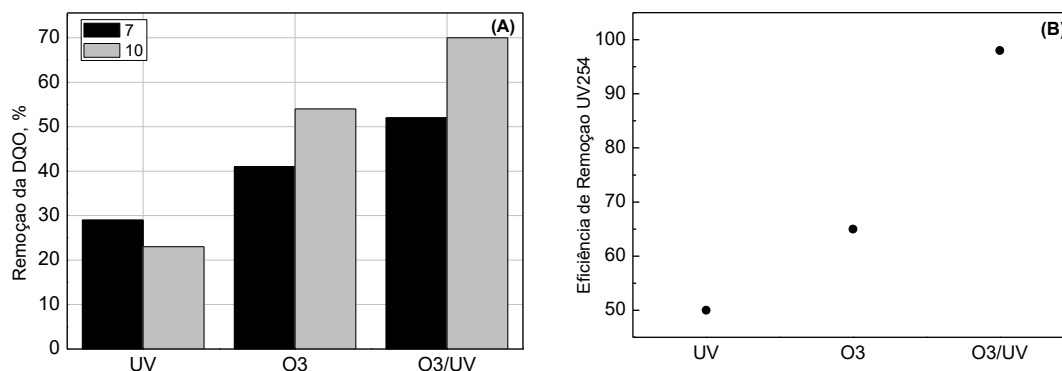
1 g h<sup>-1</sup> de ozônio, num fluxo de 35 L min<sup>-1</sup>. O fluido dentro do reator em coluna de bolhas passou por uma bomba centrífuga para recircular a uma vazão de 10,0 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

A amostra de 2 L foi colocada no reator em coluna de bolhas onde foram realizados os experimentos. No sistema foi utilizada uma tubulação, onde era possível retirar alíquotas e assim monitorar o andamento do experimento. As alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min, as alíquotas retiradas tinham por volta de 10 mL. Foram realizados três ensaios de degradação com as amostras de efluente. Primeiramente, foram realizados os ensaios com os processos UV e O<sub>3</sub> separado e combinado em pH 7,8 (da amostra) e depois em pH 10. Todos os experimentos foram realizados em triplica. Das amostras coletadas realizou-se as análises de DQO e absorbância.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2A mostra a porcentagem de degradação do efluente em função do pH e do tipo de tratamento.

Figura 2: (A) Porcentagem de remoção da DQO em função do processo e do pH após 120 minutos de tratamento. (B) Eficiência de Remoção da absorbância em 254 nm após 120 minutos de tratamento em pH 10.



De acordo com a Figura 2(A) tem-se que a degradação em pH 7,9 para o fotólise é cerca de 29%, enquanto no pH 10 a degradação é de 23% ao final dos 120 min. Para a fotólise tem-se que o decaimento ocorre devido a absorção dos fótons de luz em 253,7 nm pelos componentes do efluente o que ocasiona a fotodegradação do mesmo. A eficiência da luz UV pode ter diminuído em função do aquecimento e/ou formação de lodo superfície da lâmpada. Já com o ozônio pode-se perceber que em pH 7,9 a degradação foi de 41%, e em pH 10 a degradação alcançou 54% após 120 min de reação. Isto se deve ao fato de que no pH mais básico, os radicais hidroxilas responsáveis pela oxidação, estão em maior concentração no meio, sendo mais provável que a oxidação ocorra neste sistema, pois a concentração maior possibilita uma maior chance de choque entre as moléculas reagentes. Já no sistema onde o pH foi mais próximo a neutralidade, a oxidação da matéria orgânica foi realizada pelo ozônio e pelo radical, porém o radical é menos seletivo que o ozônio.

Pela análise da Figura 2A tem-se também que a degradação no sistema  $O_3/UV$  foi maior de todos os sistemas estudados. A degradação máxima alcançada pelo sistema  $O_3/UV$  foi de 70%, enquanto para a ozonização foi de 54% e processo de UV foi de 29% em pH 10. Isto demonstra que o processo combinado  $O_3/UV$  que induz uma maior geração de radicais  $OH^\bullet$  é mais efetivo para a degradação oxidativa da matéria orgânica, sendo este o mais passível de ser implementado em casos reais. Também foi observado nos estudos de degradação (dados não mostrados) que o processo  $O_3/UV$  alcança elevada remoção de DQO (~60%) em 60 minutos de experimento, indicando que o tempo do tratamento pode ser reduzido pela metade quando comparados com o tratamento somente com  $O_3$ , que necessita de 120 minutos para remover cerca de 50% da DQO.

