

# Avaliação do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose




## Evaluation of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in the wastewater treatment of the paper and cellulose industry





- **Data de entrada:**  
03/01/2020
- **Data de aprovação:**  
02/09/2020

Cristiane Lisboa Giroletti<sup>1\*</sup> | Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes<sup>2</sup> |  
Beatriz Lima Santos Klienchén Dalari<sup>3</sup> | Fabiola Tomassoni<sup>3</sup> | Flávio Rubens Lapolli<sup>3</sup> |  
Maria Ângeles Lobo-Recio<sup>3</sup> | Maria Eliza Nagel-Hassemer<sup>3</sup>

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2022.016>

### ORCID ID

Giroletti CL  <https://orcid.org/0000-0003-4951-526X>  
Menezes JCSS  <https://orcid.org/0000-0002-8808-4725>  
Dalari BLSK  <https://orcid.org/0000-0001-7713-6756>

Tomassoni F  <https://orcid.org/0000-0001-5780-5414>  
Lapolli FR  <https://orcid.org/0000-0002-4789-4019>  
Lobo-Recio MA  <https://orcid.org/0000-0002-4081-4629>  
Nagel-Hassemer ME  <https://orcid.org/0000-0002-7732-7218>

### Resumo

O segmento da produção industrial de papel e celulose é de grande relevância no desenvolvimento econômico e social do Brasil. Contudo, esse ramo de atividade também pode apresentar problemas de ordem ambiental, devido ao grande consumo de água e à geração de efluentes. Quando não tratados adequadamente, esses efluentes podem provocar impactos negativos e até mesmo danos irreparáveis. Dentre as técnicas mais promissoras voltadas ao tratamento de efluentes industriais, destacam-se os processos oxidativos avançados. O presente trabalho objetivou avaliar o desempenho do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no pós-tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose. Durante 120 minutos de irradiação UV, foram testadas seis concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que variaram entre 15 e 200 mg.L<sup>-1</sup>. Os resultados revelaram a efetividade do processo na remoção da DQO em 84% e da DBO<sub>5</sub> em até 91%. A remoção de sólidos suspensos totais variou entre 80 e 100%. Para os sólidos totais, os índices de remoção ficaram entre 16 e 50%. O desempenho do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi influenciado pela disponibilidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pelo tempo de irradiação UV.

**Palavras-chave:** Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Efluente industrial. Papel e celulose.

### Abstract

*The segment of the industrial production of paper and cellulose is of great relevance in the economic and social development of Brazil. However, this branch of activity can also present environmental problems. Its production processes demand large amounts of water, which are returned to the environment in the form of wastewater. When not properly treated, these wastewater can cause negative impacts and even irreparable damage. Among the most promising techniques for the treatment of industrial wastewater, we highlight the advanced oxidative processes. The present study aimed to evaluate the performance of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in the wastewater treatment of a paper and cellulose industry. During 120 minutes of UV irradiation, six H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations ranging from 15 to 200 mg.L<sup>-1</sup> were tested. The results revealed the effectiveness of the process in removing COD in 84% and BOD<sub>5</sub> in*

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina - Videira - Santa Catarina - Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Passo Fundo - Rio Grande do Sul - Brasil.

<sup>3</sup> Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - Santa Catarina - Brasil.

\* **Autora correspondente:** cristiane.lisboa01@gmail.com.

up to 91%. The removal of total suspended solids ranged from 80 to 100%. For total solids, the removal rates were between 16 and 50%. The performance of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process was influenced by the availability of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the UV irradiation time.

**Keywords:** UV /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Industrial effluent. Paper and pulp.

## 1 INTRODUÇÃO

A água é uma substância fundamental e insubstituível na complexa cadeia produtiva das indústrias de papel e celulose. Devido ao alto consumo desse constituinte, ocorre a geração de grandes volumes de efluentes líquidos (AHMED et al., 2009; ASHRAFI et al., 2015).

Esses efluentes são constituídos de contaminantes orgânicos e inorgânicos que devem ser removidos previamente ao lançamento no meio ambiente (BUZZINI e PIRES, 2007). Durante o processamento da polpa celulósica, altas concentrações de DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos suspensos e compostos clorados são incorporadas no efluente. Além desses, a lignina e as resinas ácidas oriundas da própria matéria-prima também contribuem com a carga poluidora dos efluentes das indústrias de papel e celulose (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; SAVANT et al., 2006; BAJPAI, 2013).

Por apresentarem facilidade de operação e custos relativamente baixos no tratamento de efluentes, os processos biológicos são os preferidos pelas indústrias de papel e celulose (HERMOSILLA et al., 2015). Tais processos geralmente são formados por lagoas aeradas ou lodos ativados, e são eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável. Entretanto, apresentam o inconveniente de serem bastante suscetíveis à composição do efluente, também necessitam de controle rígido de nutrientes, temperatura, pH e microrganismos. Outra desvantagem desses processos é a produção de grande volume de lodo (KUNZ et al., 2002). Outro aspecto relevante a ser considerado é a baixa efetividade na remoção de alguns parâmetros, como a cor, DQO e compostos refratários (KUMAR et al., 2011).

Os processos oxidativos avançados constituem uma opção atraente para o tratamento de efluentes industriais (RUAS et al., 2012; WANG e XU, 2012; ARAÚJO et al., 2016). São processos capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária. Podem ser aplicados de forma isolada ou associados aos processos biológicos (GOGATE e PANDIT, 2004; ROSARIO-ORTIZ et al., 2010; ASHRAFI et al., 2015; ARAÚJO et al., 2016).

A base central dos POA é o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), uma espécie altamente reativa que possui um potencial de oxidação de 2,80 V. Por não ser seletivo, é capaz de oxidar e degradar vários compostos poluentes (TAI et al., 2002; SARANTHY et al., 2011).

Aplicados de maneira combinada, os POA apresentam melhorias na eficiência da remoção de contaminantes. Isso ocorre devido à aceleração da velocidade de geração de radicais  $\bullet\text{OH}$ . Dentre as combinações mais utilizadas estão: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CATALKAYA e KARGI, 2007).

Comparado a outros POA, o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta algumas vantagens, como a miscibilidade completa do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água, mineralização de compostos orgânicos, descoloração de águas residuárias, ausência de problemas de transferência de fase, não geração de lodo e disponibilidade comercial do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (GALINDO et al., 1999; NEAMTU et al., 2002; AHMED, 2009; FRANCO e AZEVEDO, 2014).

