

ALEXSANDRO ANTONIO MATIAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CELULOSE ATRAVÉS
DE PLASMA OBTIDO POR ELETRÓLISE DE ALTA TENSÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M433t
2010

Matias, Alexsandro Antonio, 1983-

Tratamento de efluente da indústria de celulose através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão / Alexsandro Antonio Matias. – Viçosa, MG, 2010.

77f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: César Reis.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 65-69.

1. Indústria de celulose - Eliminação de resíduos.
2. Eletrólise. 3. Celulose. 3. Águas residuais - Purificação.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.1673

ALEXSANDRO ANTONIO MATIAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CELULOSE ATRAVÉS DE
PLASMA OBTIDO POR ELETRÓLISE DE ALTA TENSÃO.**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de março de 2010

Prof. Alexandre T. G. de Carvalho

Prof. Antônio Augusto Neves

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Coorientador)

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)

Prof. César Reis
(Orientador)

À minha mãe, por estar sempre ao meu lado, me dando força, apoio e acima de tudo amor incondicional,

À minha esposa Íris, pelo amor, paciência e por sempre me apoiar em todos os momentos e

À minha irmã Cida, por ter ajudado em minha criação e fazer de mim a pessoa que sou,

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, por estar sempre a meu lado.

Ao Professor Dr. César Reis, pela orientação, apoio e confiança na realização do projeto.

Aos meus co-orientadores, Dr. Efraim Lázaro Reis, Dr. Cláudio Mudado da Silva, pelo aconselhamento, ajuda e atenção.

Ao Professor Dr. Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho, que me auxiliou e forneceu a peça essencial para a continuidade de meu trabalho e pelo aconselhamento e atenção.

Ao Professor Dr. Reinaldo, pelo aconselhamento.

Ao Professor Dr. Carlos Roberto Belato, pela ajuda fornecida.

Aos estagiários Guilherme, Carlos Juliano, Angélica, Renato, Fernando e Giovana, que auxiliaram na condução deste trabalho.

Aos meus amigos do LINQ, Fernanda, Julieta, Odilaine, Márcio, Roselaine, Rita, Juliana e Dalton, pela amizade e aconselhamento.

Aos meus amigos do DEQ, José Neto, Leandro, Thiago e Tonimar.

Aos funcionários Karine, Irani, Jorge, Camila e Vivianne pela ajuda e atenção, a Ricardo Natalino, Eduardo, José Luiz e Katalin, do Departamento de Química, pela ajuda na análises de cromatografia, em especial a Marisa pela atenção, profissionalismo e amizade.

Ao Laboratório de Meio Ambiente da Celulose, pela ajuda nas análises de DQO, em especial à Valéria e ao José Antônio, pelo auxílio e atenção.

Ao Leandro Dalvi, Leonardo e Cleide, pela ajuda fornecida.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

A CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

À Universidade Federal de São João Del Rei e ao Departamento de Ciências Naturais (DCNAT), pela minha liberação para o dia da defesa.

BIOGRAFIA

Alexsandro Antônio Matias nasceu no dia 22 de Janeiro de 1983 em Ubá (MG), fez o ensino básico na Escola Estadual Professor Biolkino de Andrade em Divinésia (MG), e no Colégio Raul Soares, em Ubá, completou o ensino médio. Formou-se em Bacharel e Licenciado em Química pela Universidade Federal de Viçosa no ano de 2008. Ingressou no curso de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa em julho de 2008 e defendeu sua dissertação de mestrado em 31 de março de 2010. Atualmente é servidor público federal, ocupando o cargo de técnico de laboratório em Química da Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. História da Indústria de Celulose e Papel no Brasil.....	14
3.2. Descrição do processo de produção de celulose branqueada kraft de eucalipto.....	15
3.3. Os efluentes da indústria de celulose branqueada Kraft	16
3.4. Legislação	19
3.5. Tratamentos de efluentes na indústria de celulose	20
3.5.1. Tratamento convencional.....	20
3.5.2. Tratamentos por Processos Oxidativos Avançados (POA).....	21
3.6. Plasma	24
3.6.1. Definição e característica do plasma	24
3.6.2. Aplicações do plasma	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Coleta e preservação dos efluentes	31
4.2. Caracterização físico-química dos efluentes	32
4.3. Análise Espectrofotométrica.....	32
4.4. Análise cromatográfica acoplada à espectrometria de massa	33
4.5. Medidas de Temperatura	34

4.6. Unidade experimental.....	34
4.7. Fixação do dióxido de titânio no reator.....	35
4.8. Estudo univariado do tempo de plasma nos efluentes	35
4.9. Planejamento Fatorial	35
4.10. Preparo de soluções	36
4.10.1. Suspensão de dióxido de titânio 10% m/v	36
4.11. Procedimento Geral	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1. Caracterização físico-química dos efluentes brutos	38
5.2. Estudo preliminar do tempo de plasma nos efluentes.....	39
5.2.1. Efluente EATB	39
5.2.2. Efluente EDTB	40
5.3. Estudo da remoção de COT.....	42
5.3.1. Efluente EATB	42
5.3.2. Efluente EDTB	44
5.4. Comportamento do valor de pH	46
5.5. Estudo da remoção de cor	47
5.5.1. Efluente EATB	48
5.5.2. Efluente EDTB	49
5.6. Identificação de compostos orgânicos presentes no efluente.....	51
5.7. Análise espectrofotométrica dos efluentes	54
5.7.1. Efluente EATB	54
5.7.2. Efluente EDTB	56
5.8. Planejamento Fatorial 2 ³	59
5.10. Característica do efluente EATB após 7 horas de tratamento.....	62
5.11. Gasto energético para uma aplicação do tratamento do efluente de celulose por plasma.	63
6. CONCLUSÕES.....	64

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE	70

LISTA DE ABREVIATURAS

- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- DBO₅** – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- COT** – Carbono Orgânico Total
- EATB** – Efluente Coletado Antes do Tratamento Biológico
- EDTB** – Efluente Coletado Depois do Tratamento Biológico
- POA** – Processos Oxidativos Avançados
- ETE** – Estação de Tratamento de Efluentes
- ECF** – Elemental Chlorine Free
- TCF** – Total Chlorine Free
- AOX** – Halógenos Orgânicos Adsorvíveis
- Abs** – Absorbância
- UV** – Ultravioleta
- pH** – Potencial hidrogeniônico
- Bracelpa** – Associação Brasileira de Celulose e Papel
- Conama** – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- tSA** – Tonelada Seca ao Ar de Celulose

RESUMO

MATIAS, Alexsandro Antônio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2010. **Tratamento de efluente de indústria de celulose através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão.** Orientador: César Reis, Co-Orientadores: Efraim Lázaro Reis e Cláudio Mudado Silva.

Os efluentes das fábricas de celulose possuem uma alta carga orgânica e mesmo depois de sujeitos a tratamentos biológicos nas estações de tratamento de efluentes, eles são liberados com um material biorrecalcitrante de difícil degradação no meio hídrico. No presente trabalho, é apresentada uma nova alternativa para o tratamento desses efluentes baseado na produção do radical hidroxila por plasma obtido por eletrólise de alta tensão. Esses radicais possuem alto potencial de oxidação, causando degradação da matéria orgânica. Dois tipos de efluentes da indústria de celulose, um coletado antes do tratamento biológico (EATB) e o outro após o tratamento biológico (EDTB), foram utilizados para avaliar a eficiência do método, que se baseia na aplicação de um diferencial de potencial (580V) entre dois eletrodos mergulhados dentro da solução. Um planejamento unifatorial, tendo o tempo de plasma como variável, foi aplicado em ambos os efluentes. O tempo variou de 30 minutos a 420 minutos, e as respostas foram obtidas pelas análises físico-químicas (DQO, COT, Cor e pH). Os melhores resultados para o efluente EATB foram num tempo de 420 minutos de aplicação de plasma, sendo estes: 99,9% de remoção de DQO, 95,6% de COT, 98,0% de cor e o pH final ficou igual a 11,6. Já para o EDTB, o tempo foi de 360 minutos, e os resultados iguais a 89,9% de DQO, 87,2% de COT, 95,0% de cor e o pH ficou igual a 11,9. Um planejamento fatorial foi realizado na amostra EATB, tendo como fatores temperatura do banho da água de refrigeração da cela, tempo de aplicação do plasma e dióxido de titânio (presença e ausência). O resultado do planejamento fatorial para o EATB mostrou que somente o tempo influenciou significativamente a degradação da matéria orgânica, nas condições estudadas. Estes resultados sugerem que o processo de tratamento de efluente por plasma tem potencial para ser aplicado nas indústrias como substituto ao tratamento biológico, necessitando de correção do valor de pH e do uso complementar de uma resina trocadora de íons para remoção de íons presentes no efluentes, principalmente para a remoção de cloreto.

ABSTRACT

MATIAS, Alexsandro Antônio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, march 2010. **Treatment of industrial cellulose effluent by plasma obtained by high voltage electrolysis.** Advisor: César Reis, Co - Advisors: Efraim Lázaro Reis and Cláudio Mudado Silva .

Effluents from cellulose processing facilities possess a high organic load and even after being submitted to biological treatment in effluent treatment stations, it is liberated with a biorecalcitrant material which is difficult to break down in the aquatic environment. The present study presents a new alternative for treatment of these effluents, based on production of the hydroxyl radical by plasma obtained by high voltage electrolysis. These radicals have a high oxidation potential, causing degradation of organic material. Two types of industrial cellulose effluents, one collected before biological treatment (EATB) and the other after biological treatment (EDTB), were utilized to evaluate efficiency of the method which is based on application of a voltage difference (580V) between two electrodes submerged in the solution. A unifactorial setup, using plasma time as the variable, was applied to both effluents. Time varied from 30 minutes to 420 minutes, and responses were obtained from physical-chemical analyses (COD, TOC, Color and pH). The best results obtained for the EATB effluent were obtained for 420 minutes of plasma application, being: 99.9% COD removal, 95.6% TOC removal, 95.0% color removal and final pH was equal to 11.9. A factorial setup was utilized for the degradation study of the EATB sample, where the factors were: temperature of the cell cooling water bath, time of plasma application and titanium dioxide (presence or absence). The result of the factorial setup for the EATB showed that only time significantly influenced degradation of the organic material at the studied conditions. These results suggest that the effluent treatment process by plasma has the potential to be applied in industry as a substitute to biological treatment, which requires pH correction and use of a complementary ion exchange resin for removal of ions present in the effluent, principally removal of chloride.

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais graves que deve ser enfrentado no século XXI é a poluição dos corpos d'água, já que a falta de água potável é um problema iminente em várias regiões do mundo. As indústrias são grandes responsáveis pela poluição do meio ambiente em geral, principalmente do meio hídrico.

As indústrias de celulose branqueada fazem parte deste grupo de potenciais poluidores dos corpos d'água, pelo imenso gasto de água no processo químico de fabricação de celulose kraft branqueada. Os efluentes, apesar de serem tratados, podem causar um impacto nos rios ou mares nos quais são lançados, devido ao seu grande volume e por possuírem uma matéria orgânica biorrecalcitrante proveniente do uso da madeira, principal matéria-prima nos processos de fabricação da celulose (RABELO, 2005). Como agravante, tem-se ainda a grande quantidade de água utilizada por essas indústrias em várias etapas como lavagem, diluição e transporte da polpa de celulose, resfriamento de equipamentos e outros (SILVA, 2007).

Na obtenção da celulose, o processo que mais gera efluentes é o branqueamento da polpa, no qual são aplicados agentes químicos seletivos que atacam, solubilizam e extraem a lignina remanescente na polpa após a etapa de polpação ou cozimento da madeira. O processo de branqueamento mais utilizado é o ECF (*Elemental Chlorine Free*), e entre os agentes de branqueamento usados está o dióxido de cloro, que, quando utilizado, provoca a formação de compostos organoclorados (FREIRE et al., 2000).

Os compostos organoclorados e os fragmentos da lignina extraídos da polpa são os principais responsáveis pela alta carga orgânica e pela recalcitrância dos efluentes das indústrias de celulose e papel (RABELO, 2005).

A legislação ambiental estabelece padrões de qualidade para os efluentes, de modo que seu lançamento possa transcorrer com o mínimo de impacto ambiental. Para isto, as ETEs (estações de tratamento de efluentes) devem garantir a redução dos contaminantes de forma a serem obtidos efluentes com um padrão de qualidade estipulado pelas leis ambientais.

Normalmente, os tratamentos físicos (primários) associados com tratamentos biológicos (secundários) são os mais utilizados pelas indústrias de celulose Kraft branqueadas. O tratamento secundário na maioria das vezes é suficiente para enquadrar os efluentes nos limites de lançamento, sendo o tratamento terciário raramente adotado.

O tratamento biológico pode apresentar dificuldades para reduzir os contaminantes dos efluentes, uma vez que parte da matéria orgânica é biorrecalcitrante nas condições de operação da ETEs.

Diante da escassez de recursos naturais e da pressão da sociedade, cada vez mais interessada nas temáticas ambientais, têm surgido leis rígidas estabelecendo novos parâmetros para lançamentos de efluentes em corpos d'água. Em resposta a essas novas leis, as fontes geradoras têm sido forçadas a utilizar tratamentos que resultem na melhoria da qualidade dos efluentes tratados, ou seja, efluentes com menores quantidades de contaminantes.

A maior parte dos estudos que buscam alternativas para aumentar a remoção dos contaminantes orgânicos, melhorando a qualidade dos efluentes tratados, envolvem associações de processos químicos, físicos e biológicos.

Os sistemas biológicos mais difundidos no tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose são os aeróbios, destacando-se as lagoas aeradas e o sistema de lodos ativados, que proporcionam elevada eficiência na oxidação da matéria orgânica (SCHOROEDER, 1977).

Entretanto, novos processos de remoção da matéria orgânica de efluentes de indústrias de papel e celulose devem ser estudados visando a melhorar a qualidade final do efluente, tornando-o menos deletério ao ambiente receptor de maneira geral.

Uma alternativa inédita para o tratamento desses efluentes seria a degradação a partir de plasma obtido por eletrólise de alta tensão. Nesse processo, são produzidos radicais hidroxila, altamente reativos e com alto potencial de oxidação, capazes de degradar a matéria orgânica (GRIEP, 2007).

O referido processo pode ser comparado aos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que já são estudados para o tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel. Assim como nos POAs, ocorre a degradação dos

compostos orgânicos, só que pela oxidação produzida pelos radicais hidroxila gerados pelo plasma.

O plasma neste sistema é produzido por uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução aquosa, a descarga de alta tensão gera um campo elétrico elevado, radiação ultravioleta intensa, e radical hidroxila, além de várias outras espécies reativas como $O\cdot$, $HO_2\cdot$, H_2O_2 , H_2 , O_2 (GRIEP, 2007).

Como o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio já são usados nos POAs para tratamento de efluentes com alta carga de matéria orgânica, o plasma pode vir a ser um novo tratamento ou um complemento aos já existentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Verificar a viabilidade técnica de utilizar o plasma obtido por eletrólise de alta tensão para o tratamento do efluente da indústria de celulose.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito do tempo de aplicação do plasma no tratamento do efluente.
- Estudar o efeito no valor de pH do efluente após tratamento com plasma.
- Estudar o efeito da temperatura da água, que circula em volta do reator de tratamento do efluente com plasma.
- Caracterizar os efluentes antes e depois do tratamento com plasma.
- Otimizar o processo por meio de planejamentos fatoriais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. História da Indústria de Celulose e Papel no Brasil

A primeira fábrica de papel foi instalada no Brasil em 1852 e por um período de mais de cem anos a celulose consumida nas fábricas de papel era importada. Após um aumento da produção de papel ocorreu um aumento no número de instalações de fábricas de celulose, que tiveram que buscar alternativas para a produção de celulose, até então produzida de coníferas (celulose de fibra longa), árvores que encontram condições pouco favoráveis para seu desenvolvimento no Brasil (LOPES e CONTADOR, 1998).

Uma alternativa surgiu em 1954 com o uso de 100% de celulose de eucalipto (fibra curta) para a fabricação de papel. O eucalipto, por sua vez, mostrou-se extremamente adaptável e produtivo no Brasil (LOPES e CONTADOR, 1998).

Já nos anos 70, o governo incentivou o setor por meio do segundo Plano Nacional de Desenvolvimento e do primeiro Plano Nacional de Papel e Celulose, este último repetido na década de 80. Na época, a Aracruz celulose passou a ter uma produção de 1000 toneladas/dia, tornando-se um marco do setor (LOPES e CONTADOR, 1998). Hoje em dia, a produção de uma fábrica de celulose chega a 3000 Toneladas/dia em média, demonstrando o avanço no setor.

Já em 2008, segundo dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel (Bracelpa), o Brasil conta com 220 empresas do setor em 450 municípios, localizados em 17 estados e nas 5 regiões, ocupando uma área total de 2 milhões de hectares de área plantada para fins industriais, 2,8 milhões de hectares de florestas preservadas e 2,7 milhões de hectares de área florestal total certificada.

Ainda, segundo a Bracelpa, as exportações atingiram US\$ 5,8 bilhões e um saldo comercial de US\$ 4,1 bilhões (16,7% do Saldo da Balança Comercial do Brasil), pagando R\$ 2,2 bilhões em impostos, tendo o setor investido US\$ 12 bilhões nos últimos 10 anos, gerando 114 mil empregos diretos (indústria 67 mil, florestas 47 mil) e 500 mil empregos indiretos.

Segundo Rocha et al.(2005), a produção de celulose está concentrada em cinco estados: São Paulo (maior produtor), Espírito Santo, Santa Catarina, Minas Gerais e Paraná. Além disso, poucas empresas respondem pela maior parte da produção de celulose: cerca de 60% da produção é feita por aproximadamente 10 empresas.

Segundo a Bracelpa, o Brasil é atualmente o quarto maior produtor mundial de celulose, ficando atrás do Canadá, da China e dos Estados Unidos.

3.2. Descrição do processo de produção de celulose branqueada kraft de eucalipto.

O processo de fabricação de celulose se inicia no pátio de madeiras, onde a matéria-prima é recebida na forma de toras de madeira. As toras são processadas em descascadores para a obtenção de uma madeira sem cascas e sem sujeiras. Depois as toras são encaminhadas aos picadores, onde são transformadas em cavacos com dimensões apropriadas para a polpação.

Na polpação, a separação das fibras pode ocorrer pelo processo químico conhecido como Kraft ou por processo mecânico. Dentre estes, o mais utilizado mundialmente é o processo Kraft.

Durante o processo Kraft, o cozimento promove a separação das fibras de celulose e hemicelulose de outros componentes presentes na madeira, como a lignina e os extrativos. O processo acontece em reatores pressurizados (digestores) nos quais os cavacos se misturam com o licor branco (NaOH + NaS) a uma temperatura média de 170 °C e alta pressão. Neste processo ocorrem a despolimerização e a dissolução das moléculas de lignina, obtendo-se uma massa de fibras com 5 a 10% de lignina residual. Esta massa, quando separada do licor de cozimento, resulta na celulose industrial não-branqueada que, em seguida, é submetida à etapa de branqueamento. O licor residual, chamado licor negro (rico em matéria orgânica), é enviado para recuperação em um circuito fechado (RABELO, 2005).

Após a polpação, tem-se o processo de pré-branqueamento com a utilização de oxigênio, o que faz com que a quantidade de lignina residual seja reduzida e que seja gasta uma menor quantidade de produtos químicos no processo de branqueamento (MEDEIROS, 2008).

No branqueamento, a lignina e outros grupos cromóforos são removidos por oxidantes químicos, diminuindo a coloração da polpa. O branqueamento ocorre em múltiplos estágios, que em geral se alternam entre estágios ácidos e básicos, sendo que nos estágios ácidos usa-se dióxido de cloro (ECF) e nos estágios alcalinos utiliza-se hidróxido de sódio combinado ou não com oxigênio ou peróxido de hidrogênio (PEREIRA, 2007).

Entre um estágio e outro de branqueamento, tem-se uma lavagem da polpa. Como consequência, é nesta etapa do processo que se tem a maior geração de efluente com alta carga orgânica, devido a fragmentos de moléculas de lignina e carboidratos, dentre outros compostos orgânicos, liberados na polpação e retirados no processo de lavagem.

Depois do branqueamento, a polpa é seca nas máquinas de secagem e, posteriormente, embalada ou enviada para as máquinas de produção de papel, quando se trata de fábricas integradas.

3.3. Os efluentes da indústria de celulose branqueada Kraft

Os efluentes da indústria de celulose kraft branqueada de eucalipto têm valores típicos de DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e AOX (Halogênios Orgânicos Adsorvíveis), que variam, respectivamente, entre 500 e 1500 mg DQO L⁻¹, 200 e 800 mg DBO₅ L⁻¹ e 10 e 20 mg AOX L⁻¹ (PEREIRA, 2007).

Nestes efluentes, os tratamentos convencionais, que empregam processos físicos e biológicos, não conseguem uma completa mineralização da matéria orgânica recalcitrante. O tratamento secundário reduz de 40 – 80% da DQO e acima de 90% da DBO₅ (KOSTAMO et al., 2004).

Tal matéria orgânica tem uma complexa composição de substâncias, dentre as quais se encontra a lignina residual que tem baixa biodegradabilidade e é uma das responsáveis pela cor do efluente.

