

# Tratabilidade biológica de efluente da indústria de celulose e papel

MFN -0365

N CHAMADA:

TITULO: Tratabilidade biológica de efluente da indústria de celulose e papel

AUTOR(ES): VIEIRA, O.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO: 08. Meio Ambiente

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual de Celulose e Papel, 23

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 05-09.11.1990

IMPRESSÃO: São Paulo, 1990, ABTCP

PAG/VOLUME: p.791-807,

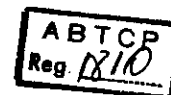
FONTE: Congresso Anual de Celulose e Papel, 23, 1990, São Paulo, p.791-807

AUTOR ENTIDADE:

DESCRITOR: poluição, poluição das águas, tratamento biológico, efluentes, processo aeróbico, processo anaeróbico, toxicidade, inibidores

RESUMO: Em função dos custos cada vez mais elevados para tratamento aeróbico, um crescente interesse pelo tratamento de efluentes via anaeróbica tem sido observado. Na realidade esta tecnologia substitui parte dos processos aeróbios, podendo ser utilizada como pré-tratamento. Para este processo anaeróbico faz-se necessário o conhecimento profundo da tratabilidade do efluente

TRATABILIDADE BIOLÓGICA DE EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL



OSVALDO VIEIRA

KLABIN FABRICADORA DE PAPEL E CELULOSE S/A - TELÉMACO BOR-  
BA - PR - BRASIL

GERALDO LIPPEL SANT'ANNA JR.

COPPE/UFRJ - RIO DE JANEIRO - RJ - BRASIL

## 1 - INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel está em expansão atualmente sendo, entretanto, visível a preocupação por parte deste setor industrial em reduzir as cargas poluidoras liberadas para os cursos receptores naturais.

No Brasil os processos biológicos mais aplicados são os aeróbios, e isto ocorre devido ao seu potencial em remover, eficientemente, compostos responsáveis pelo consumo do oxigênio dissolvido nas águas dos rios, além da alta capacidade, que os mesmos apresentam, em absorver cargas choque e até re-mover compostos considerados tóxicos.

Devido aos altos custos operacionais dos processos aeróbios, um crescente interesse pelo tratamento de efluentes via anaeróbia tem sido observado. Na realidade esta tecnologia não pode substituir completamente os processos aeróbios, mas pode ser utilizada como pré-tratamento, especialmente em situações onde é desejável um efluente final com alta qualidade.

Para aplicação prática do tratamento anaeróbio, necessita-se avaliar a tratabilidade do efluente, que é fortemente influenciada pela presença de compostos tóxicos ou inibitórios ao processo. É bem conhecido que os microorganismos anaeróbios, particularmente os metanogênicos, são muito mais sensíveis que os aeróbios à presença de tais compostos. Há atualmente, investigações intensas no sentido de selecionar microorganismos altamente resistente à presença de inibidores, como, por exemplo, podemos citar o processo ENSO-FENOX desenvolvido por HAKULINEN e SALONEN (1) que se mostrou altamente eficiente na remoção de fenóis clorados, clorofórmio, guaia-cóis e catecóis. É um processo constituído basicamente por um reator de leito fluidizado anaeróbio, seguido por um filtro aeróbio.

No caso do tratamento de efluentes que apresentam inibidores, como é geralmente o caso dos despejos das indústrias de celulose e papel, o projeto de um processo biológico de

---

"Trabalho apresentado no 23º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 05 a 09 de novembro de 1990.

tratamento tem obrigatoriamente que passar por estudos de bancada, visando a aclimatação da biomassa microbiana e a de terminação da magnitude da sua inibição por compostos presentes no efluente. Além destes estudos, que podem ser conduzidos em reatores batelada e posteriormente em reatores contínuos, é aconselhável a operação controlada de um reator piloto, que permita a aquisição de dados significativos para o projeto definitivo.

No presente trabalho foi executada uma investigação sobre a tratabilidade biológica do efluente da Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S/A (KFPC S/A - Telêmaco Borba-PR), que é gerado basicamente na fabricação de polpa química, pasta mecânica, papel e no processo de semibranqueamento do polpa.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho comporta uma etapa de estudos de tratabilidade do efluente e outra de operação e monitoramento de um reator anaeróbio piloto do tipo UASB.

### 2.1 - Ensaio Preliminares de Tratabilidade.

#### 2.1.1 - Tratabilidade Biológica Anaeróbia.

Com o atual desenvolvimento do tratamento anaeróbio, os bioensaios em batelada estão sendo muito utilizados; o objetivo é o de investigar, principalmente, a toxicidade dos efluentes industriais e o potencial que os mesmos possuem em produzir metano.

A técnica empregada para realização deste bioensaio é uma modificação do método proposto por OWEN et alii (2), que tem por objetivo monitorar o metano produzido a partir de um só composto fornecedor de carbono.

