

**ÁREA TEMÁTICA: Ferramentas de Gestão Ambiental**

## **UTILIZAÇÃO DE nFZV E CINZAS NA DEGRADAÇÃO DE AOX NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DO PAPEL E CELULOSE**

*Camila Stockey Erhardt<sup>1</sup> (camilaerhardt@ufrgs.br), Tania Maria Basegio<sup>1</sup> (taniabasegio@gmail.com), Isabel Capela<sup>2</sup> (icapela@ua.pt), Luís Tarelho<sup>2</sup> (ltarelho@ua.pt), Carlos Pérez Bergmann<sup>1</sup> (bergmann@ufrgs.br)*

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

<sup>2</sup> Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

### **RESUMO**

Devido às normas impostas para o controle do meio ambiente, o parâmetro de AOX (compostos orgânicos halogenados adsorvíveis) está em evidência. A indústria do papel e da celulose se mantém em constante aperfeiçoamento do tratamento e otimização do processo de degradação de AOX. Com a finalidade de otimizar o tratamento do efluente do branqueamento da polpa do *Eucalyptus globulus*, houve o estudo da interação entre as nanopartículas de ferro zero valente (nFZV) e cinzas. Utilizou-se duas cinzas diferentes provenientes da indústria do papel e da celulose (CA5 e CTB) como modificadoras de pH, buscando diminuir o custo do processo e sua possível utilização na degradação de AOX. Os ensaios foram feitos com a adição de nFZV, peróxido de hidrogênio e cinzas, sendo o efluente agitado por via e mantido com a temperatura de 60°C. Posteriormente aos processos de tratamento, a porcentagem de massa recuperada de nFZV verificada. Além da análise de degradação de AOX por método de microcoulometria titration, foi realizada absorção atômica para verificar a quantidade de ferro contido na amostra. Para analisar a possibilidade de reutilização das nanopartículas foram realizados ensaios de fluxo semi-contínuo. Ambos os processos com as cinzas removeram AOX, degradando 50% de AOX na primeira hora. Também se verificou a possibilidade de reutilização de nFZV, sendo recuperada mais de 70% de massa de nFZV, entretanto o potencial de degradação de AOX diminuiu no segundo ciclo do tratamento. A utilização das cinzas traz a possibilidade de uma destinação diferente destas cinzas da indústria sendo otimizado o processo de tratamento.

**Palavras-chave:** nFZV; cinzas; AOX.

## **USE OF nZVI AND ASH FOR AOX DEGRADATION IN THE TREATMENT OF EFFLUENT FROM THE PULP AND PAPER INDUSTRY**

### **ABSTRACT**

Due the standards imposed for environmental control, the parameter AOX (halogenated organic compounds) is in evidence. The pulp and paper industry remains in constant improvement and optimization of treatment AOX degradation process. In order to optimize the treatment of *Eucalyptus globulus* pulp bleaching effluent, there was a study of the interaction between the zero valent iron (nZVI) nanoparticles and ashes. Two different ashes (CA5 and CTB) were used as pH modifiers, seeking to reduce the cost of the process and its possible use in the degradation of AOX. The tests were done with the addition of nZVI, hydrogen peroxide and ashes, the effluent being mechanically agitated and maintained at a temperature of 60°C. After the treatment processes, nZVI was recovered and the percentage of mass recovered from nZVI was verified. In addition to the AOX degradation analysis, atomic absorption was performed to verify the amount of iron contained in the sample. To analyze the possibility of reusing the nanoparticles, semi-continuous flow tests were performed. Both ash processes removed AOX, degrading 50% of AOX in the first hour. There was also the possibility of reusing nFZV, recovering more than 70% of the mass of nZVI, however the

potential for degradation of AOX decreases in the second treatment cycle. The use of ashes causes a different disposal from these within the industry and the treatment process is optimized.

**Keywords:** nZVI; ashes; AOX

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria do papel e da celulose utiliza uma quantidade consideravelmente grande de água de várias maneiras dentro do processo de fabricação, logo gera efluente na mesma proporção (MANDEEP; KUMAR GUPTA; SHUKLA, 2020). Dentre os processos da indústria, o de branqueamento da pasta que utiliza dióxido de cloro, gera um efluente muito ácido, de cor intensa e com alto grau de matéria orgânica (SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020). Este efluente possui alta toxicidade, sendo seu principal poluente os organo halogenados adsorvíveis (AOX).