Outros compostos, como os organoclorados, que resultam da reação da lignina residual e extrativos da madeira com o dióxido de cloro, podem ser encontrados em efluente de celulose (PEREIRA, 2007).

Dentre os possíveis componentes da matéria orgânica do efluente final da indústria de celulose estão fibras, ácidos graxos, alcoóis, fenóis, metanol,

resinas, acetona, clorofórmio, lignina dissolvida e organoclorados (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Dentre os compostos presentes nestes efluentes, os organoclorados são os que mais contribuem para a toxicidade dos efluentes juntamente com os ácidos graxos (PAIVA, 1999).

Segundo Pokhrel e Viraraghavan (2004), a indústria de celulose e papel é considerada a terceira maior poluidora nos Estados Unidos. Estima-se que seja responsável por 50% de todos os resíduos despejados nas águas do Canadá.

São três os tipos de fenóis clorados predominantes em efluentes de branqueamento: clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaiacóis, cujas fórmulas químicas estão representadas na Figura 1.

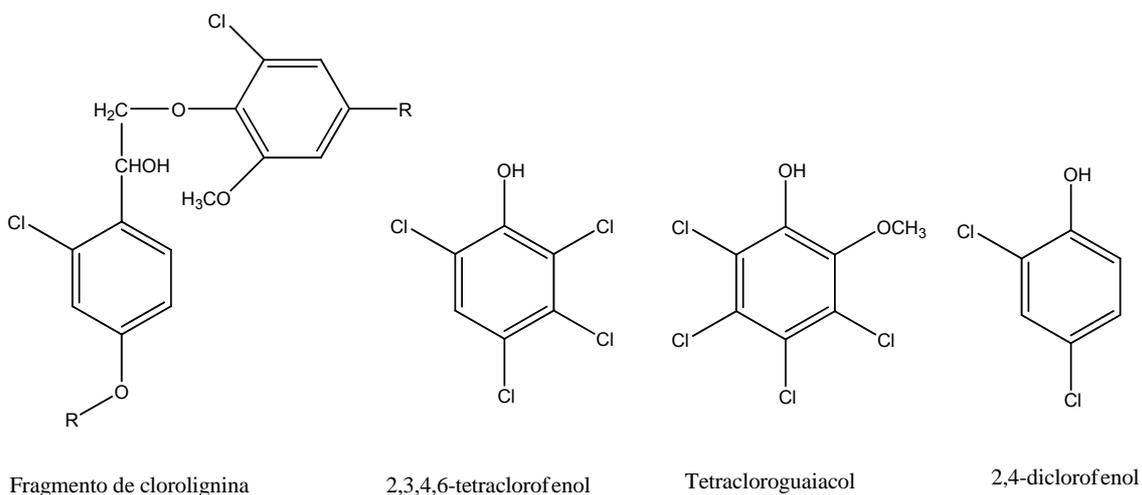


Figura 1. Exemplos de compostos organoclorados presentes nos efluentes das indústrias papeleiras (Freire et al., 2000).

Estes clorofenóis não são totalmente degradados por processos biológicos, exigindo uma oxidação avançada após o tratamento biológico. E o número e a posição dos cloros no anel aromático afetam fortemente a biodegradabilidade e a toxicidade destes compostos clorados (CATALKAYA e KARGI, 2008).

Os fenóis clorados predominantes no efluentes após o estágio de cloração são os clorocatecóis e no estágio de extração alcalina, os cloroguaiacóis. Esses compostos não são facilmente biodegradados, especialmente em ambiente aeróbio. O tetracloroguaiacol é o mais tóxico

devido ao alto número de átomos de cloro presente em sua molécula (GUAGLIANONI, 1997).

Atualmente, grande parte das indústrias de celulose utilizam o processo ECF, que embora possibilite reduções de até 69% na quantidade de compostos clorados, produzidos na etapa de branqueamento, não elimina por completo sua geração (SILVA, 2004). Esta diminuição é apresentada também por Kostamo et al. (2004), em que ocorre 48 – 65% de redução de AOX na substituição do processo convencional pelo ECF.

Vale ressaltar que indústrias que usam o processo ECF, ou seja, substituíram 100% de Cl_2 por ClO_2 , têm uma concentração praticamente nula de dioxinas em seus efluentes, tais como as dibenzodioxinas policloradas e os dibenzofuranos policlorados, que estão entre os compostos organoclorados mais tóxicos e persistentes já conhecidos, sendo o mais tóxico deste grupo o 2, 3, 7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, ou simplesmente, dioxina (GUERRA, 2007).

Há um consenso mundial de que a quantidade de compostos organoclorados (AOX) por tonelada de celulose branqueada deve ser menor do que 1,5 kg/t (Silva, 2004).

O mesmo autor cita a Votorantin Celulose e Papel - VCP, que na sua unidade industrial de Jacareí (São Paulo - Brasil), passou a operar com o processo ECF em 2001, pelo qual essa mudança significou a geração de AOX na razão de 0,14 kg/t de celulose branqueada, resultando no despejo de cerca de 6 t de AOX no rio que passa junto à empresa ao final do ano de 2001. Outro dado é sobre as indústrias de papel e celulose da região de Campinas – SP, que geraram compostos AOX numa razão de aproximadamente 3,7 kg/t de celulose branqueada, bem acima do limite aceito por consenso mundial. Isto significa 15 kg de AOX por hora lançados nos rios.

Em função dos muitos compostos individuais, surgem grandes dificuldades para ponderar o significado toxicológico ou ecológico do parâmetro total AOX. Assim, teores iguais de AOX podem apresentar toxicidades diferentes (AMARAL, 2008).

Deste modo, a matéria orgânica presente nos efluentes da indústria de celulose e papel torna-se uma fonte importante de poluição hídrica, podendo causar inúmeros impactos ambientais, que vão desde uma depleção de

oxigênio a uma alteração na reprodução ou na morte de animais aquáticos. Isso se deve à toxicidade e ao fato muitos dos compostos presentes serem bioacumulativos, podendo inclusive contaminar a população humana que utiliza dos corpos d'águas nos quais estes efluentes são descartados.

3.4. Legislação

No âmbito nacional, tem-se a Resolução 357 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Entretanto, esta resolução é geral e não especifica limites de lançamentos de efluentes de acordo com a sua carga orgânica (DQO). Para tais lançamentos, cada estado tem sua legislação ambiental própria, sendo na maioria das vezes mais restritiva e detalhada que as leis federais.

Em Minas Gerais, a legislação em vigor que trata de lançamento de efluentes é a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e oferece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

No Art. 29, parágrafo quarto dessa deliberação, são explicitadas as condições de lançamento de efluentes. São reproduzidas a seguir apenas as condições de interesse deste trabalho como: o valor de pH do efluente, que deve estar entre 6,0 a 9,0; a temperatura do efluente, que deve ser inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura, desde que não comprometa os usos previstos para o corpo d'água; e o valor de DBO, que tem limite de 60 mg/L ou tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 75% e média anual igual ou superior a 85%.

Em relação ao valor de DQO para efluentes de fabricação de celulose Kraft branqueada, o padrão é de 15 kg de DQO/ tonelada de celulose seca ao ar (tSA) para novas unidades ou ampliação. Para as unidades existentes, o padrão é de 20 kg de DQO/tSA, média diária, e 15 kg de DQO/tSA, média

anual.

Considerando que no ano de 2009 a Cenibra produziu 1.173.661 tSA, a indústria poderia despejar até 17.604.915 kg de DQO no Rio Doce. Este valor pode ser considerado relativamente alto, pois são mais de 17000 toneladas de matéria orgânica recalcitrante jogadas no rio por ano.

Assim sendo, melhorar a qualidade dos efluentes finais, tornando-os menos deletérios ao ambiente receptor de maneira geral, certamente é um fator de interesse unânime entre as fábricas de celulose, seja por motivos de comprometimento ambiental, por razões estratégicas, por exigências de mercado (principalmente o europeu), ou por razões subordinadas às legislações ambientais. As indústrias de celulose têm envidado esforços na busca de efluentes com melhores padrões para lançamento, ou seja, efluentes com menores cargas de DBO e DQO.

Mas para conservarmos o meio ambiente é necessário que os parâmetros limite para concentração dos poluentes presentes nesses efluentes estejam dentro dos limites (ou até abaixo) impostos pela legislação vigente. Portanto, torna-se necessária a utilização de novos tratamentos - em conjunto com os já existentes - para uma melhoria ambiental.

3.5. Tratamentos de efluentes na indústria de celulose

3.5.1. Tratamento convencional

Nas indústrias de celulose, o tratamento dos efluentes se dá na estação de tratamento de efluentes (ETE), na qual o processo pode ser dividido em três etapas:

Pré-tratamento – Remoção de sólidos muito grosseiros, flutuantes e de sedimentos por grades, por desarenadores (caixas de areia) e por caixas de retenção de gordura;

Tratamento primário – Remoção da matéria orgânica em suspensão e parcial redução da DBO por meio de decantação primária ou simples, de precipitação química (coagulação e floculação), de flotação e de neutralização;

Tratamento secundário – Remoção da matéria orgânica dissolvida através de um processo biológico. Existem diferentes sistemas que utilizam esses processos, sendo os mais usados os de lodo ativado, lagoas de

estabilização, sistemas aeróbios e anaeróbios com alta eficiência, lagoas aeradas (RODRIGUES, 2007).

Apesar da aplicação de tratamentos convencionais secundários aos efluentes, em condições aeróbicas, alguns compostos químicos têm se mostrado recalcitrantes à degradação, comprometendo a eficácia de tratamentos biológicos (PEREIRA et al., 2009).

Quando isto acontece, tem-se a necessidade de um tratamento posterior ao secundário. Pereira et al. (2009) citam exemplos destes tratamentos como os processos oxidativos avançados (ozonização, oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a radiação UV e sais férricos e ferrosos (processo fenton), etc.) e tratamentos biológicos complementares (algas, bactérias e fungos de degradação). Este último processo tem sido aplicado adicionalmente aos efluentes das fábricas de celulose kraft branqueada.

Esses processos são conhecidos como tratamento terciário, que, segundo Rodrigues (2007), possuem como definição: “*Tratamento terciário* – Remoção das impurezas presentes no efluente que o tratamento secundário não conseguiu, visando a obter um efluente com menor impacto ambiental. Como exemplos temos a adsorção em carvão ativo, osmose inversa, eletrodialise, troca iônica, filtro de membrana etc.”

3.5.2. Tratamentos por Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POAs) possuem uma alta capacidade de degradar substâncias recalcitrantes e são de custo relativamente baixo e de simples operação. Nestes processos, ocorre a produção de radical hidroxila ($OH\cdot$), cujo potencial padrão de oxidação (2,80 V) só é superado pelo do flúor (VIANNA et al., 2008).

Os POAs têm surgido como uma promissora alternativa de tratamento de efluentes com alta carga orgânica recalcitrante. Neste processo, muitas vezes ocorre a completa mineralização da matéria orgânica, sendo estas taxas da ordem de 10^6 a 10^9 $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ (DE FREITAS et al., 2008).

Estes processos podem ser classificados como heterogêneos (quando utilizam catalisadores na forma sólida) ou homogêneos (quando catalisadores e sistema constituem apenas uma fase) (SILVA, 2007). Dentre os sistemas mais

conhecidos de POAs, estão o Fenton e Foto-Fenton, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ bem como a fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV).

No processo Fenton ocorre a reação do íon Fe^{2+} com peróxido de hidrogênio, produzindo os radicais hidroxilas em meio ácido, como mostra a Equação 1.



O Foto-Fenton é o processo Fenton catalisado por radiação ultravioleta (UV), que, combinada com o peróxido de hidrogênio, produz mais radicais hidroxilas. As equações que representam as reações que acontecem neste processo são apresentadas por Silva (2007) e mostradas nas Equações 2 a 8:



A produção dos radicais hidroxilas também pode ser obtida utilizando-se somente peróxido de hidrogênio e radiação UV, que, segundo o mecanismo proposto por Shu & Hsieh (2006), citados por Silva (2007), se resume ao processo mostrado na Equação 9:

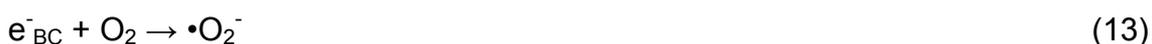


Outro sistema é a fotocatalise heterogênea, no qual o processo é iniciado com a radiação UV incidindo sobre o semicondutor óxido de titânio (TiO_2), ocorrendo a formação de par elétron/lacuna ($e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$) em razão da

excitação de elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), como apresentado na Equação 10 (CATALKAYA e KARGI, 2008).



O altamente oxidativo h^+_{BV} ($E= 2,8 \text{ V}$) pode reagir diretamente com as moléculas orgânicas e formar R^+ ou indiretamente através da formação de radicais $\bullet\text{OH}$. A reação do h^+_{BV} com moléculas de água e íons hidroxilas adsorvidos na superfície do TiO_2 tem como rendimentos a formação de radicais hidroxila, como mostram as Equações 11, 12 e 13 (CATALKAYA e KARGI, 2008).



Estas equações podem ser explicadas pela representação esquemática apresentada por Nogueira & Jardim (1997), mostrada na Figura 2.

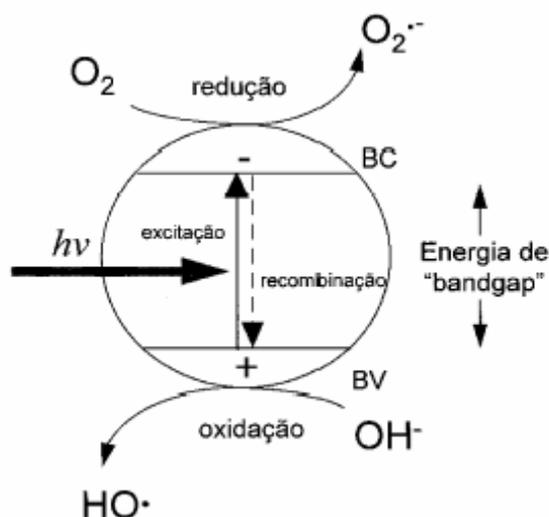


Figura 2. Representação esquemática do processo de formação de radicais hidroxila na superfície do TiO_2 .

Os POAs apresentados acima podem ser utilizados independentemente ou em conjunto (acoplados em sequência), para a obtenção de um efluente mais límpido.

Recentemente vem tendo ênfase um novo processo para degradação de matéria orgânica, também através de radicais hidroxilas, que pode ser comparado aos POAs. Este tratamento se baseia na produção de radicais através de plasma gerado em solução aquosa. Esta tecnologia será apresentada no próximo item.

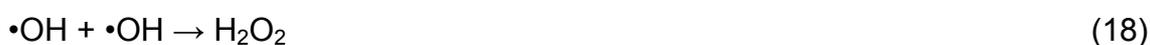
3.6. Plasma

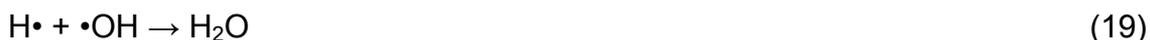
3.6.1. Definição e característica do plasma

O plasma por definição é um gás que contém espécies carregadas e neutras (elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas) e é em média eletricamente neutro, já que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. O grau de ionização do plasma, que é a fração do original de espécies neutras (átomos e/ou moléculas) que se tornaram ionizadas, pode ser próximo à unidade (plasma completamente ionizado) e quando grau de ionização muito inferior à unidade (plasma fracamente ionizado) (ROSSNAGEL et al., 1989).

O plasma neste sistema é produzido por meio de um diferencial de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução aquosa. Esta descarga de alta tensão gera um campo elétrico elevado, uma radiação ultravioleta intensa, e além do radical hidroxila, várias outras espécies reativas como $O\cdot$, $HO_2\cdot$, H_2O_2 , H_2 , O_2 (GRIEP, 2007).

A formação destas espécies reativas é mostrada por Lukes (2001) e apresentada pelas Equações de 14 a 19:





Como o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio já são usados nos POAs para estudo do tratamento de efluentes com alta carga de matéria orgânica, o plasma pode vir a ser um novo tratamento ou um complemento aos tratamentos já existentes. Uma característica notável do plasma é que seu rendimento químico na descarga do eletrodo é várias vezes o valor da lei Faraday, e os produtos são novos para a eletrólise convencional (LUKES, 2001).

A formação destas espécies pelo plasma possibilita seu uso para oxidação de vários compostos como fenóis, ácido benzoico, anilina e corantes, que podem ser completamente mineralizados por meio do plasma (SENGUPTA et al., 1997).

Para a geração de plasma em solução aquosa Gai (2007), utilizou-se como ânodo um fio de platina de diâmetro 0,5 mm dentro de um tubo de vidro, com uma ponta de 1,0 mm de platina exposta, em um reator cilíndrico. Como cátodo, foi utilizada uma haste de aço inoxidável colocada em posição oposta do ânodo (5 cm a partir do ânodo). A tensão foi aplicada ao ânodo por uma fonte de tensão de 0-1000 V e corrente de saída 0-2 A. O reator utilizado possibilitava o controle da temperatura, entretanto nenhum sistema de agitação foi utilizado. A solução aquosa utilizada continha difenilamina e sulfato de potássio.

Para este sistema, Gai (2007) obteve o seguinte comportamento da corrente versus voltagem, mostrado na Figura 3.

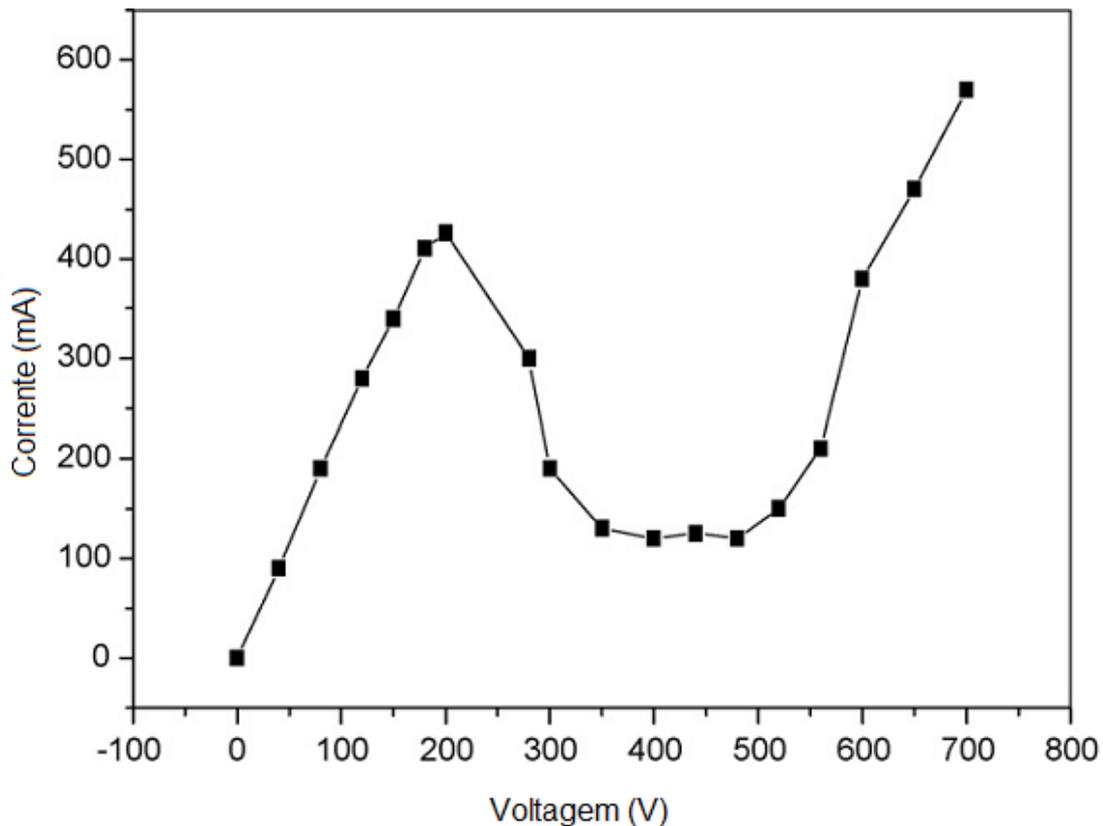


Figura 3. Curva característica de corrente versus tensão obtida por Gai (2007) na geração do plasma em solução aquosa de difenilamina e sulfato de potássio, em pH 6,98 e $T = 298\text{ K}$.

Outros autores como Gao et al. (2006) e Wang et al. (2008) também obtiveram o mesmo comportamento da corrente versus tensão em seus trabalhos. Para estes autores, há um consenso em relação à explicação para tal comportamento. Todos consideram a curva como sendo dividida em três partes, sendo que na primeira parte (0-200 V), a corrente aumenta quase proporcionalmente com o aumento da tensão aplicada, sugerindo que a eletrólise obedece à lei de Ohm, ocorre a hidrólise da água e a corrente é estável nesta fase. Na segunda parte (200 – 480V), foram observadas algumas faíscas entre os eletrodos, e a corrente se torna muito instável. Isso pode ser explicado pelo fato de uma grande quantidade de calor ser produzida na proximidade da ponta do ânodo, fazendo com que a água que o circunda se vaporize e a corrente diminua abruptamente porque o vapor de água é dielétrico. Como a eletrólise normal ainda existe, a corrente não pode ser zero. Quando a tensão aplicada é superior a 480 V, a corrente aumenta com o aumento da tensão novamente. Isso é devido ao colapso completo do vapor de

água, e a eletrólise normal espontaneamente muda para a eletrólise de descarga luminescente e o plasma se forma e se estabiliza.