Aplicados ao tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, os POA podem re-

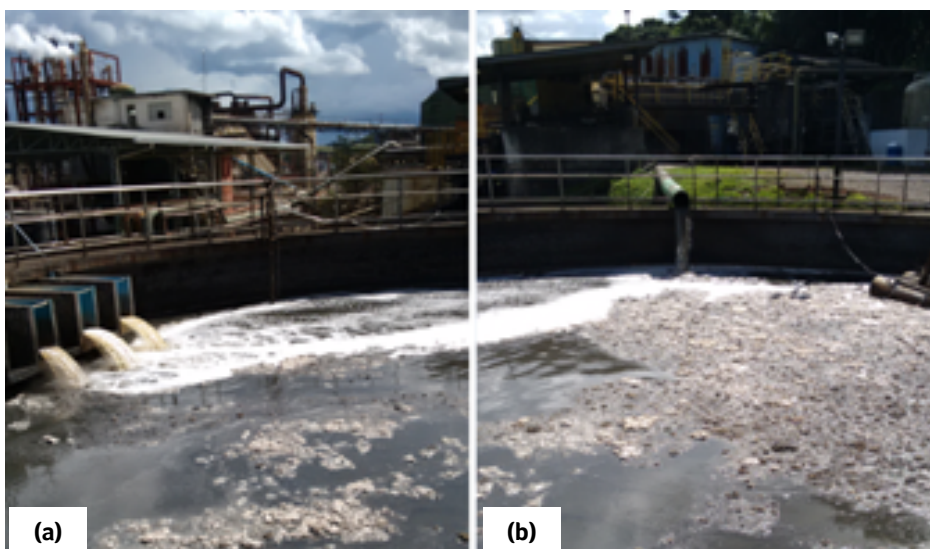
presentar uma excelente opção, melhorando as características dos efluentes tanto para simples lançamento no corpo hídrico como para fins de reúso (GIROLETTI et al., 2017).

Diante do exposto, este estudo buscou avaliar a eficiência do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na remoção da matéria orgânica presente em efluente tratado em uma ETE convencional, oriundo de uma indústria de papel e celulose, sob diferentes tempos de irradiação UV e concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

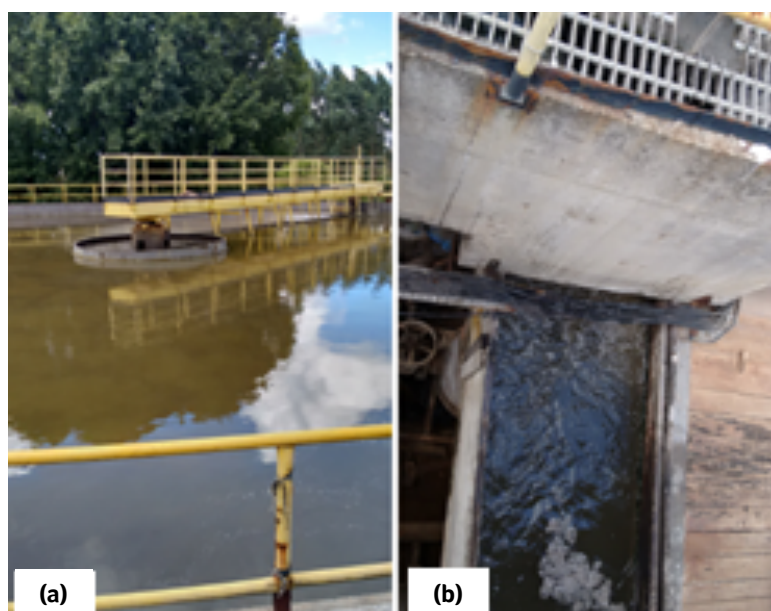
## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Efluente

As amostras de efluente foram coletadas na saída do decantador secundário do sistema de tratamento de águas residuárias de uma indústria de papel e celulose, localizada no meio oeste do Estado de Santa Catarina. A unidade industrial produz sacos de papel multifoliados e embalagens de papelão ondulados pelo processo Kraft. As Fig. 1 e 2 mostram os pontos das coletas.



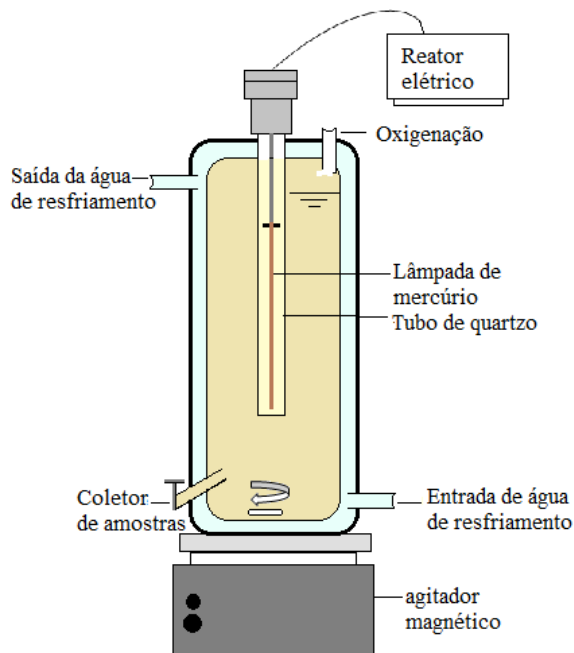
**Figura 1** - Fotografia do tanque de equalização (a); local de coleta das amostras para caracterização do efluente bruto (b).



**Figura 2** - Fotografia do decantador secundário (a); e saída do decantador, ponto de coleta das amostras (b).

## 2.2 Ensaios Oxidativos

O tratamento foto-oxidativo do efluente foi realizado em escala de bancada, em um reator fotoquímico com volume útil de 1300 mL e com parede de vidro dupla para recirculação de água de resfriamento. Como fonte de radiação UV utilizou-se uma lâmpada de média pressão de mercúrio de 125 W inserida num tubo de quartzo imerso no reator. A intensidade média da radiação emitida pela lâmpada era de 0,16 mW.cm<sup>-2</sup>. Uma barra magnética e um agitador garantiram a homogeneidade das amostras durante o tratamento. A representação esquemática do reator fotoquímico é apresentada na Fig. 3.



**Figura 3** - Esquema do reator fotoquímico.

O tempo de detenção no reator fotoquímico foi de 120 minutos. O tratamento foi realizado em modo batelada e os ensaios em triplicata. Foram testadas seis diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 15, 30, 45, 100, 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup>. O peróxido de hidrogênio era da Dinâmica, PM 34,01%. Nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, e 120 minutos, alíquotas foram coletadas para

análises de DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SDT), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual e espécies iônicas. O pH do efluente foi ajustado para 2,5 com solução a 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH quando necessários.

