

TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: POSSIBILIDADES INTERESSANTES PARA A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Luiz Alberto Cesar Teixeira^{1,2}, Pércia Patriarca¹, José Mariano Bonfatti¹, Moacir Mondoni¹

¹ *Peróxidos do Brasil Ltda. (Solvay Group), Brasil*

² *PUC-Rio, Dep. Eng. de Materiais e Programa de Eng. Ambiental, Brasil*

RESUMO

No presente trabalho são apresentados novos aperfeiçoamentos nas técnicas de tratamento oxidativo de águas e efluentes para plantas de celulose e papel, à luz das exigências da atual legislação ambiental e de aspectos relevantes ao reuso de águas.

São discutidos os seguintes casos:

- *Tratamento de Água Bruta*
- *Tratamento de Águas de Torres de Resfriamento*
- *Remoção de Sulfetos em efluentes*
- *Abatimento de DQO / DBO em efluentes*
- *Remoção de toxicidade de efluentes tratados*

Palavras-chave: *tratamento de águas; tratamento de efluentes; reuso de águas; peróxido de hidrogênio*

1. INTRODUÇÃO

A produção de celulose e papel é um dos segmentos que mais utiliza água em seus processos produtivos – somente no Brasil, estima o autor um consumo da ordem de 500 milhões de m³/ano, contra os 30 mil milhões de m³/ano que são destinados ao consumo total em irrigação, criação animal, urbano e indústria⁽¹⁾.

1.1 Legislação e proteção dos recursos hídricos e do meio ambiente em geral

As atuais (em 2011) exigências legais quanto ao uso de águas e descarte de efluentes em vigor no Brasil situam-se no âmbito federal regulados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (principalmente pelas resoluções 430 de 2011; 396 e 397 de 2008⁽²⁾) e pela Agência Nacional de Águas – ANA, além de restrições e condicionantes adicionais que órgãos ambientais estaduais e municipais possam aplicar.

Com a criação da ANA em 2000 para assegurar a gestão dos recursos hídricos no país, regulamentou-se a outorga para uso de água para os mais diversos usos tais como: indústria; mineração; aquicultura; irrigação e saneamento, dentre outros, e estabeleceu-se a cobrança por m³ outorgado para cada tipo de atividade.

Assim, nesse contexto, a água no segmento industrial passou a ter reconhecido e expressivo valor. Por exemplo, uma usina que capte uma vazão Q m³/h de água da bacia hidrográfica (seja essa captação superficial ou subterrânea), terá uma taxa a ser paga por ano à União só por conta do uso da água - fora os custos de captação, tratamento da água bruta e tratamento dos efluentes para descarte. Não bastasse isso, apesar de o Brasil ser o país detentor das maiores reservas de água doce do mundo, em muitas regiões hoje em dia, não existe excedente de recursos hídricos que permitam conceder novas outorgas de captação de água para uso industrial. E então, formado esse contexto, o reuso de água alcançou vital importância

para a viabilidade da expansão dos atuais e para a instalação de novos empreendimentos industriais – e em particular, na indústria de celulose e papel.

1.2 O Reuso de Águas na Indústria

O segmento industrial da celulose e papel é grande consumidor de água. Plantas de grande porte podem consumir e descartar vazões de até 1000 a 3500 m³/h. A implantação de um projeto de reuso de água dentro de um processo de industrial acarreta em redução das vazões de captação e descarte de efluentes, e implica diretamente na redução das taxas de outorga cobradas pelos Comitês de Bacias.

Há, no entanto que se observar que em algumas situações os custos dos tratamentos para reuso podem superar as economias na captação e descarte de efluentes. Ou seja, nem todo projeto de reuso de águas será necessariamente atraente do ponto de vista econômico.

Haverá situações em que um projeto de reuso de águas em uma indústria trará um custo superior ao de uma condição sem reuso – mas terá de ser adotado por contingência de limitação de outorga, ou de licença (ambiental) de operação, ou até mesmo por interesse da política corporativa da empresa com relação à sua imagem de cuidado com o meio ambiente.