Tal explicação dada pelos autores é uma explicação química e uma suposição do que pode estar acontecendo no sistema, para ter uma explicação física mais aprofundada seriam necessários mais estudos e pesquisas.

Gai (2007) cita em seu trabalho que se pode trabalhar com tensões mais altas sem o derretimento dos eletrodos e, conseqüentemente, sua perda (platina), entretanto, Gao et al. (2007) e Wang et al. (2008) afirmam em seus trabalhos que em tensões muito altas ocorre perda do eletrodo por derretimento. Este fato foi constatado neste trabalho, pois em tensões acima de 600 V foi observado o derretimento na ponta do eletrodo de platina exposta.

3.6.2. Aplicações do plasma

O plasma em solução aquosa pode ser utilizado para a degradação de vários compostos orgânicos, oxidação de íons metálicos e até para síntese de produtos. Diversas aplicações foram encontradas na literatura e algumas delas são mostradas a seguir.

Amano e Tezuka (2006) usaram plasma para mineralização de alquilbenzenosulfonados e obtiveram 90% de mineralização deste composto. Gao et al. (2006) também usaram plasma para degradação do corante verde brilhante obtendo bons resultados, além de estudarem a adição de Fe^{2+} à solução, como agente catalisador da degradação.

Yang et al. (2009) relataram o uso de plasma para degradação de monoclórofenóis, tendo obtido resultados de 100% de degradação com quatro horas de uso do plasma.

Gao et al. (2003) estudaram o uso do plasma para a degradação de dois corantes denominados Vermelho B e Flavina G (Figura 5), ambos a uma concentração de 32 mg/L, e o uso de diversos catalisadores em solução. Os resultados obtidos por eles foi uma remoção em torno de 98% quando se utiliza o íon Fe^{2+} como catalisador, num tempo de 5 minutos, a uma voltagem de 550 V e corrente de 40-80 mA.

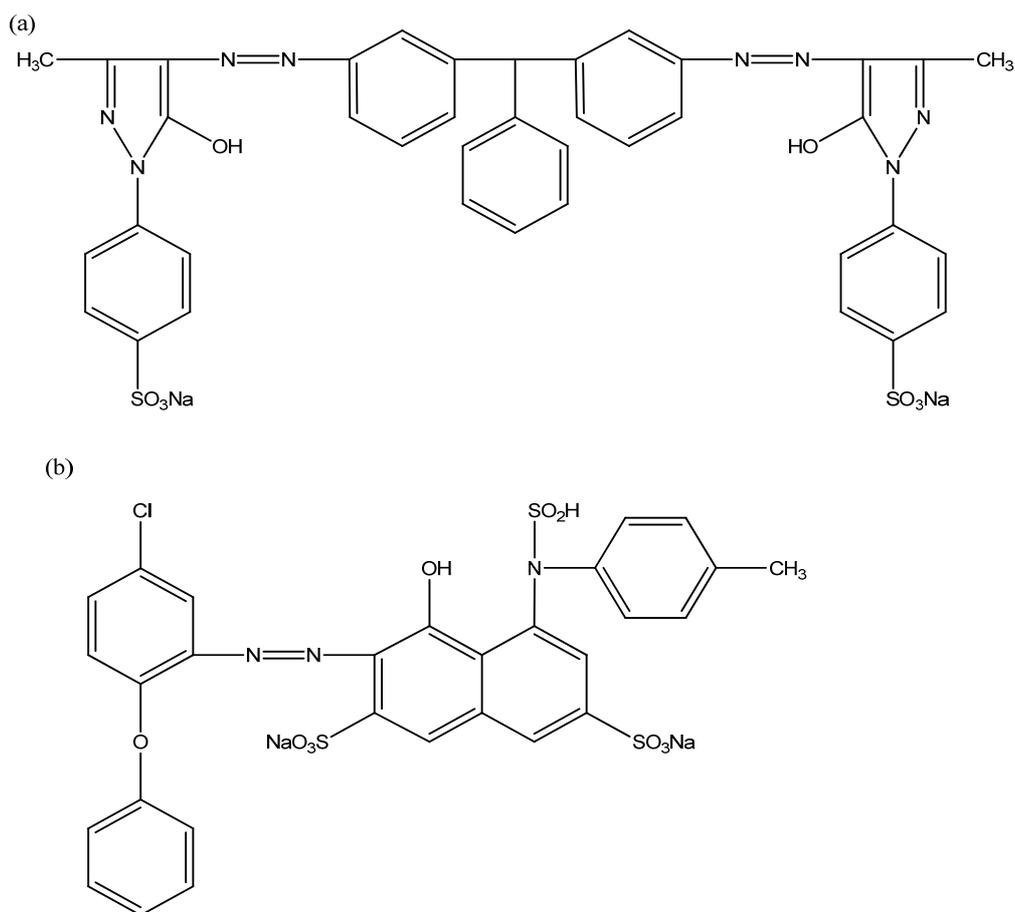


Figura 4. Estruturas dos corantes: (a) Flavina G e (b) Vermelho B.

Lu et al. (2006) conduziram experimentos sobre a degradação de 2,4-diclorofenol através de plasma e propuseram o seguinte modelo de reação mostrado na Figura 5:

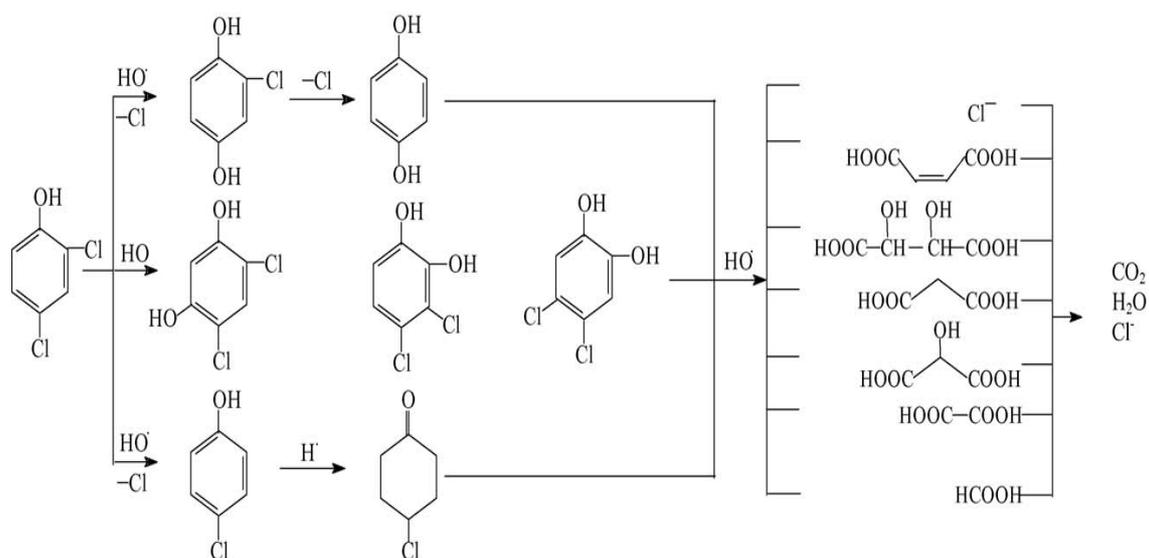


Figura 5. Proposta de reação de degradação de 2,4-diclorofenol por plasma. (Fonte: Lu et al., 2006).

De acordo com o modelo proposto, pode-se observar que a degradação através de plasma gera como produtos principais água e gás carbônico, que são ambientalmente muito menos nocivos do que o reagente de partida. Isto mostra a importância do uso de plasma para o tratamento de uma vasta gama de compostos tóxicos ao meio ambiente.

Yan et al. (2009) utilizaram plasma para a decomposição do metanol para a produção de hidrogênio e formaldeído e obtiveram bons resultados usando o reator mostrado na Figura 6. Os pesquisadores afirmaram que a técnica é promissora para a produção de hidrogênio e formaldeído simultaneamente, pois a recuperação de HCHO pode efetivamente reduzir o custo da geração de hidrogênio.

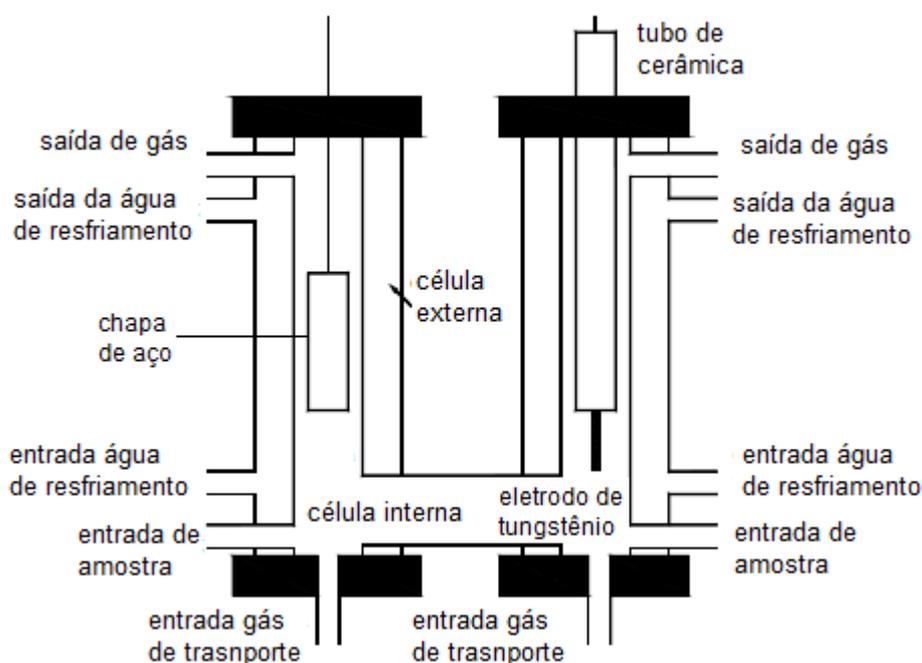


Figura 6. Reator utilizado por Yan et al. (2009) para produção de hidrogênio e formaldeído a partir da degradação de metanol por plasma.

A utilização de plasma para a síntese de um polímero superabsorvente, foi feito por Gao et al. (2008), ao qual durante 10 minutos um plasma ($V = 700V$ e $i = 50 \text{ mA}$) foi aplicado na solução da síntese, como mostrado na Figura 8. Foi mostrado que a voltagem aplicada e o tempo de plasma influenciam diretamente na capacidade de absorver água do polímero.

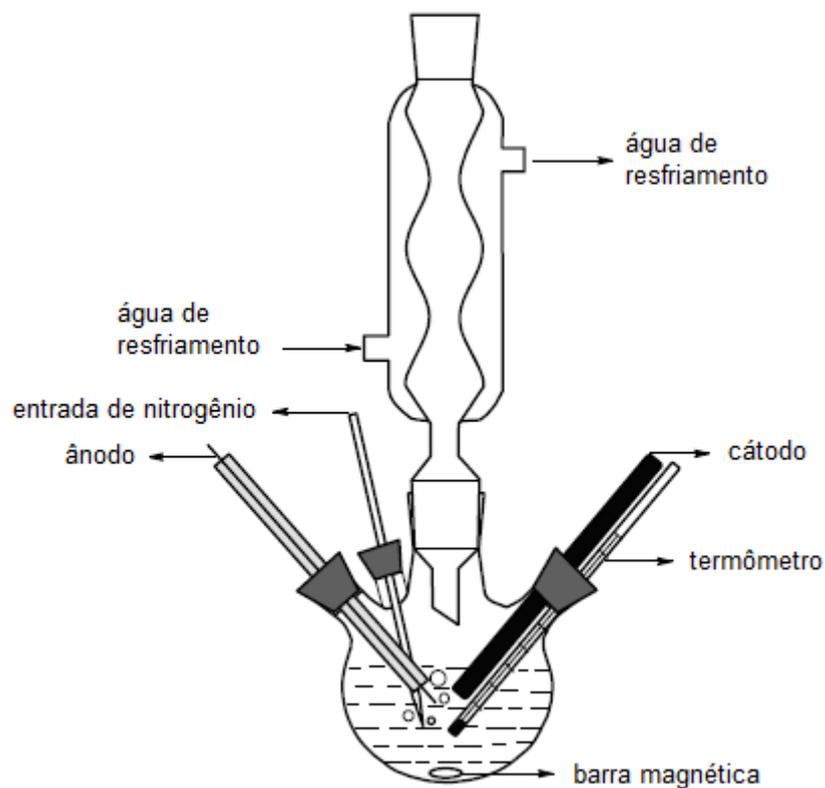


Figura 7. Reator utilizado por Gai et al. (2008) na reação de polimerização de um super absorvente usando plasma.

Todos os estudos citados anteriormente mostram que o plasma aplicado em soluções (aquosas e orgânicas) tem uma ampla área de utilização, desde síntese de compostos à degradação completa de compostos orgânicos, mostrando-se promissor para o tratamento de efluentes industriais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coleta e preservação dos efluentes

O efluente foi coletado na unidade industrial de uma fábrica de celulose que possui duas linhas de produção (1 e 2), com sequência de branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free).

A coleta do efluente bruto foi realizada na linha 2, que é mais recente e produz um efluente com coloração mais clara, sendo esta coleta feita antes de sua mistura com o efluente da linha 1 e antes do tratamento biológico. Este efluente será denominado EATB. Foi coletado também o efluente tratado após os decantadores secundários do processo de lodos ativados. Este efluente será denominado EDTB. Os efluentes foram armazenados em bombonas de polietileno e mantidos sob refrigeração para melhor conservação de suas características.

Os efluentes da fábrica passam por um tratamento convencional composto por um gradeamento para retirada de sólidos grosseiros, neutralização e retirada de sólidos em suspensão em um decantador primário. Em seguida, o efluente é resfriado antes de seguir para o tratamento secundário (lodos ativados). Nos reatores biológicos, são adicionados nutrientes como fósforo e nitrogênio. Após o término do tratamento biológico, o efluente passa por um decantador secundário, sendo posteriormente lançado no rio Doce.

O tratamento biológico da fábrica é feito em tanques de aeração com capacidade de 20.000 m³, correspondendo a um tempo de retenção hidráulico de 10 horas e a uma capacidade para tratamento de efluentes nesta etapa de 127.000 m³ dia⁻¹ de efluentes.

A sequência de etapas de tratamento dos efluentes utilizada por uma fábrica de celulose é mostrada na Figura 8.

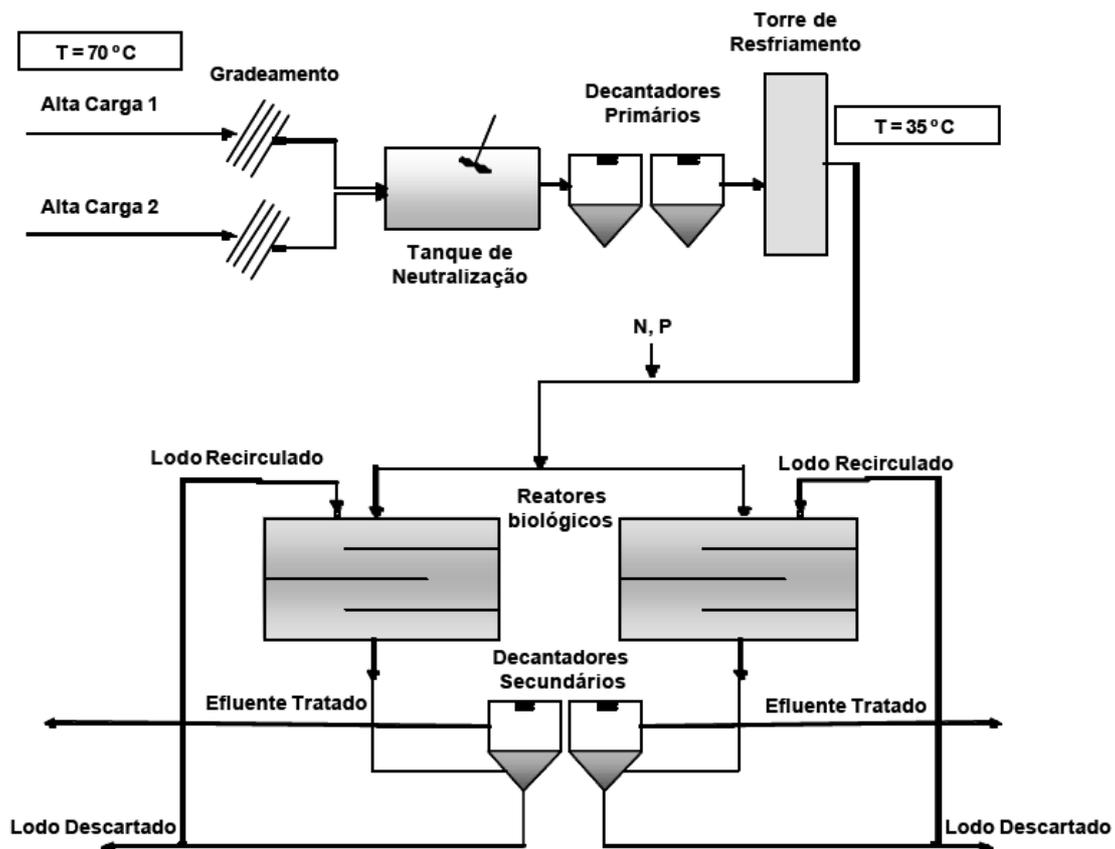


Figura 8. Fluxograma simplificado do sistema de tratamentos de efluentes de uma fábrica de celulose. Fonte: Rabelo (2005).

4.2. Caracterização físico-química dos efluentes

A caracterização físico-química dos efluentes foi feita de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. 1998*. Os parâmetros determinados foram demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), cor, teor de cloreto e potencial hidrogeniônico (pH).

As análises de COT foram feitas em um aparelho da marca LAR Process Analysers AG, modelo QuickTOC, que faz análises na faixa de leitura de 5 a 4000 mg C L⁻¹.

4.3. Análise Espectrofotométrica

Foram feitas varreduras espectrais na faixa de comprimentos de ondas de 200 a 800 nm, nas amostras dos efluentes de celulose, antes e depois do tratamento com plasma. Vale ressaltar que foi realizada uma diluição de 250

vezes nas amostras para que os valores de absorvância se enquadrassem nos limites da lei de Lambert-Beer. Utilizou-se um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50, sendo a amostra contida em cela de quartzo de 10,0 mm de trajeto ótico.

4.4. Análise cromatográfica acoplada à espectrometria de massa

O procedimento analítico para a extração e identificação dos compostos orgânicos foi viabilizado pela adaptação de um procedimento descrito por Rabelo (2005). Numa primeira etapa, a extração dos compostos orgânicos foi realizada utilizando-se um volume de 10,00 mL do efluente acidificado a um valor de pH próximo de 3, com solução aquosa de H₂SO₄ 5%, e o solvente extrator diclorometano. A extração líquido-líquido ocorreu em cinco etapas, sendo que em cada uma delas foi utilizado um volume de 2,00 mL do extrator. Na segunda etapa, foi feita a derivatização dos compostos orgânicos extraídos dos efluentes, mediante o uso do método da sililação. Para tal, em um vidro de sililação com fundo cônico foi adicionada uma massa do extrato e, então, adicionados, ao mesmo tempo, 60 µL de piridina e 100 µL de N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida 99 % (BSTFA). Essa mistura foi aquecida em banho de glicerina a 70 °C por 30 minutos, e as amostras derivatizadas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM).

Os extratos do efluente foram analisados por cromatografia gasosa com detector de massas, em aparelho marca Shimadzu PQ5050A, com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 ms (30 m X 0,25 mm de diâmetro), utilizando o hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor durante a injeção foi de 290 °C. A temperatura do detector de captura foi de 290 °C, e a interface do sistema CG-EM foi de 290 °C.

A identificação dos compostos foi feita por comparação com os espectros de massa da biblioteca Wiley (7^a edição), pelo tipo (padrão) de fragmentação. A quantificação dos compostos identificados foi feita por meio da comparação da área do pico de cada composto em relação à área total da amostra (soma das áreas de todos os picos da amostra). Desta forma, os compostos foram quantificados apenas relativamente.

4.5. Medidas de Temperatura

As medidas de temperatura foram feitas com um termômetro de mercúrio, em contato com a solução sob descarga.

4.6. Unidade experimental

Foi utilizado um sistema com uma célula contendo dois eletrodos, um de platina e outro de carbono. O sistema mostrado nas Figuras 9 e 10 pode ser descrito como constituído de dois béqueres unidos por uma borracha de vedação, o béquer externo possui uma entrada e uma saída de água do banho termostatizado. O béquer interno é a célula de reação, que tem uma tampa com cinco furos para a entrada dos eletrodos, termômetro e para retirada e adição de alíquotas da solução. E uma fonte de alimentação de alta tensão e baixa corrente.