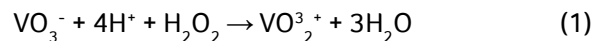
Os métodos analíticos foram empregados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

## 2.3 Espécies Iônicas

A detecção de espécies iônicas presentes no efluente foi realizada por meio da cromatografia iônica utilizando um Cromatógrafo Dionex (modelo ICS-5000). Para as análises das amostras foram estabelecidas as curvas de calibração com soluções de cloreto, sulfato e acetato.

## 2.4 Determinação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causa interferência nas análises de DQO (*Standard Methods*, APHA, 1998). A determinação da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual nas amostras após o tratamento foto-oxidativo foi obtida por espectrofotometria, utilizando a metodologia descrita por Nogueira et al., (2005). Esse método consiste na reação entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o íon vanadato; em meio ácido ocorre a formação do cátion peroxivanádio (Eq. 1), que confere a coloração vermelha à solução.



As leituras foram realizadas em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500, utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico e no comprimento de onda de 446 nm.

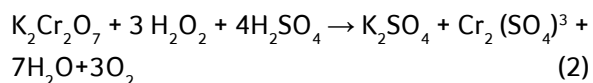
A construção da curva de calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada a partir do método proposto por Oliveira et al., (2000). As soluções analíticas contendo

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram preparadas nas concentrações de 0, 15, 30, 45, 90, 130, 150, 180 e 200 mg.L<sup>-1</sup>.

## 2.5 Interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na DQO

Por ser um bom indicador da concentração de matéria orgânica em águas residuárias, as análises de DQO são comumente utilizadas no monitoramento de estações de tratamento de efluentes. Segundo APHA (1998), o princípio da DQO consiste na oxidação química da matéria orgânica presente numa amostra em meio ácido. Um dos métodos empregados para a determinação da DQO é o colorimétrico, o qual se baseia na oxidação de redutores pela adição de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e sob adição da solução catalítica de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A quantidade de Cr<sup>3+</sup> (cromo III) que se forma é equivalente à quantidade K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> reduzida, essa equivalência corresponde ao valor da DQO.

Contudo, certos agentes oxidantes também atuam como redutores e podem causar interferências no resultado final da DQO. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um bom exemplo de redutor; nas análises de DQO, ele possui capacidade de reduzir o K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, conforme mostra a Eq. 2:



Alguns métodos para correção da interferência da DQO são citados no *Standard Methods*; entretanto, relata-se somente a intervenção causada por espécies de sulfetos, cloretos, nitrito e íons de ferro. Para determinação, avaliação e correção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na DQO, este estudo empregou o método de Adição-Padrão descrito por Rabello (2005). Este método consiste na obtenção de equações que correlacionam o valor da DQO com o resíduo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir da sintaxe de curvas analíticas com a presença e a ausência do agente interferente.

Primeiramente, foi preparada uma solução padrão de 852 mg.L<sup>-1</sup> de C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> adicionada a um litro de água destilada; essa solução equivale a uma DQO de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. A partir da solução padrão, foram preparadas outras soluções com concentrações que variaram entre 100 e 600 mg.L<sup>-1</sup> de DQO.

Para a construção da curva de referência denominada y<sub>0</sub>, foram adicionados 2,0 mL das soluções padrão de C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> em tubos de ensaios contendo 0,5 mL de água destilada; 3,5 mL de solução digestora de DQO (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 1,5 mL de solução catalítica (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Para o ensaio do branco, substituíram-se os 2,0 mL da solução padrão por 2,0 mL de água destilada. Para as outras curvas, repetiu-se o procedimento realizado para a y<sub>0</sub>, com exceção da adição de 0,5 mL de água destilada, que foi substituída por 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os tubos de ensaio foram mantidos em refluxo fechado por 2 horas em temperatura de 150°C em bloco digestor. Em seguida foram feitas as leituras, em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm.

Embasado nos valores de referência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual determinado em cada experimento, foram construídas curvas analíticas com as concentrações de 15, 20, 30, 45, 70, 100, 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas neste estudo são relativamente baixas. Tais concentrações foram selecionadas considerando as características do efluente, que já havia passado por um tratamento biológico. Outro aspecto relevante é a geração de reações competitivas, desencadeadas a partir de altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que tendem a consumir os recém-gerados radicais •OH reduzindo a oxidação e a eficiência do processo (DOMÈNECH, 2001; RABELO, 2005; BA-



DAWY, 2006; CATALKAYA e KARGI, 2007; GENE-NA, 2009; NOGUEIRA, 2010; TAREK et al., 2011; SOARES, 2016).

O pH natural do efluente esteve próximo da neutralidade, e foi corrigido para 2,5 com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Condições de pH em meio ácido favorecem a produção de radicais •OH e aumentam seu potencial de redução. Em meio ácido, o potencial de redução do radical •OH é igual a 2,8 V, e em pH de meio alcalino é de 1,9 V (DOMENECH et al., 2001; KUMAR et al., 2011).

### 3.1 Caracterização do efluente

O efluente estudado foi caracterizado pelos parâmetros físico-químicos e biológicos apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Caracterização dos efluentes da indústria de papel e celulose.

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Biotratado	Unidade
Acetato	97,09 ± 2,14	2,71 ± 0,07	mg.L <sup>-1</sup>
COT	559 ± 12,42	250 ± 20,3	mg.L <sup>-1</sup>
Cor	278 ± 17,44	139 ± 3,6	PtCo
Cloretos	56,7 ± 1	11,15 ± 0,6	mg.L <sup>-1</sup>
DQO	1045 ± 6,51	341 ± 29,65	mg.L <sup>-1</sup>
DBO <sub>5</sub>	345 ± 48,58	142,87 ± 62,5	mg.L <sup>-1</sup>
Nitrato	1199	811,43	mg.L <sup>-1</sup>
pH	7,32 ± 0,08	7,1 ± 0,13	-
ST	2040 ± 11,72	1330 ± 138	mg.L <sup>-1</sup>
SST	418 ± 6,03	28,8 ± 1,10	mg.L <sup>-1</sup>
Temperatura	41 ± 1,53	39,5 ± 1,16	°C
Turbidez	4,20 ± 0,62	1,62 ± 0,04	NTU

A caracterização do efluente revelou que o processo biológico aplicado pela indústria para o tratamento de seus efluentes removeu aproximadamente 68% da carga orgânica de DQO e

58% da DBO<sub>5</sub>. Resultando numa relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,41. Para o COT, a remoção alcançada foi de 55%.