#### 2.1.1.1 - Descrição dos procedimentos e do sistema utilizado para avaliação da tratabilidade em batelada.

##### - Aclimatação

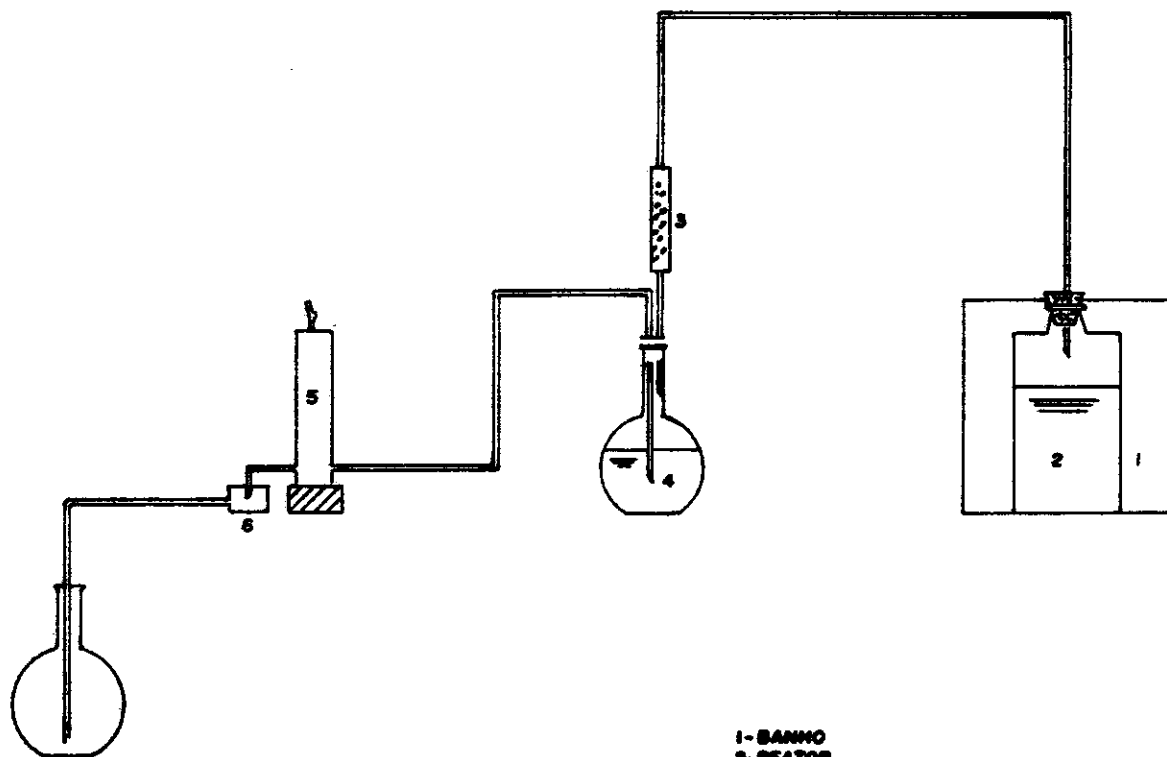
Antes de iniciar os testes efetivos de tratabilidade foi efetuada uma etapa de aclimatação do lodo anaeróbio ao efluente da KFPC, pois o mesmo, tendo uma concentração de 22,1 gSVS/l, foi gerado em um reator empregado no tratamento de esgoto doméstico.

Nesta etapa foi utilizado um sistema para monitoramento do gás produzido, que está apresentado na figura 1. Este sistema era constituído por um banho, reator, coluna de vidro recheada com lentilhas de hidróxido de sódio, balão de vidro com uma solução de hidróxido de potássio e acumulador de gás.

O banho, composto por duas resistências, permitia manter a temperatura no valor desejado de 35 °C com uma variação de  $\pm 1$  °C.

O procedimento de aclimatação consistiu na exposição dos microorganismos anaeróbios a valores crescentes de concentração do efluente da KFPC S/A. As faixas estudadas foram 15 %, 30 %, 60 % e 90 %. Basicamente, cada faixa dessa foi vencida introduzindo a mistura efluente-esgoto doméstico no reator onde o lodo já havia sido inoculado.

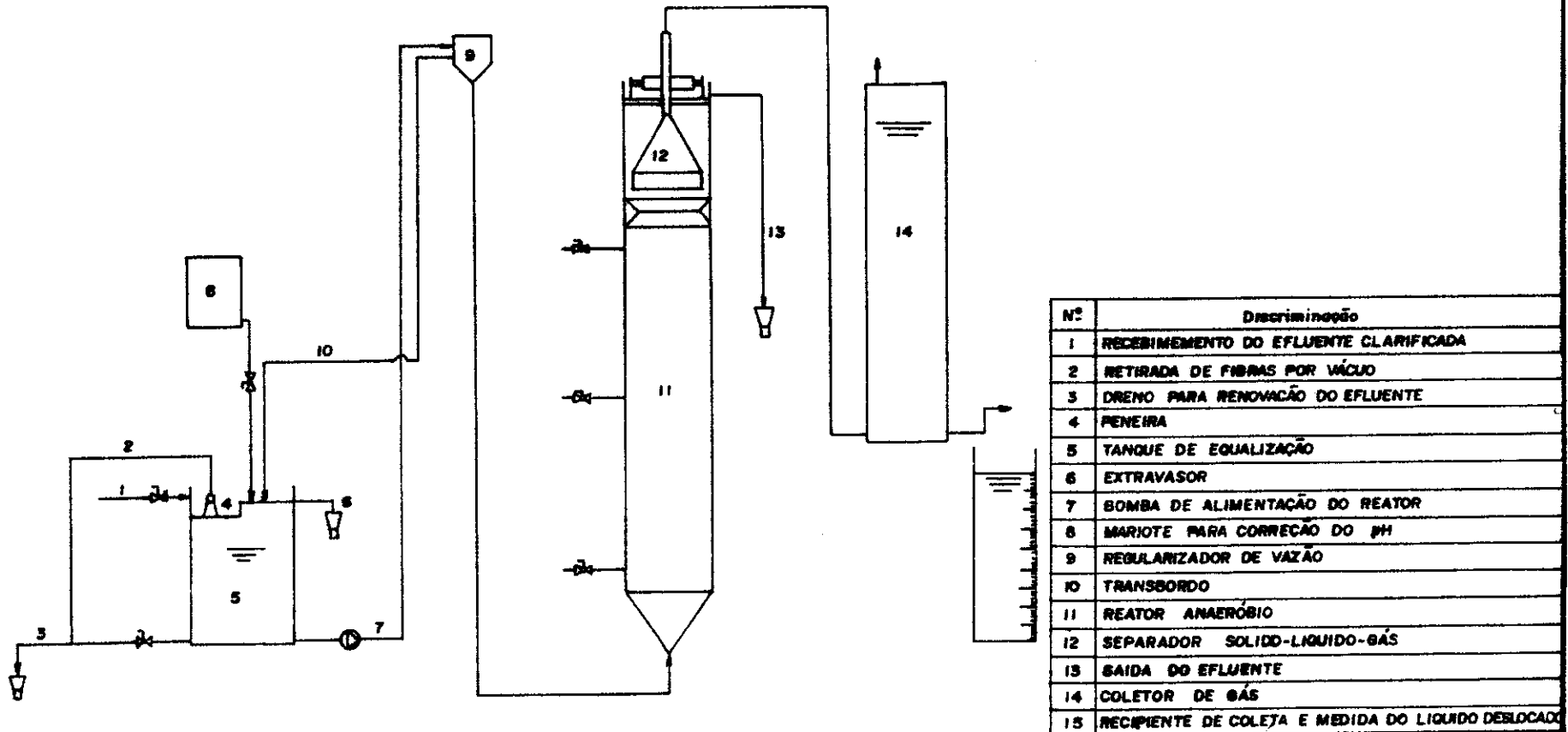
Durante o trabalho foram utilizados, como nutrientes, o fosfato monobásico de potássio e o cloreto de amônio nos



**FIG. 1 SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE ANAERÓBICA DE EFLUENTES**

- 1-BANHO**
- 2-REATOR**
- 3-COLUNA DE NaOH**
- 4-BALÃO C/ SOLUÇÃO KOH**
- 5-ACUMULADOR DE GÁS**
- 6-RECIPIENTE DE COLETA**

