

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE EM CONDIÇÕES AERÓBIAS E ANAERÓBIA

Andréa P. Buzzini (1), Marcelo A. Nolasco (2), Allan M. Springer (3) e Eduardo C. Pires (1)

(1) Departamento de Hidráulica e Saneamento-Escola de Engenharia de São Carlos (USP), C.Postal 359, 13566-250 – São Carlos, SP, Brasil; (2) Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, C.Postal 19011, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil; (3) Paper Science and Engineering Dept, Miami University, 229 Gaskill Hall, Oxford, OH 45056, USA - Retired

Resumo

Para comparar os processos biológicos aeróbio e anaeróbio de tratamento um reator de lodos ativados e um reator UASB foram operados em condições similares de alimentação. Ambos reatores receberam um substrato preparado com licor negro diluído e uma mistura de organoclorados: 2-clorofenol (2-CP); 2,4-diclorofenol (2,4-DCP); 2,6-diclorofenol (2,6-DCP); 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP); and tetraclorocatecol (TeCC). O reator de lodos ativados também recebeu 4,5,6-tricloroguaiacol (4,5,6-TCG). A máxima dosagem da mistura foi de 24 mg.l⁻¹ no reator de lodos ativados e 15 mg.l⁻¹ no reator UASB. A concentração de DQO e de organoclorados no efluente indicam que os dois sistemas apresentam desempenho similar em termos da remoção de DQO, com médias iguais a 79% para o reator UASB e 77% para o reator de lodos ativados. Os valores individuais, o primeiro representando o reator UASB foram: 99,9% e 91,0% para o 2-CP; 97,5% e 80,0% para o 2,4-DCP; 95,8% e 80,0% para o 2,6-DCP; 98,9% e 75,0% para o 2,4,6-TCP; e 92,8% e 90,0% para o TeCC. O reator UASB operou com a máxima dosagem de organoclorados durante 156 dias sem maiores dificuldades. Também não mostrou sinais de estar prestes a um falha se a operação tivesse continuado. Ambos os sistemas mostraram-se capazes de tratar águas residuárias contendo fenóis provenientes da polpação de celulose, com uma vantagem para o sistema anaeróbio quando se consideram os custos operacionais e as eficiências de remoção.

Palavras chaves: AOX, licor negro, processo aeróbio; processo anaeróbio; organoclorados; papel e celulose.

Abstract

To compare the aerobic and anaerobic wastewater treatment processes an activated sludge reactor and an UASB reactor were operated under similar feed conditions. Both reactors received a substrate prepared with diluted black liquor and a mixture of organochlorines: 2-chlorophenol (2-CP); 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP); 2,6-dichlorophenol (2,6-DCP); 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP); and tetrachlorocatechol (TeCC). The activated sludge reactor also received 4,5,6-trichloroguaiacol (4,5,6-TCG). The highest dosage of the mixture was 24 mg.l⁻¹ in the activated sludge and 15 mg.l⁻¹ in the UASB reactor. The COD and organochlorine concentrations in the effluent indicated that the two systems displayed a similar performance in terms of COD removal, with average rates of 79% for the UASB reactor and of 77% for the activated sludge reactor. The individual values, the first figure representing the UASB reactor removal rate, were: 99.9% and 91% for the 2-CP; 97.5% and 80% for the 2,4-DCP; 95.8% and 80% for the 2,6-DCP; 98.9% and 75% for the 2,4,6-TCP; and 92.8% and 90% for the TeCC. The UASB reactor operated with the highest dosage of organochlorines for 156 days with no major difficulties, nor did it show signs of being prone to failure in the foreseeable future, had the operation continued. Both systems showed to be capable of treating pulp plant wastewaters containing phenols, with a certain advantage for the anaerobic system from the standpoint of operating costs and removal efficiencies.

Keywords: aerobic process; anaerobic process; AOX; black liquor; organochlorines; pulp mill.

Introdução

O uso de tecnologias de branqueamento sem o uso do cloro elementar (ECF) está se expandindo nas indústrias de papel e celulose. Entretanto, embora em menor quantidade os compostos organoclorados ainda são produzidos e devem ser eliminados nas estações de tratamento de efluentes.

Os organoclorados em geral são recalcitrantes à remoção biológica, entretanto o metabolismo anaeróbio tem demonstrado grande potencial em degradar clorofenóis e seus intermediários. A degradação depende das características do composto de origem, das interações do consórcio microbiano e de fatores ambientais como temperatura, alcalinidade e escoamento no reator (Mohn e Kennedy, 1992; Basu *et al.*, 1996). Os compostos menos clorados obtidos pela descloração redutiva são geralmente menos tóxicos e mais fáceis de ser consumidos pelas bactérias aeróbias do que os compostos mais clorados.