A cor do efluente bruto era de 278 PtCo passando para 139 PtCo no efluente tratado biologicamente. A presença da cor está associada a resíduos de lignina no efluente (ZHANG e CHUANG, 2001; CHAMORRO, 2008; RODRIGUES, 2011).

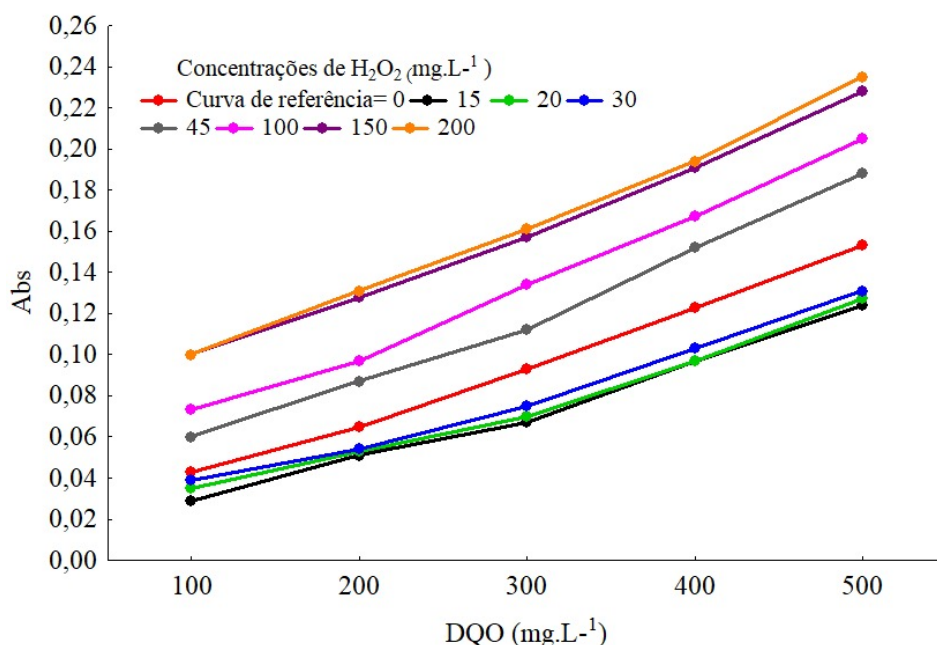
O pH manteve-se na faixa da neutralidade entre 7,1 e 7,3. Esses valores estão relacionados à adição de produtos químicos empregados no processo *Kraft*, principalmente o NaOH e Na<sub>2</sub>S. Esse parâmetro pode variar entre 4 e 9 (KANSAL et al., 2008; QU et al., 2012; ZWAIN et al., 2013).

A temperatura tipicamente é elevada em função das etapas que demandam calor, como a polpatação.

Para os ST, o efluente biotratado apresentou uma carga 1330 mg.L<sup>-1</sup>. Esse valor representa uma redução de 35% em relação ao efluente bruto. Nos SST foi observada uma diferença de 389 mg.L<sup>-1</sup> entre o efluente bruto e o biotratado.

### 3.2 Correções da DQO referente à interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O método de Adição-padrão permitiu verificar a interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos ensaios de DQO. O acréscimo da absorvância esteve diretamente relacionado com o residual do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente nas amostras. A partir das curvas obtidas, verificou-se que as concentrações iniciais de 15, 20 e 30 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não ocasionaram aumento da absorvância, conforme apresenta a Fig. 4.



**Figura 4** - Curvas analíticas da DQO identificando as concentrações de  $H_2O_2$  e as interferências da DQO.

Comportamento diferente foi observado quando testadas as concentrações de 45, 100, 150 e 200  $mg.L^{-1}$  de  $H_2O_2$ , pois estas acresceram consideravelmente os valores da absorvância. Um residual de  $H_2O_2$ , acima de 50  $mg.L^{-1}$ , causa acréscimo na DQO (RABELLO, 2005).

Detectadas as alterações ocorridas na DQO devido à presença do  $H_2O_2$ , procedeu-se à correção dos valores obtidos da DQO real nas amostras do efluente tratado pelo processo foto-oxidativo. Essa correção foi efetuada por meio da equação da reta do branco, obtendo-se uma relação linear entre as concentrações de  $H_2O_2$  e os valores de DQO. A Tabela 2 apresenta as equações das retas de regressão linear obtidas por meio das curvas. A reta com 0  $mg.L^{-1}$  de  $H_2O_2$  corresponde à curva de referência, na qual as amostras não receberam adição de  $H_2O_2$ .

**Tabela 2** - Equações das retas de regressão linear das curvas de referência.

$H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	Equações das retas
0	$y = 0,028x + 0,0109$ ; $R^2 = 0,9977$
45	$y = 0,028x + 0,0305$ ; $R^2 = 0,9949$
70	$y = 0,033x + 0,0235$ ; $R^2 = 0,9945$
100	$y = 0,033x + 0,0350$ ; $R^2 = 0,9949$
150	$y = 0,033x + 0,0611$ ; $R^2 = 0,9983$
200	$y = 0,033x + 0,0643$ ; $R^2 = 0,9959$

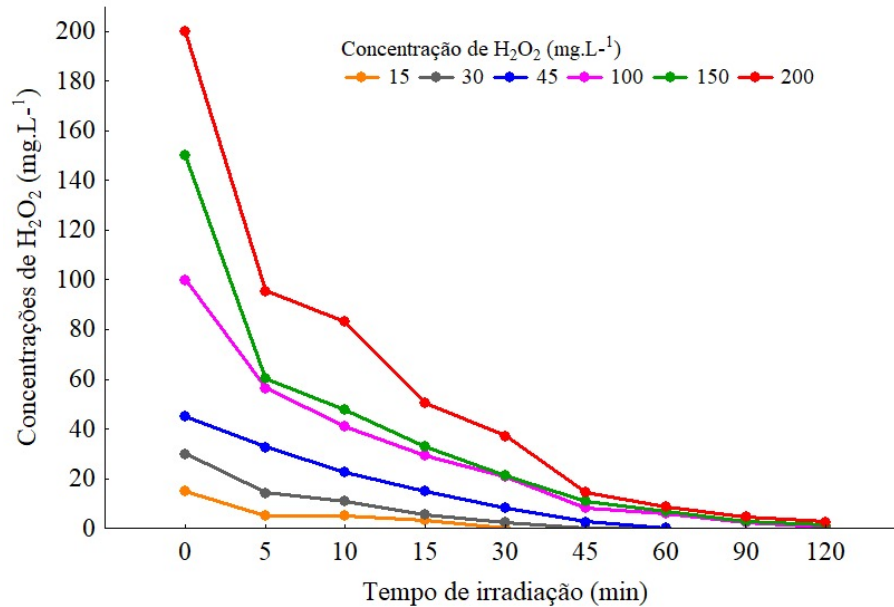
Correlacionando o  $H_2O_2$  residual com a DQO presente nas amostras, foram obtidos os valores reais da DQO conforme descrito no item 3.3.

