

## "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES ORIGINADOS NAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO DE POLPA DE CELULOSE".

A atividade industrial ligada à indústria papelreira tem produzido rejeitos líquidos nocivos ao meio ambiente em geral. Substâncias químicas, principalmente compostos organoclorados, produzidos nas etapas de branqueamento de polpa de celulose, têm representado um grande risco por serem espécies tóxicas que apresentam alta solubilidade em lipídios e são capazes de entrar na cadeia alimentar, favorecida pela retenção em tecidos gordurosos (Archibald, *et al.*, 1998; Cecen, 1999).

Diariamente, estima-se que são liberados mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes produzidos na polpação e clareamento da celulose, o que corresponde ao consumo doméstico de água de aproximadamente 200 milhões de pessoas (Sant'Anna, 1992).

Para a produção do papel é necessário separar a lignina da celulose na polpa da madeira. A lignina é uma macromolécula aromática tridimensional e sua total eliminação se dá por enérgicos processos de oxidação química que fragmenta a lignina em diversas moléculas, pequenas e grandes, das quais, muitas apresentam elevada toxicidade (Reid, 1998). Como a lignina é um polímero que apresenta estruturas fenólicas, e um dos procedimentos de degradação é feito através da cloração, é comum a presença de diversas estruturas fenólicas e clorofenólicas nos efluentes de branqueamento (Garg e Modi, 1999).

Tais etapas de branqueamento levam a geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (Archibald e Roy-Arcand, 1997; Mohn *et al.*, 1999). Em todo o mundo os efluentes oriundos destas etapas causam preocupação pelo risco que representam ao meio ambiente. Mais de 300 compostos orgânicos nocivos podem ser detectados, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico como por exemplo: fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol além das dioxinas que são compostos de difícil remoção por meio do tratamento biológico (Durán e Esposito, 1993; Archibald, *et al.*, 1998, Hu *et al.*, 1999).

Devido à extrema complexidade de tais efluentes e à diversidade de compostos poluentes que podem ser encontrados neles, os problemas

relacionados ao seu tratamento são graves e de difíceis soluções. A procura de alternativas que permitam não somente a remoção das substâncias poluidoras, mas sim, a degradação ou completa mineralização é cada vez mais necessária.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados nas indústrias papelreira principalmente devido a características como: baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes. Nos Estados Unidos, onde existem aproximadamente 600 indústrias de papel e celulose, em 98% delas são empregados tratamentos biológicos (Springer, 1993). Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é muito limitada (Buitrón e Gonzáles, 1996). A remediação bioquímica é ineficiente para tratar a toxicidade crônica, representada pelas macromoléculas (Kosmala *et al.*, 1999; Barker, *et al.*, 1999), e para reduzir cor, que em muitos casos até aumenta (Garg e Modi, 1999). Além do mais, os processos biológicos estão sempre sujeitos a impactos como variação dos valores de pH ou de cargas tóxicas que podem paralisar o metabolismo (Werker e Hall, 1999).

Outras dificuldades também são comumente encontradas. Entre os principais inconvenientes destacam-se, a dificuldade no controle da população de microrganismos e a necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões aceitáveis. Também se faz necessário um rigoroso esquema de avaliação dos efluentes após o tratamento. Várias pesquisas têm observado uma rápida transformação de compostos tóxicos, mas com aparecimento de substâncias com poder de mutagenicidade muito maior que o composto original (Tanaka *et al.*, 1996; Archibald *et al.*, 1998).

No bio-tratamento de organoclorados, originados da emissão do branqueamento de polpa, tem sido encontrado mais de 2400 diferentes compostos, também organoclorados, produzidos pelo metabolismo dos organismos vivos (Archibald, *et al.*, 1998).