Um pré-tratamento anaeróbio de águas residuárias de indústrias de papel e celulose pode aumentar significativamente a qualidade final do efluente e está sendo utilizado em algumas plantas industriais (Springer, 2000).

Por outro lado, os sistemas de tratamento aeróbios, como o processo de lodos ativados, que é bastante utilizado em indústrias de papel e celulose devido a sua confiabilidade e alta eficiência, também pode remover uma grande parte dos compostos organoclorados. A degradação dos compostos aromáticos pelos microrganismos aeróbios requer a participação de enzimas oxigenases que incorporam oxigênio atmosférico em seus substratos. Entretanto, o processo aeróbio tem algumas desvantagens, entre as quais os custos operacionais, a quantidade de lodo produzido e a possibilidade de volatilização dos compostos orgânicos para a atmosfera devido ao efeito de "air stripping". A desvantagem do processo anaeróbio por outro lado é que a eficiência global de remoção é menor do que nos processos aeróbios.

Desde que ambos sistemas podem remover organoclorados, sem que seja apresentada uma clara diferença de desempenho entre eles, foi realizada uma comparação entre o tratamento anaeróbio e aeróbio em condições similares. Neste estudo, a eficiência de remoção de dois reatores foram comparadas, quanto a remoção de organoclorados, DQO (demanda química de oxigênio) e outros parâmetros de caracterização de águas residuárias.

Materiais e métodos

O tratamento aeróbio foi realizado em um sistema de lodos ativados em escala de bancada (6,5 l) operando a $(22\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e usando licor negro diluído como substrato. Após o reator atingir o equilíbrio uma mistura dos seguintes compostos solubilizados em metanol foi adicionada ao substrato: 2-clorofenol (2-CP); 2,4-diclorofenol (2,4-DCP); 2,6-diclorofenol (2,6-DCP); 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP); 4,5,6-tricloroguaiacol (4,5,6-TCG) e tetraclorocatecol (TeCC). A concentração máxima utilizada foi de $24,0 \text{ mg.l}^{-1}$, sendo $4,0 \text{ mg.l}^{-1}$ de cada componente. O reator aeróbio foi inoculado com lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgotos da cidade de Oxford, OH, EUA. Esta estação utiliza o processo de lodos ativados.

O tratamento anaeróbio foi conduzido em um reator anaeróbio de manto de lodo UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) em escala de bancada (10,5 l) operando a $(30\pm 3)^{\circ}\text{C}$ e tratando um substrato similar. Foram adicionados ao substrato os mesmos componentes, exceto 4,5,6-TCG. Nesse caso etanol foi utilizado como solvente e a concentração total de organoclorados adicionada foi de $15,0 \text{ mg.l}^{-1}$, mas o reator foi operado por um período maior para observar o efeito sobre os microrganismos. O reator UASB foi inoculado com uma mistura de lodo proveniente de um reator UASB tratando esgoto sanitário e lodo marinho proveniente de um estuário localizado em Santos (SP).

O licor negro, por conter os reagentes químicos utilizados no processo e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira, pode simular satisfatoriamente efluentes da fabricação de pasta celulósica.

No caso do reator UASB adicionou-se ao licor negro diluído extrato de levedura, cloreto de amônio (NH_4Cl), fosfato de sódio monobásico (NaHPO_4) e etanol. Estes compostos foram utilizados para suprir as quantidades de nitrogênio e fósforo recomendadas para o processo. O etanol foi utilizado como fonte adicional de carbono.

Para a alimentação do sistema de lodos ativados (R2) adicionou-se ao licor negro: fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4), fosfato de sódio (Na_2PO_4), uréia ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$), cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de magnésio (MgSO_4), cloreto férrico (FeCl_3) e amido.

A Tabela 1 apresenta as principais características das águas residuárias empregadas e a Tabela 2 apresenta as concentrações máximas de organoclorados utilizadas em cada experimento. Nos dois sistemas de tratamento a concentração de compostos organoclorados foi aumentada gradualmente para permitir adaptação dos microrganismos.

Tabela 1: Características da água residuária sintética.

