

APLICAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE¹

Fernanda Ribeiro Pacheco², Everton Skoronski³, Mylena Fernandes⁴

¹ Vinculado ao projeto “Aplicação Ambiental de Líquidos Iônicos no Tratamento Avançado de Águas e Efluentes”

² Acadêmica do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária – CAV – Bolsista PIBIC/CNPq

³ Orientador, Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária – CAV –
everton.skoronski@udesc.br

⁴ Acadêmica do Curso de Doutorado em Engenharia Química – UFSC.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de líquidos iônicos (IL) para a redução da concentração de fenóis em um efluente real de empresa de papel e celulose. Desta forma, foram adotadas duas estratégias envolvendo processos já estudados em trabalhos anteriores, porém com efluentes sintéticos. Inicialmente foi avaliada a extração líquido-líquido (L-L) utilizando o líquido iônico decanoato de trietil(tetradecil)-fosfônio e na sequência a oxidação catalisada por enzimas horseradish peroxidase (HRP) imobilizada em um compósito de óxido de grafeno (GO) e líquido iônico cloreto de (3-trimetoxisililpropil)imidazol. Foi utilizado o efluente bruto de uma empresa do setor de papel e celulose que realiza a extração da polpa de celulose. A amostra foi caracterizada em termos de pH, cor aparente, turbidez, surfactantes, fenóis reativos com 4-aminoantipirina (4-AAP), e fenóis pelo método de Folin Ciocalteu (F-C), utilizando ácido gálico (GAL) ou ácido tânico (TAN) como padrões. Previamente, a amostra coletada foi centrifugada a 4.000 rpm com o objetivo clarificar o efluente, possibilitando a aplicação do processo de extração L-L. Alternativamente, foram aplicados os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, simulados em ensaio de *Jar Test*. Foram utilizados dois coagulantes comerciais a base de tanino, o Tanfloc SG e o Tanfloc HPM com concentrações variando entre 20 e 200 mg/L. As condições de mistura rápida foram 120 rpm por 30 segundos, mistura lenta 50 rpm por 30 minutos e 30 minutos de sedimentação. Posteriormente, para a extração L-L, foi variada a concentração de IL adicionada ao efluente clarificado de 0,025 a 2 % (m/v) e o tempo de contato de 15 a 1440 minutos. O pH do efluente foi mantido em 5,93. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, sob agitação de 200 rpm a 21°C em incubadora do tipo *Shaker*. Após o ensaio, as amostras foram centrifugadas para separação de fases e uma alíquota da fase aquosa foi retirada para análise de fenóis. Para a oxidação utilizando enzimas HRP estabilizadas em líquido iônico, foi utilizado um compósito contendo HRP-IL-GO como biocatalisador, sintetizado em trabalhos anteriores, e peróxido de hidrogênio como oxidante. Foram adicionados 0,5 mL de suspensão contendo o compósito em 5 mL de efluente clarificado e a concentração de peróxido de hidrogênio variou entre (170 e 5000 mg/L). Após um tempo de contato igual a 60 minutos, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante submetido à análise de fenóis. A caracterização do efluente bruto mostrou um pH igual a 5,23, cor aparente 173,2 uC, turbidez 53 NTU, surfactantes 0,98 mg/L e fenóis 2,907 mg/L (4-AAP), 26,937 mg/L (GAL) e 40,797 mg/L (TAN). Nos ensaios preliminares, a centrifugação não removeu fibras e surfactantes do efluente bruto, resultando na formação de emulsão e inviabilizando a formação de duas fases (água e IL), necessárias para a transferência do fenol da fase aquosa para a fase orgânica (IL). Isso justificou a execução do *Jar Test*, o qual se mostrou eficiente para solucionar esse problema. Com esse processo, a turbidez da água bruta reduziu para 5 NTU e a cor aparente para 55,4 uC, independente do coagulante, com dosagem

ótima entre 100 e 150 mg/L. Com relação aos ensaios de extração L-L, a maior redução na concentração de fenóis no efluente clarificado com 100 mg/L de Tanfloc SG envolveu o uso de 1% de IL e 60 minutos de contato. Nestas condições a concentração de fenóis foi 0,98 mg/L (4-AAP), 10,54 mg/L (GAL) e 14,62 mg/L (TAN). Cabe ressaltar que a resolução CONAMA 430/2011 estabelece apenas o limite para os fenóis que reagem com 4-APP, sendo este limite igual a 0,5 mg/L. Desta forma, o tratamento via extração L-L não é efetivo para atingir o limite estabelecido para o lançamento de efluentes. Como esse processo envolve o equilíbrio de fases, concentrações como a observada neste trabalho podem ser insuficientes para garantir a transferência de fase e manter o equilíbrio com a concentração na fase orgânica. Em trabalhos anteriores, a concentração de fenóis utilizada foi acima de 100 mg/L, indicando que esta técnica seja mais adequada para efluentes contendo concentrações mais elevadas de fenóis. A análise de fenóis pelo método F-C indicou a redução de possíveis polifenóis presentes na amostra bruta, o que deve ser mais explorado por meio de testes toxicológicos por não existir padrões de lançamento que considere este parâmetro. Para os testes de oxidação, a maior redução na concentração de fenóis foi atingida em 60 minutos e com concentração de peróxido de hidrogênio de 855 mg/L. Neste caso, a amostra foi tratada previamente com 100 mg/L de Tanfloc SG. A concentração de fenóis foi 0,214 mg/L (4-APP), 7,717 mg/L (GAL) e 11,442 mg/L (TAN). Ainda, o uso da enzima imobilizada torna-se atrativo quando é possível reutilizá-la em vários ciclos reacionais. Desta forma, após o primeiro ciclo de reação, a enzima foi recuperada e submetida a novos ciclos de reação. No entanto, já no segundo uso a concentração final de fenol subiu para 1,096 mg/L e no quinto ciclo 1,820 mg/L. Desta forma, a estrutura dos compostos fenólicos presentes no efluente podem gerar subprodutos que afetam a atividade da enzima, inviabilizando seu reuso. Assim, evidencia-se a importância do teste utilizando amostra real, uma vez que em estudos anteriores com efluente sintético, a enzima se manteve estável por vários ciclos. Neste sentido, embora a concentração de fenol foi reduzida ao limite ambiental requerido utilizando o biocatalisador proposto, o IL não foi efetivo em termos de manutenção da estabilidade operacional da enzima para vários ciclos. Para este efluente, a imobilização da enzima não é justificável, sendo a aplicação na forma livre mais atrativa. Em termos gerais, embora alguns trabalhos utilizando efluentes sintéticos apontem para a eficiência de líquidos iônicos para a redução de fenóis via extração L-L ou via oxidação com enzimas HRP estabilizadas no líquido iônico, para um efluente real algumas limitações foram observadas. Desta forma, sugere-se o estudo com efluentes apresentando concentrações mais elevadas de fenóis, para o caso da extração L-L e o estudo com a enzima lacase para avaliação da estabilidade operacional no mesmo efluente estudado.

Palavras-chave: Líquidos iônicos, efluente real, fenóis.