FIGURA 2 ESQUEMA BÁSICO DA UNIDADE EXPERIMENTAL



| Nº | Discriminação                                     |
|----|---|
| 1  | RECEBIMENTO DO EFLUENTE CLARIFICADA               |
| 2  | RETRADA DE FIBRAS POR VÁCUO                       |
| 3  | DRENO PARA RENOVACÃO DO EFLUENTE                  |
| 4  | PENEIRA   |
| 5  | TANQUE DE EQUALIZAÇÃO                             |
| 6  | EXTRAVASOR  |
| 7  | BOMBA DE ALIMENTAÇÃO DO REATOR                    |
| 8  | MARIOTE PARA CORREÇÃO DO pH                       |
| 9  | REGULARIZADOR DE VAZÃO                            |
| 10 | TRANSBORDO  |
| 11 | REATOR ANAERÓBIO                                  |
| 12 | SEPARADOR SÓLIDO-LÍQUIDO-GÁS                      |
| 13 | SAÍDA DO EFLUENTE                                 |
| 14 | COLETOR DE GÁS                                    |
| 15 | RECIPIENTE DE COLETA E MEDIDA DO LÍQUIDO DEBLOCAO |

níveis recomendados por BENJAMIN et alii (3), que sugerem a seguinte relação: 100Kg DQO : 0,72Kg N : 0,09Kg P. O efluente utilizado nesta etapa possuía as seguintes Características:

|         |         |      |
|---------|---------|------|
| DQO     | - 938   | mg/l |
| STS     | - 0,223 | g/l  |
| SVS     | - 0,091 | g/l  |
| Sulfato | - 251   | mg/l |
| Sulfeto | - 27    | mg/l |

Após a introdução do efluente no reator, onde já estava contido o lodo, o mesmo era fechado e mergulhado parcialmente no banho que se encontrava a 35 °C .

A partir de então o volume de gás era monitorado pela quantificação da solução que era deslocada do acumulador de gás.

#### - Testes efetivos de Tratabilidade Anaeróbia do Efluente

Completada a etapa de aclimação foram iniciados os testes com o efluente da KFPC S/A.

Nesta fase, do lodo aclimatado foram retirados 800 ml e diluídos em quatro partes iguais, introduzindo cada uma destas partes em um frasco cônico com capacidade de 500 ml, totalizando quatro reatores.

O objetivo foi o de estudar a influência da temperatura e do aporte de nutrientes.

Nos quatro reatores inoculados com 880 g SVS/l, foram adicionados 300 ml de efluente, previamente neutralizado, nutrientes em vários níveis, conforme recomendação de BENJAMIN et alii (3) e da seguinte forma:

- REATOR 1: sem nenhum aporte de nutrientes
- REATOR 2: 25 % abaixo do total recomendado
- REATOR 3: Total recomendado
- REATOR 4: 25 % acima do total recomendado

No momento desta adição era retirada uma amostra para quantificar a DQO solúvel (4) e medir o pH no início da corrida experimental. Após esses cuidados os reatores eram conectados ao sistema representado na figura 1 e procedia-se a monitoração do gás produzido.

As temperaturas ensaiadas foram de 35, 40 e 45 °C; em cada temperatura foram realizadas duas corridas experimentais, que tiveram, individualmente a duração de aproximadamente nove dias.

Ao final do teste uma outra amostra era coletada para quantificação da DQO solúvel (4) e medição do pH.

#### 2.1.2 - Tratabilidade Biológica Aeróbia.

##### - Aclimação

O lodo aeróbio passou por uma etapa de aclimação.

Nesta, foram inoculados quatro reatores com 50 ml de lodo e 200 ml de uma solução oriunda da mistura de esgoto doméstico com o efluente da KFPC S/A. As faixas exploradas foram 10, 20, 30, 35, 40, 45, 44, 65, 70, 80, 90 e 100 % em termos da fração de efluente industrial na mistura.

O aporte de nutrientes obedeceu a relação DQO : N : P de 100 : 5 : 1.

Após essa preparação era injetado ar nos reatores e era retirada uma amostra para quantificar a DQO (4) e medir o pH.

O período de estudo era de aproximadamente 24 horas.

- Testes efetivos de tratabilidade Aeróbia do Efluente antes e após a partida do digestor 2.

Para realização destes testes duas vias distintas foram seguidas e estas consistiram em efetuar os ensaios com o efluente bruto e também após o mesmo ser tratado previamente com carvão ativo.

O lodo aclimatado foi agregado a uma proveta, totalizando uma concentração de 3,6 g SVS/l. Os nutrientes eram adicionados ao efluente e após o mesmo ser introduzido no reator (proveta) injetava-se o ar. Como na etapa de aclimação era retirada uma amostra diária para medir a DQO (4) e pH no início do teste que tinha a duração de quatro dias. O objetivo era o de observar a remoção de DQO ao longo deste período.

Em outro teste o efluente foi previamente tratado com carvão ativo. O sistema carvão ativo mais efluente era submetido a uma filtração a vácuo e o filtrado era alimentado ao reator da mesma forma já descrita.

Com o objetivo de comparar, já que estes testes anteriores foram realizados com o efluente gerado antes da partida e operação do digestor 2, foi efetuado um estudo similar com o efluente após a partida e operação do mesmo. O procedimento experimental foi o mesmo e só houve a diferença na concentração de lodo que era de 1,90 g SVS/l.

## 2.2 - Operação de um reator piloto de fluxo ascendente na KFPC S/A.

### 2.2.1 - Descrição do Equipamento.

A unidade experimental utilizada para avaliação da tratabilidade anaeróbia do efluente da KFPC S/A está representada na figura 2, sendo, basicamente constituída por: tanque de equalização (58 l), Mariotte (5,0 l), peneira (200 mesh), bomba de alimentação do reator, regularizador de vazão (2,6 l), reator anaeróbio (20 l), coletor de gás (10 l) e recipiente de coleta e medição (1,0 l).

### 2.2.2 - Controle Operacionais.

Durante o período experimental foram realizadas amostras do tipo composta, quando a cada hora eram coletados 100 ml, na entrada e saída do reator, ao longo de oito horas diárias. Os controles praticados foram: Demanda química de oxigênio, Demanda bioquímica de oxigênio, Volume de gás produzido, Vazão, pH e Temperatura. As amostras eram coletadas no tanque de equalização após homogeneização do conteúdo do mesmo.

#### - Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio

A DQO total e solúvel (4) foram quantificadas enquanto para a DBO (4) somente a total foi verificada.