Discretas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio podem ser bastante significativas e atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido. Devido a isto, um consórcio de microrganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou pode levá-las a produtos mais tóxicos. Alterações no meio fazem o microrganismo alterar também seu metabolismo, ou ainda, a aclimatação de um consórcio microbiano a determinados compostos poluentes pode promover diferentes possibilidades de transformação. Diferentes caminhos na degradação

de compostos poluentes podem ser observados devido algumas características dos microorganismos, que em geral alteram a bio-digestão depois de aclimatados ao meio (Susarla, *et al.*, 1996). Isto confirma a necessidade que os processos de tratamentos, destinados à degradação de poluentes, devam ser criteriosamente avaliados.

Tratamentos baseados em processos químicos são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente. Mas apresentam o inconveniente de ter que adicionar mais compostos químicos a um meio que já se encontra muito agressivo ao meio ambiente. Além do mais, há métodos bastante discutíveis como o da incineração e, a utilização de espécies oxidantes fortes como ozônio e peróxido de hidrogênio, não se tem notícia da aplicação delas em grande escala.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm sido muito estudados para tratamento de vários compostos recalcitrantes. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que têm alto potencial de oxidação ( $E^\circ = +3,06\text{V}$ ), e podem promover a degradação de vários compostos poluentes (Hirvonen *et al.*, 1996; Archibald e Roy-Arcand 1997; Vinodgopal *et al.*, 1998).

O processo eletroquímico, também considerado um Processo Oxidativo Avançado, pode oferecer opções viáveis para o tratamento de compostos poluentes principalmente em meio aquosos. Esta técnica é capaz de oxidar ou reduzir compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados, além de ser extremamente eficaz na degradação de fenóis.

Processos eletroquímicos. Características e aspectos ambientais.

O processo eletroquímico inicia-se com aplicação de um potencial capaz de reduzir ou oxidar substratos de interesses. A eletro-redução de compostos poluentes pode ocorrer diretamente na superfície do cátodo ou por meio de eletrólitos intermediários. A eletro-oxidação pode ocorrer também direta ou indiretamente. No caso do substrato ser oxidado diretamente na superfície do eletrodo, envolve a transferência direta de elétrons do substrato para o ânodo ou ainda a reação com radicais que estão adsorvidos na superfície do eletrodo (Eric, 1998). No caso de oxidação indireta, a reação pode ocorrer por meio de eletrólitos ou com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes.

Algumas espécies com forte poder oxidantes como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , têm sido detectadas nos processos eletroquímicos (Vlyssides e Israilides 1997), ou

deliberadamente produzidas (Pletcher e Ponce De Leon, 1995). Aumentar a eficiência da geração destas substâncias in situ, pode contribuir sobremaneira com o processo de eletro-oxidação dos poluentes orgânicos.

O uso desta metodologia apresenta a grande vantagem de não ter que  
5 adicionar nenhum reagente químico ao meio, o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos que podem ser tóxicos ou perigosos (Eric, 1998). Pode-se contar com processos catódicos e anódicos no tratamento, além de poder controlar os potenciais promovendo reações apenas a substratos de interesses, sendo, portanto, um processo seletivo.

#### 10 Processos eletroquímicos. Aplicabilidade.

Esta invenção pode oferecer diversas promissoras opções para  
remediação de problemas ambientais. Suas principais características são: (a) *versatilidade* - direta ou indireta oxidações e reduções, pode-se tratar uma mistura de poluentes diferentes ou ser seletivos através do controle do potencial, podendo  
15 tratar também soluções concentradas ou diluídas e adaptar os eletrodos para serem usados em qualquer espaço; (b) *eficiência energética* - o processo eletroquímico geralmente opera a baixas temperaturas, o potencial pode ser controlado e eletrodos e reatores podem ser desenhados para melhorar a distribuição da corrente; (c) *custo benefício* - os equipamentos requeridos e a  
20 operação são geralmente simples, e se os reatores forem corretamente projetados os custos com o tratamento torna-se inexpressivos.