1.3 Aspectos físico-químicos a serem considerados no reuso de águas

As especificações físico-químicas das águas tratadas para reuso dentro de um processo de produção de celulose e papel dependerão das necessidades e tolerâncias das operações que receberão essas águas. Todo projeto de reuso passa pela compatibilização das características dos efluentes tratados com as das águas alimentadas em cada operação que for receber água de reuso.

A situação extrema (favorável) de um projeto de reuso de águas em um processo industrial seria a do reuso total – o assim chamado descarte líquido zero. No entanto, na maioria dos casos torna-se necessário praticar uma determinada vazão de purga do circuito de águas no processo. O motivo disso, é que algumas substâncias vão se acumulando nas águas recicladas podendo alcançar níveis de concentração que prejudiquem o funcionamento do processo.

2 Tratamento de Águas e Efluentes

Os seguintes são contaminantes e parâmetros típicos controlados nas águas e nos efluentes de plantas de celulose e papel:

- Sólidos e colóides em suspensão;
- Contagem bacteriana;
- Substâncias dissolvidas: pH; oxigênio dissolvido; óleos e graxas; solventes orgânicos; metais; sulfetos; cianetos; sulfato; cloreto; cloro ativo; surfactantes; DQO, etc...

Dentro do contexto das técnicas existentes para remoção de contaminantes de águas e efluentes, situam-se os processos oxidativos. Estes são geralmente úteis na degradação de contaminantes orgânicos, precipitação de impurezas, e desinfecção.

A escolha do oxidante mais apropriado para uma determinada operação deve ser conduzida de maneira criteriosa e baseada em eficiência, velocidade de oxidação, compatibilidade ambiental, possibilidade de reuso do efluente tratado, e custos.

Dentre os oxidantes mais utilizados pela indústria, aponta-se principalmente o oxigênio, o peróxido de hidrogênio, e o ozônio, como os três mais interessantes para emprego no tratamento de efluentes em que se visa ao reuso por serem esses não contaminantes sobre o meio aquoso.

Potência oxidativa e preços ou custos de geração estão reportados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Oxidantes limpos comparados

	e_H° (V)	Preço Referencial considerando 100% de princípio ativo do oxidante (US\$/t)
O ₂ em ar comprimido	1.2	1-10
O ₂ (puro)	1.2	300
H ₂ O ₂	1.8	1000
O ₃	2.1	2500

A comparação mostra claramente que para uso direto dos oxidantes, o oxigênio deve ser considerado como primeira opção, o peróxido em segunda e o ozônio em terceira. Além disso, existem as técnicas de oxidação avançada que combinando peróxido e ou ozônio com ativadores, geram o radical super-oxidante hidroxila (HO*) que tem potencial oxidativo de 2.8 V, bem superior ao dos oxidantes primários.

2.1 Tratamento de Água Bruta

A água bruta captada para uso nos processos de extração, em geral passa por uma sequência (dita convencional) de operações que visam a adequá-la aos diversos usos necessários dentro da usina. Em geral a sequência de operações inclui:

- Captação / Gradeamento
- Pré-Oxidação (se necessário)
- Coagulação
- Floculação
- Decantação
- Filtração
- Desinfecção

Uma nova tendência de aperfeiçoamento no Tratamento de Água Bruta é a de substituição de cloro ou hipoclorito por oxidantes não clorados tais como o peróxido de hidrogênio ou ozônio ou mesmo o dióxido de cloro, nas etapas de pré-oxidação e até desinfecção. O motivo principal da conveniência dessa substituição é evitar:

- A concentração de vapores corrosivos de típicos das áreas de cloração;
- A geração de organoclorados nas águas;
- E, além disso, evitar os riscos de estocagem e manuseio de cloro gás.

2.2 Tratamento de Águas de Torre de Resfriamento

Uma vez já pré-tratada a água bruta, a mesma se apresenta clarificada e desinfetada, entretanto tratamentos adicionais são necessários para o seu emprego em caldeiras ou refrigeração.

Para caldeiras a água deve ser desmineralizada (por Osmose Reversa ou Troca Iônica) e isenta de oxigênio para prevenir crescimento de incrustações e corrosão.

