

ENGENHARIA AMBIENTAL NA INDÚSTRIA

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO UV/H₂O₂ NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS EM EFLUENTE ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE MADEIRA.

Maria de Fátima Zarpelon – mariazarpellon@hotmail.com
Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO

Kely Viviane de Souza – kelyvdesouza@gmail.com
Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO.

Resumo: Atualmente tem-se aumentado a visibilidade das causas ambientais e conseqüentemente a preocupação com a qualidade da água, bem como seu uso e disposição, devido à disponibilidade de mananciais não contaminados encontrar-se cada vez mais escassa. Uma gama de efluentes industriais, como as Indústrias de Tratamento e Beneficiamento de Madeira, não apresentam seus parâmetros de qualidade dentro dos índices permitidos na legislação (principalmente compostos orgânicos persistentes), mesmo sendo submetidos aos tratamentos convencionais, fazendo-se necessária a busca de alternativas de tratamentos mais eficazes. Porém, mais do que desenvolver tecnologias inovadoras de tratamentos, é fundamental que se garanta que os processos ocorram com a mínima geração de resíduos. Sendo assim, os processos oxidativos avançados (POA) se destacam, na degradação de poluentes resilientes à outros tratamentos. Assim, o intuito do presente trabalho baseou-se em testar a eficiência do processo UV/H₂O₂ para a degradação de compostos fenólicos em efluente de beneficiamento da madeira. As variáveis [H₂O₂] e pH foram otimizadas via planejamento fatorial. O melhor resultado da otimização foi para 100 mg/L de H₂O₂ e pH=3. Através do processo UV/ H₂O₂ obteve-se 90,3% na redução da concentração de fenóis após 15 minutos de tratamento, evidenciando que o processo é uma tecnologia eficiente no tratamento de efluentes Indústrias de Tratamento e Beneficiamento de Madeira.

Palavras-chave: POA, tratamento, efluente industrial.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O alto grau de contaminação das águas, do solo e da atmosfera, aliado à tendência do esgotamento de recursos naturais renováveis, à possibilidade de perdas irreparáveis na biodiversidade e à ocorrência de acidentes ambientais de grandes proporções, resultam em discussões de alternativas que mitiguem ou evitem esses danos. A poluição dos recursos hídricos é um dos problemas ambientais mais amplamente discutidos na atualidade, a qual vem sendo agravada principalmente pela atividade industrial e pelo crescimento populacional. Entre as várias fontes de contaminação ambiental, as indústrias merecem destaque, pois liberam uma significativa quantidade de poluentes.

Mesmo a atividade industrial alterando tanto a qualidade da água como do solo ou do ar, é atribuída maior atenção à poluição da água, a qual além de ser indispensável para a formação e manutenção da vida, encontra-se com sua disponibilidade cada vez mais escassa (Pereira e Freire, 2005).

Nesse sentido, a indústria madeireira deve receber uma especial atenção, pela utilização em larga escala de seus produtos nos mais diversos setores, e pela sua importância singular à economia brasileira, utilizando em seu processo produtivo elevados volumes de água e, conseqüentemente, gerando grande quantidade de efluente a ser tratado.

Os efluentes oriundos dessas indústrias possuem vários tipos de contaminantes, porém dar-se-á uma maior ênfase aos compostos orgânicos fenólicos. A Resolução 397/08 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições de 0,5 mg.L⁻¹ de fenóis totais. Esses compostos apresentam maior resistência de degradação via processos de tratamento convencionais.

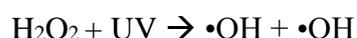
Em relação aos processos de tratamento de resíduos industriais, existem aqueles tradicionais e ainda muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, tratamento biológico e incineração, entre outros. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser levados em conta parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requeridos e impactos no meio receptor (Sperling, 1996).

Os Processos Oxidativos Avançados, surgem então como uma alternativa interessante no tratamento de efluentes Industriais, como um polimento, associado aos tratamentos convencionais. Esses processos caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (Teixeira e Jardim, 2004). Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (Mansilla et alii, 1997).

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre eles, pode-se citar a fotólise de peróxido de hidrogênio, a ozonização, o processo fenton ou foto-fenton e a fotocatalise heterogênea.

Entre os principais processos oxidativos avançados, destaca-se o processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta, que é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente (Teixeira e Jardim, 1998). Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes. O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H₂O₂ (Huang et al 1993).

Equação 1- Representação da formação de radicais hidroxila através da fotólise.



Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a degradação de compostos fenólicos oriundos de efluente de indústria de beneficiamento de madeira, através de processo UV/H₂O₂.