Os dois eletrodos utilizados para obter o plasma são: grafite (cátodo) e de platina (ânodo), com a exposição de 2,0 mm da platina para contato com a solução. Foram utilizados um banho termostatizado para controle da temperatura da solução e um agitador magnético para a homogeneização do meio reacional.

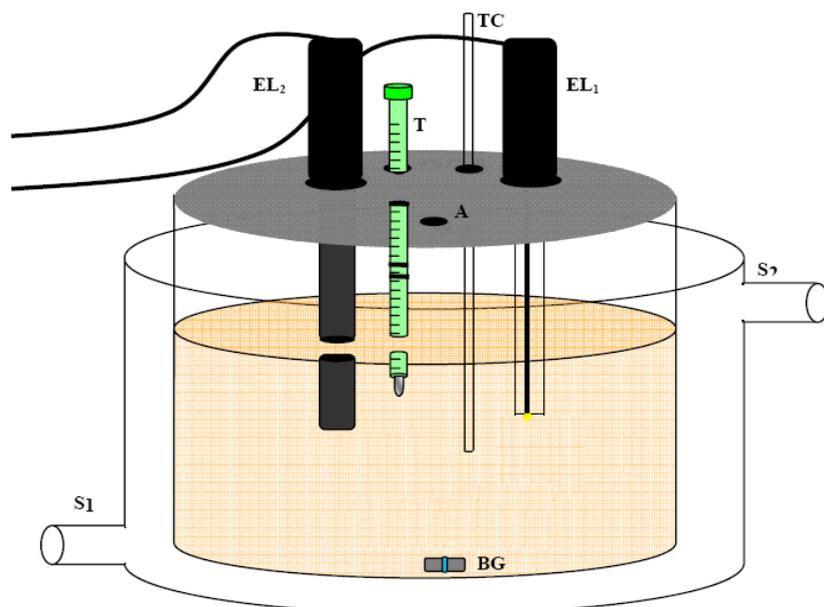


Figura 9. Esquema da cela: EL1, eletrodo de platina; EL2, eletrodo de grafite; A, um orifício; TC, tubo capilar para retirar a alíquota; T, termômetro; S1 e S2, entrada e saída de água, respectivamente; BG, barra magnética.



Figura 10. Reator utilizado para tratamento com plasma.

4.7. Fixação do dióxido de titânio no reator

A fixação do dióxido de titânio na parede interna do reator foi feita usando uma suspensão de TiO_2 a 10%. Esta suspensão foi aplicada dentro do reator de forma a obter um filme fino. Em seguida, o reator foi colocado dentro de uma estufa a $55\text{ }^\circ\text{C}$ até a secagem do dióxido de titânio. Este procedimento foi repetido três vezes.

4.8. Estudo univariado do tempo de plasma nos efluentes

Para a avaliação do tempo de aplicação de plasma no efluente de celulose, foi fixada a temperatura do banho em $10\text{ }^\circ\text{C}$. O efluente foi utilizado sem nenhum tratamento prévio e sem nenhuma correção de valor de pH. Como o efluente utilizado possuía uma carga eletrolítica suficiente para a formação do plasma, não foi necessária a adição de eletrólito suporte.

4.9. Planejamento Fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 para verificar os efeitos dos fatores: i) temperatura do banho termostatizado (T) para verificar se a

temperatura da água que refrigera a célula de reação interfere no tratamento do efluente; ii) tempo de aplicação de plasma (t) para verificar se um aumento no tempo de aplicação de plasma implica ganho significativo no tratamento de efluente; e iii) dióxido de titânio (Ti) para estudar o efeito da presença ou ausência do dióxido de titânio no reator. A variável resposta utilizada nos planejamentos foi a porcentagem de remoção de DQO.

Para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, os ensaios foram realizados em ordem totalmente aleatória, sorteando a ordem da realização dos experimentos.

O planejamento realizado 2^3 com os fatores e seus níveis são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^3 .

Fatores:	Nível	
	(-)	(+)
t: Tempo	30'	180'
T: Temperatura	5 °C	15 °C
Ti: TiO ₂	ausência	presença

Ensaio	t	T	Ti
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

4.10. Preparo de soluções

4.10.1. Suspensão de dióxido de titânio 10% m/v

Foi medida uma massa de 10,000 g de TiO₂, sendo esta massa dissolvida em água deionizada. Em seguida, a suspensão foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, e o volume aferido com água deionizada.

4.11. Procedimento Geral

O sistema mostrado na Figura 10 foi empregado para o tratamento do efluente de celulose utilizando plasma. Os eletrodos foram fixados na tampa da cela e ligados à fonte de alimentação de alta tensão de corrente contínua, e esta mesma fonte mostrava a voltagem e a corrente do sistema. Foi utilizado um volume de 300,0 mL de efluente na cela reacional, e o valor de pH do efluente foi medido antes e depois do tratamento com plasma.

Após a montagem do sistema, a fonte de alta tensão foi ligada a uma tensão de aproximadamente 585 volts, com uma corrente máxima de 280 miliampéres. Com a agitação magnética constante, a descarga elétrica foi mantida de acordo com o tempo necessário de estudo, que variou de 30 minutos a 7 horas. Todos os ensaios foram feitos com duas repetições, e a temperatura foi controlada por um banho termostático da marca Frigomix - B Braun Biotech International. Foi feita uma medida de pH no efluente após cada ensaio de tratamento com plasma e, em seguida, uma acidificação até um valor de pH menor que 2,00 para uma melhor conservação da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química dos efluentes brutos

As características dos efluentes EATB e EDTB são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da caracterização físico-química dos efluentes brutos

Parâmetros	EATB	EDTB
DQO (mg O ₂ /L)	1340 ± 18	187 ± 16
Cor (mg Pt/L)	207,21 ± 19,33	287,65 ± 10,29
pH	5,18 ± 0,11	7,95 ± 0,45
COT (mg C/L)	544,5 ± 3,53	82,95 ± 1,2
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	274,69	ND

Segundo Mieli (2007), a faixa de produção de efluente final numa fábrica de celulose está entre 40-80 m³ /tSA. Entretanto, para o efluente utilizado neste trabalho, este valor é 39,28 m³ /tSA. Considerando os valores da Tabela 2, pode-se obter um fator de conversão de unidade de mg L⁻¹ para kg/tSA. O valor encontrado para esse fator de conversão foi de 0,03928 kg L/mg tSA. Aplicando esse fator, obtém-se para o efluente EATB um valor de DQO igual a 52,6 kg/tSA e para o efluente EDTB tem-se 7,3 kg/tSA. Estes valores mostram que a fábrica despeja um efluente com a metade do valor limite permitido na legislação (15 kg/tSA).

Entretanto, se considerarmos que uma fábrica de celulose tem uma média de produção por dia igual a 3000 tSA de celulose, que, convertidos em DQO, têm-se 21.900 kg, ou seja mais de 21 toneladas de DQO jogadas por dia no leito do rio.

Esses dados demonstram a necessidade urgente de tratamentos mais eficientes, mesmo que a legislação não exija, para que os impactos ambientais negativos causados nos leitos dos rios sejam menores, ou, praticamente nulos.

Os dois tipos de efluentes estudados passaram por uma avaliação prévia da variável tempo de aplicação de plasma.

5.2. Estudo preliminar do tempo de plasma nos efluentes

A resposta utilizada para análise foi o valor de DQO, sendo os resultados apresentados nas Figuras 11 e 12 para o efluente antes do tratamento biológico (EATB), e nas Figuras 13 e 14 para o efluente após o tratamento biológico (EDTB).

5.2.1. Efluente EATB

Os resultados obtidos para o efluente EATB estão plotados nos gráficos das Figuras 11 e 12, sendo ajustada um equação exponencial para eles, verificando com isso um comportamento exponencial na degradação da matéria orgânica do efluente de celulose.

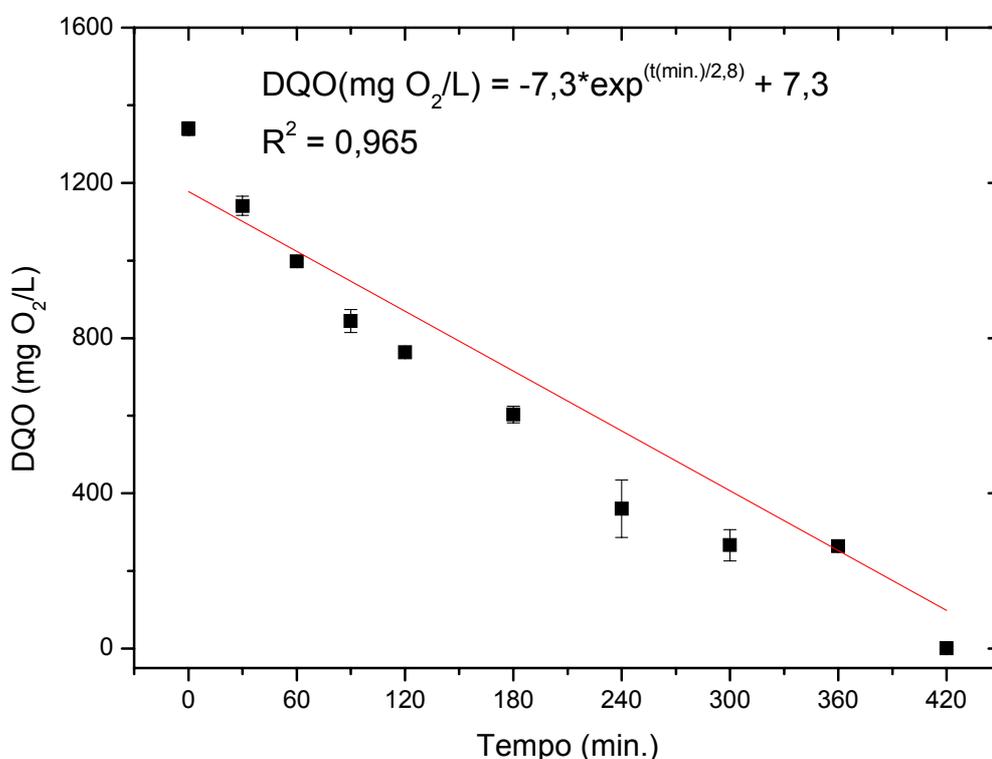


Figura 11. Valores de DQO para o efluente de celulose EATB após tratamento, em função do tempo de plasma aplicado.

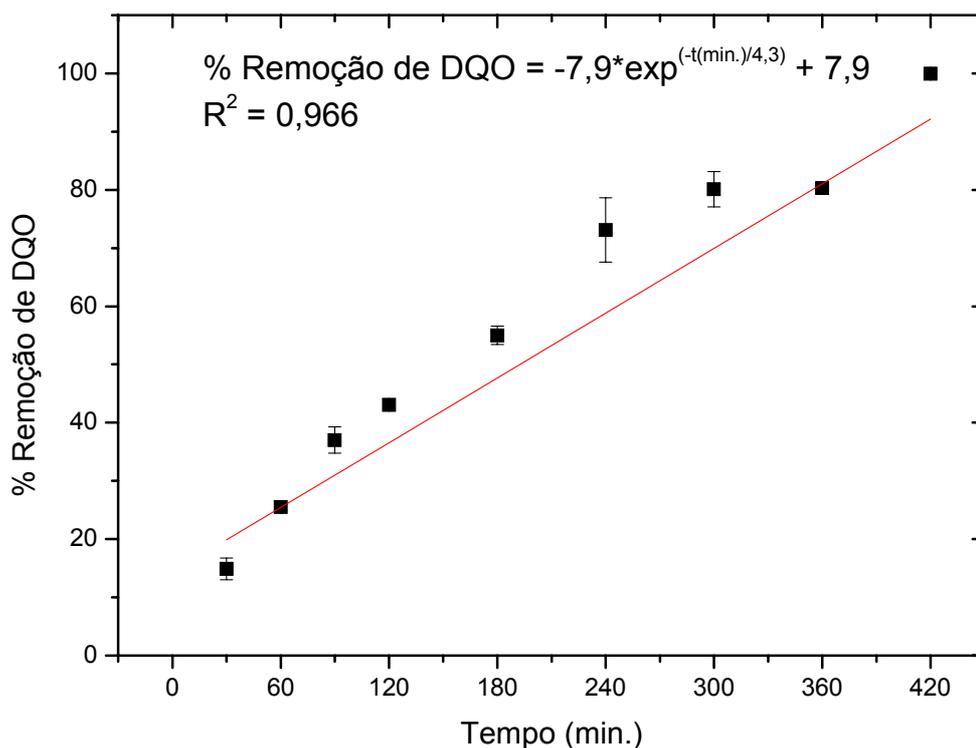


Figura 12. Porcentagem de remoção de DQO para o efluente de celulose EATB de acordo com o tempo de plasma aplicado.

A partir do gráfico apresentado na Figura 11, pode-se perceber que o valor da DQO para o tempo de 420 minutos ou 7 horas de tratamento é praticamente nulo.

Esses resultados demonstram que em um tempo de retenção menor (7 horas) que o utilizado no tratamento biológico de lodos ativados, obtém-se um resultado mais satisfatório, considerando que no efluente tratado com o plasma ocorre uma redução drástica de material orgânico no tempo considerado.

5.2.2. Efluente EDTB

As Figuras 13 e 14 apresentam os resultados obtidos nos ensaios univariados do tempo de tratamento com plasma no efluente EDTB.

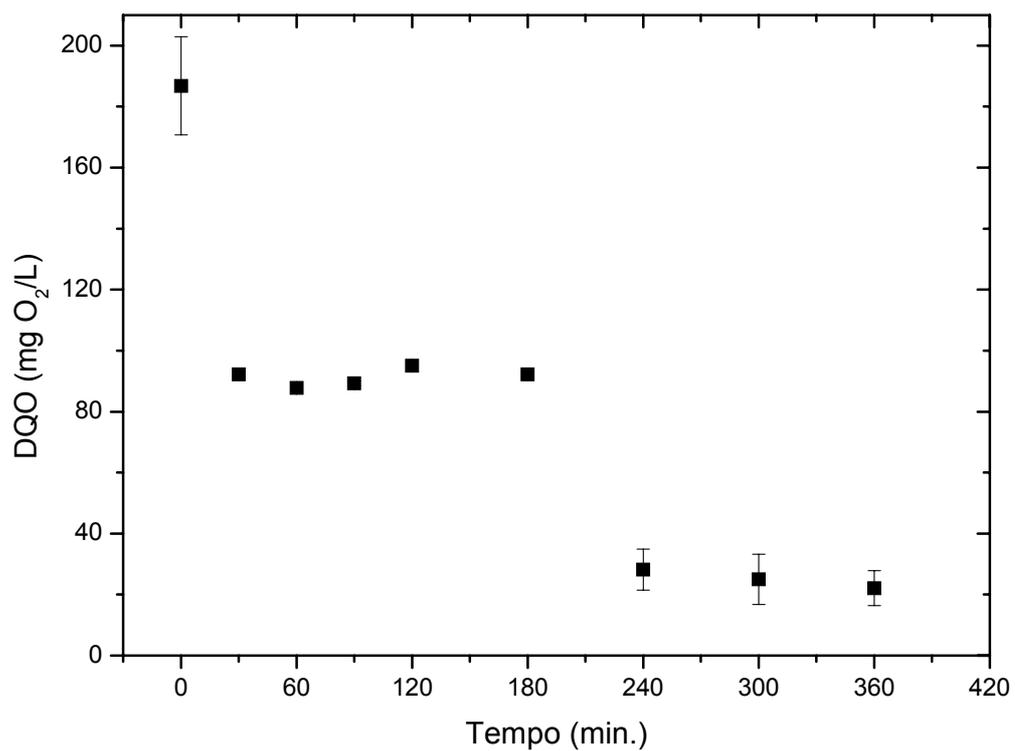


Figura 13. Valores de DQO para o efluente de celulose EDTB de acordo com o tempo de plasma aplicado.

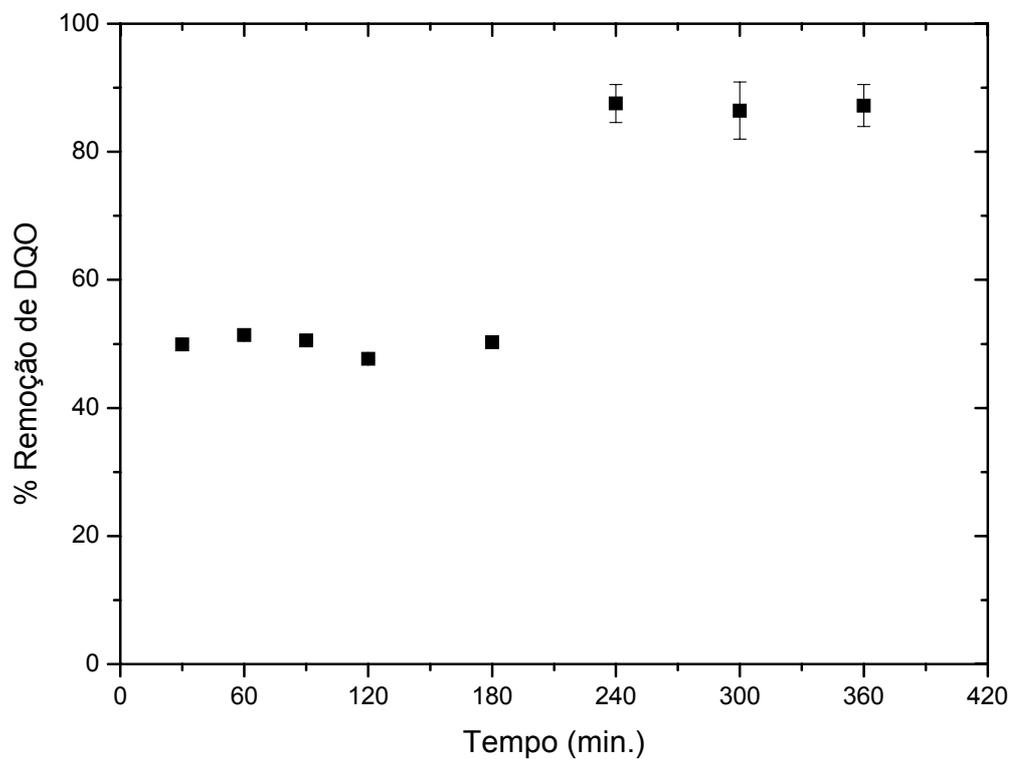


Figura 14. Porcentagem de remoção de DQO para o efluente de celulose EDTB de acordo com o tempo de plasma aplicado.

A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 13 e 14, pode-se concluir que a degradação da matéria orgânica neste efluente não apresenta um comportamento exponencial ou linear, e sim um comportamento diferente do esperado, no qual de 30 a 180 minutos de tratamento com plasma o valor da DQO sofre uma redução em média de 50%, e de 240 a 360 minutos, essa redução é em média 87%.

As análises de DQO para esses pontos foram repetidas, e os resultados confirmados. Tal efluente é composto de matéria orgânica biorrecalcitrante que não foi degradada no tratamento biológico e também proveniente do lodo biológico. Uma hipótese para esse comportamento seria devido ao material biorrecalcitrante ser mais dificilmente oxidado no processo e sofrer degradação lenta. Assim, inicialmente, de 30 a 180 minutos a matéria orgânica é oxidada parcialmente. Após 180 minutos, essa matéria que já está mais oxidada, é transformada a dióxido de carbono, restando somente uma matéria orgânica, que, provavelmente, não foi suficientemente oxidada.

5.3. Estudo da remoção de COT

Estas análises foram realizadas para determinação do teor de carbono orgânico presente nos efluentes, pois ao contrário da DQO a análise de COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica, tais como nitrogênio, hidrogênio e espécies inorgânicas como Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} e Cl^- .

5.3.1. Efluente EATB

Os resultados obtidos para o efluente EATB são apresentados nos gráficos das Figuras 15, 16 e 17.

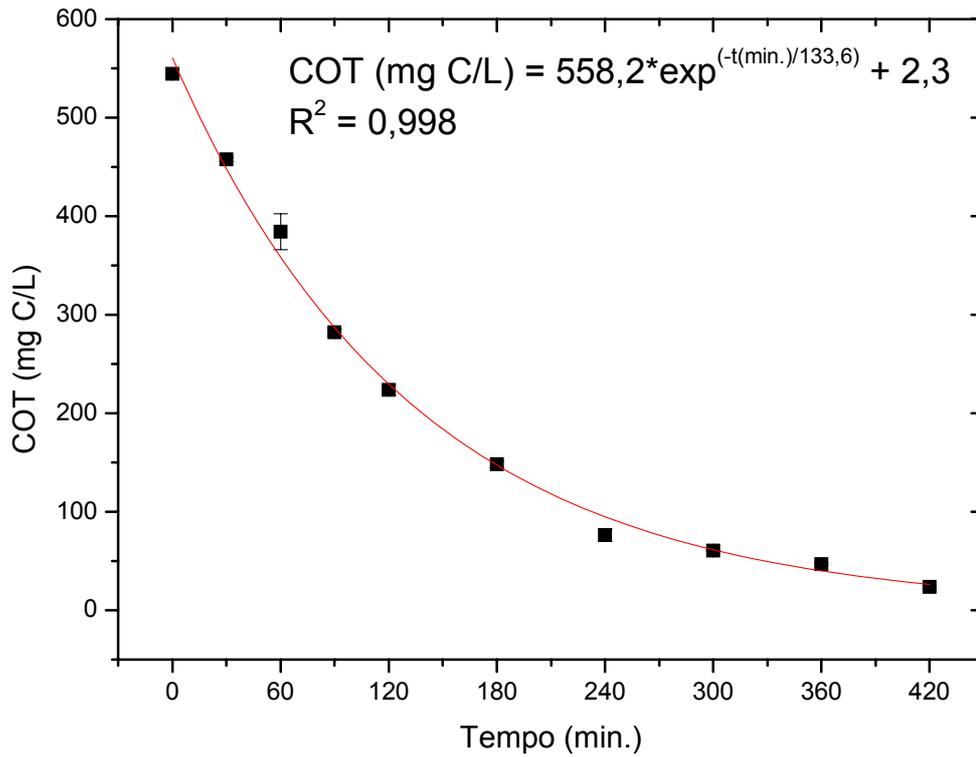


Figura 15. Valores de COT de acordo com tempo de tratamento de plasma para efluente EATB.