Para refrigeração a água deve ser condicionada de modo a minimizar os aspectos de:

- Ação corrosiva sobre materiais metálicos de equipamentos;
- Ação incrustante sobre superfícies de materiais;
- Formação de depósitos em pontos do circuito que a água percorre;
- Formação de biofilmes especialmente sobre filtros e trocadores de calor.

Nesta operação de condicionamento de águas de torres de resfriamento, a tendência atual também é a de substituir o biocida oxidante cloro ou hipoclorito por outros oxidantes não clorados, tais como o peróxido de hidrogênio.

Em particular, o peróxido de hidrogênio pode substituir total ou parcialmente o cloro gás ou hipoclorito de sódio em tratamento de águas em que se objetiva:

- Oxidação de matéria orgânica dissolvida sem formação de organoclorados;
- Desinfecção (ação microbicida);
- Ação algicida;
- Oxidação e Precipitação de Ferro.

As vantagens do peróxido de hidrogênio sobre os oxidantes clorados são de:

- Não agregar íons cloreto à água evitando salinização;
- Aumentar o ciclo de concentração = diminuir fluxo de purgas;
- Evitar corrosão por pitting em tubulações e equipamentos de aço;
- Evitar a formação de organoclorados.
- Ter estocagem, manuseio e dosagem mais seguros.

O peróxido de hidrogênio possui uma ação biocida adequada para aplicações em águas de torre de resfriamento e selagem de bombas, embora menos potente do que a do cloro, mas não influenciada pelo pH (ou seja não é necessário condicionar a água a pH um pouco abaixo de pH 7. Estudos realizados^(3,4) revelaram que o peróxido de hidrogênio provoca limitado efeito corrosivo também comparável ao do cloro sobre o aço carbono, abaixo dos índices aceitáveis na prática de tratamento de águas industriais.

Na prática, a operação com dosagem de 2 a 6 mg/L em H₂O₂ é capaz de controlar a contagem de bactérias heterotróficas nadantes abaixo de 10⁴ UFC/L. É possível também operar com dosagens mais baixas de 0.5 a 1.5 mg/L de H₂O₂, mas nesses casos choques periódicos com dosagens mais altas de até 10 mg/L, ou de Ácido Peracético podem ser necessárias.

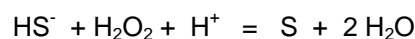
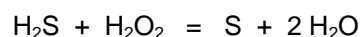
2.3 Tratamento de Águas de Lavagem de Gases e Outros Efluentes

2.3.1 Oxidação de Sulfetos

Tanto o oxigênio quanto o peróxido podem ser utilizados; sendo que a oxidação com o oxigênio pode ser muito mais lenta.

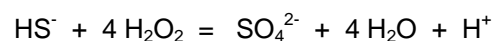
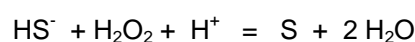
O peróxido de hidrogênio oxida íons sulfeto produzindo enxofre elementar ou íons sulfato dependendo das condições de reação.

Em meio ácido a neutro:

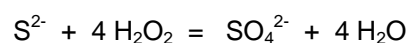


Estas reações, dependendo da composição do efluente, podem ser lentas. Mas a presença ou adição de 10 - 20 mg/L de íons Fe²⁺ induz um efeito catalisador (reação de Fenton) resultando em tempos de reação da ordem de poucos minutos, a temperatura ambiente.

Em pH neutro, as seguintes reações podem ocorrer, dependendo da quantidade adicionada de H₂O₂:



Em meio alcalino:



Nestas condições, a reação é rápida, levando apenas alguns minutos para se completar, a temperatura ambiente, mesmo sem adição de catalisador.

2.3.2 Abatimento de DQO recalcitrante e toxicidade

Em geral, a Licença de Operação dentre outros condicionantes, requer o controle da demanda química (e/ou bioquímica) de oxigênio dos efluentes – DQO e DBO, por estes poderem conter várias substâncias orgânicas dissolvidas provenientes principalmente da madeira.