#### - Identificação do Gás produzido

Foi utilizado o aparelho de Orsat que explora o fato de que constituintes de misturas gasosas podem ser absorvidos em reagentes adequados.

#### - pH e Temperatura

O pH foi controlado com base no trabalho de CAPRI e MA

RAIS (5) que recomendam mantê-lo, para digestão anaeróbia, na faixa de 6,0 - 7,5.

A temperatura, como o pH, era medida no mínimo quatro vezes ao dia, sendo, que não havia controle sobre a mesma.

#### - Sólidos no interior do Reator

Na partida do reator foram inoculados sólidos contidos numa solução com concentração 22,1 g SVS/l. A massa inoculada por volume de reator foi de 5,5 g SVS/l.

#### - Procedimento Experimental.

A variável principal estudada foi o tempo de retenção hidráulica. Os regimes investigados cobriram uma faixa ampla e o tempo de retenção variou de 7 a 100 horas. O trabalho experimental durou cerca de cinco meses, sendo que nos três primeiros foi aplicado um tempo de retenção próximo a 7 horas. Nos dois últimos meses este foi aumentado de uma forma gradativa até 50 horas e deste valor, nos últimos quinze dias de pesquisa foi elevado bruscamente para 100 horas.

### 3 - RESULTADOS

#### 3.1 - Tratabilidade Biológica Anaeróbia.

##### 3.1.1 - Aclimatação.

Os resultados dos testes de aclimatação conduzidos com proporções crescentes do efluente industrial estão representados na figura 3, onde as curvas são comparadas objetivando, analisar, como a aclimatação foi processada. Desta comparação observa-se que o período de latência, seguido à rápida produção inicial de gás, aumentou quando a fração do efluente foi aumentada de 15 para 30 %, passando a diminuir quando esta passou para 60 %. Com 90 % efluente esta latência tornou-se imperceptível decorrendo deste fato que o lodo estava praticamente aclimatado podendo, assim, ser iniciado o Teste de Tratabilidade com 100 % de efluente.

##### 3.1.2 - Testes efetivos de Tratabilidade Anaeróbia.

Durante os testes três níveis de temperaturas foram investigados (35, 40 e 45 °C). A figura 4 apresenta o volume de gás monitorado ao longo do período de estudo nos quatro reatores na temperatura de 40 °C. Nesta figura nota-se nitidamente a influência que os nutrientes exercem na degradação anaeróbia. Conforme o esperado o volume de gás produzido no reator 3, no qual foi adicionado a quantidade de nutrientes usualmente recomendada, foi maior que nos reatores 1 e 2. O volume de gás gerado do reator 3 só passou a ser maior que o do reator 2 depois de 164 horas, isto devido ao fato de a tubulação do acumulador de gás ter escapado após 46 horas do início da corrida. Assim sendo este volume poderia ter se tornado maior bem antes de 164 horas.

Observando os experimentos, nas três temperaturas, em conjunto, como é mostrado na figura 5 (comportamento do reator 3 nas temperaturas 35, 40 e 45 °C), nota-se que à medida que os mesmos foram sendo executados o volume de gás produzido aumentou de 35 para 40 °C e diminuiu de 40 para 45 °C. O aumento no volume de gás, quando a temperatura aumentou de 35 para 40 °C, pode ser explicado pela aclimatação que ainda ocorria e por ser 40 °C uma temperatura mais adequada para tratamento anaeróbio na faixa mesofílica. A redução no volume



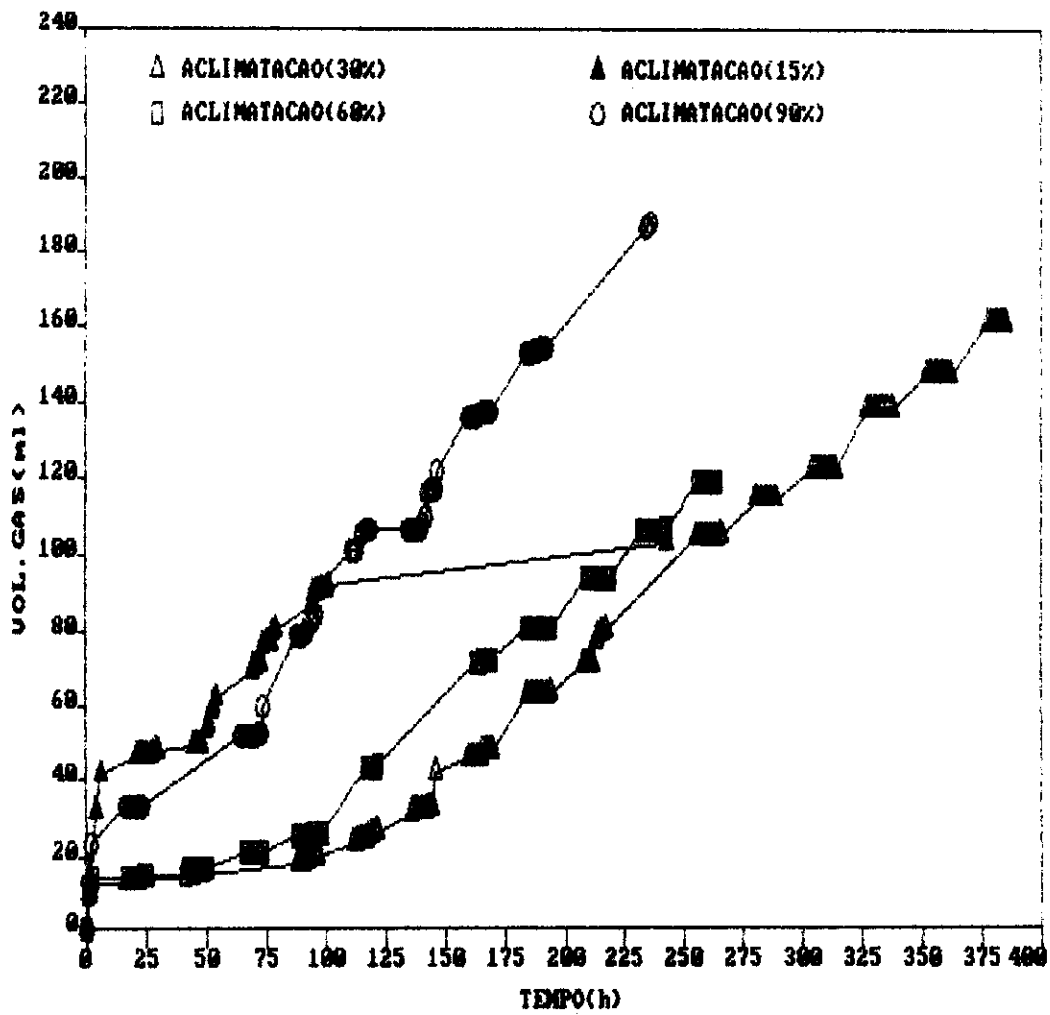


Figura 3 - Comparação das curvas resultantes da etapa de aclimação.