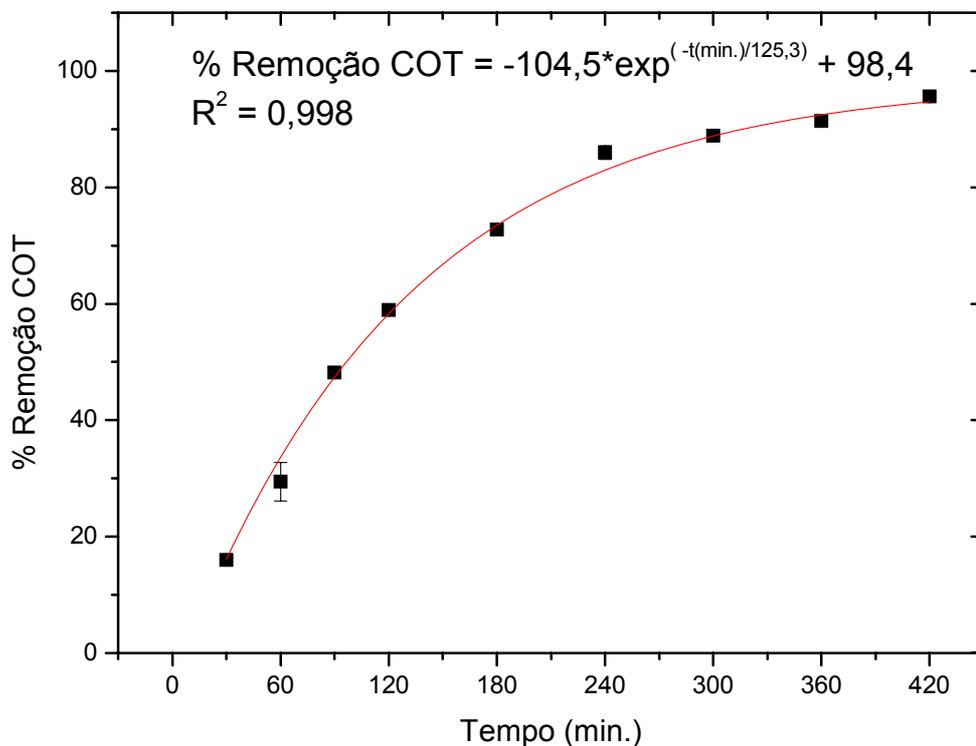


Figura 16. Porcentagem de remoção de COT de acordo com tempo de tratamento de plasma para efluente EATB.

Os resultados obtidos pela análise de COT confirmam e mostram mais claramente o comportamento exponencial da degradação da matéria orgânica pelo tratamento com plasma.

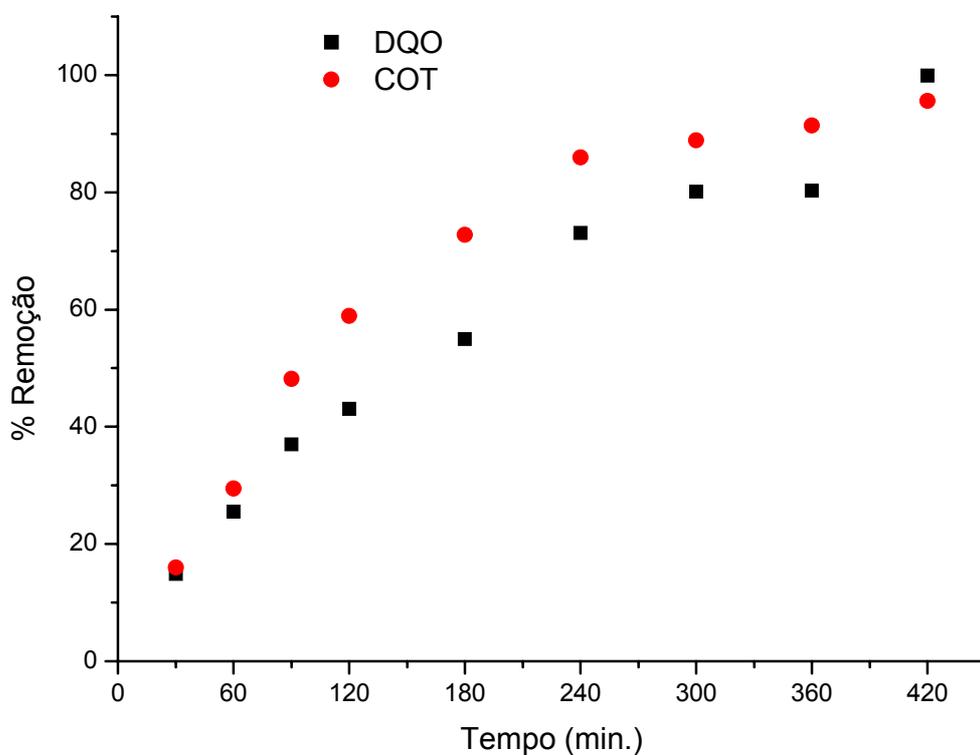


Figura 17. Porcentagem de remoção de COT e DQO de acordo com tempo de tratamento de plasma para efluente EATB.

Na Figura 17, observa-se que no geral a remoção de COT foi maior que a de DQO, mas possuem uma correlação, e em ambas a remoção de compostos orgânicos mostrada se aproxima de 100% de remoção.

5.3.2. Efluente EDTB

Os resultados obtidos para o efluente EDTB são apresentados nos gráficos das Figuras 18, 19 e 20.

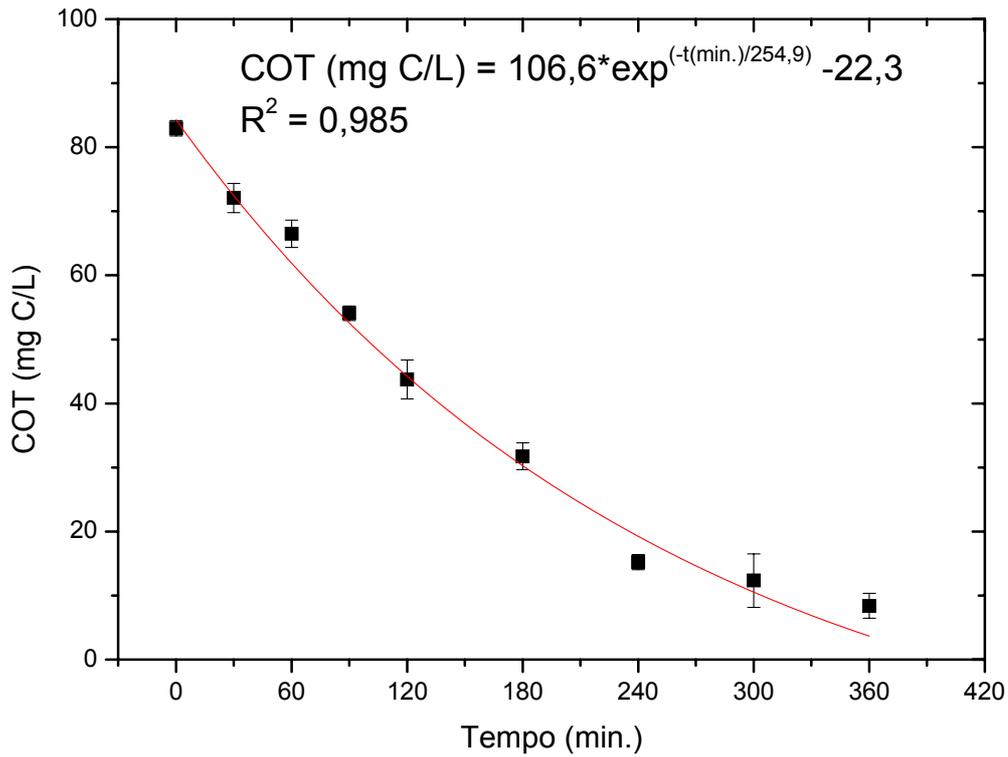


Figura 18. Valores de COT de acordo com tempo de tratamento de plasma para efluente EDTB.

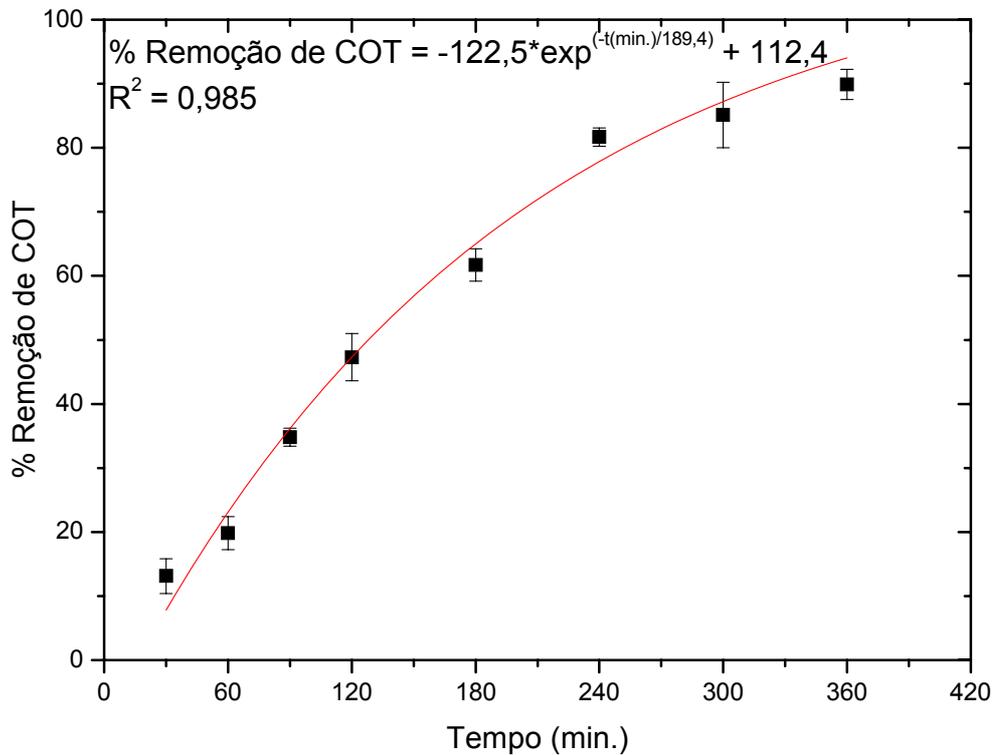


Figura 19. Remoção de COT de acordo com tempo de tratamento de plasma para efluente EDTB.

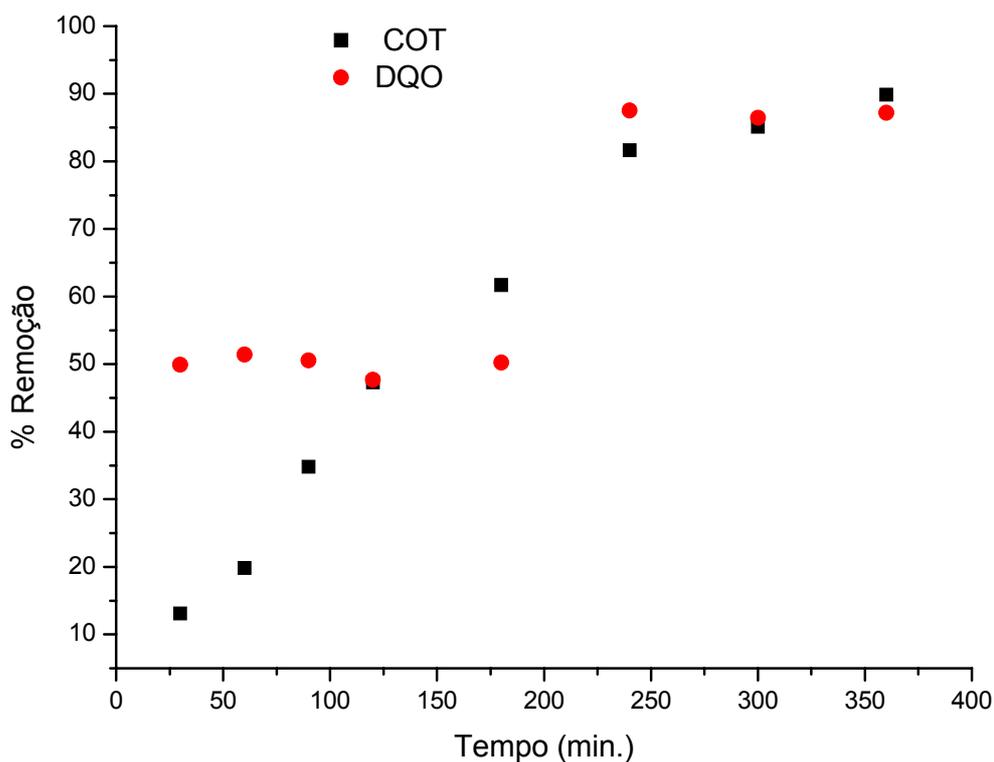


Figura 20. Porcentagem de remoção de COT e DQO de acordo com o tempo de tratamento de plasma para efluente EDTB.

A partir do gráfico apresentado na Figura 20, observa-se que a DQO e o COT não possuem uma correlação, sendo que os valores de COT mostram que a degradação da matéria orgânica é exponencial, que, inicialmente, não foi observada pela DQO. Isto faz com que outra hipótese seja considerada para esse comportamento, segundo a qual interferências presentes no efluente, que não foram eliminados pela análise de DQO, estariam ocasionando erros nas análises de DQO de baixa concentração.

5.4. Comportamento do valor de pH

Como o valor de pH é um parâmetro exigido na legislação, que idealmente deve estar entre 6,0 a 9,0, foi estudada sua variação em função do tempo de aplicação do tratamento por plasma. Os resultados são apresentados na Figura 21.

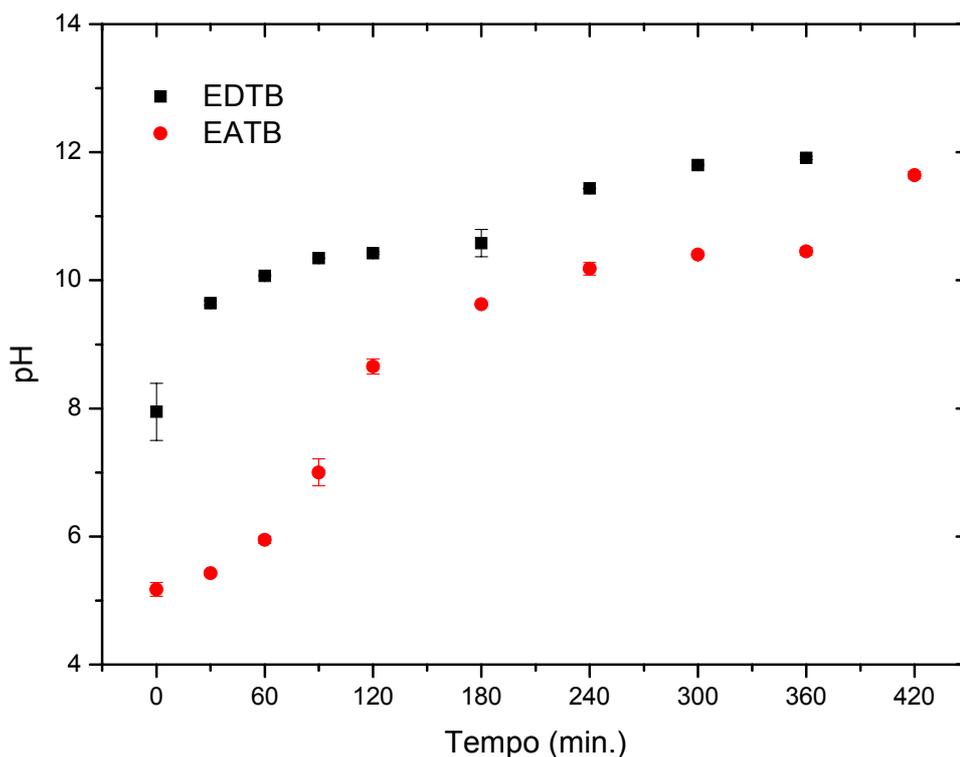


Figura 21. Variação do valor de pH em função do tempo de plasma aplicado para os efluentes EATB e EDTB.

Nos gráficos apresentados, observa-se que em ambos os efluentes (EATB e EDTB) ocorreu um aumento do valor de pH com o aumento do tempo de plasma, chegando a próximo de 12,0. Esse valor de pH torna o efluente inadequado para seu despejo nos corpos d'água, mas tal problema seria solucionado facilmente com a devida correção, adicionando-se uma substância ácida no final do tratamento.

Na literatura consultada até o momento, a oxidação com plasma apresenta um decréscimo no valor de pH. No entanto, nesses trabalhos foram utilizadas soluções de compostos orgânicos preparadas em laboratório, ou seja, uma matriz muito menos complexa que a de um efluente industrial.

5.5. Estudo da remoção de cor

Apesar de a cor não ser um parâmetro que tenha um valor fixado pela legislação – sendo apenas reportado que o efluente não pode alterar a cor natural do corpo receptor – trata-se de um parâmetro de extrema importância. Na maioria das vezes, a cor é devida a compostos orgânicos recalcitrantes de difícil degradação nos corpos d'água receptores.

5.5.1. Efluente EATB

A Figura 22 mostra os valores de cor para diferentes tempos de tratamento com plasma no efluente EATB, e a Figura 23 mostra a porcentagem de remoção dessa cor neste efluente.

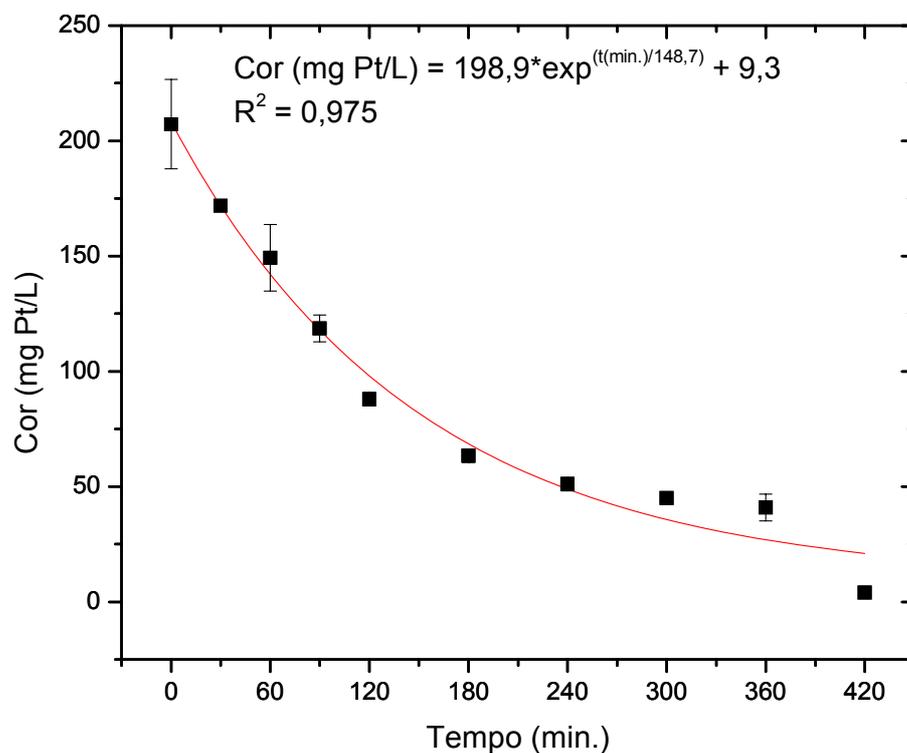


Figura 22. Valores de cor do efluente EATB em diferentes tempos de tratamento com plasma.