### 3.3 Peróxido de hidrogênio residual

O comportamento das concentrações de  $H_2O_2$  foi monitorado durante os 120 minutos de irradiação UV, nos mesmos intervalos das coletas realizadas para determinação dos outros parâ-

metros de interesse. A Fig. 5 apresenta o perfil de decaimento das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du-

rante o tratamento do efluente com o processo foto-oxidativo.



**Figura 5** - Decréscimo das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo dos 120 minutos de irradiação.

O tempo necessário para que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fosse consumido na reação foi diferente para cada concentração aplicada. Entretanto, pode se observar que após os instantes iniciais de irradiação UV ocorreu um decaimento em todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Comparando aos resultados alcançados por Ruas (2008), os resultados aqui obtidos foram bastante satisfatórios, isso porque o autor testou diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50, 100, 250 e 500 mg.L<sup>-1</sup>) em 60 minutos de irradiação com lâmpada de 15 W. Ao final do tempo de irradiação, observou que o decréscimo das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foi diferente para cada concentração aplicada; com 50 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o residual foi de 12 mg.L<sup>-1</sup>, e com 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o residual foi de 39 mg.L<sup>-1</sup>. As concentrações de 250 a 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conferiram às amostras um residual de 51 e 61,5 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Cabe aqui ressaltar que a lâmpada

utilizada neste trabalho possui uma potência superior à lâmpada que Ruas (2008) utilizou, e consequentemente emitiu uma radiação maior. Dessa maneira, observa-se que a intensidade de radiação é um fator que interfere na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e consequentemente na eficiência do processo.

Com a finalidade de verificar a velocidade média da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada concentração aplicada, foram realizados cálculos determinados pela razão entre a variação da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o intervalo de tempo de irradiação. A velocidade de uma reação nos diz quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumido para formar outra (FOGLER, 2013). Para Nogueira (2010), as equações ou leis de velocidade determinadas por experimentos cinéticos apontam a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo como uma função matemática da constante de velocidade e da concentração da espécie. Inicial-



mente, a Eq. 3 foi usada para verificar a ordem da reação do  $H_2O_2$ .

$$\frac{1}{Ca} - \frac{1}{Ca0} = K \times t \quad (3)$$

Onde:

Ca = concentração final do  $H_2O_2$  ( $mg.L^{-1}$ ).

Ca0 = concentração inicial do  $H_2O_2$  ( $mg.L^{-1}$ ).

K = constante de velocidade.

T = tempo da reação (s).

Os cálculos revelaram que a constante cinética da reação do  $H_2O_2$  era de segunda ordem. A par-

tir dessa informação foram calculadas as constantes de velocidades, dadas pela Eq. 4.

$$-ra = k \times Ca^2 \quad (4)$$

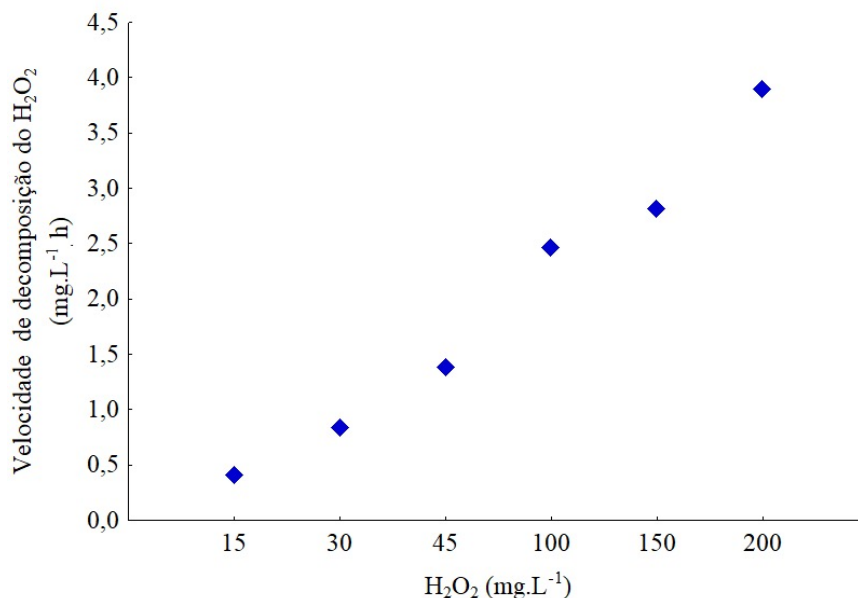
Onde:

-ra = velocidade da reação ( $mg H_2O_2 h^{-1} L^{-1}$ ).

K = constante específica da reação.

Ca = concentração final do  $H_2O_2$  ( $mg.L^{-1}$ ).

A Fig. 6 mostra a velocidade média de decomposição do  $H_2O_2$  durante os 120 minutos de irradiação UV.