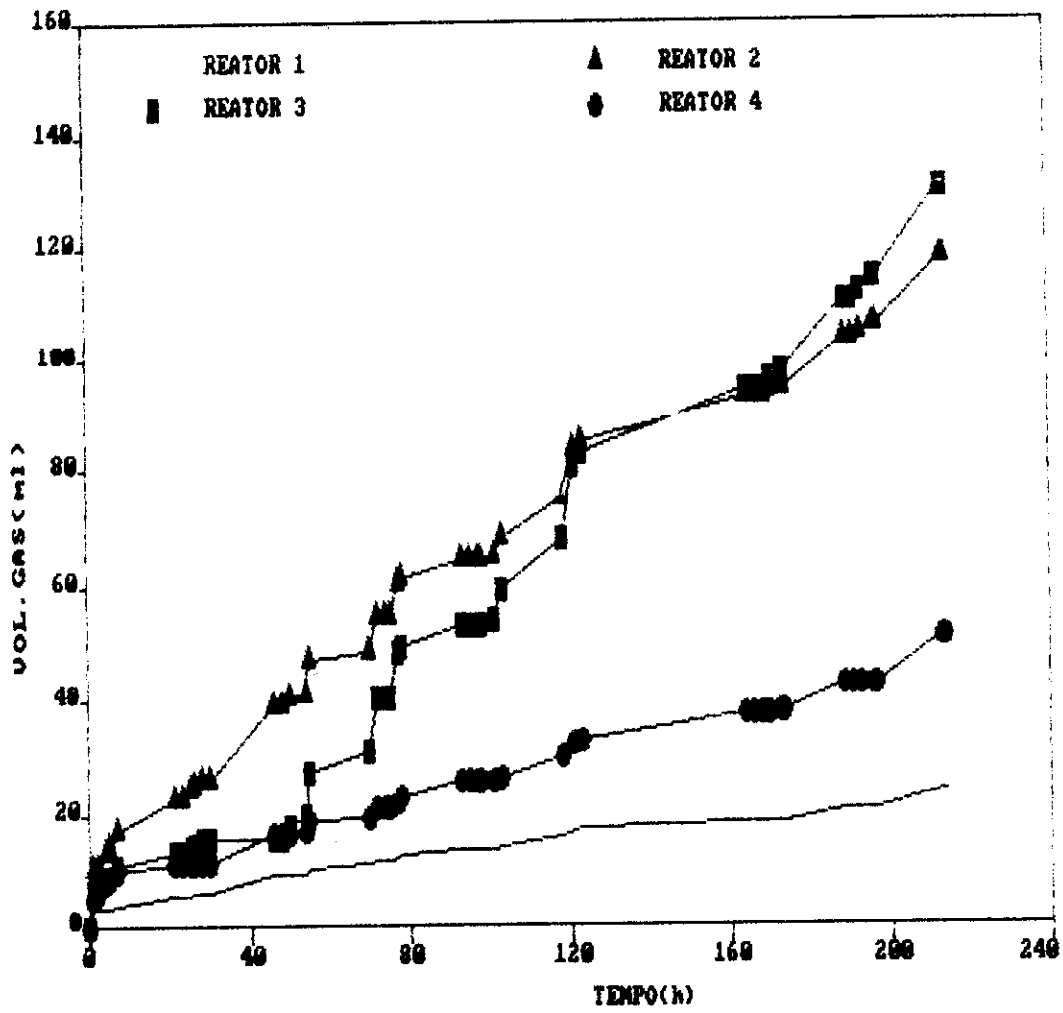


Figura 4 - Volume de gás produzido nos quatro reatores a 40 °C.