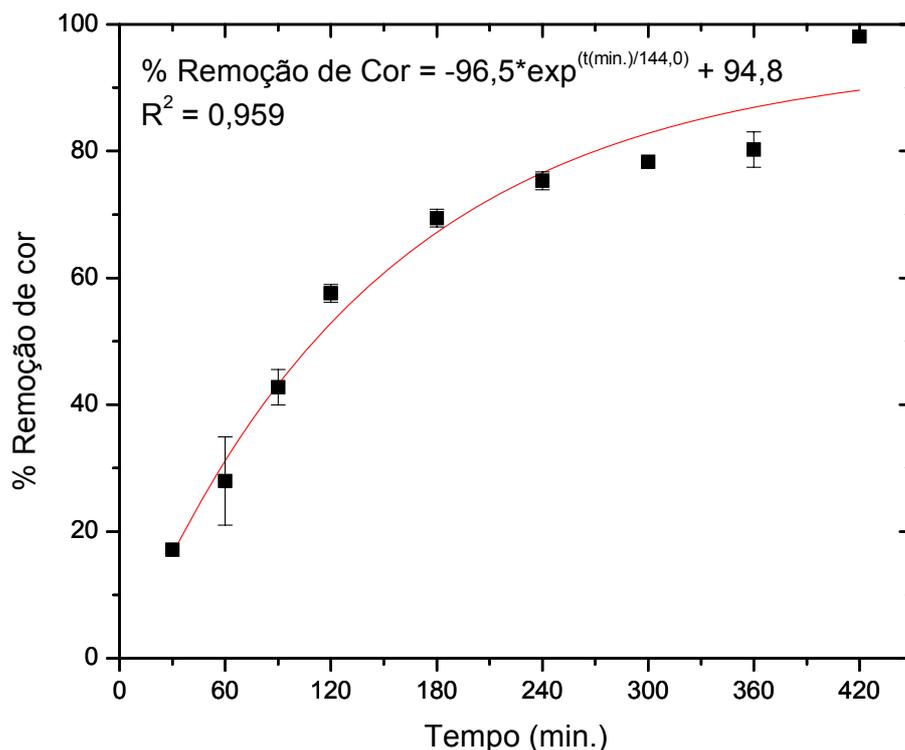


Figura 23. Remoção de cor do EATB em diferentes tempos de tratamento com plasma.

A Figura 23 mostra que com sete horas de tratamento com plasma no efluente EATB, praticamente 100% da cor é eliminada, obtendo-se assim um efluente límpido, que até mesmo pode ser confundido com água pura, tamanha a sua transparência. Este resultado já era esperado após as análises de COT para este efluente, pois no tempo de sete horas obteve-se um valor de 23,8 mg C L⁻¹, que é muito baixo. Como neste tipo de efluente, o maior responsável pela cor é a matéria orgânica, com sua mineralização ocorre uma remoção praticamente total da cor.

5.5.2. Efluente EDTB

A Figura 24 mostra os valores de cor para diferentes tempos de tratamento com plasma no efluente EDTB, e a Figura 25 mostra a porcentagem de remoção dessa cor neste efluente.

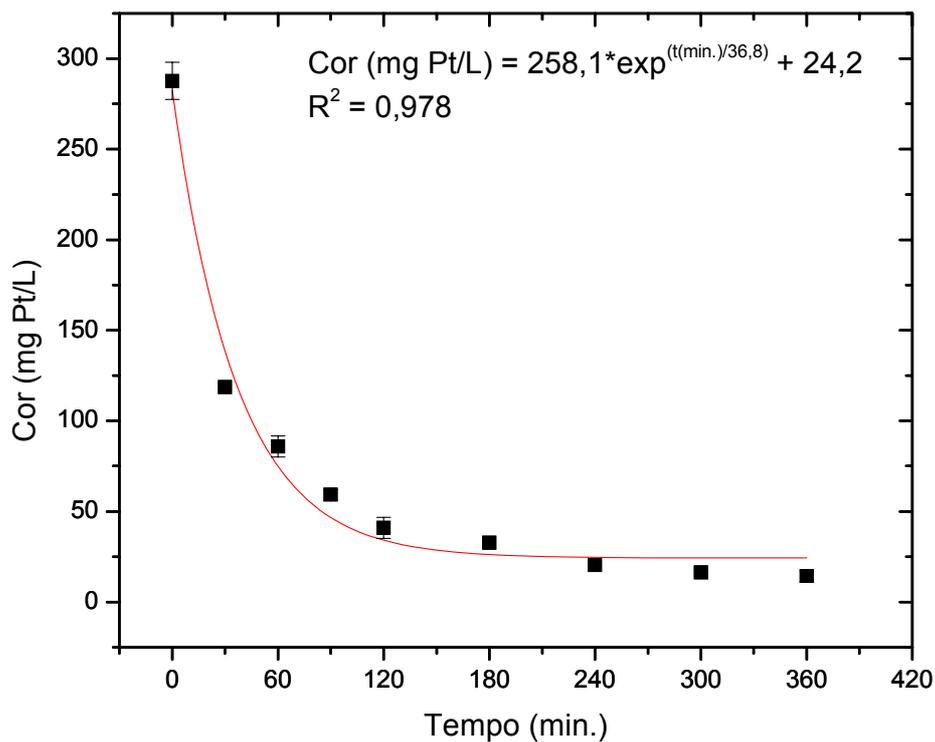


Figura 24. Valores de cor do efluente EDTB em diferentes tempos de tratamento com plasma.

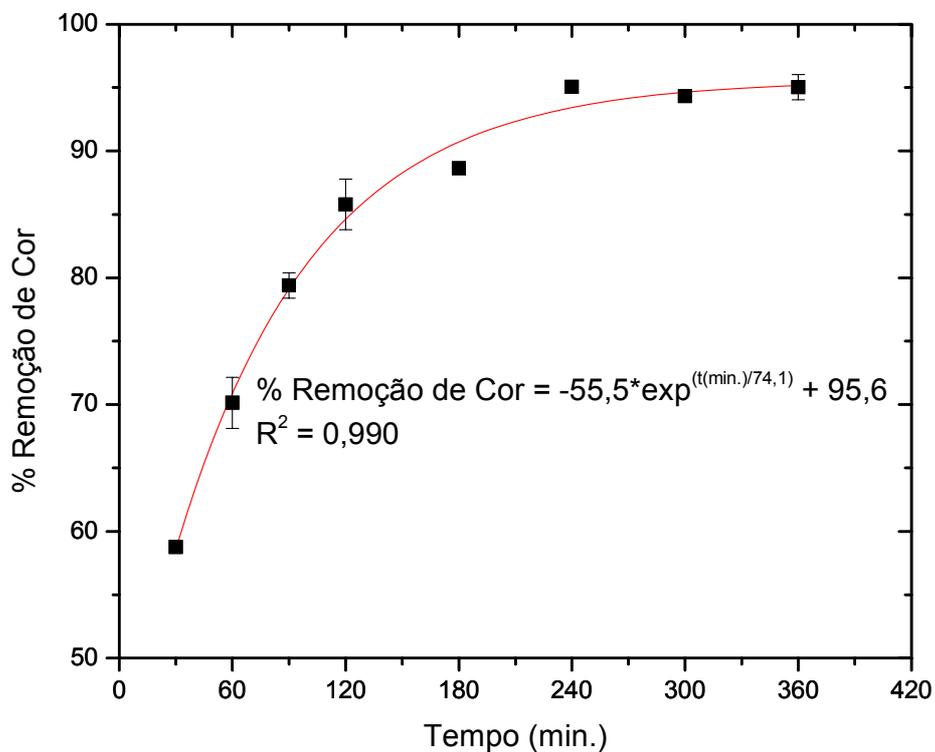


Figura 25. Remoção de cor do EDTB em diferentes tempos de tratamento com plasma.

Observa-se que, apesar de a cor inicial do efluente EDTB ser mais intensa que do efluente EATB, a remoção de cor pelo tratamento com plasma foi mais eficiente no efluente EDTB. Isto pode ser explicado porque os compostos orgânicos responsáveis pela cor neste efluente, entre eles os compostos de lignina biorecalcitrantes, que não foram degradados no tratamento biológico, são degradados no tratamento com plasma com maior facilidade.

5.6. Identificação de compostos orgânicos presentes no efluente.

O resultado do cromatograma do efluente bruto EATB é mostrado na Figura 26, e os compostos orgânicos encontrados neste efluente estão na Tabela 3.

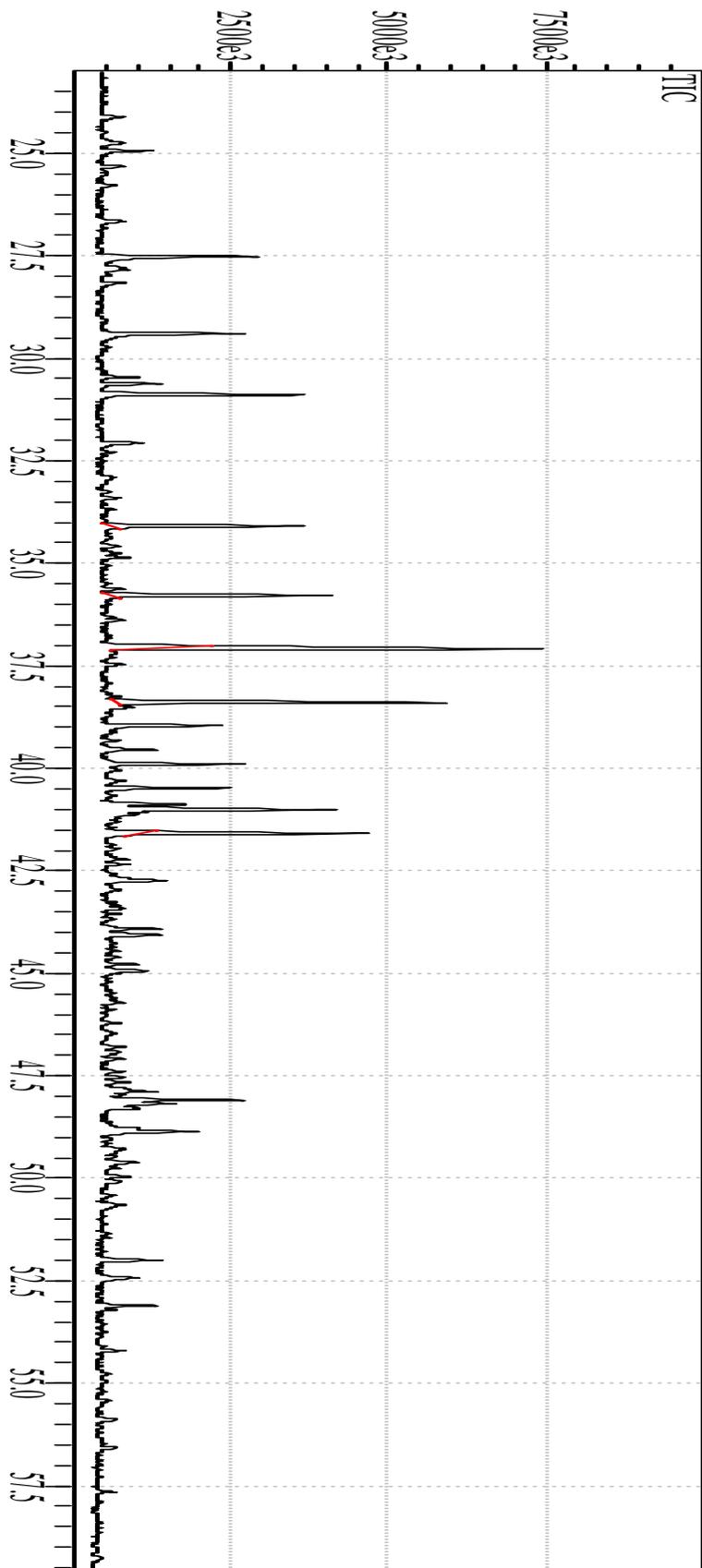


Figura 26. Cromatograma obtido por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) do efluente bruto EATB.

Tabela 3. Compostos orgânicos identificados no efluente bruto EATB por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM).

Tempo de retenção	% Área *	Identificação do composto
27.522	2.68	Ácido octanoico
29.403	2.78	Ácido 4-metilvalérico
30.893	2.58	Ácido azelaico
34.092	2.99	Ácido hexadecanoico
35.781	3.33	Ácido nonadecanoico
36.392	1.06	Ácido miristoleico
37.089	8.44	Ácido hexadecanoico
38.250	2.10	Ácido 9,12-hexadecanodienoico
38.404	5.23	Ácido 11-octadecenoico
38.958	2.13	Ácido heptadecanoico
39.899	2.08	Oxaciclotetradecano-2,11-diona
40.292	1.18	Ácido Butanoico
40.482	1.84	Ácido nonadecanoico
40.876	1.62	Ácido (Z,Z) 9,12-octadecandienoico
41.012	4.26	Ácido 11-CIS-octadecenoico
41.594	5.17	Ácido octadecanoico
42.225	1.29	Ácido undecanoico
42.740	1.82	7-Metoxi-3,7-dimetiloctanal
43.421	1.37	Ácido heptacosanoico
44.779	1.78	Tri decano
44.942	1.04	[1-(3,3-dimetil-oxirano-2-metil)-3,7-dimetil-octa-2,6-dienil]-trimetil
48.097	2.48	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico
48.183	1.13	Ácido octadecanoico

* Valor % da área relativo à soma de todas as áreas

Na Tabela 3, pode-se observar que foram extraídos praticamente apenas ácidos graxos, o que já era esperado devido ao extrator (diclorometano), mas o que esta tabela mostra é que entre os compostos orgânicos presentes no efluente de celulose, há uma grande variedade de compostos de cadeia longa como os encontrados, além de fragmentos de lignina. Todos estes compostos estão sendo oxidados a CO₂, como comprovado pelas análises de COT, mostrando a eficiência do tratamento com plasma para oxidação de matéria orgânica.

Não foi possível a obtenção de um cromatograma do efluente tratado devido à pequena quantidade de amostra e também pelo fato de neste efluente a quantidade de material orgânico ser praticamente nula.

5.7. Análise espectrofotométrica dos efluentes

5.7.1. Efluente EATB

Inicialmente foi feita uma varredura em comprimentos de onda de 200 a 800 nm para identificar a região de maior absorbância. Entretanto, de 400 a 800 nm não há absorção, sendo a região estudada de 200 e 400 nm, região do ultravioleta próximo, mostrada na Figura 27. Observa-se claramente uma redução da absorbância nesta região com o aumento do tempo de plasma. Tal redução torna-se mais evidente na Figura 28, que mostra o espectro de absorção do efluente bruto EATB antes e após sete horas de tratamento com o plasma.

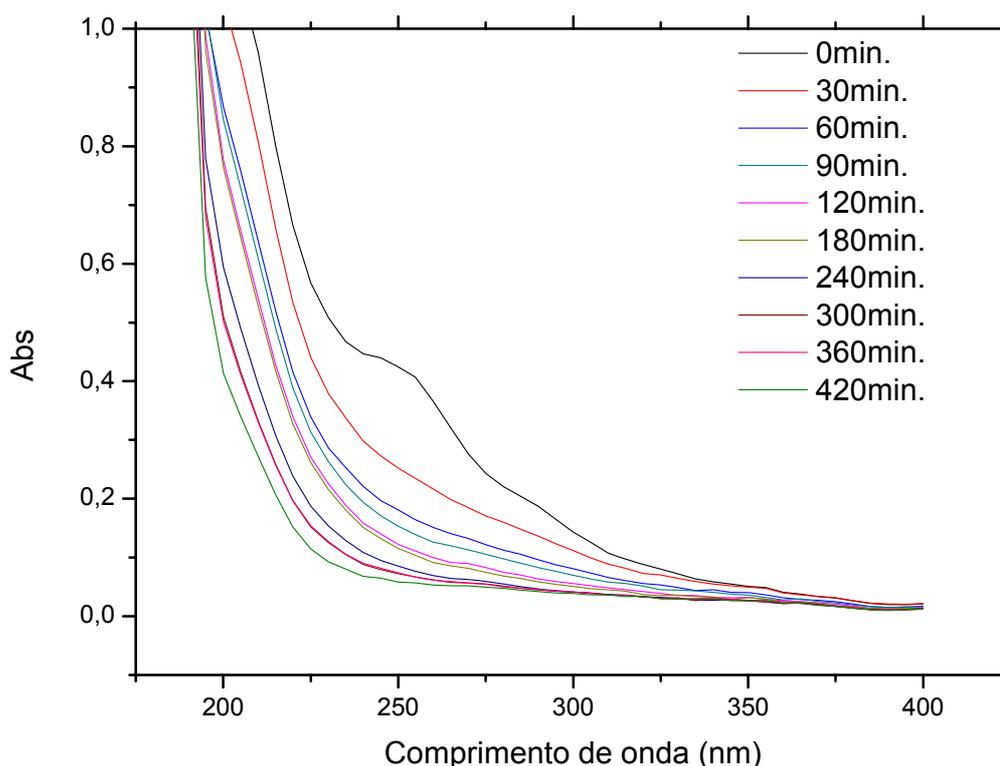


Figura 27. Espectro de absorção na região do ultravioleta do efluente EATB em diferentes tempos de tratamentos com plasma.

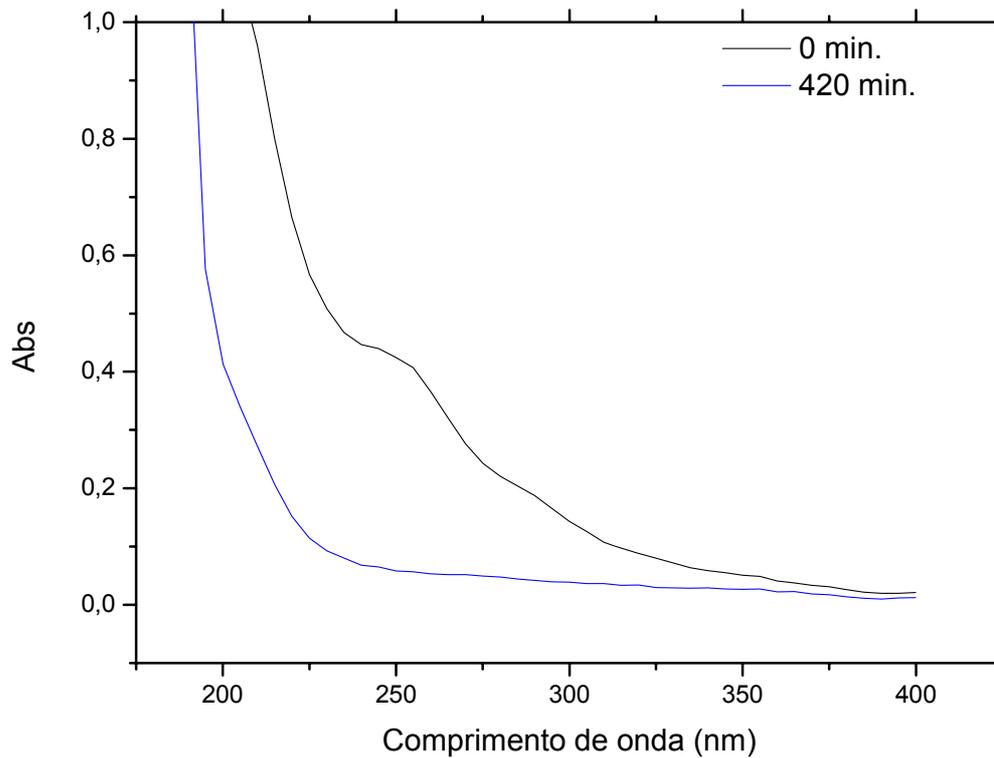


Figura 28. Espectro de absorção na região do ultravioleta do efluente EATB antes e após sete horas de tratamento com plasma.

Na Figura 28 observa-se que o comprimento de onda de maior absorção é em torno de 250 nm, o qual deveria ser usado para análise. Entretanto, no trabalho de Barros e Nozaki (2002), foram realizadas leituras de absorbância em 280 nm para monitorar compostos aromáticos derivados da lignina. Então este comprimento de onda foi escolhido para analisar o comportamento da absorbância em diferentes tempos de plasma, como mostrado na Figura 29.

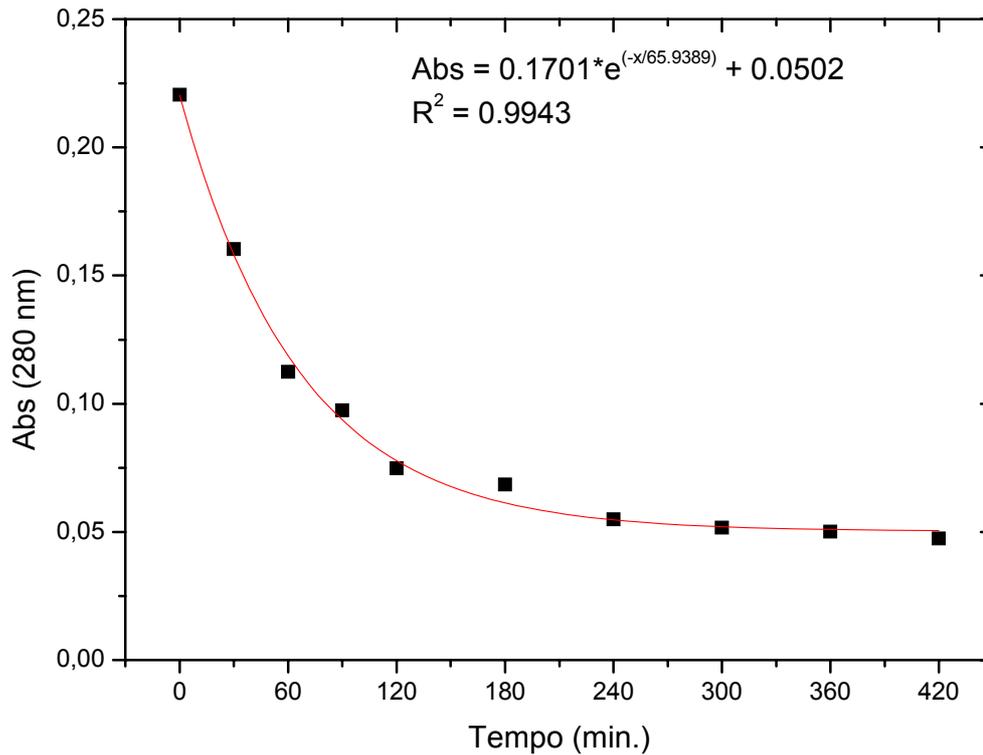


Figura 29. Absorbância em 280 nm em diferentes tempo de tratamento com plasma no efluente EATB.