Com o aumento da produção industrial consequentemente ocorre o aumento da produção dos compostos organo halogenados adsorvíveis, e assim o aumento da toxicidade no ambiente. O parâmetro AOX representa todos os compostos organo halogenados adsorvíveis solúveis em água, como: fluor, cloro, bromo e iodo (MÜLLER, 2003). Estes compostos são extremamente agressivos em razão do elevado potencial de reação, sendo formados a partir da lixiviação do cloro em contato com a matéria orgânica formando subprodutos com grande potencial cancerígeno e mutagênico. A análise do parâmetro de AOX é pouco estudada devido a sua trabalhabilidade e custo, entretanto este parâmetro tem sido bastante observado e quantificado pelas indústrias devido as normas ambientais (FAROOQI; BASHEER, 2017; XIE; CHEN; LIU, 2016).

Devido a estes compostos, uma série de métodos e tratamentos vêm sendo estudados, dentre os principais estão os tratamentos biológicos e físico-químicos (BAYCAN; THOMANETZ; SENGÜL, 2007; DESHMUKH *et al.*, 2009). Dentre estes métodos, a utilização de nanomateriais tem ganhado ênfase devido a seu grande potencial na remoção de contaminantes e seu baixo custo. Principalmente os nanomateriais magnéticos que podem ser recuperados após o tratamento, diminuindo assim a toxicidade do ambiente (CRANE; SCOTT, 2012).

O ferro zero valente já é reconhecido por estudos de degradação de contaminantes, em efluentes (FERREIRA *et al.*, 2020) e solos contaminados (VIDAL *et al.*, 2018), devido ao seu grande potencial redutor. Logo, a utilização deste em escala nano possui um potencial mais elevado, sendo mais reativos. O nZVI pode ser sintetizado por vários métodos, sendo o mais utilizado o método de redução devido a simplicidade (STEFANIUK; OLESZCZUK; OK, 2016).

Para tornar o processo de tratamento do efluente mais eficiente, simples e otimizar o processo existem pesquisas que utilizam cinzas como material adsorvente (GAO; FATEHI, 2018). As cinzas são o produto da queima de biomassa, e possuem em sua composição grandes quantidades de sílica e óxidos alcalinos. Este potencial adsorvente é devido a sua grande área superficial, podendo adsorver tanto compostos orgânicos como inorgânicos (FOO; HAMEED, 2009). A correlação entre características destas cinzas da queima da indústria de papel e celulose, e sua utilização no tratamento dos contaminantes, bem como os mecanismos de adsorção e potencial de degradação ainda são pouco estudados.

No intuito de remover os organo halogenados adsorvíveis fez-se a utilização das nanopartículas de ferro zero valente e a utilização de duas cinzas provenientes de etapas diferentes do processo industrial da mesma empresa de papel e celulose. A interação destes materiais foi analisada quanto ao parâmetro de AOX. Desta forma o trabalho mostra os mecanismos de interação entre as nanopartículas de ferro zero valente e as cinzas na degradação dos compostos organo halogenados adsorvíveis no efluente proveniente do processo de branqueamento da polpa de *Eucalyptus globulus*. Com a finalidade de otimizar este processo para que cada vez mais o tratamento se torne mais acessível e fácil para a indústria.

## 2. OBJETIVO

O trabalho teve por objetivo a utilização de nanopartículas de ferro zero valente para a degradação de AOX. Com a finalidade de otimizar o processo e torná-lo mais sustentável, houve a análise da

modificação do pH do efluente por meio da adição de cinzas provenientes da mesma indústria de papel e celulose.

### 3. METODOLOGIA

O efluente utilizado na pesquisa de tratamento, assim como os dois tipos de cinza utilizados foram provenientes de uma indústria portuguesa de papel e celulose. O efluente caracterizado com pH ácido ( $\approx 2,7$ ) gerado no processo de branqueamento da polpa do *Eucalyptus globulus* com a utilização de dióxido de cloro. As cinzas utilizadas são de dois processos distintos da indústria, a cinza denominada CTB e a cinza CA5. As cinzas foram utilizadas para atingir pH 4,5. O processo consistia na adição de nanopartículas de ferro zero valente sintetizado por combustão. Este nZVI foi analisado por difração de raio-x (DRX) para a confirmação produção das nanopartículas. Para auxiliar no processo também se adicionou peróxido de hidrogênio (Synth, 30%).