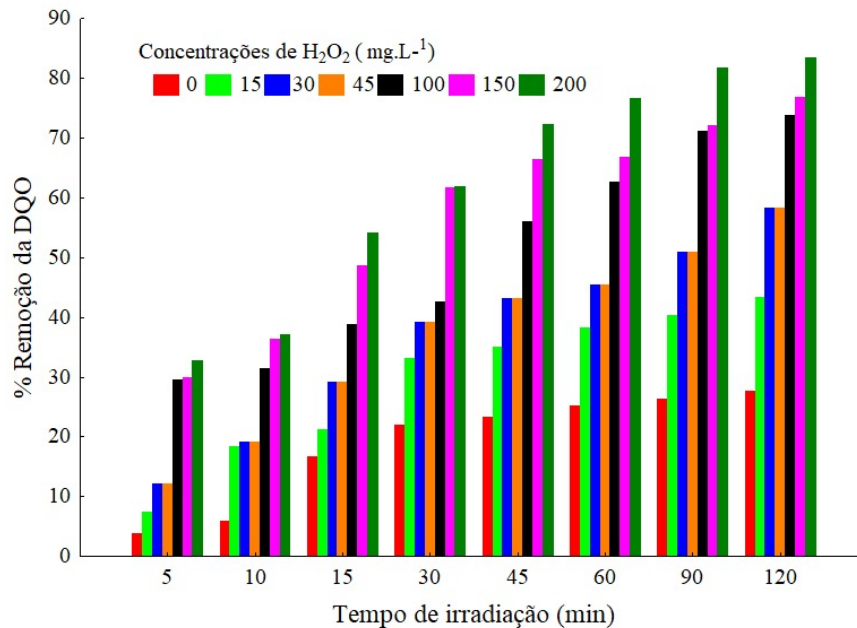


**Figura 6** - Velocidade média da decomposição do  $H_2O_2$  ao longo do tempo de irradiação UV.

Os cálculos da constante específica de velocidade (K) mostraram que a velocidade da reação de decomposição do  $H_2O_2$  foi maior nos primeiros minutos de tratamento, seguindo uma tendência de linearidade. Esses resultados eram esperados, uma vez que a velocidade das reações químicas é mais rápida quando se tem maior disponibilidade do oxidante.

### 3.4 Remoção da matéria orgânica

A Fig. 7 apresenta os índices de remoção da DQO para cada concentração de  $H_2O_2$  aplicada em função do tempo de irradiação UV. Os resultados apresentados correspondem aos valores reais da DQO, com as interferências do  $H_2O_2$  devidamente corrigidas pelo método de Adição-padrão.



**Figura 7** - Eficiência da remoção da DQO obtida a partir das diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos 120 minutos de tratamento.

A aplicação somente da radiação UV apresentou limitações no processo de remoção da DQO. O valor máximo foi de 27,6% aos 120 minutos de tratamento. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveu maior remoção de DQO. Com 15 mg.L<sup>-1</sup> a remoção foi de 43% aos 120 minutos de irradiação. Nesse mesmo tempo, a aplicação 30 mg.L<sup>-1</sup> resultou em 58,3% de remoção da DQO.

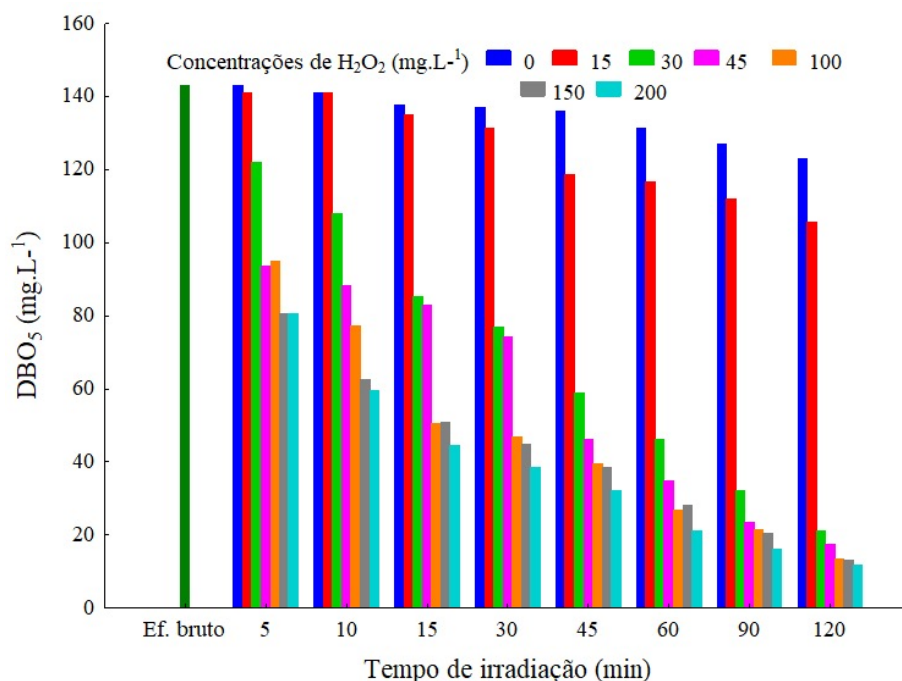
Os melhores resultados foram obtidos a partir da aplicação das concentrações mais altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Com 45 e 100 mg.L<sup>-1</sup> obteve-se 73% de remoção da DQO. Com 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> valores ficaram na ordem de 76 e 84%.

Remoção de até 60% de DQO com aplicação de 500 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 140 minutos de irradiação é reportada por Silva (2007). Ahmed et al., (2009) relatam valores de até 90% de remoção de DQO em efluente de papel e celulose, após 300 minutos de irradiação UV com 2100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tarek et al. (2011) obtiveram remoções na ordem de 55,6% da DQO em 75 minutos de irradiação com 5 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos no presente estudo apontam que as dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foram excessivas, uma vez que a oxidação de substâncias orgânicas foi mais efetiva com aplicação das maiores concentrações do oxidante. Quando há excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo, o oxidante reage como agente inibidor da produção de radicais •OH comprometendo a taxa de remoção de compostos orgânicos (BADAWY et al., 2012).

O forte poder de oxidação dos radicais •OH e de outros oxidantes produzidos na foto decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um fator responsável pela boa efetividade do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (MAMANE et al., 2007; PEREIRA, 2007; RUAS et al., 2012).

Para a DBO<sub>5</sub>, os resultados da caracterização do efluente apontaram uma limitação do processo de tratamento aplicado pela indústria, com remoção de 58% da DBO<sub>5</sub>. A Resolução Conama nº 430/2011 estabelece um valor mínimo de 60% de remoção de DBO<sub>5</sub>. Portanto, um pós-tratamento seria indicado para melhorar a qualidade final do efluente. A Fig. 8 mostra a redução da DBO<sub>5</sub> após o tratamento foto-oxidativo.