Observa-se um comportamento exponencial, que tende a zero, com o aumento do tempo de aplicação de plasma. Isto mostra que os compostos aromáticos, um dos responsáveis pela toxicidade do efluente, estão sendo oxidados a CO_2 ou a outros compostos menos tóxicos.

5.7.2. Efluente EDTB

Novamente foi realizada uma varredura em comprimentos de onda de 200 a 800 nm para identificar a região de maior absorvância. E observou-se que de 350 a 800 nm não há absorção considerável, sendo a região estudada de 200 e 350 nm mostrada na Figura 27.

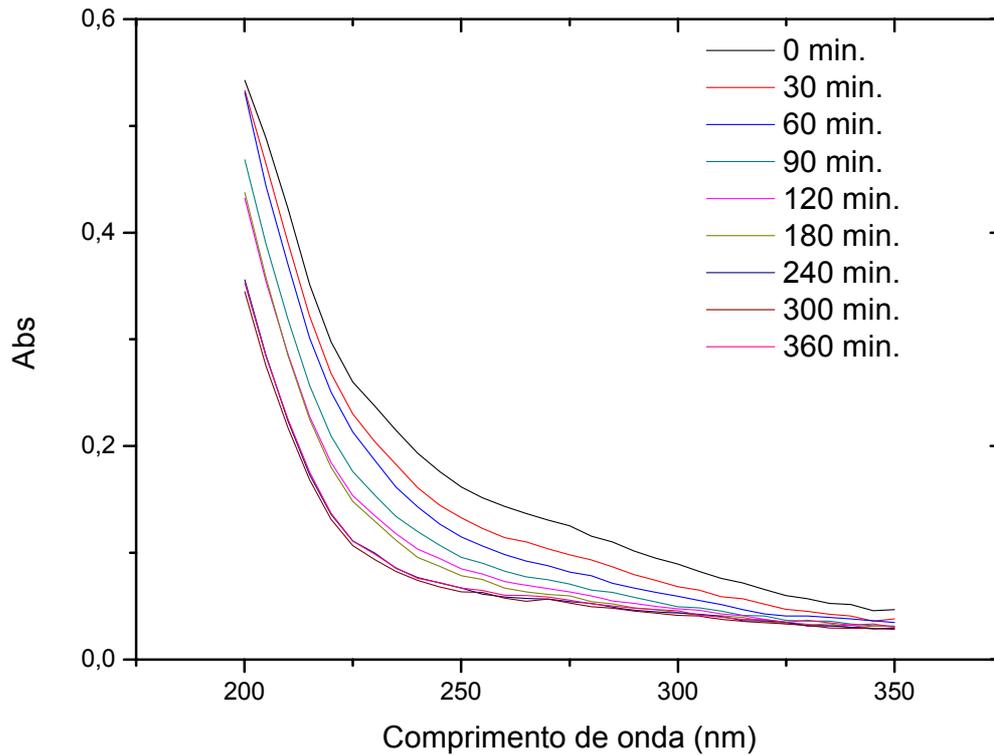


Figura 30. Espectro de absorção na região do ultravioleta do efluente EDTB em diferentes tempos de tratamentos com plasma.

Como no efluente EATB, no efluente EDTB também se observa uma redução da absorbância na região analisada à medida que se aumenta o tempo de tratamento com plasma. Novamente, para melhor visualização desta redução, são mostrados na Figura 31 os espectros de absorção do efluente bruto EDTB antes e após seis horas de tratamento com o plasma.

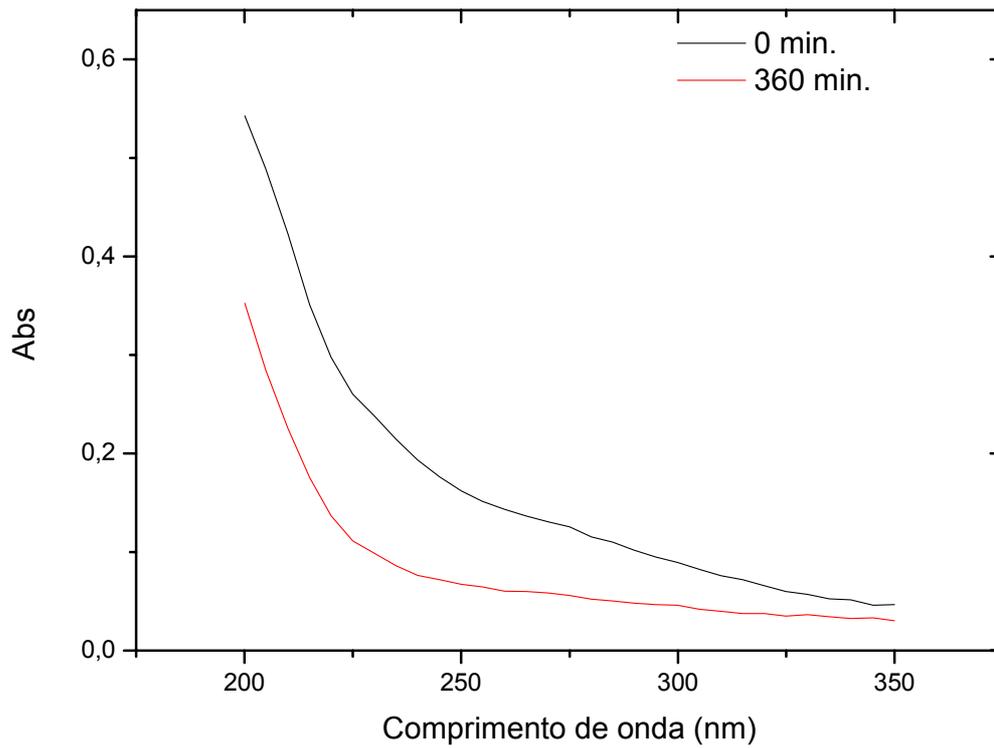


Figura 31. Espectro de absorção na região do ultravioleta do efluente EDTB antes e após seis horas de tratamento com plasma.

Como realizado para o efluente EATB, a absorção no comprimento de onda de 280 nm será usada para o comportamento da absorbância em diferentes tempos de plasma (Figura 31).

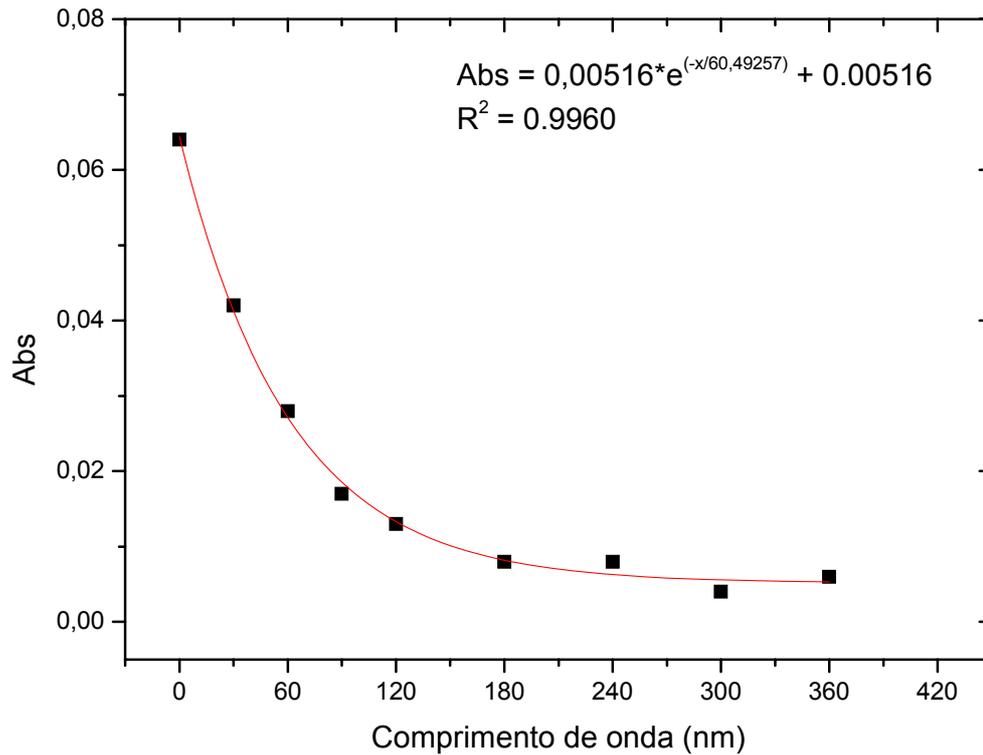


Figura 32. Absorbância em 280 nm em diferentes tempo de tratamento com plasma no efluente EDTB.

O comportamento encontrado também foi exponencial, confirmando que com aumento do tempo do tratamento com plasma no efluente, a concentração de compostos que absorvem nesta região tende a zero.

5.8. Planejamento Fatorial 2³

O planejamento fatorial foi realizado somente no efluente EATB, que se mostrou mais adequado para o tratamento com plasma. Este planejamento foi sem repetições, sendo o erro calculado com a interação de terceira ordem, e a avaliação dos efeitos foi feita utilizando um gráfico normal dos seus valores. A resposta utilizada foi a porcentagem de remoção de DQO.

Tabela 4. Resultados do planejamento fatorial 2³.

Ensaio	t	T	Ti	Tempo	Temperatura	TiO ₂	% Remoção de DQO
1	-	-	-	30'	5 °C	ausência	27,49
2	+	-	-	180'	5 °C	ausência	62,02
3	-	+	-	30'	15 °C	ausência	21,06
4	+	+	-	180'	15 °C	ausência	71,85
5	-	-	+	30'	5 °C	presença	20,58
6	+	-	+	180'	5 °C	presença	59,67
7	-	+	+	30'	15 °C	presença	22,30
8	+	+	+	180'	15 °C	presença	68,19

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, foi feita uma análise estatística, utilizando o teste t de Student a 95% de significância, para verificar quais variáveis foram significativas. Os coeficientes da regressão encontrados e o teste t se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de coeficientes de regressão, erro padrão e valor de t calculado e intervalos de confiança para o efluente EATB.

	Coeficientes Regressão	Erro padrão	t	p	-95,%	+95,%
Média/ Interseção	44,14500	1,182500	37,331	0,0170	29,119	59,170
(1)t	21,28750	1,182500	18,002	0,0353	6,2624	36,312
(2)T	1,70500	1,182500	1,4418	0,3860	-13,320	16,730
(3)Ti	-1,46000	1,182500	-1,2346	0,4333	-16,485	13,565
t x T	2,88250	1,182500	2,4376	0,2478	-12,142	17,907
t x Ti	-0,04250	1,182500	-0,0359	0,9771	-15,067	14,982
T x Ti	0,85500	1,182500	0,7230	0,6014	-14,170	15,880

* Em vermelho estão indicadas as variáveis significativas.

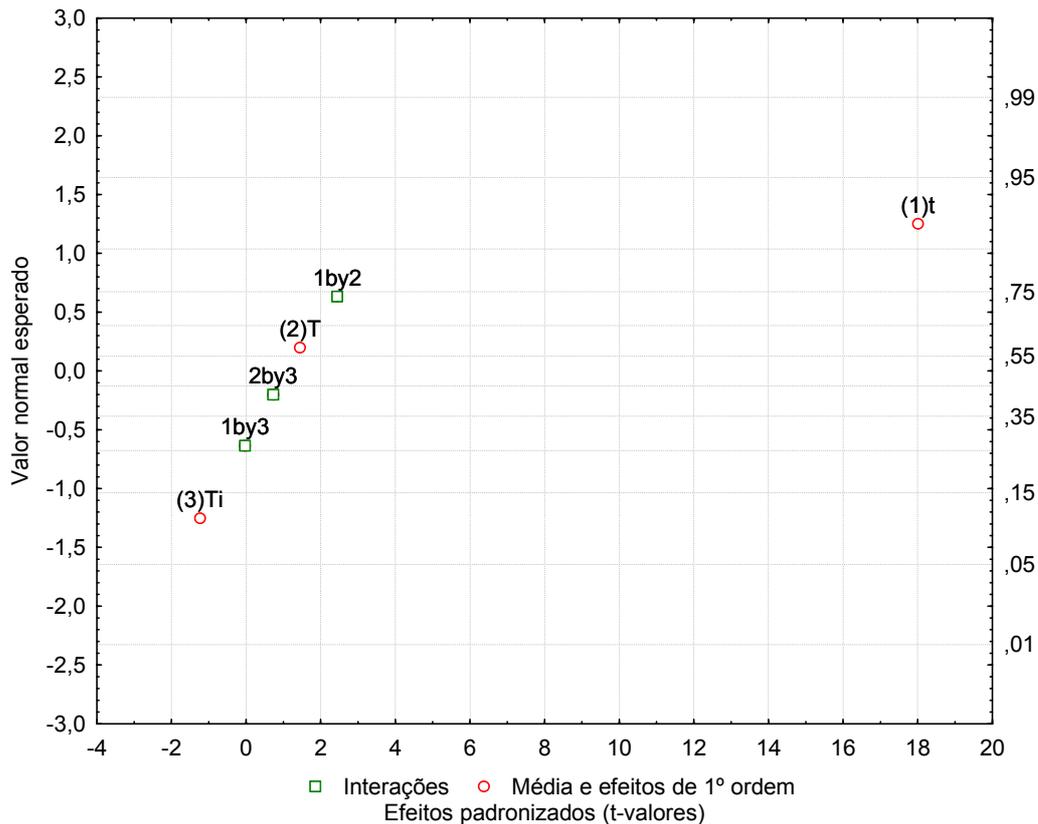


Figura 33. Gráfico de probabilidade normal do planejamento fatorial 2^3 .

Pelo teste t, verificou-se que a 95% de significância somente a variável tempo foi significativa, resultado confirmado pelo gráfico de probabilidade normal apresentado na Figura 33, no qual somente a variável tempo se distancia da reta em que os fatores se confundem com o resíduo.

Como somente a variável tempo foi significativa, com seu aumento, ocorre um aumento na remoção de DQO, e um aumento da temperatura do banho não altera significativamente a remoção de DQO. Sobre o TiO_2 , pode-se dizer que seu uso fixado na parede do reator não teve efeito significativo na resposta, apesar de alguns estudos comprovarem sua ação catalisadora, mas isto pode ser explicado devido ao fato de a radiação ultravioleta produzida pelo plasma não chegar, ou pelo menos em quantidade suficiente, ao dióxido de titânio fixado na parede do reator. A radiação deve estar sendo absorvida pelos compostos presentes na solução, já que ela percorre um caminho considerável ($\approx 5,0\text{cm}$) onde estão presentes fibras de papel e moléculas orgânicas.

Conclui-se que um ponto ótimo para aplicação do plasma seria o tratamento durante o tempo de 420 minutos (7 horas), utilizando uma temperatura no banho de resfriamento que possibilite a saída do efluente com uma temperatura próxima à do rio ou mar onde este será lançado. Como neste trabalho foi realizado um estudo univariado do tempo a uma temperatura de 10,0 °C do banho de resfriamento, o valor da temperatura de saída do efluente, após o tempo de tratamento, foi em média de 38,0 °C. Esse valor está abaixo do valor estabelecido como limite na legislação (40 °C), mas pode ser melhorado por um sistema de resfriamento eficiente.

5.10. Característica do efluente EATB após 7 horas de tratamento.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros para o efluente EATB antes e após o tratamento com plasma. Pelos resultados obtidos, identificam-se, como pontos negativos do efluente final, após o tratamento com plasma, o alto valor de pH e sua alta concentração de cloretos. Porém, se esse efluente for reaproveitado em um estágio básico do branqueamento, o problema do alto valor do pH seria solucionado. Para a eliminação do cloreto, pode-se sugerir a passagem do efluente por uma resina trocadora de íon. Assim, teríamos um sistema fechado nas fábricas de celulose e papel, o que implica um ganho ambiental enorme, pois é no setor de fabricação que mais se utiliza água, ou seja, no branqueamento, em que poderia usado o próprio efluente tratado da fábrica.

Tabela 6. Parâmetros para efluente EATB antes e após sete horas de tratamento com plasma.

Parâmetros	EATB antes	EATB depois
DQO (mg O ₂ /L)	1340 ± 18	1 ± 6
Cor (mg Pt/L)	207 ± 19	4,07 ± 0
pH	5,18 ± 0,11	11,64 ± 0,06
COT (mg C/L)	545 ± 4	23,8 ± 1,5
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	275 ± 10	271,3 ± 5,7
Sódio (mg/L)	1105	1105

5.11. Gasto energético para uma aplicação do tratamento do efluente de celulose por plasma.

Foi utilizada uma fórmula apresentada por Teófilo (2007), mostrada na Equação 22, para o cálculo do gasto energético.

$$CE = Eit/V_{oi} \quad (22)$$

Nesta Equação, E é o potencial (em V) aplicado, i é a média da corrente (em Ampére), t é o tempo (em horas) gasto para total mineralização do efluente e V_{oi} é o volume (em L) do efluente usado.

Efetuada-se os cálculos, utilizando o tempo de sete horas, no qual o potencial aplicado foi de 585V, a corrente média foi de 0,230A e o volume de efluente utilizado foi de 0,3L, obtém-se um gasto energético de 3.139,5 kWh/m³ para 7 horas de tratamento com plasma. Considerando que o volume de efluente gerado numa indústria de celulose por dia é em torno de 120000 m³, o gasto energético chegaria 376.740.000 kWh, ou seja, 376,74 GWh/dia. Isto torna atualmente a aplicação deste tratamento de efluente de celulose por plasma inviável, pois seria necessária a instalação de uma usina de energia de grande porte só para sustentar a operação do processo de tratamento com plasma.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram ser uma alternativa para o tratamento do efluente da indústria de celulose, pois o tratamento com plasma obtido com alta tensão, aplicado em efluente de celulose, mostrou que com apenas sete horas tem-se praticamente 100% de remoção da matéria orgânica. Isto em termos ambientais seria uma alternativa para diminuir os impactos ambientais, sendo que até o momento nenhum outro tratamento aplicado a efluente de celulose tinha conseguido esta remoção neste tempo.

Neste tratamento não é necessário o uso de aditivo, reagentes e catalisadores, para a obtenção do resultado. O processo não gera lodo, ao contrário do tratamento biológico, e com isso não há gasto com o tratamento ou destinação de lodo, pois toda a matéria orgânica é oxidada a CO₂.

Este tratamento com plasma poderia substituir por completo o tratamento biológico, restando apenas os decantadores primários e secundários para a retirada de sólidos grosseiros e fibras, respectivamente.

Entretanto, o tratamento apresentado neste trabalho tem como desvantagem seu alto gasto energético, o que atualmente inviabiliza sua aplicação em uma indústria de celulose.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Amano, R., Tezuka, M. Mineralization of alkylbenzenesulfonates in water by means of contact glow discharge electrolysis. *Water Research* 40 (2006) 1857 – 1863.

[2]. Amaral, K. J. Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos. 2008. 187f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

[3]. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do território Nacional, bem como estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. CONAMA, Resoluções CONAMA – 2005. Brasília, DF, 2005.

[4]. Catalkaya, E. C., Kargi, F.. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. *Journal of Environmental Management*, 87 (2008) 396–404.

[5]. De Freitas, A.M., Sirtori, C., Peralta-Zamora, P.G.. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. *Química Nova*, Vol. 31, Nº 1, 75-78, 2008.

[6]. Freire, R.S., Pelegrini, R., Kubota, L.T., Duran, N., Zamora, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, n.4, p. 504-511, 2000.

[7]. Gai, K. Plasma-induced degradation of diphenylamine in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 249–254.

[8]. Gao, J., Li, Y., Yang, W., Bo, L., Yu, J., Pu, L. Application of the Multi-Electrode in the Degradation of Alizarin Red Induced by Glow Discharge Plasma. *Plasma Science & Technology*, Vo1.8, No.2, Mar. 2006.

[9]. Gao, J., Wang, A., Li, Y., Fu, Y., Wu, J., Wang, Y., Wang, Y.. Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma. *Reactive & Functional Polymers*, 68 (2008) 1377–1383.