A aplicação desta tecnologia no tratamento de efluente de branqueamento de polpa de celulose apresentou excelentes resultados com relação a redução da cor, compostos fenólicos e redução da matéria orgânica. Pôde ser observado  
25 também um aumento dos valores de AOX, o que pode significar que diversas estruturas macrohalogenadas derivadas da lignina foram fragmentadas pelo processo eletrolítico e passaram a ser detectadas pelo aparelho, o que pode ser comprovado pelas reduções da DQO, significando que houve um aumento da degradabilidade do efluente. Isto vem favorecer um posterior tratamento biológico.

#### 30 Estudo da descoloração.

A Figura 1 mostra os resultados da redução da cor, obtidos pelo tratamento eletroquímico, quando foi tratado um efluente de branqueamento contendo várias espécies cormóforas recalcitrantes ao tratamento biológico. Observou-se uma descoloração na ordem de 40 a 60% a partir de 150 min de tratamento, sendo  
35 que o emprego de eletrólitos suportes e substâncias oxidantes apresentaram

maior eficiência. Tratamentos por processos biológicos convencionais, lagoa aerada e lodo ativado, demonstraram ser totalmente ineficientes para remover a cor de tais efluentes, mesmo após 15 dias de tratamento (Garg e Modi, 1999).

Tais resultados obtidos com a aplicação do processo eletroquímico são bastante expressivos, considerando que as substâncias fortemente coloridas são de difícil degradação pelos processos biológicos. A forte coloração dos efluentes representa um grave problema para os veios receptores por interferir na biota aquática e impedir a fotossíntese das plantas no leito dos rios (Garg e Modi, 1999).

#### Estudo da redução da matéria orgânica.

Reduções da matéria orgânica também puderam ser comprovadas através da diminuição do teor de Carbono Orgânico Total (Figura 2). Observou-se que, em 240 min de tratamento, o processo eletroquímico foi capaz de reduzir 25% da matéria orgânica total presente no efluente. Tal porcentagem de mineralização de um efluente, que tem uma massa orgânica muito forte ( $1000\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), é um excelente resultado em tempo tão curto de tratamento, se comparado com o tempo gasto nos tratamentos biológicos.

#### Estudo da degradação das espécies fenólicas.

Excelentes resultados foram observados nas reduções de espécies fenólicas através dos processos eletroquímicos (Figura 3). Em 90 min de tratamento observou-se 80% de degradação de fenóis totais em um efluente que apresenta concentração em torno de  $50\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  destas espécies, sendo que uma drástica redução é verificada nos primeiros minutos. Tais resultados são muito promissores, dado que os compostos fenólicos derivados da fragmentação da lignina são muito resistentes a degradação microbiana (Garg e Modi, 1999).

Os grupos de compostos que apresentam estruturas fenólicas são extremamente resistentes a bio-degradação (Garg e Modi, 1999). Estudos têm demonstrado que concentrações de fenóis clorados em efluentes têm uma estreita relação com a toxicidade e a DQO. Variando as concentrações desta classe de composto químico variam também estes parâmetros (Mollah e Allen, 1999). Diante disto, o processo eletroquímico para tratamento de efluentes derivados das etapas de branqueamento representa uma invenção de grande significado ambiental.

#### Estudo da redução da Demanda Química de Oxigênio.

No estudo das reduções da Demanda Química de Oxigênio (DQO), o processo eletroquímico também apresentou excelentes resultados (Tabela 1).

Reduções de 2400 para 1518 mg L<sup>-1</sup>, correspondendo a 37%, foram observadas após 240 min de tratamento. Em efluentes que apresentam moléculas de alto peso molecular como neste caso, os tratamentos biológicos não conseguem, usualmente, baixar os níveis de DQO (Barker, *et al.*, 1999).

5

**Tabela 1**

	DQO (mg L <sup>-1</sup> )
Sem Tratamento	2400
Tratamento Eletroquímico	1518

Estudo da degradação dos compostos organoclorados.

A degradação de compostos organoclorados pode ser justificada através do aumento dos valores de AOX (Tabela 2). Após 240 min de tratamento eletroquímico observou-se uma mudança de 63,4 para 96,4 mg L<sup>-1</sup> correspondendo a um aumento da concentração de compostos organoclorados. Isto pode significar que as macromoléculas cloradas foram fragmentadas a moléculas menores e o aparelho pôde detectá-las, aumentando a degradabilidade das macromoléculas o que significa também um aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio.