2. METODOLOGIA

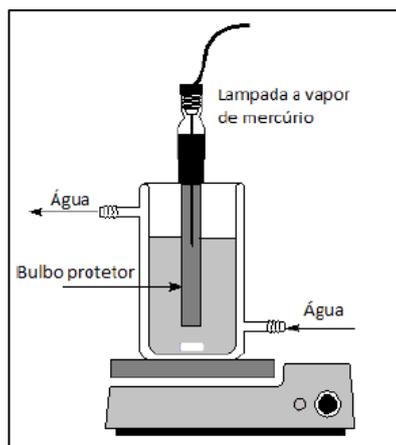
O efluente foi cedido por uma Indústria de beneficiamento de madeira, da cidade de Irati, localizada na região Centro-sul do Paraná. A empresa em questão utiliza como matéria prima o *pinus taeda* e *elliottis* reflorestado para a fabricação de serrados e laminados.

A Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da empresa recebe todos os efluentes líquidos oriundos do processo produtivo, e compreende em: uma lagoa de decantação, uma lagoa de aerção e uma lagoa de armazenamento (reuso). O ponto de coleta das amostras para esta pesquisa foi na lagoa de armazenamento.

2.1.Luz Artificial

Os experimentos foram realizados em um reator de bancada com capacidade de 300 mL, refrigeração por água e sistema de agitação magnética, conforme ilustrado na Figura 1. O processo foto-Fenton foi assistido por radiação artificial por lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, a qual foi inserida na solução envolta por um bulbo de quartzo.

FIGURA 1 - Representação esquemática do reator fotoquímico operado com radiação artificial

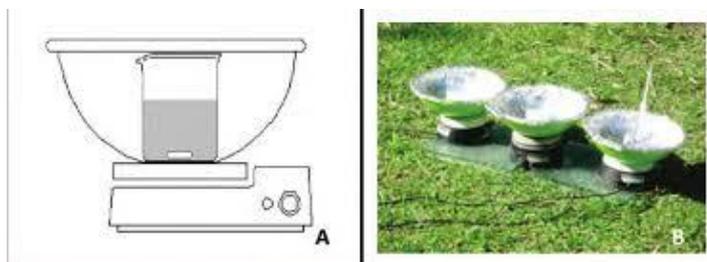


Durante o tratamento utilizou-se 250 mL de efluente em condições experimentais: pH = 3 e $[H_2O_2] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, valores otimizados segundo planejamento fatorial 2^2 , com ponto central. O tempo de reação adotado foi de 15 minutos

2.2.Luz Solar

Os estudos assistidos por radiação solar foram desenvolvidos em um béquer de 250 mL de capacidade, equipado com sistema de agitação magnética e coletor solar parabólico revestido de alumínio (Figura 2). O tempo de reação utilizado foi de 15 minutos. Os experimentos foram conduzidos na cidade de Irati (Latitude: 25° 28' 02" S e Longitude: 50° 39' 04" W) durante o mês de abril, entre 13h00min e 14h00min. Nestas condições, a intensidade média da radiação UVA foi da ordem de $2,15 \text{ mWcm}^{-2}$, medição realizada com radiômetro Vilber Lourmat®-VLX 3W, com sensor de 254 nm.

FIGURA 2 - (A) Representação do reator fotoquímico de radiação solar e (B) Foto do sistema.



Em ambos os tipos de luz, alíquotas foram coletadas a cada cinco minutos e submetidas à análise. O controle analítico baseou-se nas seguintes análises: a) perfil espectrofotométrico (espectrofotômetro UV-Vis da HACH modelo 6000), monitorando a região compreendida entre 200 e 700 nm; b) determinação da demanda química de oxigênio (5220D); c) turbidez (2130B); d) cor verdadeira (2120C); e) fenóis totais (5550B).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do efluente bruto

TABELA 1 - Caracterização do efluente bruto

Parâmetro	Efluente Bruto
pH	7,0
Turbidez (uT)	689,0
Cor verdadeira (mg.L ⁻¹ PtCo)	523,0
DQO (mg.L ⁻¹)	32,5
Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	10,4

É possível observar pela Tabela 1, que a concentração de fenóis está acima da normativa vigente para o lançamento de efluentes em corpo hídrico. Essas substâncias são recalcitrantes e podem estar conferindo cor ao efluente, uma vez que o valor deste parâmetro encontra-se elevado mesmo após já ter passado por um processo biológico, o qual não é eficiente para remoção de cor. Sendo assim, torna-se necessário o estudo de um tratamento que promova a redução destes parâmetros de maneira mais efetiva, como o processo UV/H₂O₂.