O sistema de tratamento, Figura 1, consistia em agitação mecânica, sendo o recipiente colocado em chapa de aquecimento para que alcançasse a temperatura  $60^{\circ}\text{C}$ . Em cada processo de tratamento utilizou-se 0,5 L de efluente, denominado D0. Este sistema foi realizado buscando a maior simplicidade e utilizando materiais pré existentes na indústria.

**Figura 1.** Modelo 3D do experimento utilizado para o processo de tratamento do efluente.



Os ensaios duravam 60 minutos, sendo feitas triplicatas. As nanopartículas de ferro zero valente e o peróxido de hidrogênio eram adicionadas no começo do processo, sendo a concentração de nFZV  $2,5\text{g.L}^{-1}$  e a de peróxido de hidrogênio  $5\text{mL.L}^{-1}$ . As amostras eram retiradas no meio (30 minutos) e no fim do processo (60 minutos).

Realizou-se ensaios de fluxo semi-contínuo que duravam 2 horas com o objetivo de avaliar a reutilização de nFZV. Estes ensaios também foram feitos em triplicata. A cada hora era retirada amostra e feita a troca de efluente. A diferença entre o ensaio de 60 minutos e o de fluxo semi-

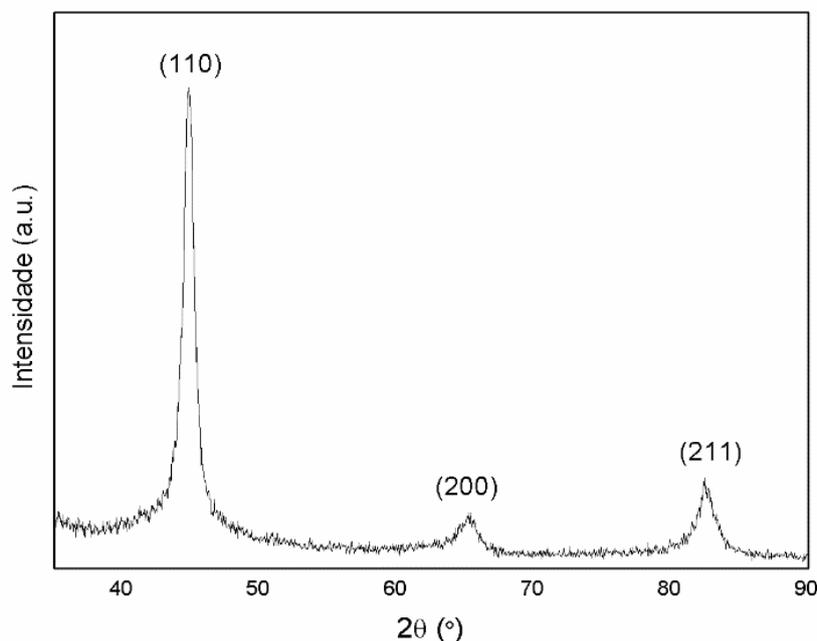
contínuo é a reutilização das nanopartículas e a adição de nova quantidade de efluente no começo de cada ciclo.

O parâmetro AOX, que tem por objetivo quantificar os compostos organo-halogenados adsorvíveis (cloro, brometo e iodeto), foi realizado ao fim dos processos de tratamento. Por meio da adição de carvão ativado, os compostos orgânicos são absorvidos. A amostra então passa por combustão pelo método de microcoulometria titration conforme ISO 9562:2004. Para esta análise foi utilizado o equipamento Thermo TOC 1200 AOX/Total Carbon Analyser. O parâmetro AOX foi dado por concentração mássica dos halogênios adsorvidos. Neste trabalho por meio da média da triplicata das amostras os resultados foram dados em relação a concentração inicial e final (C/Co) de compostos organo halogenados adsorvíveis. Também foi realizado a absorção atômica no espectrofotometro modelo Aanalyst 200, para análise de quantidade de ferro encontrada ao final dos processos de tratamento.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por intermédio da difração de raio x foi comprovada a produção de nanopartículas de ferro zero valente pela síntese de combustão, conforme mostra o difratograma da Figura 2. Os picos presentes no difratograma representam a estrutura característica das nanopartículas de ferro zero valente, cúbica de corpo centrado. Com picos característicos em 44°, 65° e 82°, representando (110), (222) e (211) respectivamente, conforme visto por (YUVAKKUMAR *et al.*, 2011).