10

15

**Tabela 2**

	AOX (mg L <sup>-1</sup> )
Sem Tratamento	63,4
Tratamento Eletroquímico	96,4

Estudo da redução da toxicidade.

O teste de toxicidade é um dos parâmetros mais importante para avaliar a eficiência de uma metodologia na remediação de compostos nocivo ao meio ambiente. Reduções da toxicidade representa uma maior bio-degradabilidade, conseqüentemente, o efluente torna-se passível de ser tratado. Através da avaliação do teste de toxicidade Aguda *daphnia Similis*, pôde-se verificar que a aplicação do processo eletroquímico foi capaz de reduzir em seis vezes a toxicidade inicial do efluente após quatro horas de tratamento.

20

25

Para os processos biológicos a toxicidade sempre representou graves problemas (Garg e Modi, 1999). Um consorcio bacteriano é constantemente sensível a impactos por cargas tóxicas (Werker e Hall, 1999). Compostos fenólicos, clorofenólicos e organoclorados são as espécies mais tóxicas a um meio bacteriano (Birchmeier, *et al.*, 2000; Mollah e Allen, 1999; Schnell, *et al.*, 2000). Tais espécies são comumente encontradas nos efluentes de

branqueamento de celulose. A redução da toxicidade por meio do tratamento eletroquímico sugere a degradação destas espécies químicas.

5 A aplicação do processo eletroquímico para tratamentos dos efluentes de branqueamento de polpa de celulose é uma alternativa inovadora para a remediação de efluentes tão nocivo ao meio ambiente. Os excelentes resultados, conseguidos com o emprego desta invenção, indicam que esta metodologia é significativamente eficiente para tratar compostos poluentes de caráter recalcitrantes.

10 Descoloração na ordem de 45%, com 180 min de tratamento de um efluente que contém várias espécies cormóforas, representa um grande avanço em processos, já que os tratamentos convencionais mostram-se ineficientes para efetuar a redução de tal parâmetro.

15 Eliminação de 25% de matéria orgânica de um efluente, com elevada concentração, mostra que os processos eletroquímicos são eficientes não apenas para degradar compostos orgânicos, mas que são capazes de conduzir a degradação até a completa mineralização.

20 Degradações das espécies fenólicas na ordem de 80% em 90 minutos puderam também ser observadas através do tratamento eletroquímico, o que pode justificar a redução da toxicidade e indicar uma diminuição da Demanda Bioquímica de Oxigênio. A rápida redução destas espécies química mostra que este processo pode ser facilmente aplicado para tal finalidade.

25 Diante dos bons resultados alcançados, o emprego dos processos eletroquímicos em tratamento de efluentes derivados do branqueamento de polpa de celulose apresenta-se como uma alternativa com real possibilidade de aplicação em grande escala, podendo também ser utilizado em pré-tratamentos e contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes.

#### Bibliografias:

30 Archibald F. S.; Valeanu L.; Leichtle G. e Guilbault B. *Wat. Qual. Res. J.* 33: 347 (1998).

Archibald F. e Roy-Arcand, L. *Ozone Sci. & Eng.* 19: (6) 549 (1997).

Barker, DJ.; Mannucchi GA; Salvi, SML. E Stuckey, D.C. *Wat, Res.* 33: (11) 2499 (1999).

35 Birchmeier, MJ.; Hill, CG.; Houtman, CJ.; Atalla, RH e Weinstock, IA; *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 39: (1) 55 (2000).