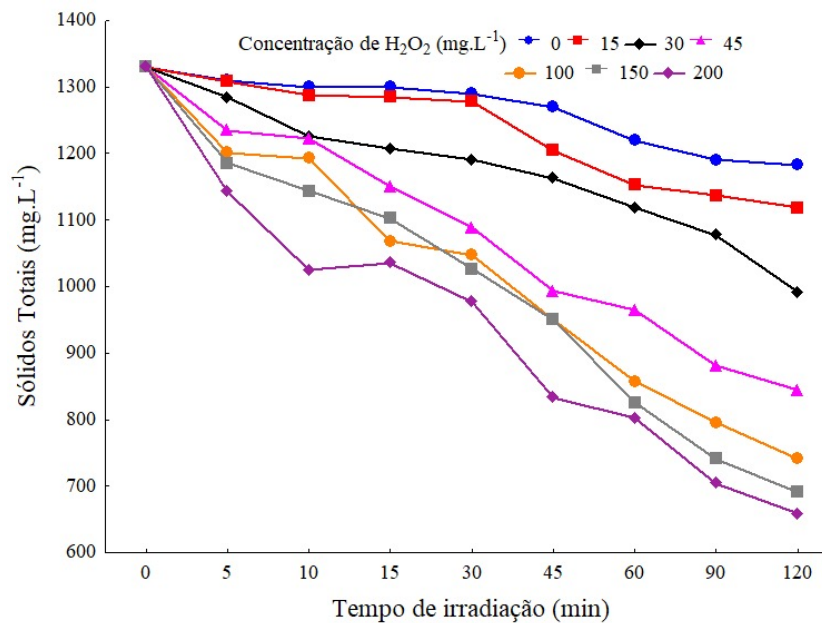
**Figura 8** - Remoção de DBO<sub>5</sub> para as diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas em função do tempo de irradiação.

O emprego somente da radiação UV não favoreceu o processo de remoção da DBO<sub>5</sub>; aos 120 minutos de irradiação, a remoção limitou-se a 14%. Entretanto, todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram capazes de reduzir as concentrações de DBO<sub>5</sub>.

Com 15 mg.L<sup>-1</sup> a remoção média foi de 26% aos 120 minutos de irradiação UV. Nesse mesmo tempo, as aplicações de 30 e 45 mg.L<sup>-1</sup> reduziram 85% da DBO<sub>5</sub>. Com 100, 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup> obteve-se uma remoção em torno de 92%. O processo foto-oxidativo alterou a biodegradabilidade das amostras. O efluente tratado biologicamente apresentou uma relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,4. Após o tratamento foto-oxidativo com a aplicação das cinco maiores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, essa relação decaiu para 0,21 ocasionando a perda da biodegradabilidade. Comportamento oposto foi observado com a aplicação da menor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testada; com 15 mg.L<sup>-1</sup> ocorreu um aumento da biodegradabilidade das amostras em 5%. Esses resultados divergentes

são justificados pela ocorrência da desproporção dos índices de remoção da DBO<sub>5</sub> e da DQO pelas diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas no processo. A concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi efetiva na remoção de espécies recalcitrantes, aumentando a biodegradabilidade do efluente. Mounter et al. (2007) reportam a perda da biodegradabilidade ao tratarem efluentes oriundos de indústrias de papel e celulose com processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com lâmpada de 125 W e concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que variaram entre 68 e 340 mg.L<sup>-1</sup>. Ruas et al. (2012) relatam um significativo aumento da biodegradabilidade do efluente de 0,05 para 0,2 após a aplicação de 250 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em apenas 15 minutos de irradiação UV.

O estudo também monitorou o comportamento dos ST e SST. A concentração média de ST encontrado no efluente pós-tratamento biológico foi de 1330 mg.L<sup>-1</sup>. A Fig. 9 apresenta as concentrações de ST obtidas a partir da aplicação do processo foto-oxidativo.



**Figura 9** - Evolução dos ST em função do tempo de irradiação e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aliadas à radiação UV foram capazes de reduzir a carga de ST do efluente. Uma condição restritiva de remoção foi observada quando as amostras foram expostas à radiação UV sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e houve somente remoção de 11%. Essa restrição na remoção dos ST está associada ao menor potencial de formação de radicais •OH gerados no processo.

Obtiveram-se melhores resultados quando se adicionaram as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo. Com 15 mg.L<sup>-1</sup> obteve-se uma remoção média de 16%; 30 mg.L<sup>-1</sup> removeu 27%, e 45 mg.L<sup>-1</sup> atingiu 36% de remoção dos ST aos 120 minutos de irradiação UV. As concentrações de 100, 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> removeram 44%, 48% e 50% dos sólidos presentes no efluente.

Para os SST, a concentração média pós-tratamento biológico foi de 30 mg.L<sup>-1</sup>. Tipicamente, os efluentes de indústria de papel e celulose tratados por processos biológicos apresentam concentrações de SST entre 10 e 100 mg.L<sup>-1</sup> (AMA-

RAL, 2008). A Fig. 10 apresenta concentrações de SST após o tratamento foto-oxidativo.

A concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> removeu totalmente os SST a partir dos 60 minutos de irradiação UV, e alcançou uma média geral de remoção de 83% durante os 120 minutos de tratamento. As concentrações de 150 e 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> removeram em média 76 e 83% dos SST, com remoção total a partir dos 90 minutos de irradiação UV. As três menores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testadas, 45, 30 e 15 mg.L<sup>-1</sup>, apresentaram remoção média de 52, 45, e 42%, respectivamente, e remoção máxima de 85, 81 e 78% dos SST ao final dos 120 minutos de irradiação UV.

A carga de SST também foi reduzida quando o efluente recebeu somente a radiação UV. Contudo, os resultados foram inferiores: a remoção média foi de somente 31,7%.

A Fig. 11 apresenta os resultados da cromatografia iônica.

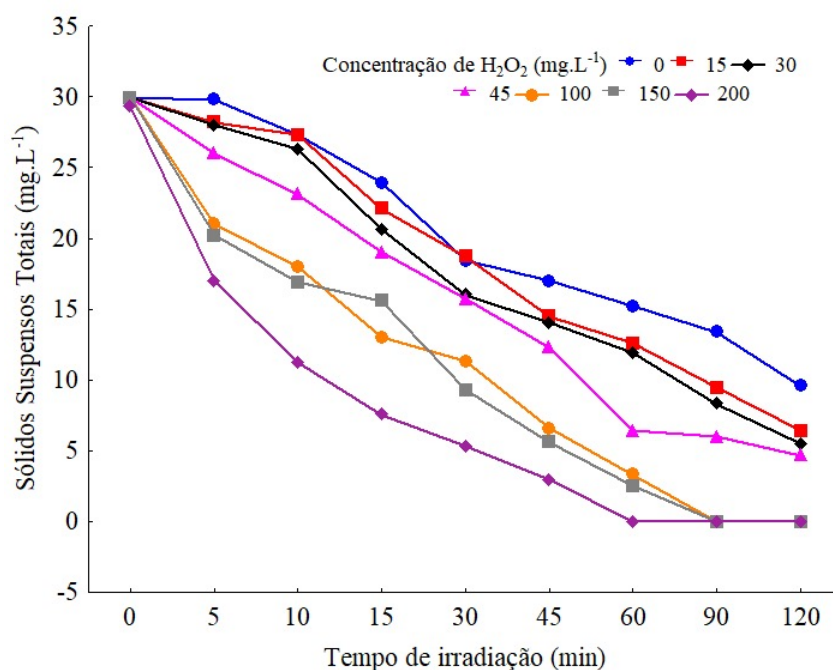


Figura 10 - Evolução dos SST em função do tempo de irradiação e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