Os processos de oxidação avançados são utilizados em alguns casos para diminuir a toxicidade do efluente. Beltrán *et al.* (2004) relataram o processo de oxidação avançado  $O_3/UV$  como um pré-tratamento para diminuir a toxicidade para o lodo ativado e remover compostos recalcitrantes. A pré-ozonização é utilizada para reduzir o tempo de tratamento biológico aeróbio, por exemplo, para efluente da indústria de óleo de oliva (Beltrán *et al.*, 2000) alcançado uma diminuição da DQO de até 55%, de um efluente contendo 75% de compostos aromáticos e 67% de fenóis.

O uso da ozonização pela via radicalar também foi aplicada para efluentes da indústria da celulose, a fim de determinar a remoção de cor e diminuição da toxicidade. Freire *et al.* (2000) relataram uma eficiência de 70% na remoção de compostos fenólicos, através da via indireta, utilizando uma dose de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  durante 60 min de tratamento, o que comprova a eficiência do ozônio no tratamento de compostos orgânicos.

A Figuras 2B mostra a porcentagem de remoção da Abs em 254 para os tratamentos UV,  $O_3$  e  $O_3/UV$  em pH 10. Pode-se observar que para todos os tratamentos houve uma redução no valor de absorbância. Em relação aos tratamentos estudados, observa-se que a redução foi mais efetiva para o sistema  $O_3/UV$ . Como os valores da remoção da absorbância com o sistema  $O_3/UV$  foram maiores, tem-se que este é mais eficiente para remoção das espécies aromáticas. Este resultado obtido indica uma conversão muito grande das espécies aromáticas em substâncias mais simples e, portanto de menor toxicidade.

## 6. CONCLUSÃO

A degradação para os diferentes sistemas em pH mais básico se demonstrou mais eficiente, pois o radical hidroxila possui um poder de oxidação maior que o ozônio e também por este ser menos seletivo. Em um pH mais neutro para a ozonização foi encontrada uma degradação de 41%, enquanto no pH 10 a degradação foi de 54%. Portanto a via de oxidação indireta é mais eficiente do que a direta com ozônio.

Visando diminuir o tempo de retenção hidráulica no tratamento biológico, a ozonização ou o POA pode ser utilizado como uma forma de pré-tratamento, pois haverá uma diminuição da toxicidade do efluente e as moléculas serão mais biodegradáveis.



CONGRESSO BRASILEIRO  
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM  
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019  
Uberlândia/MG



## 7. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. *Quim. Nova*, v. 27, p. 818-824, 2004.
- BELTRÁN, F. J. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.
- BELTRÁN, J & TORREGROSA, J.; DOMÍNGUEZ, J.; GARCIA, J. Ozonation of black-table-olive industrial wastewaters: Effect of an aerobic biological pretreatment. *J. Chem. Technol Biotechnol.* v. 75, p. 561 – 568, 2000
- COELHO, A. D.; SANS, C.; AGUERA, A.; GOMEZ M. J.; ESPLUGAS, S.; DEZOTTI, M. et al. Effects of ozone pré-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci of the Total Environt*, v. 407, p. 3572-3578, 2009.
- DA SILVA, L. M.; SANTANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C. Electrochemistry and Green Chemical Processes: Electrochemical Ozone Production. *Quim. Nova*, v.26, p.880-888, 2003.
- DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. *Quim. Nova*, v. 29, 310-317, 2006.
- FREIRE, R.S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone, *Environ Technol*, v. 21, p. 717-721, 2000
- PEREZ, M; TORRADES, F.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Treatment of bleaching Kraft mill effluents and polychlorinated phenolic compounds with ozonation. *Chem. Technol. Biotechnol.* v. 77, p. 891-897, 2002.