**Figura 2.** Difratograma feito por difração de raio-X das nanopartículas de ferro zero valente.



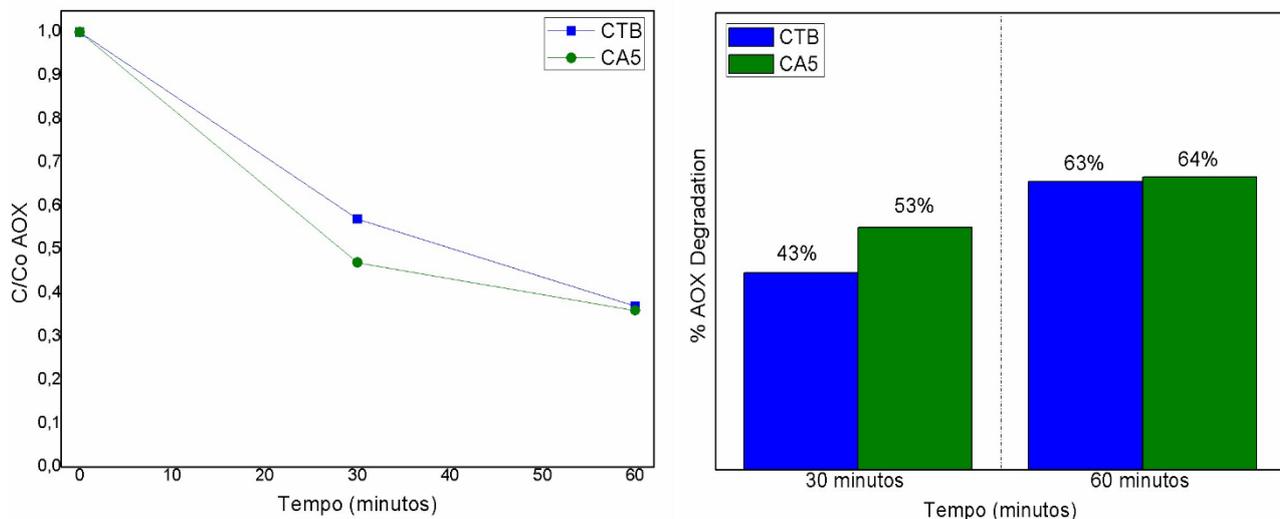
Para demonstrar a degradação de AOX foi feita a razão entre concentração final e inicial de AOX encontradas em  $\text{mg.L}^{-1}$ . Na figura 3 se encontram estas razões de concentrações de AOX em função do tempo também a porcentagem de degradação de AOX no tempo de 30 e 60 minutos. Ambos ensaios com cinzas obtiveram uma degradação de AOX semelhante. Sendo os valores encontrados nas triplicatas muito próximos, afirmando a degradação dos organo halogenados adsorvíveis em cada ponto. Com 30 minutos de tratamento o processo com cinza CTB atingiu uma

razão de concentração de 0,57 e o processo com cinza CA5 chegou a 0,47. Em porcentagem de degradação de AOX isto seria 43% (CTB) e 53% (CA5). Logo a cinza CTB aos 30 minutos possui um potencial de degradação maior que CA5. Isto ocorre devido a capacidade de adsorção das cinzas, que geralmente acontece com maior velocidade no primeiro momento da reação.

Entretanto ao fim do tratamento com 60 minutos ambos processos possuíram razões de concentração muito semelhantes 0,36 (CA5) e 0,37 (CTB), logo a porcentagem de degradação de AOX foi 64%(CA5) e 63%(CTB). A cinza CTB necessita de um maior período para entrar em equilíbrio com o efluente e as nanopartículas, logo nos primeiros 30 minutos não atinge a mesma degradação de AOX que CA5, entretanto ao final dos 60 minutos atinge a mesma porcentagem de degradação de AOX.