Parâmetro	R1 (UASB)	R2 (AS)
pH	6,8 a 7,2	7,0 a 8,0
DQO (mg.l^{-1})	1.400	700 a 1.000
DBO (mg.l^{-1})	800	-----
N_{total} (mg.l^{-1})	33,2	52,3
Sulfeto (mg.l^{-1})	8,8	-----
P_{total} (mg.l^{-1})	6,5	19,8

Tabela 2: Dosagem final de organoclorados aplicada ao afluente.

	Concentração máxima (mg.l^{-1})						Total
	2-CP	2,4-DCP	2,6-DCP	2,4,6-TCP	4,5,6-TCG	TeCC	
R1 (UASB)	3,0	3,0	3,0	3,0	—	3,0	15,0
R2 (AS)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	24,0

Os parâmetros monitorados no reator UASB foram DQO, pH, alcalinidade, concentração de ácidos voláteis, concentração de metano no biogás e concentração de organoclorados. No sistema de lodos ativados avaliou-se a DQO, concentração de sólidos, oxigênio dissolvido, AOX e concentração de organoclorados.

Todas as análises seguiram procedimentos padronizados por entidades reconhecidas internacionalmente (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995 e U.S EPA).

Resultados e discussão

Tratamento anaeróbio

A Figura 1 apresenta a variação da DQO e da eficiência de remoção de DQO do reator UASB entre os dias 1 e 156 de operação contínua.

Com o aumento progressivo da concentração de organoclorados a eficiência de remoção de DQO oscilou, entretanto os demais parâmetros monitorados não apresentaram alterações significativas, indicando estabilidade do sistema. A partir do dia 97 manteve-se a concentração total de organoclorados constante. A eficiência média de remoção de DQO entre os dias 1 e 156 de operação manteve-se em $(79 \pm 4)\%$. O pH na entrada manteve-se entre 6,8 e 7,3 e na saída entre 7,0 e 7,4.

Deve-se considerar que os resultados obtidos foram satisfatórios pois o inóculo não foi previamente adaptado aos compostos organoclorados. Os resultados obtidos por Hendriksen *et al.* (1992) demonstraram que grânulos nunca expostos a compostos xenobióticos tem potencial para degradar PCP. Entretanto, de acordo com Krumme e Boyd (1988), para lodos adaptados o período "lag" diminui, a velocidade de descloração aumenta, as vias de degradação podem ser distintas e a diversidade de substratos que podem ser degradados aumenta.

Além disto, o licor negro é considerado potencialmente tóxico às *arqueas* metanogênicas. Os compostos resinosos que são despreendidos das fibras sob condições de polpação alcalina são importantes constituintes da fração não polar do licor negro. Embora os compostos derivados da madeira (presentes no licor negro) sejam potencialmente tóxicos às *arqueas* metanogênicas (Liver e Hall, 1996; Kortekaas *et al.*, 1998), não ocorreu inibição do consórcio metanogênico nas condições estudadas. Tal fato pode ser comprovado pela estabilidade da concentração de metano no biogás.

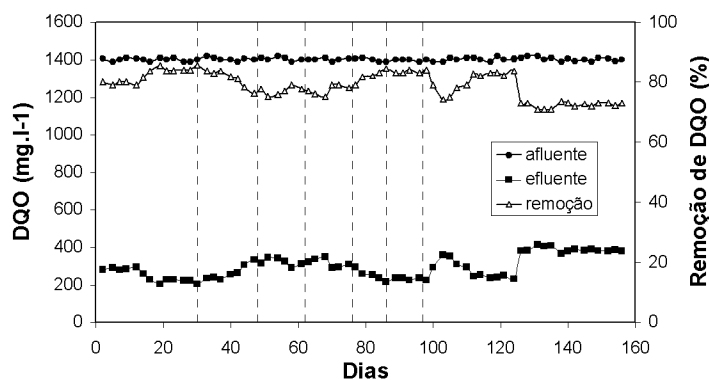


Figura 1: Variação da DQO e eficiência de remoção no reator UASB (as linhas tracejadas indicam aumento da concentração de organoclorados).

Tratamento aeróbio

A Figura 2 apresenta a variação da DQO e da eficiência de remoção de DQO entre os dias 1 e 82 de operação contínua do sistema de lodos ativados. O nível de aeração do reator foi mantido entre 4 mg.l^{-1} e 5 mg.l^{-1} . Estes valores são elevados, quando comparados aos recomendados pela literatura, entretanto foram utilizados para manter uma mistura eficiente de sólidos e substrato.