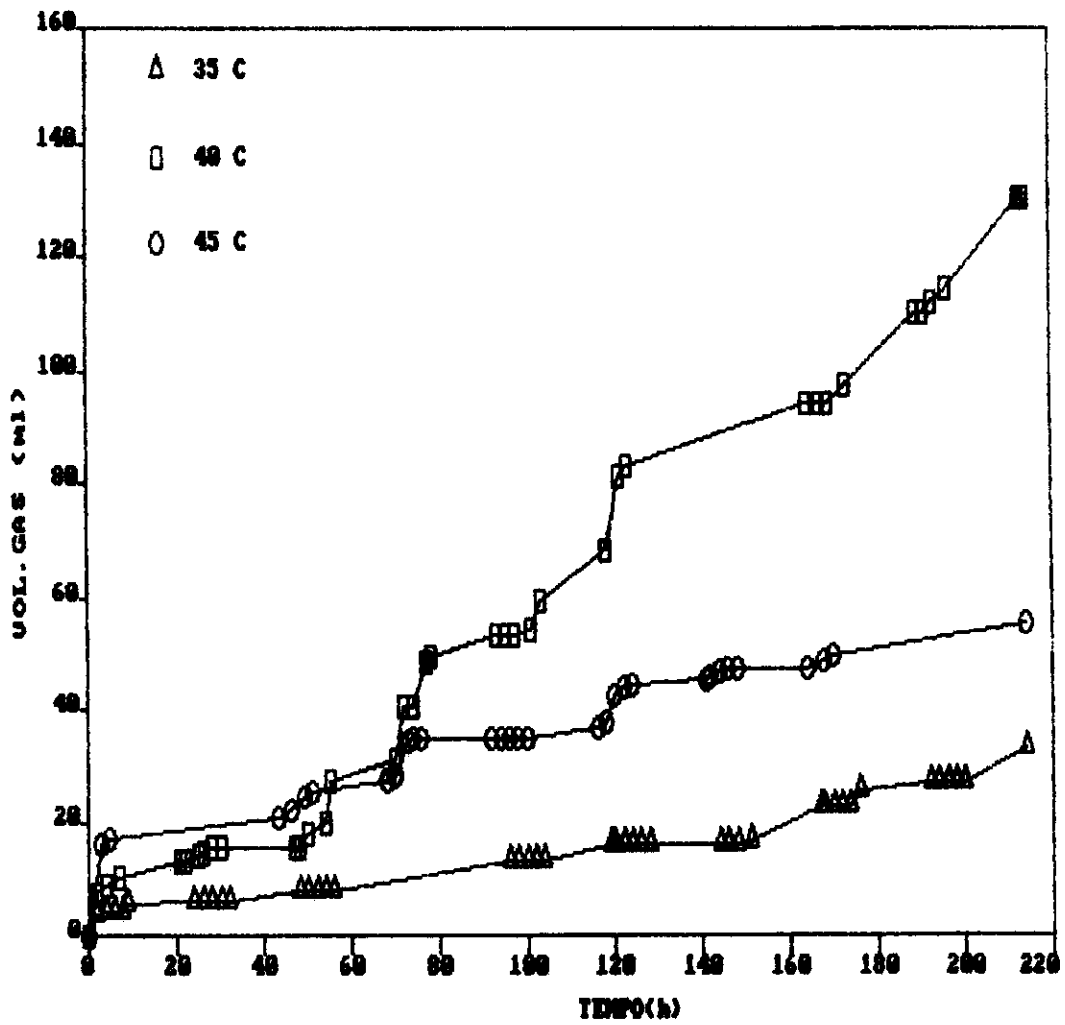


Figura 5 - Volume de gás produzido no reator e nas temperaturas de 35, 40 e 45 °C.

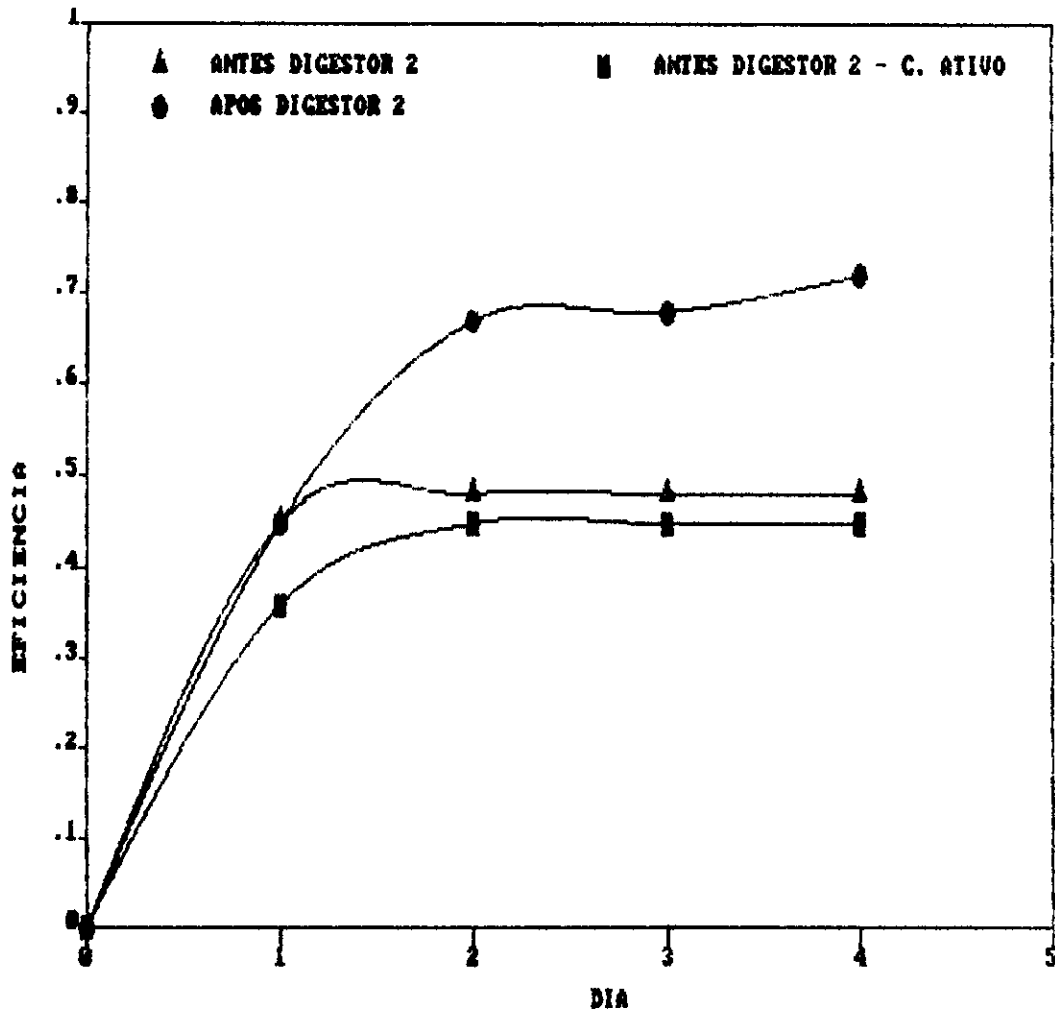


Figura 6 - Eficiência de remoção da DQO do efluente via aeróbia em três situações:

- (▲) Efluente bruto, antes da partida do digestor 2.
- (■) Efluente pré-tratado com carvão ativo, antes da partida do digestor 2.
- (●) Efluente bruto, após partida do digestor 2.

de gás quando se passou para 45 °C, se prende ao fato desta temperatura ser menos adequada.

Em todos os reatores e nas temperaturas ensaiadas a DQO inicial medida na amostra coletada esteve, em média, próxima a 750 mg/l. As eficiências médias de remoção da DQO foram da ordem de 30 %. Os baixos valores obtidos para as eficiências foram causados pela presença de inibidores ao processo de degradação microbiana.

### 3.2 - Tratabilidade Biológica Aeróbia.

Os dados obtidos com 100 % efluente da KFPC S/A são apresentados na figura 5. Os resultados obtidos na etapa de aclimação foram reproduzidos neste teste quando tratando o efluente gerado antes da partida do digestor 2. Nitidamente, o nível de 48 %, relacionado à remoção de DQO, foi o maior alcançado durante o período de estudo. Os resultados destes testes corroboram as observações já efetuadas com relação à presença de compostos inibidores.

Como já citado o efluente foi pré-tratado com carvão ativo com o objetivo de remover os compostos responsáveis pela inibição ao processo de degradação biológica. O resultado é mostrado na figura 6, na qual percebe-se que a fonte de inibição não foi removida e a eficiência de remoção de DQO permaneceu no mesmo nível.

Após a partida do digestor contínuo 2, com conseqüente desativação dos digestores que operavam sob regime de batelada, o efluente da KFPC S/A mudou. Com a finalidade de detectar se o mesmo possuía melhor tratabilidade que o anterior, foi executado um estudo similar na própria KFPC S/A. Os resultados são mostrados também na figura 6. Estes demonstram que o efluente atual, no que diz respeito à tratabilidade, melhorou sensivelmente.