3.2. Estudo realizado com o tratamento UV/H₂O₂

TABELA 2 - Planejamento fatorial 2² (com ponto central) utilizado para verificar o efeito do pH, e da [H₂O₂] na degradação do efluente pelo processo UV/H₂O₂ utilizando luz artificial e suas respectivas respostas.

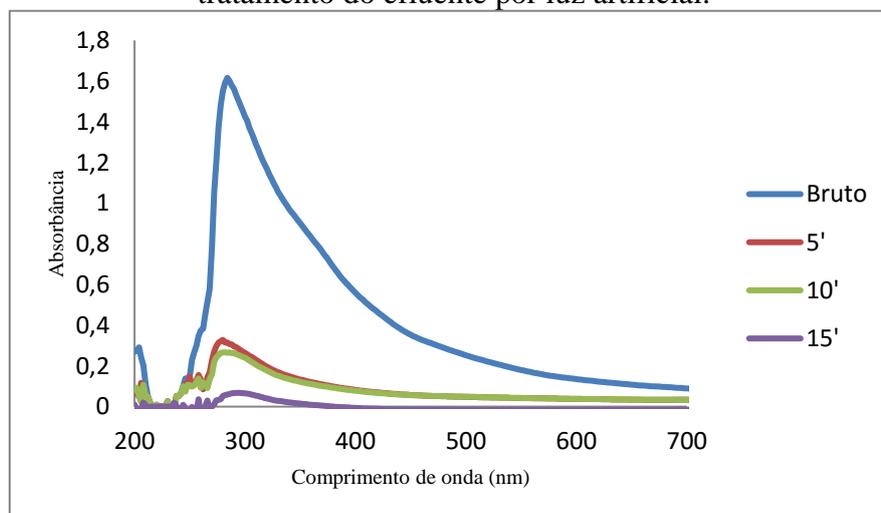
Experimento	pH	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Resposta (redução do pico espectral em 280 nm) %
1	3	100	98,39
2	3	150	98,39
3	9	100	16,81
4	9	150	25,84
5	7	200	1,11
5	7	200	1,95
5	7	200	2,00

A redução do pico espectral em 280 nm foi escolhido como resposta, uma vez que este foi o sinal de maior intensidade apresentado pelo efluente, o qual está relacionado à matéria orgânica.

Com os resultados do planejamento fatorial, pode-se observar que as condições do experimento 1 representadas por: pH 3 e concentração de H₂O₂ de 100 mg.L⁻¹, apresentaram maior eficiência em tempo de reação de 15 min, apresentando diminuição do pico espectral em 280 nm, mais significativa (98,39%). O experimento 2 apresentou a mesma redução, porém a utilização de uma concentração superior não é justificada, uma vez que apresentou a mesma eficiência em relação ao experimento 1.

Após a determinação das condições ideais de reação, foi realizado um estudo para otimização do tempo de tratamento necessário, promovendo três coletas nos quinze minutos de tratamento (uma cada cinco minutos), visando a análise de degradação de fenóis.

FIGURA 3 - Modificação do perfil espectral nos tempos de coleta para avaliação do tratamento do efluente por luz artificial.

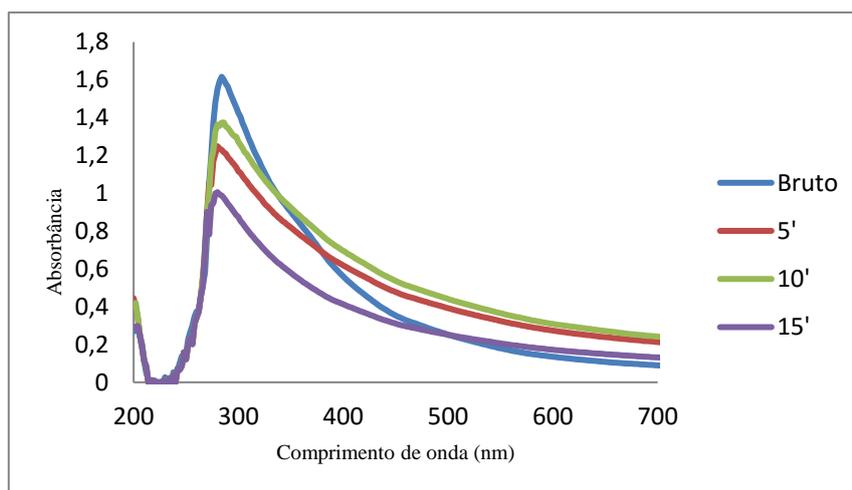


A região do espectro entre 200 e 350 nm indica a carga orgânica, enquanto a região entre 350 e 700 nm, indica a cor.