O enquadramento de níveis de DQO (e DBO) em efluentes, para descarte de acordo com a legislação ambiental geralmente pode ser efetivado por operações de tratamento biológico (tais como de lodo ativado) que levam à redução da DBO contida. Nos casos em que o efluente contém níveis excessivos de substâncias ditas recalcitrantes (não biodegradáveis), o tratamento biológico não é suficiente, tornando-se necessário a adoção de tratamento adicional com sistemas oxidantes mais potentes. Nestes casos o peróxido de hidrogênio pode ser empregado em adição direta ou como um Processo de Oxidação Avançada para a oxidação dos compostos ditas recalcitrantes, levando ao enquadramento do valor da DQO aos limites das normas ambientais.

Deve-se atentar para a necessidade de nos efluentes tratados com H_2O_2 em que haja controle de DQO, de que seja eliminado o residual de H_2O_2 (excesso não reagido), já que o mesmo interfere positivamente na determinação analítica da DQO gerando valores mais altos dos que seriam da DQO real do efluente tratado. E ademais, residuais de qualquer oxidante empregado no tratamento de efluente podem conferir toxicidade ao efluente tratado.

Uma das tecnologias que estamos desenvolvendo para abatimento de DQO recalcitrante em efluentes e toxicidade final no efluente tratado é a Peroxicloração. A combinação de peróxido de hidrogênio e cloro ativo (fornecido por cloro gás ou hipoclorito) gera oxigênio singlete (1O_2), a qual é uma forma excitada de oxigênio molecular, que tem poder oxidante ($e_H^0 = 2.4 V$), mais elevado do que o próprio ozônio.

A título de ilustração, a Figura 1 a seguir, mostra curvas cinéticas de degradação do tensativo SLS (lauril sulfonato de sódio) em água (5), a partir de uma concentração inicial de 10 mg/L a temperatura ambiente. As dosagens molares dadas pela relação H_2O_2 :SLS; ClO^- :SLS e $(H_2O_2+ClO^-)$:SLS são iguais. As curvas mostram que o oxigênio singlete gerado pela combinação do peróxido com o cloro ativo é um oxidante bem mais rápido do que o peróxido ou o cloro empregados separadamente.

Apesar de a introdução de cloro ativo no processo trazer potencial para a formação de organoclorados, num estudo recente de Peroxicloração para o abatimento de cianetos em efluentes, constatou-se que a formação de subprodutos clorados era muito inferior ao que ocorria pelo uso único do cloro para a oxidação (6).

A Peroxicloração funciona em ampla faixa de pH e dispensa a necessidade de geradores ou equipamentos especiais. Acreditamos que essa tecnologia possa ser de interesse para o enquadramento de DQO em efluentes e abatimento de toxicidade residual já que, além disso, os dois oxidantes (cloro e peróxido) eliminam-se mutuamente no próprio processo.