[10]. Gao, J., Wang, X., Hu, Z., Deng, H., Hou, J., Lu, X., Kan, J.. Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis. *Water Research*, 37 (2003) 267–272

[11]. Gao, J., Yu, J., Li, Y., He, X., Bo, L., Pu, L., Yang, W., Lu, Q., Yang, Z.. Decoloration of aqueous Brilliant Green by using glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 431–436.

[12]. Griep, V. N. Degradação de alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente Dissertação de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 76 p., 2007.

[13]. Guaglianoni, L. G. Compostos organoclorados em efluentes da indústria de papel e celulose degradam anaerobiamente?. 19^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz do Iguaçu – PR. Anais, 1997.

[14]. Guerra, M. A. S. L. Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose. 2007. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

[15]. Kostamo, A., Holmbom, B., Kukkonen, J.V.K.. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research*, 38 (2004) 972–982.

[16]. Lopes, C. R. A.; Contador, C. R. Análise da indústria de papel e celulose no Brasil. In: Congresso de Administração COPPEAD/UFRJ, 7^o, 1998, Rio de Janeiro – RJ. Anais eletrônicos, 1998. Disponível em: < <http://www.geocities.com/Eureka/Enterprises/1900/> >. Acesso em: 01 set. 2008.

[17]. Lu, Q., Yu, J., Gao, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by using glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 526–531.

[18]. Lukes, P., *Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge*, Ph.D. Thesis, Prague, 131f, **2001**.

[19]. Medeiros, D. R. Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio. Tese de Doutorado em Engenharia – Área: Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 223p., **2008**.

[20]. MINAS GERAIS. Conselho de Política Ambiental – Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. COPAM, Deliberação Normativa – 2008. Belo Horizonte, MG, **2008**.

[21]. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, **1997**.

[22]. Paiva, T. C. B. Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose. 1999. 77 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, **1999**.

[23]. Pereira, R. Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando a intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal Viçosa, Viçosa, MG, 80 p., **2007**.

[24]. Pereira, R., Antunes, S.C., Gonçalves, A.M.M., Marques, S.M., Gonçalves, F., Ferreira, F., Freitas, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., Diniz, M.S., Castro, L., Peres, I., Duarte, A.C. The effectiveness of a biological treatment

with *Rhizopus oryzae* and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent. *Water Research*, 43 (2009) 2471 – 2480.

[25]. Pokhrel, D., Viraraghavan, T.. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of the Total Environment*, 333 (2004) 37– 58.

[26]. Rabelo, M. D. Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos Foto-Fenton e Biológico no Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose e Papel. Dissertação de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 107 p., 2005.

[27]. Rocha, E. C.; Canto, J. L.; Pereira, P. C. Avaliação de Impactos Ambientais nos Países do Mercosul. *Ambiente & Sociedade*, v. VIII, n. 2, jul./dez. 2005.

[28]. Rodrigues, A. C. Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO₂/H₂O₂. 2007.68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2007.

[29]. Rossnagel, S.M.; Cuomo, J.J.; Westwood, W.D. Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions. New Jersey, Noyes, 1989. 523p.

[30]. Schoroeder, E. D. Water and wastewater treatment. California: McGrawhill, 370p., 1977.

[31]. Sengupta, S. K., Sfvastava, A. K., Singh, R. Contact glow discharge electrolysis: a study on its origin in the fight of the theory of hydrodynamic instabilities in local solvent vaporisation by Joule heating during electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 427 (1997) 23-27

[32]. Silva, J. W. Tratamento de resíduos organoclorados tóxicos; avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio. 2004. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas,

SP, **2004**.

[33]. Silva, T. C. F. Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada. Dissertação de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 104 p., **2007**.

[34]. Teófilo, R. F. Métodos quimiométricos em estudos eletroquímicos de fenóis sobre filme de diamante dopado com boro. 2007. 329f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, **2007**.

[35]. Vianna, V.B., Tôrres, A.R., Azevedo, E.B.. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. Química Nova, Vol. 31, Nº 6, 1353-1358, **2008**.

[36]. Wang, L., Jiang, X., Liu, Y. Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials 154 (**2008**) 1106–1114.

[37]. Yan, Z.C., Li, C., Lin, W.H. Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions. International Journal of Hydrogen Energy, 34 (**2009**) 48 – 55.

[38]. Yang, H., Matsumoto, Y., Tezuka, M. Exhaustive breakdown of aqueous monochlorophenols by contact glow discharge electrolysis. Journal of Environmental Sciences Supplement (**2009**) S142–S145.

APÊNDICE

ADAPTAÇÃO DO MÉTODO WALKLEY-BLACK PARA ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE CELULOSE.

1. Introdução

A análise de carbono orgânico total (COT) é muito usada por indústrias para monitoramento do quantitativo do material orgânico presente em seus efluentes e também por pesquisadores para acompanhar o desenvolvimento de suas pesquisas na área de tratamento de efluentes que contenham matéria orgânica.

O COT pode ser usado para estimar a valores de outras análises como as de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Desde que esta relação seja estabelecida de forma independente para cada matriz ambiental, ou seja, que esta matriz já tenha um estudo da correlação de COT com as outras análises. O COT ao contrário da DBO ou DQO é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos organicamente ligados, tais como nitrogênio e hidrogênio, e inorgânicos que podem contribuir para erros nas análises de DBO e DQO (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. 1998*).

Os métodos de análise de COT para efluente utilizados pela literatura são aqueles apresentados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. 1998*. Estes métodos necessitam da utilização de equipamentos que fazem determinação do carbono total e do carbono inorgânico presente na amostra, determinando por diferença o carbono orgânico total.

O presente trabalho apresenta uma alternativa para este método instrumental, que é relativamente oneroso, sendo uma adaptação do método de determinação de carbono orgânico total para solos, conhecido como método Walkley-Black, que consiste na oxidação por via úmida, em que o carbono orgânico é oxidado por uma solução oxidante, assumindo-se que todo o carbono esteja em um estado de oxidação igual a zero.

2. Materiais e Métodos

2.1. Solução padrão de biftalato de potássio

Foi medida uma massa de 2,1250 g de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, previamente seca a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas, transferida quantitativamente para um béquer e dissolvida em água deionizada. Em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000,0 mL, e o volume aferido com água deionizada.

Esta solução tem a concentração de 1000 mg C/L e foi usada para o preparo das soluções padrão de concentrações 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100 mg C/L.

2.2. Solução padrão de dicromato de potássio 0,167 mol/L

Foi medida uma massa de 49,025 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente seca a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, transferida quantitativamente para um béquer e dissolvida em água deionizada. Em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000,00 mL, e o volume aferido com água deionizada.

2.3. Solução de sulfato ferroso amoniacal $0,20\text{ mol L}^{-1}$.

Foi medida uma massa de 78,400 de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Isofar), dissolvida em 50,00 mL de ácido sulfúrico concentrado, em seguida diluída até um volume de 900 mL com água deionizada. Essa solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 1000,0 mL, e o volume aferido com água deionizada. Uma vez armazenada, esta solução se oxida lentamente, assim, ela deve ser preparada no momento de sua utilização ou padronizada antes da titulação.

2.4. Solução indicadora de ferroína .

Foi medida uma massa de 1,485 g de *o*-fenantrolina (Carlo Erba Reagents) e 0,695 g de FeSO_4 , que foi dissolvida em água deionizada. Em seguida, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, e o volume aferido com água deionizada.

2.5. Análise de Carbono Orgânico Total (COT) por titulação

O método utiliza dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) em meio ácido como agente oxidante. Considera-se que a reação de oxidação seja como descrito pela Equação 1:



Para assegurar que praticamente todo o carbono será oxidado, a reação é realizada em meio ácido aquecido por uma fonte externa de calor (MENDONÇA e MATOS, 2005). A determinação do carbono orgânico total é feita por meio da titulação do dicromato (Cr(VI)) remanescente da oxidação. Esta titulação é efetuada com uma solução de ferro reduzido ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em meio ácido, empregando-se como indicador a ferroína, conforme a reação representada pela Equação 2:



O procedimento adotado foi medir 5,0 mL do efluente de celulose e transferir para tubos de digestão. Adicionaram-se 2,00 mL da solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 mol L^{-1} para o EATB e 1,00 mL para o EDTB. Em seguida, acrescentaram-se 7,50 mL de H_2SO_4 concentrado. Após o pré-aquecimento do bloco digestor até a temperatura de 170 °C, os tubos foram colocados no bloco digestor e mantidos nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar e transferiu-se quantitativamente para frascos de Erlenmeyers de 250 mL, utilizando-se água deionizada suficiente para um volume final de cerca de 80 mL.

Após o resfriamento, adicionaram-se 3 gotas de solução indicadora de ferroína e titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,20 mol L^{-1} . O ponto de viragem da titulação é nitidamente observado, pois ocorre mudança da coloração de verde para violeta-escuro. Nas mesmas condições foram feitos seis brancos controle (5,00 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 mol L^{-1} + 7,50 mL de H_2SO_4 concentrado). Três destes brancos foram levados para a digestão, e os outros três permaneceram sem aquecimento, em temperatura ambiente. O branco

controle não aquecido é importante para o cálculo do total de dicromato perdido no aquecimento na ausência da amostra (MENDONÇA e MATOS, 2005).

3. Resultados e Discussão

3.1. Curva padrão de COT por titulação

Uma maneira de verificar se o método detecta o COT presente em solução foi realizada pela curva padrão de biftalato de potássio. Esta curva é a mesma utilizada para calibração de aparelhos de COT, e a comparação entre o valor de COT teórico e o encontrado pelo método é apresentado na Figura 1.

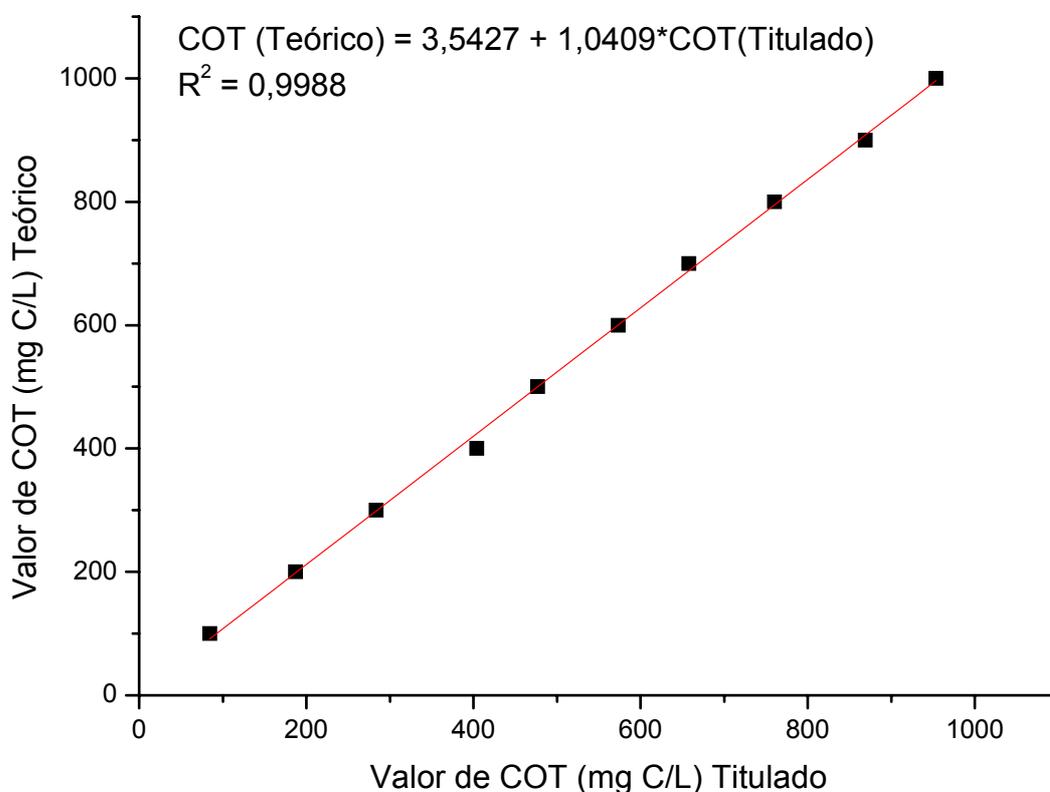


Figura 1. Gráfico de correlação entre os valores teóricos da curva padrão de COT e os valores encontrados por titulação.

Obteve-se uma curva com um coeficiente de correlação linear considerável ($R^2 = 0,9988$), mostrando que o método é adequado para determinação de COT em soluções aquosas.

Os reagentes utilizados no procedimento por titulação apresentam um baixo custo e, por isso, esse método pode substituir o método instrumental, cujas análises apresentam alto custo.

3.2. Aplicação do método em efluente de celulose

Utilizando o método proposto, foi feita uma análise em um efluente de celulose, cujos resultados são apresentados na Figura 2.

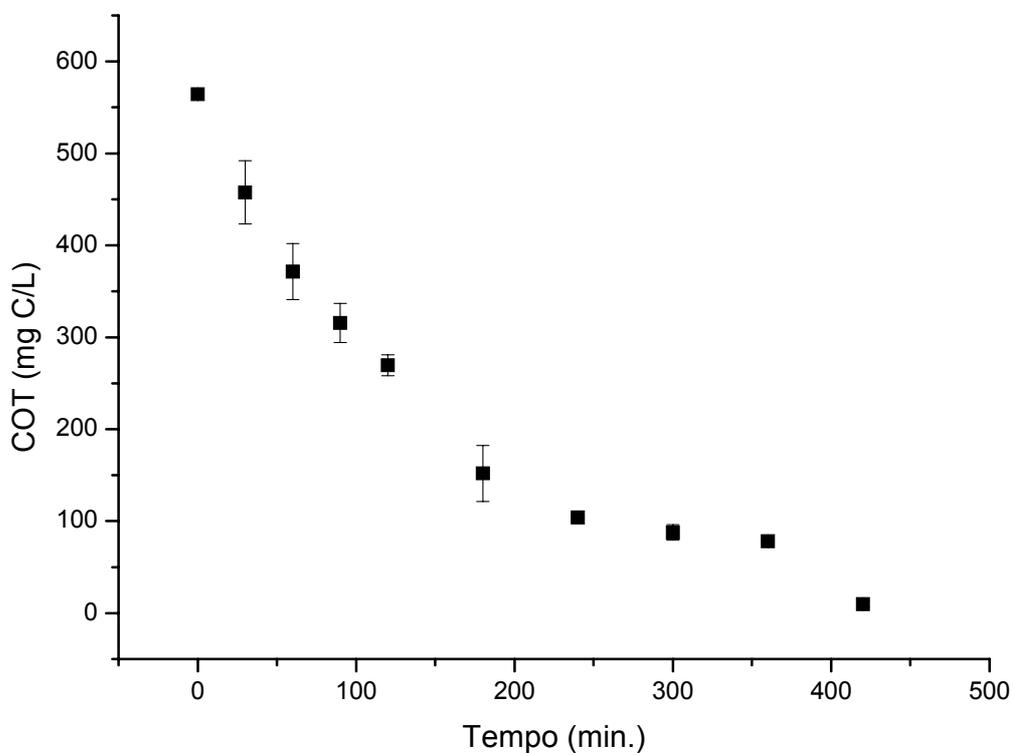


Figura 2. Valores de COT do EATB obtidos por titulação.

Os resultados do gráfico da Figura 2 foram comparados com os obtidos pelo método instrumental e são mostrados na Figura 3, e a correlação entre os dois métodos é mostrada na Figura 4.

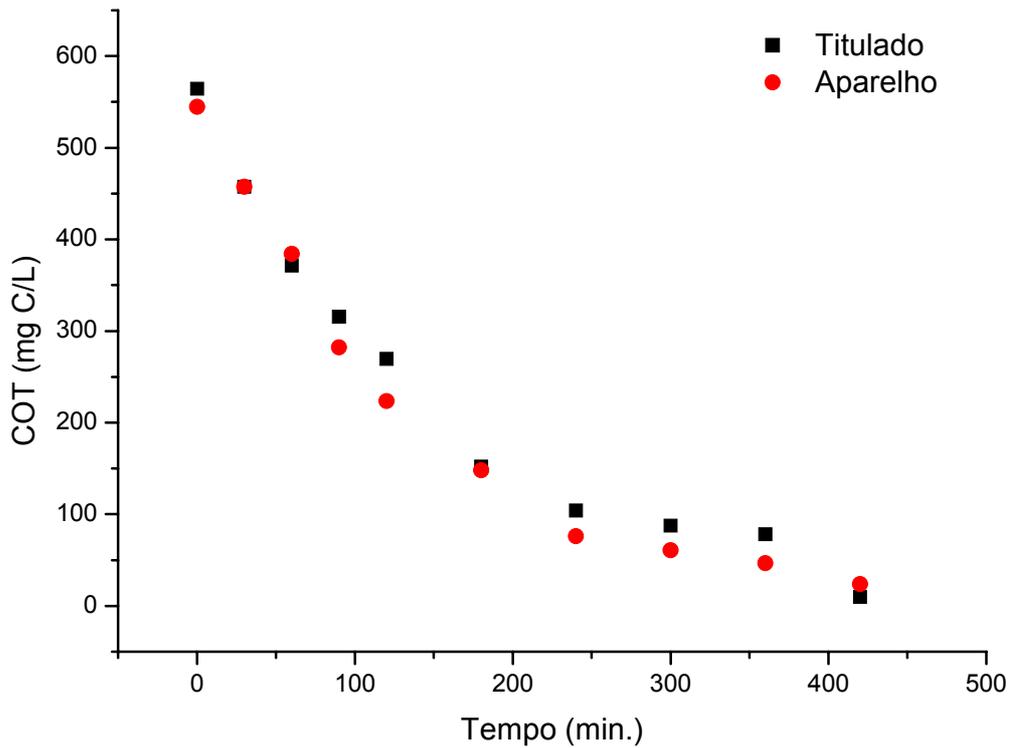


Figura 3. Valores de COT do EATB obtidos por titulação e pelo aparelho.

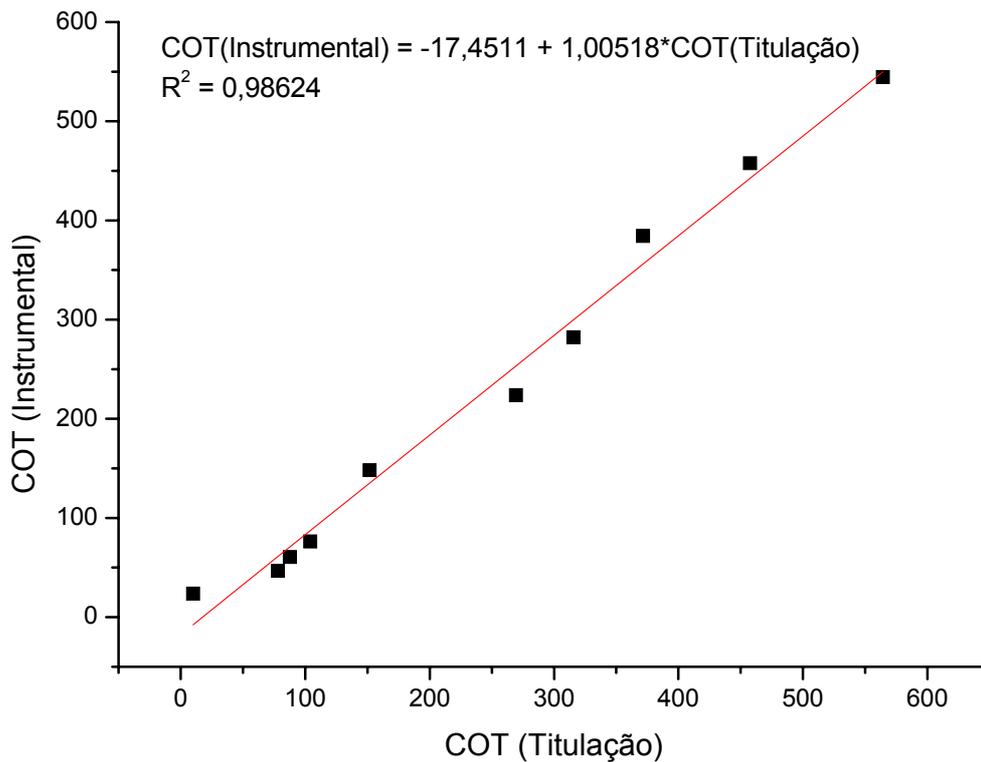


Figura 4. Correlação do COT do EATB obtidos por titulação e pelo aparelho.

Considerando que o método por titulação possui mais erros associados (erro de aferição de vidrarias, erro operacional etc.) do que o método instrumental, todo automatizado, as análises por titulação mostraram-se

eficazes para a determinação de COT. Isto pode ser observado nas Figuras 3 e 4, sendo que a primeira mostra que os valores seguem um comportamento semelhante e a segunda apresenta uma correlação linear considerável entre os métodos.

4. Conclusão

Assim, este método é recomendável para determinação de COT em amostras que apresentem uma concentração de 100 mg C L⁻¹ a 1000 mg C L⁻¹. O presente método é mais barato e simples de ser realizado quando comparado ao método instrumental, já que os materiais e reagentes usados são de fácil aquisição.

5. Referências bibliográficas

- [1].Mendonça, E.S., Matos, E.S. *Matéria orgânica do solo: métodos de análises*. Viçosa-MG, **2005**.
- [2].*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. **1998**.