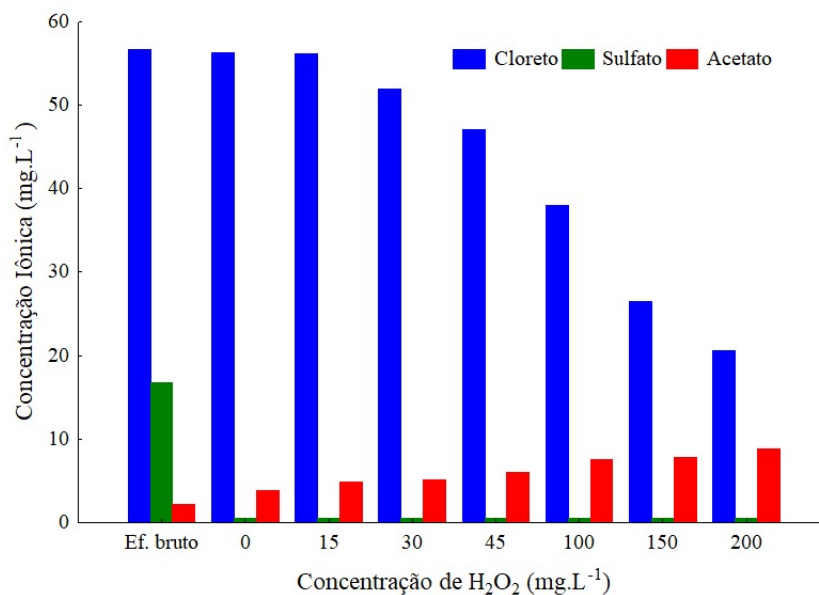


Figura 11 - Quantificação iônica de cloreto, sulfato e acetato no efluente, durante 120 minutos de tratamento foto-oxidativo em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Após 120 minutos de tratamento foto-oxidativo, todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testadas removeram 97% do sulfato presente nas amostras. Em relação aos cloretos, os melhores resultados foram alcançados após a aplicação de 200, 150 e 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onde foram obtidos índices de remoção de 64, 53 e 32%, respectivamente.

Com a aplicação das menores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o processo não foi efetivo. Nas concentrações de 15, 30, e 45 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a remoção média foi de somente 8%. Para o acetato, foi registrado um aumento das concentrações de forma progressiva em função das maiores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esse comportamento indica



que o processo apresentou boa oxidação. O aparecimento do acetato ocorre quando há ruptura das duplas ligações carbono-carbono presentes nos compostos e a subsequente oxidação dos carbonos terminais, e conseqüentemente ocorre o surgimento de compostos carboxílicos (GUISE, 2003; MALIK et al., 2004).

#### 4 CONCLUSÕES

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> demonstrou ser promissor para o pós-tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose. Sua efetividade esteve diretamente relacionada à concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A oxidação de substâncias orgânicas foi comprovada. Aos 120 minutos de tratamento, houve remoção da DQO em 84% com a aplicação de 100, 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e remoção da DBO<sub>5</sub> em 91% com a aplicação das concentrações de 150 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Na remoção dos ST e SST, todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testadas foram efetivas. Foram alcançadas remoções na ordem de 16 a 50% para os ST e de 80 a 100% para os SST.

A fotólise direta sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou limitações na remoção da DQO, e o índice de remoção obtido ao final do tratamento foto-oxidativo foi de 27,6%, para DBO<sub>5</sub> 14% e sólidos totais somente 11%. Para os sólidos suspensos totais, os resultados foram melhores, com remoção de 67%.

Em relação à velocidade da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a mesma foi maior nos primeiros minutos de tratamento, sendo reduzida na medida em que a concentração do oxidante era menor.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Reúso de Águas (LaRA) da UFSC, e ao Laboratório Experimental de Monitoramento Ambiental (LEMA)

da UNOESC, campus de Videira, pela disponibilização de infraestrutura para realização dos ensaios. À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo suporte financeiro.

#### 6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

#### 7 REFERÊNCIAS

- AHMED, B.; MOH AMED, H.; LIMEM, E.; NASR, B. Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mill wastewaters by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3370-3379, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie801755u>
- ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.P.; MALPASS, G. R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, p. 387-401, 2016. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>
- ASHRAFI, O.; YERUSHAIMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment process and the associated greenhouse gas emission. **Journal of Environmental Management**, v. 158, p. 146-157, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.010>
- BAJPAI, P. Bleach Plant Effluents from de Pulp and Paper. **Springer Cham Heidelberg**, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00545-4>
- BUZZINI, A.P.; PIRES, E.C. Evaluation of a upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants. **Bioresource Technology**, v. 98, p.1838-1848, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.030>
- FRANCO, M. S.; AZEVEDO, E. B. Color removal of Remazol dye baths wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not decrease TOC, BOD/COD, and toxicity of the effluent. **Desalination and Water Treatment**, v.52, p. 1600-1607, 2014. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.789808>
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Total mineralization of an azo dye (C.I. Acid Orange 7) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 4, p.400-407, 1999.
- HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; CASCÓ, A.; BLANCO, Á. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. **Environmental**

**Science Pollution Research**, v. 22, p. 168-191, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3516-1>

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)

KUMAR, P.; KUMAR, S.; BHARDWAJ, N.K.; CHOUDHARY, A. K. Advanced Oxidation of Pulp and Paper Industry Effluent. **International Conference on Environmental and Agriculture Engineerin IPCBEE**, v.15, p. 170-178, 2011.

ROSARIO-ORTIZ,F.L.; WERT, E.C.; SNYDER, S.A. **Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater**, Water Research, v.44, p. 1440-1448, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.031>

SAVANT, D.V.; ABDUL-RAHMAN, R.L.; RANADE, D.R. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry. **Bioresource Technology**, v.97, p.1092-1104, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.013>

WANG, J.L.; XU, L.J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Environmental Science and Technology**, v.42, p.251-325, 2012. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>

NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, **Dyes and Pigments**, v.53, p. 93-99, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00012-8)