### 3.3 - Resultados da Operação Piloto.

O período de estudo, com o reator anaeróbio de fluxo ascendente, abrangeu uma fase antes da partida e operação do digestor contínuo 2 e, outra após a entrada em funcionamento do mesmo. O início de seu funcionamento ocorreu no quinquagésimo sétimo dia da operação do reator anaeróbio piloto.

Os valores de pH de entrada e saída foram controlados na faixa de 6,0 - 7,5 sendo, esta recomendada para tratamento anaeróbio.

Com relação à temperatura, esta se manteve próxima, em média, ao valor encontrado como o valor ótimo nos estudos em batelada.

Os dados de eficiência de remoção de DQO e DBO<sub>5</sub> apresentados nas figuras 9 e 10 mostram que estas atingiram níveis razoáveis. As variáveis mais importantes, que influenciaram nestas remoções foram o tempo de retenção hidráulica e a complexidade do efluente, em termos de compostos constituintes.

Pode-se notar pelas figuras 7 e 8 a queda de DQO e DBO<sub>5</sub>, de entrada, que ocorreu a partir do início de operação do digestor 2.

## 4 - CONCLUSÕES

- O efluente original (antes do funcionamento do digestor 2) apresentava substâncias de difícil degradação por processos biológicos anaeróbios e aeróbios, a relação DBO<sub>5</sub>/

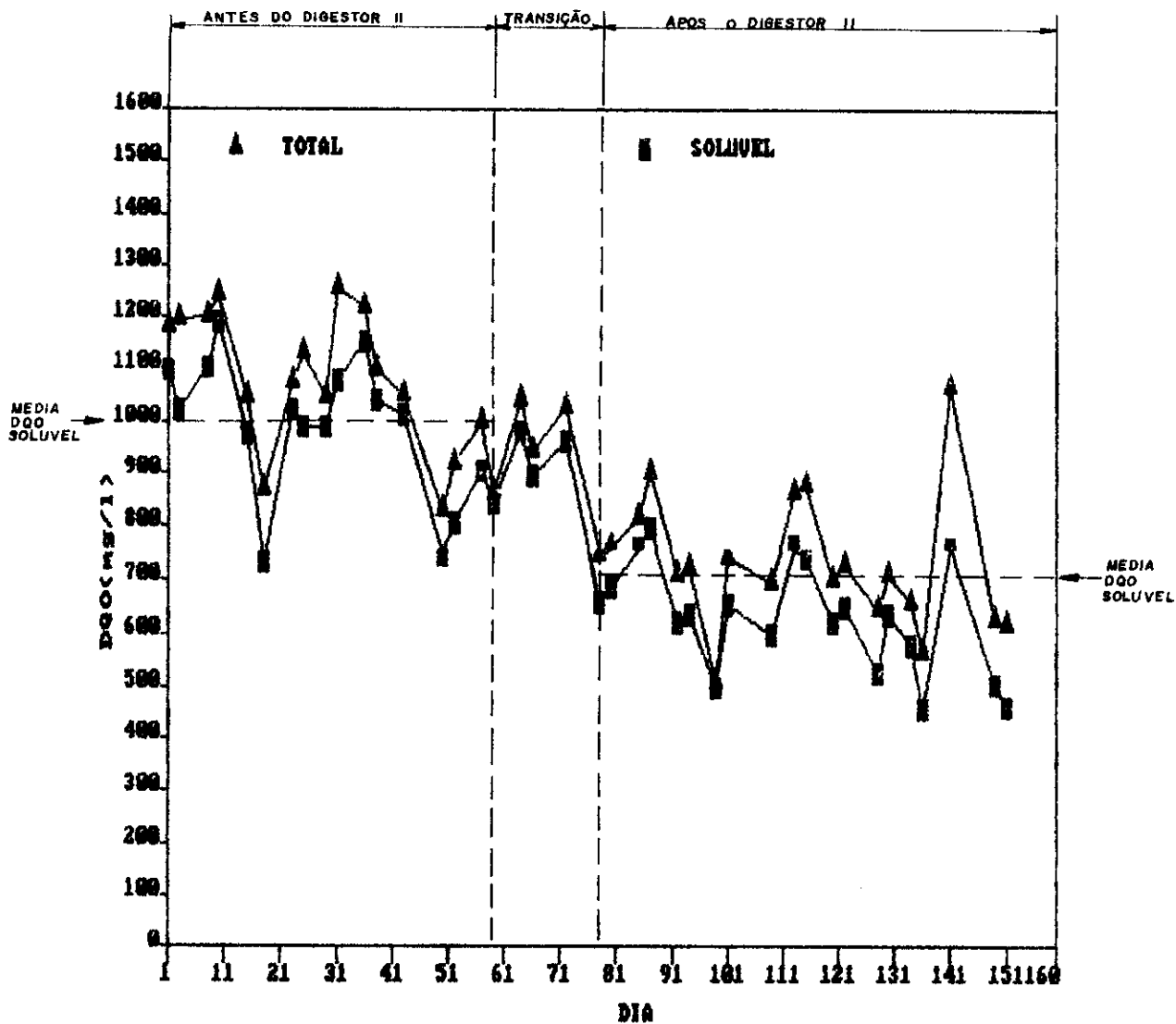


Figura 7 - Variação da DQO de entrada durante o período de operação do reator piloto.