Outro fator relevante para a utilização de cinzas como modificador de pH seria a quantidade a ser utilizada para atingir pH 4,5. A cinza CTB deve ser adicionada em uma maior quantidade ao efluente para a modificação do pH. As cinzas além de modificarem o pH possuem um alto teor de ferro, sendo responsáveis pela degradação de AOX. Também na utilização das cinzas com nFZV, ao final do processo as cinzas se aderem ao nanomaterial, sendo possível recuperar o mesmo por meio de imã magnético. Entretanto salienta-se que as nanopartículas de ferro zero valente possuem um maior poder de oxidação quando estão em meio ácido, sendo então as diferentes condições de pH e a ativação destas nanopartículas por  $H_2O_2$ , geram concentrações de radicais hidroxilas diferentes. Quanto mais alcalino o efluente menor seu potencial de oxidação (LOMINCHAR *et al.*, 2018).

**Figura 3.** Gráfico dos processos de tratamento do efluente com nFZV e utilização de dois tipos diferentes de cinza como modificadores de pH do efluente; e gráfico da porcentagem de degradação de AOX.



Na Tabela 1 constam as porcentagens de massa recuperada de nFZV ao final do processo. Em ambos processos foi recuperado a maior parte das nanopartículas. O processo com cinza CTB obteve 88% de recuperação em massa em relação a concentração adicionada no começo do processo. Entretanto é importante recordar que para modificar o pH a 4,5 houve a necessidade de adicionar maior quantidade de cinza CTB do que para modificar o pH com a cinza CA5. Desta forma quando recuperadas as nanopartículas em ambos os processos pode haver uma quantidade de ferro pré existente nas cinzas.

No ensaio de absorção atômica foram analisadas as quantidades de ferro existentes no efluente devido as cinzas, anteriores ao processo de tratamento e após o tratamento e retirada de nFZV. O efluente com a utilização de cinza CA5 obteve uma maior quantidade de ferro. Já o efluente com cinza CTB possui uma quantidade muito pequena comparada ao outro efluente com cinza CA5. Este fato confirma que a cinza CA5 possui uma quantidade consideravelmente grande de ferro em sua composição.

Também nota-se que após o processo de tratamento o efluente com CA5 teve um pequeno aumento na quantidade de ferro. Já o efluente com CTB teve um grande aumento da quantidade de ferro.

**Tabela 1.** Tabela com a porcentagem de nZVI recuperado após o processo de degradação do AOX e da quantidade de ferro encontrado por absorção atômica nos efluentes ao final do tratamento.

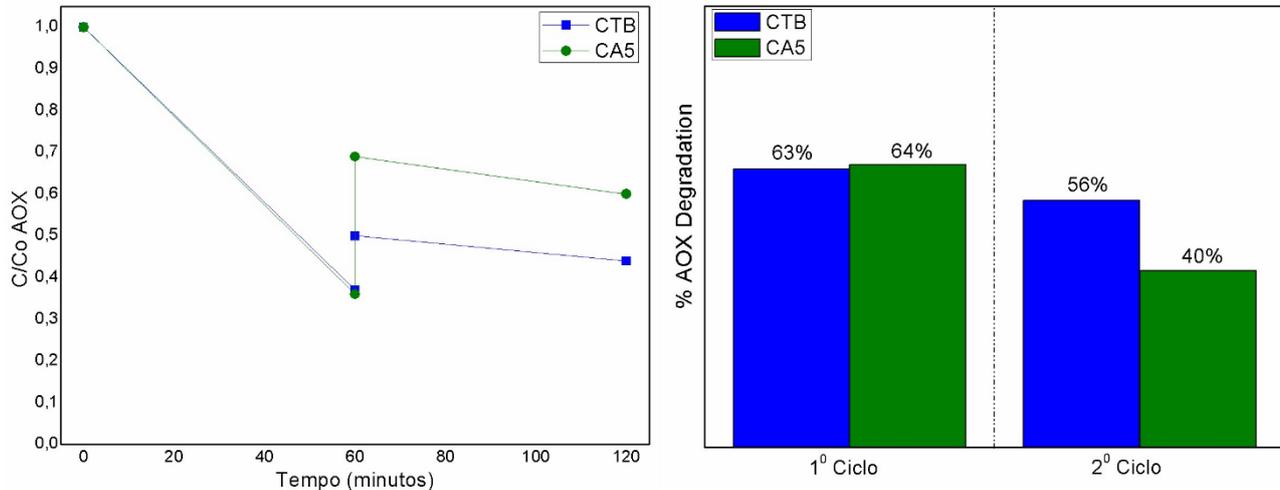
Processo	% nZVI recuperado	Fe (ppm)
D0 - CA5	x	52,9
D0 - CTB	x	18,2
CA5	75%	54,1
CTB	88%	47,9