- Buitrón, G. e Gonzáles, A. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 289 (1996).
- Cecen, F. *Wat. Sci. & Tech.* 40: (11-12) 305 (1999).
- Durán, N. e Esposito, E. *Quim. & Ind. (Chile)*, 2: 17 (1993).
- Eric, J. R. *ELTECH Research*, 625 (1998).
- 5 Garg, SK. e Modi, DR. *Crit. Rev. Biotech.* 19: (2) 85 (1999).
- Hirvonen, A.; Tuhkanen, T. e Kalliokoski, P. *Wat. Sci. Tech.*, 33: 67 (1996).
- Hu, Q.Y.; Sain, M.M. e Daneault, C. *Paper & Timber*. 81: (1) 63 (1999).
- Kosmala, A; Charvet, S; Roger, MC. E Faessel, B. *Wat, Res.* 33: (1) 266 (1999).
- Mohn, WW.; Martin, VJJ. E Yu, Z.T. *Wat. Sci. & Tech.* 40: (11-12) 273 (1999).
- 10 Mollah AH e Allen, DG. *Can. J. Chem. Eng.* 77: (5) 942 (1999).
- Pletcher, D. e Ponce De Leon, J. *Appl. Electrochem.* 25: 307 (1995).
- Reid, I.D. *App. & Environ. Microbio.* 64: (6) 2117 (1998).
- Sant'Anna, G.L. *Proc 2nd Braz. Symp. Chem. Lignins and Other Wood Comp.* 3: 297 (1992).
- 15 Schnell, A; Steel, P.; Melcer, H.; Hodson, P.V. e Carey, JH., *Wat. Res.*, 34: (2) 493 (2000).
- Springer, AM. *Paper & Timber*. 75: (3) 156 (1993).
- Susarla, S.; Masunaga, S. e Yonezawa, Y. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 489 (1996).
- Tanaka, K.; Abe, K. e Hisanaga, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 101: 85 (1996).
- 20 Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O. e Kamat, P.V. *Wat. Res.* 32 (2) 3646 (1998).
- Vlyssides, A. G. e Israilides, C. J. *Environ. Poll.*, 97: 147 (1997).
- Werker, AG. e Hall, E.R. *Wat. Sci. & Tech.* 40: (11-12) 281 (1999).



## REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA  
REDUÇÃO DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES ORIGINADOS NAS ETAPAS DE  
BRANQUEAMENTO DE POLPA DE CELULOSE", caracterizados por  
5 empregar eletrodos combinados em um ou mais conjuntos de cátodo e ânodo  
onde são geradas diferenças de potenciais através de fontes externas para  
redução da poluição dos efluentes de branqueamento de polpa de celulose.

2. "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA  
REDUÇÃO DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES ORIGINADOS NAS ETAPAS DE  
10 BRANQUEAMENTO DE POLPA DE CELULOSE", caracterizados por  
assegurar a diminuição da poluição dos efluentes de branqueamento de polpa  
de celulose quando geradas diferenças de potenciais e/ou estabelecidas  
correntes elétricas em eletrodos através de fontes externas.

3. "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA  
15 REDUÇÃO DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES ORIGINADOS NAS ETAPAS DE  
BRANQUEAMENTO DE POLPA DE CELULOSE", caracterizados por  
assegurar a diminuição da poluição dos efluentes de branqueamento de polpa  
de celulose através do emprego de espécies químicas intermediárias como  
eletrólito suportes quando aplicadas correntes elétricas.

20 4. "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA  
REDUÇÃO DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES ORIGINADOS NAS ETAPAS DE  
BRANQUEAMENTO DE POLPA DE CELULOSE", caracterizados por  
assegurar a diminuição da poluição dos efluentes de branqueamento de polpa  
de celulose através de oxidações provocadas por substâncias oxidantes  
25 adicionadas ao meio e quando geradas diferenças de potenciais em eletrodos  
através de fontes externas.