A adição dos compostos organoclorados não prejudicou o desempenho do reator aeróbio em relação a eficiência de remoção de DQO e perda de sólidos no efluente final. A eficiência média de remoção de DQO entre os dias 1 e 82 foi de $(77 \pm 8)\%$. Pode-se verificar que houve períodos cíclicos de aumento e decréscimo na concentração de sólidos totais e voláteis no tanque de aeração.

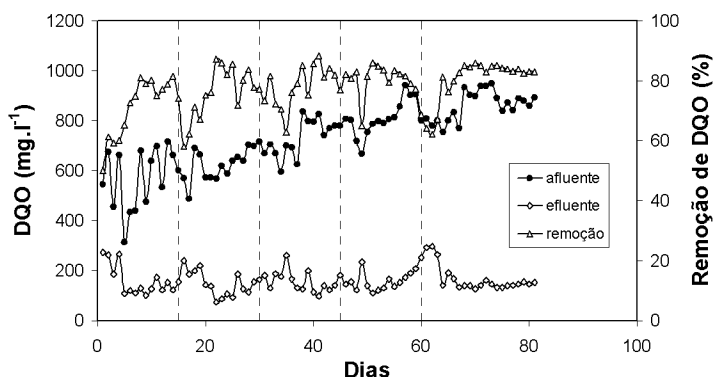


Figura 2: Variação da DQO no sistema de lodos ativados (as linhas tracejadas indicam aumento da concentração de organoclorados).

O índice volumétrico de lodo (IVL) manteve-se entre 120 mg.l^{-1} a 140 mg.l^{-1} , o que indica lodo com boas características de sedimentabilidade. Além disto, observou-se a presença de metazoários e ciliados fixos no lodo do reator que associada a remoção de matéria orgânica, indica boa estabilidade do sistema.

A remoção dos organoclorados no sistema aeróbio foi avaliada também na forma de AOX. A remoção variou de 66,9% a 93,5%, apresentando remoção média de 86,1%. A menor remoção foi observada no período inicial de adição desses compostos. Estes valores podem ser considerados satisfatórios quando comparados aos obtidos na literatura. Zini (1993) obteve remoção média de 85%, Mortha (1993) de 67% e Tripathi (1997) de 54%. Deve-se ressaltar que apesar de todos os autores utilizarem o processo de lodos ativados, as condições operacionais e características dos efluentes foram significativamente distintas

Anaeróbio X aeróbio

A Tabela 3 apresenta os valores médios de remoção dos compostos organoclorados nos dois sistemas. Pode-se verificar que a remoção no reator UASB foi superior à do sistema de lodos ativados.

A remoção global dos compostos ocorreu na seguinte ordem para o sistema anaeróbio e aeróbio respectivamente: 2-CP>2,4,6-TCP>2,4-DCP>2,6-DCP>TeCC e 2-CP>TeCC>4,5,6-TCG>2,4-DCP>2,6-DCP>2,4,6-TCP.

Zini (1993) observou a remoção na seguinte ordem: 2,4-DCP \approx 2,4,6-TCP < 4,5,6-TCG em um sistema de lodos ativados em escala real, acrescido de tratamento terciário com precipitação química.

Tabela 3: Valores médios de remoção de organoclorados (%)

	Anaeróbio (R1)	Aeróbio (R2)
2-CP	99,8 \pm 0,1	91,0 \pm 8,4
2,4-DCP	97,4 \pm 8,5	80,6 \pm 22,3
2,6-DCP	94,4 \pm 14,2	80,1 \pm 16,3
2,4,6-TCP	98,7 \pm 4,7	75,9 \pm 19,6
4,5,6-TCG	<i>não adicionado</i>	88,9 \pm 9,1
TeCC	92,4 \pm 4,2	90,2 \pm 7,0

Os organoclorados utilizados nesse estudo são de baixo peso molecular (menores que 1,000 Da) e tamanhos relativamente pequenos, que possivelmente são transportados para o interior das células dos microrganismos e biodegradados. Se os compostos estudados não fossem biodegradados provavelmente ocorreria acumulação de organoclorados nos reatores, causando toxicidade aos microrganismos. Além disto, de acordo com inúmeros estudos de biossorção de clorofenóis (Droste *et al.*, 1998; Fytianos *et al.*, 2000), após um determinado período de contato o sistema entra em equilíbrio.

Conclusões

Embora a eficiência de remoção de DQO decrescesse com aumentos da concentração de organoclorados, o reator UASB apresentou boa estabilidade e alta eficiência na remoção de organoclorados.