Os resultados dos processos de fluxo semi-contínuo se encontram na Figura 3. Nos primeiros 60 minutos ocorre a maior degradação de AOX. Ambos os processos obtiveram razão de concentração 0,36 ao final do primeiro ciclo, terminando com uma porcentagem de degradação de 63% (CTB) e 64% (CA5). No fim dos 60 minutos foi retirado o efluente que havia passado pelo tratamento, mantendo as nanopartículas no fundo do reator. Logo, foi adicionado outros 0,5L de efluente com pH modificado. Entretanto não ocorreu o esperado, que seria a razão de concentração voltar ao encontrado no começo do primeiro ciclo. Ambos os processos tiveram razões menores que a inicial. Sendo que o processo com cinza CTB obteve razão de concentração de 0,5 e a cinza CA5 0,69. Este fato pode ter ocorrido devido a degradação imediata de AOX em contato com o nFZV que já entrou equilíbrio anteriormente no primeiro ciclo de tratamento.

Também no segundo ciclo, após essa diminuição imediata da razão de concentração, ocorre uma degradação de AOX bem menor do que a observada no primeiro ciclo. Sendo o processo com cinza CTB obteve maior degradação de AOX, com razão de concentração de 0,44 e porcentagem de degradação de 56%. Já o processo com cinza CA5 terminou o tratamento com 0,6 de razão de concentração de AOX, e porcentagem de degradação de AOX de 40%.

O nFZV reage com o meio aquoso, e com ajuda do peróxido de hidrogênio como ativador, libera radicais hidroxilas (MA *et al.*, 2017). O fato da degradação de AOX diminuir no segundo ciclo de utilização do nZVI se dá em razão da velocidade da reação. Com o aumento do pH de 2,7 para 4,5 em consequência da utilização das cinzas, as nanopartículas deveriam liberar os radicais hidroxilas gradativamente. Consequentemente a velocidade de reação seria menor e ainda assim degradaria AOX.

**Figura 4.** Processos de fluxo semi contínuo com dois ciclos com a utilização de cinzas CTB e CA5; e o gráfico de porcentagem de degradação de AOX no final dos ciclos.



Os processos demonstram que a otimização do sistema com a modificação com cinzas pode trazer benefícios. Mesmo com a redução da degradação de AOX, ocorre a possibilidade de recuperar maior quantidade de massa de nZVI no final do processo de tratamento. Sendo assim, o nZVI pode ser reutilizado.

Contudo deve-se ponderar quanto ao objetivo de utilização e consequência das variáveis do processo de tratamento. Se o objetivo for o tempo, a utilização do efluente com seu pH originalmente ácido seria perfeito, pois o nZVI reage mais rapidamente em meio ácido e assim degrada maior porcentagem de AOX. Entretanto se a indústria procura a utilização de um maior número de vezes do mesmo nZVI, deve-se aumentar o pH, e assim o nZVI irá reagir gradativamente. Logo terá potencial de degradação de AOX mais baixo porém manterá sua eficiência por mais vezes.

Enfim, se a indústria optar pela modificação do pH, as cinzas são uma ótima opção, quanto ao custo e quanto a possibilidade de ajudar no processo de tratamento devido a sua habilidade de adsorção.