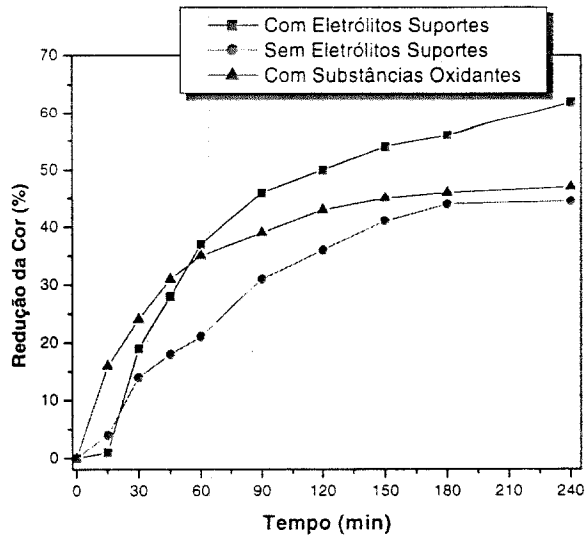


Figura 1

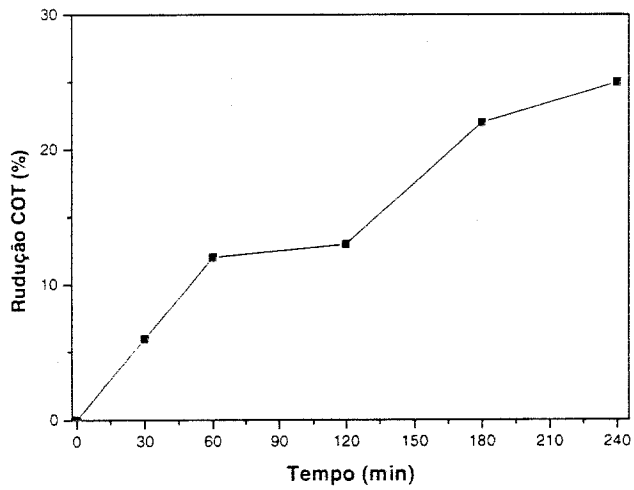
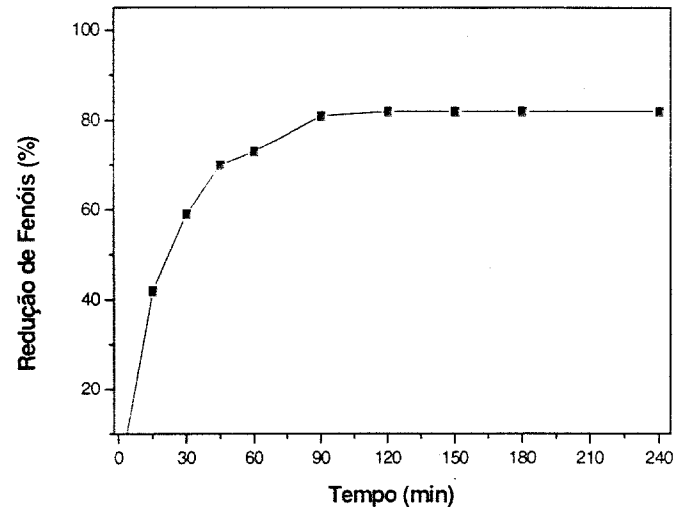


Figura 2



**Figura 3**

## RESUMO

### "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES ORIGINADOS NAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO DE POLPA DE CELULOSE".

5 Este processo refere-se a um método para permitir a redução da poluição de efluentes de branqueamento de polpa de celulose por meio do uso de corrente elétrica. O processo permitiu a degradação e mineralização dos compostos orgânicos presentes nos efluentes. Para avaliar a eficiência do processo foram verificados os seguintes parâmetros: Cor, AOX, DQO, Fenóis

10 Totais, Carbono Orgânico Total (COT) e Toxicidade, em um tempo máximo de 240 minutos de experimento. Pôde-se verificar reduções da coloração do efluente na ordem de 40 a 60% em 150 minutos de tratamento. Redução da matéria orgânica em 25% foi comprovada através do COT; degradação dos compostos fenólicos em 80% com 90 minutos de tratamento. O aumento da

15 degradabilidade dos efluentes foi verificado pelos estudos dos parâmetros AOX e DQO e da toxicidade que foi reduzida em seis vezes da inicial.