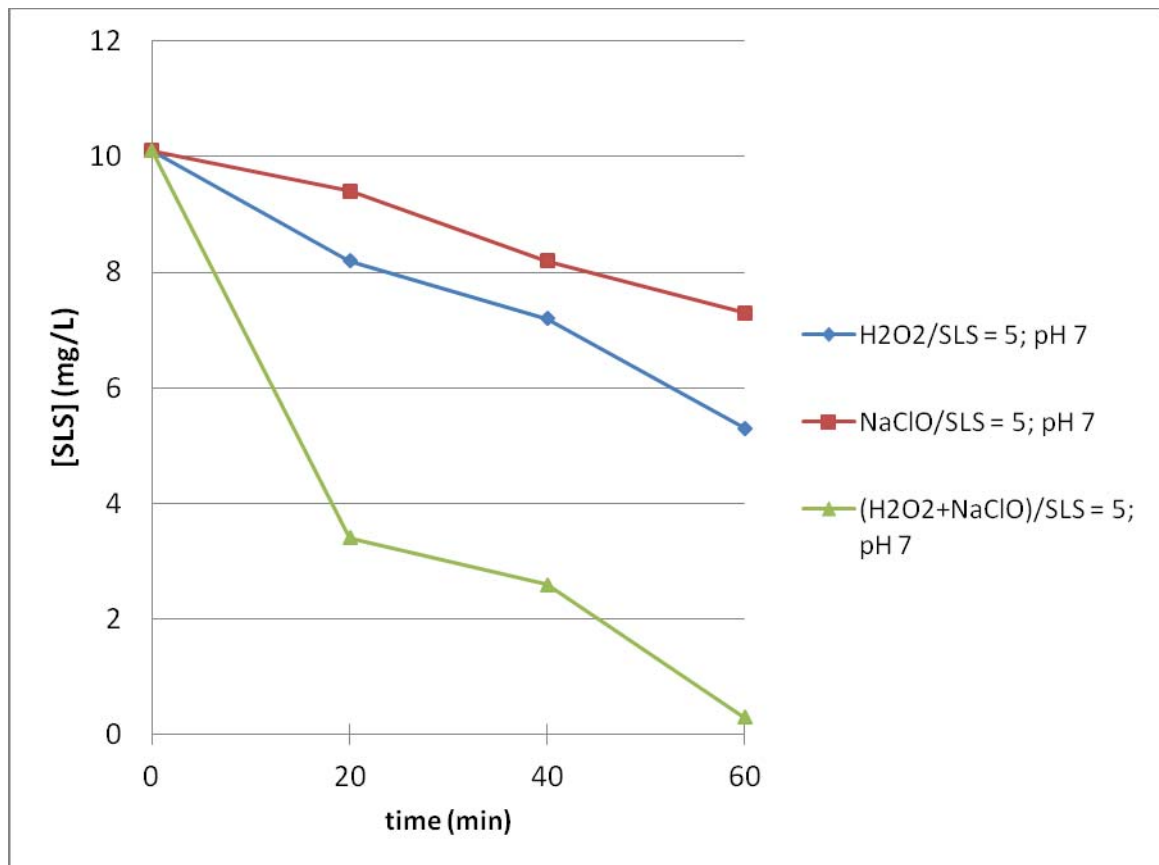


Figura 1: Comparação da cinética de degradação do tensoativo SLS com NaClO; H₂O₂; e com oxigênio singlete gerado pela combinação de H₂O₂ e NaClO em iguais dosagens molares de Oxidante:SLS. pH 7 e 25 °C.

3 EM RESUMO

No tratamento oxidativo de águas, soluções de processos e efluentes líquidos, deve-se sempre que possível empregar oxidantes não-contaminantes tais como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio, o ozônio, ou suas combinações em processos de oxidação avançada.

Com o uso de oxidantes limpos reduz-se a geração de resíduos perigosos e acúmulo de passivos ambientais. Além disso contribui-se para incrementar o reuso de água, reduzir os custos globais de tratamento e atender à legislação ambiental.

Em especial, o peróxido de hidrogênio tem ação plenamente comprovada em inúmeras plantas de produção industrial no Brasil e em todo o mundo, particularmente na remoção de metais, cianetos, sulfetos e substâncias orgânicas de águas e efluentes.

As reações são geralmente rápidas, e eficientes dependendo da correta seleção de condições para remoção dos contaminantes.

4 REFERÊNCIAS

1. Agência Nacional de Águas, http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/CatalogoPublicacoes_2011.asp, consultado em 10 junho 2011

2. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Legislação, <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>, consultado em 10 junho 2011
3. PERES, F.A.S. et al, "Tratamento de Águas de Refrigeração com Peróxido de Hidrogênio", Química Nova, Vol XV, 2008
4. VEIGA, A.A. Et Al, "A minimização da Cloração no Reúso de Efluentes em Torres de Resfriamento", Revista de Ciência e Tecnologia, Vol 10, No 1 – Jun 2010, p. 54-68
5. TEIXEIRA, L.A.C.; GARDINGO, M.F.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F.V.F., Degradation of surfactant SLS in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite, Water Science and Technology – Water Supply, 12.6, 2012, p. 810-817
6. TEIXEIRA, L.A.C.; CHURAMPI ARELLANO, M.T.; MARQUEZ SARMIENTO, C.O.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F.V.F., Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite, Minerals Engineering, 2013, in press