## 5. CONCLUSÃO

A utilização nZVI comprovou ser eficiente em relação a remoção de AOX no processo utilizado para o tratamento do efluente da indústria do papel e celulose. Com a análise de DRX se comprovou a síntese de nZVI. Quanto ao objetivo de modificar o pH ambas as cinzas conseguiram atingir com eficiência o pH 4,5. Ainda, ambos os processos realizados conseguiram remover mais de 50% de AOX do efluente. Da mesma forma, a recuperação do nZVI foi realizada com sucesso por meio do ímã magnético devido suas propriedades magnéticas, não impactando o ambiente. O trabalho conseguiu esclarecer os aspectos a serem utilizados na otimização do processo de nZVI, modificando o pH com cinzas. Nos processos realizados foi possível recuperar a maior parte de massa de nZVI e desta maneira reutilizar, entretanto não com o mesmo potencial de degradação de AOX. Por conseguinte, as cinzas são ótimas opções para a modificação de pH do efluente, pois ainda contribuem com a degradação de AOX por meio do adsorção, tornando o sistema mais sustentável e simples.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa faz parte do projeto FCT/CAPES - 88887.156216/2017-00 realizada na Universidade de Aveiro, Portugal, em parceria com as universidades brasileiras, Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Universidade de Santa Cruz do Sul.

## 1. REFERÊNCIAS

BAYCAN, Neval; THOMANETZ, Erwin; SENGÜL, Füsün. Influence of chloride concentration on the  
[www.firs.institutoventuri.org.br](http://www.firs.institutoventuri.org.br)

formation of AOX in UV oxidative system. *Journal of Hazardous Materials*. v. 143, n. 1–2, p. 171–176, 2007.

CRANE, R. A.; SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. v. 211–212, p. 112–125, 2012.

DESHMUKH, N. S. *et al.* Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry. *Chemosphere*. v. 75, n. 9, p. 1179–1185, 2009.

FAROOQI, I. H.; BASHEER, Farrukh. Treatment of Adsorbable Organic Halide (AOX) from pulp and paper industry wastewater using aerobic granules in pilot scale SBR. *Journal of Water Process Engineering*. v. 19, n. June, p. 60–66, 2017.

FERREIRA, M. Barbosa *et al.* Improving biotreatability of hazardous effluents combining ZVI, electrolysis and photolysis. *Science of the Total Environment*. v. 713, 2020.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 152, n. 1–2, p. 39–47, 2009.

GAO, Weijue; FATEHI, Pedram. Fly ash based adsorbent for treating bleaching effluent of kraft pulping process. *Separation and Purification Technology*. v. 195, n. June 2017, p. 60–69, 2018.

LOMINCHAR, Miguel A. *et al.* Phenol abatement using persulfate activated by nZVI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaOH and development of a kinetic model for alkaline activation. *Environmental Technology (United Kingdom)*. v. 39, n. 1, p. 35–43, 2018.

MA, Qiuling *et al.* Electrochemical fabrication of NZVI/TiO<sub>2</sub> nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic performance and mechanism for degradation of 4-chlorophenol. *Separation and Purification Technology*. v. 182, p. 144–150, 2017.

MANDEEP; KUMAR GUPTA, Guddu; SHUKLA, Pratyosh. Insights into the resources generation from pulp and paper industry wastes: Challenges, perspectives and innovations. *Bioresource Technology*. v. 297, n. November 2019, p. 122496, 2020.

MÜLLER, German. Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble “adsorbable organic halogens” (AOX) and “absorbed organic halogens” (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments. *Chemosphere*. v. 52, n. 2, p. 371–379, 2003.

SHARMA, Nirmal; BHARDWAJ, Nishi K.; SINGH, Ram Bhushan Prashad. Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review. *Journal of Cleaner Production*. v. 256, p. 120338, 2020.

STEFANIUK, Magdalena; OLESZCZUK, Patryk; OK, Yong Sik. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*. v. 287, p. 618–632, 2016.

VIDAL, J. *et al.* ZVI – Reactive barriers for the remediation of soils polluted with clopyralid: Are they really Worth? *Chemical Engineering Journal*. v. 350, n. May, p. 100–107, 2018.

XIE, Yawei; CHEN, Lujun; LIU, Rui. Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical

wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere*. v. 155, p. 217–224, 2016.

YUVAKKUMAR, R. *et al.* Preparation and characterization of zero valent Iron nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. v. 6, n. 4, p. 1771–1776, 2011.