Com base nos resultados experimentais pode-se concluir que a adição de 15,0 mg.l⁻¹ dos organoclorados listados, nas condições operacionais aplicadas nesta pesquisa não afetam a eficiência de remoção de DQO, o pH do efluente, a concentração de ácidos voláteis, a alcalinidade ou a composição do biogás.

Do ponto de vista da remoção de DQO, pH e concentração de sólidos no sistema, a adição de 24,0 mg.l⁻¹ dos componentes testados não afetou o desempenho do sistema de lodos ativados.

A DQO e a concentração de DQO no efluente indicam que os dois sistemas apresentam desempenho similar em termos da remoção de DQO, com valores médios de 79% para o reator UASB e 77% para o reator de lodos ativados. A diferença entre esses dois valores está dentro da margem de incerteza experimental para este parâmetro e é desprezível.

Os valores individuais de remoção, com o primeiro valor indicando a remoção no reator UASB foram: 99,9% e 91% para o 2-CP; 97,5% e 80% para o 2,4-DCP; 95,8% e 80% para o 2,6-DCP; 98,9% e 75% para o 2,4,6-TCP; e 92,8% and 90% para o TeCC. O reator UASB operou com sua concentração máxima de organo-clorados durante 60 dias sem maiores dificuldades. Também não mostrou sinais de estar sujeito a uma falha em um prazo previsível se a operação fosse continuada.

Destes resultados pode-se concluir que ambos os sistemas são capazes de tratar águas residuárias contendo clorofenóis, provenientes de polpação celulósica, com alguma vantagem para sistemas anaeróbios quando se consideram os custos operacionais e as eficiências de remoção.

Agradecimentos: À FAPESP (auxílios 96/4544-8 e 95/0472-0 e bolsa de pós-doutorado para a Dra. Buzzini, proc. 01/06244-1). Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa ao Dr. Pires (proc. 300038/99-7) e Dra. Buzzini (proc. 142372/96-0). Nossos agradecimentos também vão para a Votorantim Celulose e Papel, unidade de Luiz Antonio pelo fornecimento do licor negro e dados sobre efluentes e à Sra. Elizabeth M. Moraes por sua assistência nas análises cromatográficas.

Referências Bibliográficas

- Basu, S. K.; Olszkiewicz, J. A.; Sparling, R. (1996). Dehalogenation of 2-chlorophenol (2-CP) in anaerobic batch cultures. *Water Research*, v.30, n.2, p.315-322.
- Droste, R. L.; Kennedy, K. J.; Lu, J.; Lentz, M. (1998). Removal of chlorinated phenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Science Technology*, v.38, n.8-9, p.359-367.
- Fytianos, K.; Voudrias, E.; Kokkalis, E. (2000). Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere*, v.40, p.3-6.
- HendrikseN, H. V.; Larsen, S.; Ahring, B. K. (1992). Influence of a supplemental carbon source on anaerobic dechlorination of pentachlorophenol in granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v.58, n.1, p.365-370.
- Kortekaas, S.; Wijngaarde, R. R.; Klomp, J.; Lettinga, G.; Field, J. A. (1998). Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater. *Water Research*, v.32, n.11, p.3362-3370.
- Krumme, M. L.; Boyd, S. A. (1988). Reductive dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors. *Water Research*, v.22, n.2, p.171-177.
- Liver, S. F.; Hall, E. R. (1996). Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass-I. Degradation by non-acclimated inocula. *Water Research*, v.30, n.3, p.663-671.
- Mohn, W. W.; Kennedy, K. J. (1992). Limited degradation of chlorophenols by anaerobic sludge granules. *Applied and Environmental Microbiology*, v.58, n.7, p.2131-2136.
- Mortha, G.; Morchadi, J.; Rouger, J. (1993). AOX transformation and chloride formation in batch activated sludge Treatments of kraft bleaching effluents. In: International Environmental Symposium – EUCEPA. Paris, França, vol. 2, p. 51-59.
- Springer, Allan M. (2000). Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry, 3rd ed. Tappi Press, Atlanta.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). American Public Health Association (APHA), 19th ed., Washington, DC, EUA.
- Tripathi, C; Allen, D. G. (1997). Kinetics of organochlorine removal from bleached kraft pupl mill effluent during biological treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(2), p. 104-112.
- Zini, C. A. (1993). Compostos fenólicos clorados em efluente de fábrica Kraft de celulose utilizando 80% de substituição por dióxido de cloro no estágio D₀. In: 26^o Congresso Anual de Celulose e Papel da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, SP, p.437-450.