Pelo perfil espectrofotométrico foi possível verificar que até os 15 minutos de tratamento houve gradativa e significativa redução do pico espectral correspondente à carga orgânica, resultado este que corrobora com os ensaios realizados de fenóis totais, que também apresentaram significativa redução (90,3%). O parâmetro cor verdadeira também apresentou redução evidente tanto no ensaio analítico quanto na redução de área espectral.

Embora a elevada eficiência de degradação dos processos oxidativos avançados assistidos por radiação artificial tenha sido amplamente estudados a sua utilização em escalas maiores não tem sido muito explorada, principalmente em função do elevado custo associado ao uso de fontes artificiais de radiação (Malato et al., 2009). Deste ponto de vista, o desenvolvimento de sistemas assistidos por radiação solar se apresentam extremamente convenientes, apresentando-se como uma alternativa sustentável e com baixo custo de instalação. Nesse sentido foi elaborado um estudo preliminar para luz solar, utilizando as mesmas condições experimentais adotadas no tratamento em que foi utilizada luz artificial.

FIGURA 4 - Modificação do perfil espectral no estudo do tratamento em luz solar.



Analisando o pico espectral, observa-se que houve redução da carga orgânica em relação ao efluente bruto, porém se mostrou menos eficiente em relação ao uso da luz artificial, mais uma vez corroborando com o controle de fenóis totais, que apresentou valor de $2,55 \text{ mg/L}^{-1}$. O resultado em questão já era esperado, uma vez que para promover a quebra eficiente da molécula de H_2O_2 na reação mostrada na Equação 1, faz-se necessário a incidência de um valor de energia superior à 254 nm. Cerca de metade da energia solar, é emitida como luz visível, nas frequências mais altas do espectro eletromagnético, e o restante nas frequências do infravermelho próximo, e do ultravioleta. É importante salientar que a eficiência dos processos mediados por radiação solar é fortemente influenciada pelas condições meteorológicas, o que faz com que a incidência fotônica seja bastante variável. Uma alternativa possível para melhores resultados utilizando a luz solar seria o aumento do tempo de reação, sendo esse superior a 15 minutos, bem como a utilização de reatores tubulares, o que favorece a incidência da radiação solar de maneira mais homogênea.

Este estudo se mostra importante, pois a utilização da radiação solar permite uma maior aplicabilidade em escala industrial, devido à facilidade operacional do tratamento e o baixo custo associado a sua instalação, uma vez que utiliza somente luz natural e H₂O₂.

3.3. Caracterização do efluente tratado e normativa vigente

TABELA 3 - Caracterização do efluente bruto e após o tratamento escolhido em luz solar e artificial. Condições de qualidade de água estabelecidos para classe 3, segundo CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011.

Parâmetro	Efluente Bruto	Luz solar	Luz artificial	Limite
pH	7	4,0	4,0	5 a 9
Turbidez (uT)	689	93,0	16,8	100
Cor Verdadeira (mg.L ⁻¹ PtCo)	523	168,0	120,0	75
DQO (mg.L ⁻¹)	32,5	6,3	1,1	60% de remoção
Fenóis Totais (mg.L ⁻¹)	10,4	2,5	1,0	0,5

Analisando a tabela 3, observa-se que a luz artificial apresentou eficiência superior à luz solar, que por sua vez apresentou diminuição significativa dos parâmetros analisados.

Tanto na luz solar quanto na artificial, mesmo fenóis totais e cor verdadeira não se enquadrando nos limites impostos pela normativa, pode-se considerar que a taxa removida é de imensurável importância para a preservação dos recursos hídricos, uma vez que a maior parte do efluente é descartado em corpos hídricos e uma pequena parcela é coletada para reuso da empresa.

4. CONCLUSÕES

A caracterização do efluente apontou que alguns parâmetros como pH e DQO, apresentavam-se conforme a lei vigente, entretanto cor, turbidez e fenóis totais estavam bastante acima dos limites estabelecidos.

A utilização da luz artificial combinada à adição de H₂O₂ apresentou os melhores resultados quanto à remoção de fenóis.

O tratamento com luz solar mostrou eficácia reduzida em comparação com a luz artificial, porém seria necessário um estudo adicional acerca do tempo de reação superior ao adotado, de modo a aumentar sua eficiência e possibilitar a sua aplicação em escalas maiores.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Ambiental e a Fundação Araucária.

5. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Manage. v.13, p.361-377, 1993.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. CatalysisToday,147,1, 1-59, 2009.

MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. Wat. Sci. Tech., v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

NOGUEIRA, R. F.P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. Química nova, 21, 69-72, 1998.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. Química Nova, 28, 130-136, 2005.

SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. Water Science Technology, v. 33, p. 59-72, 1996.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Caderno temático de Processos oxidativos avançados. Unicamp. p. 25. 2004.