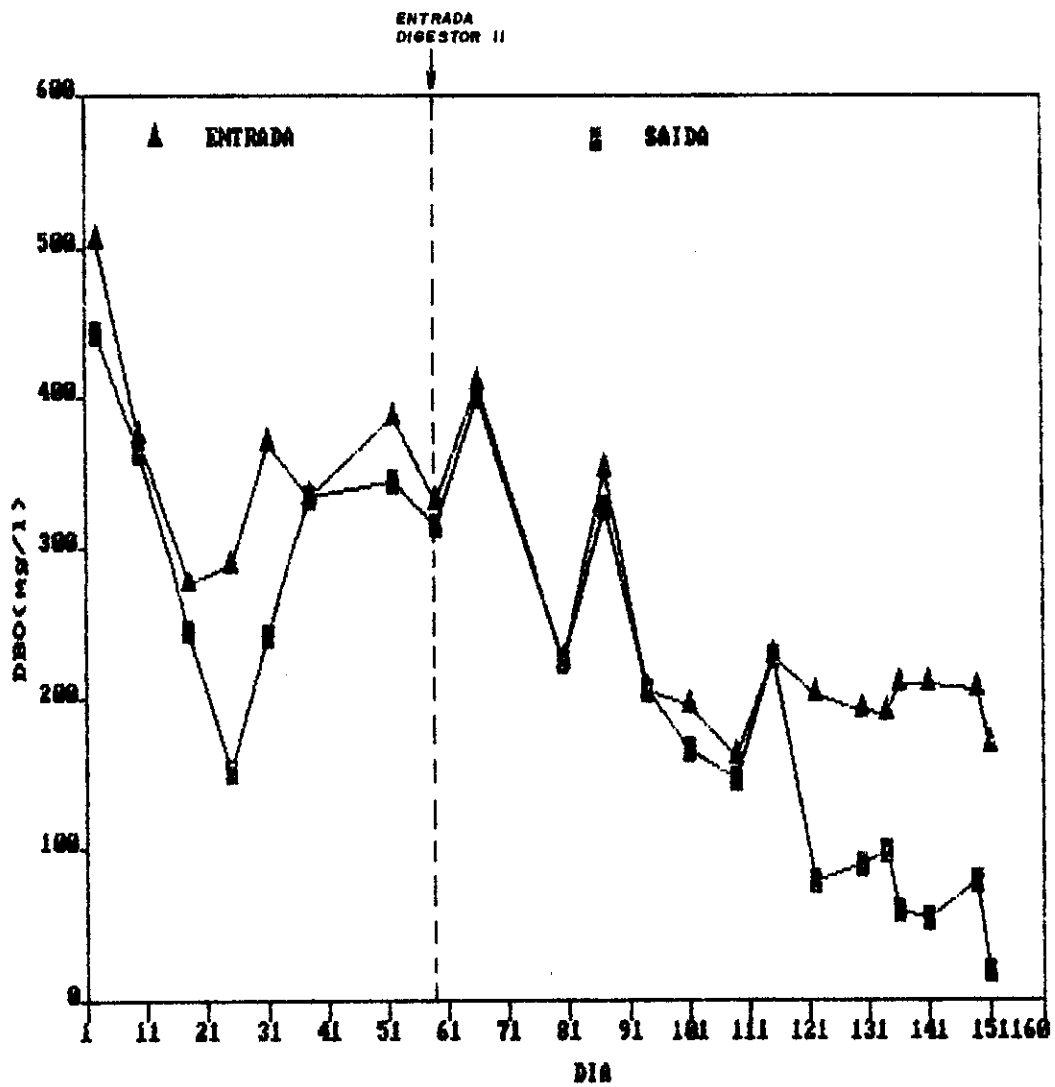


Figura 8 - Variação da DBO<sub>5</sub> total de entrada e saída durante o período de operação do reator piloto.

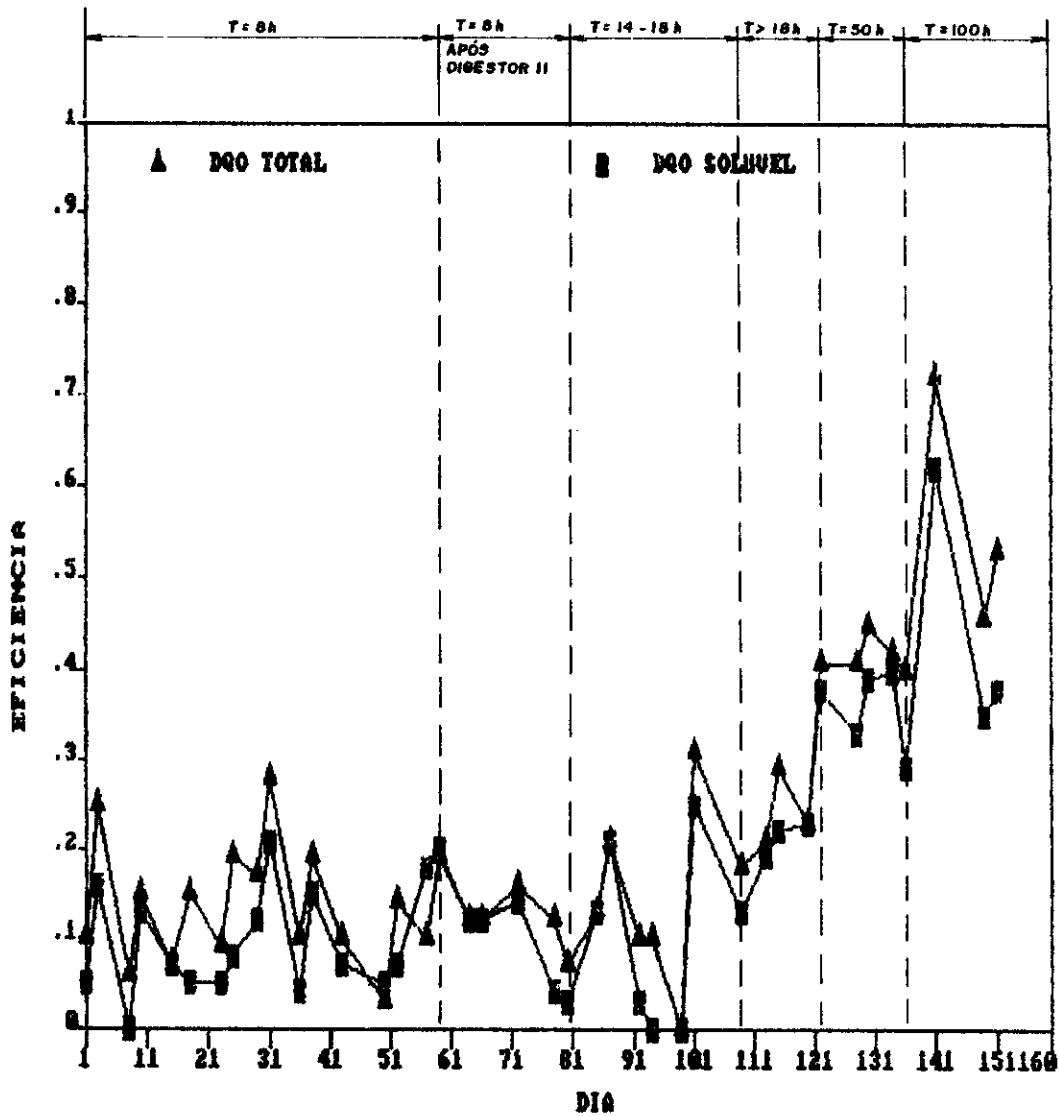


Figura 9 - Eficiência de remoção de DQO alcançadas durante o período de operação do reator piloto.



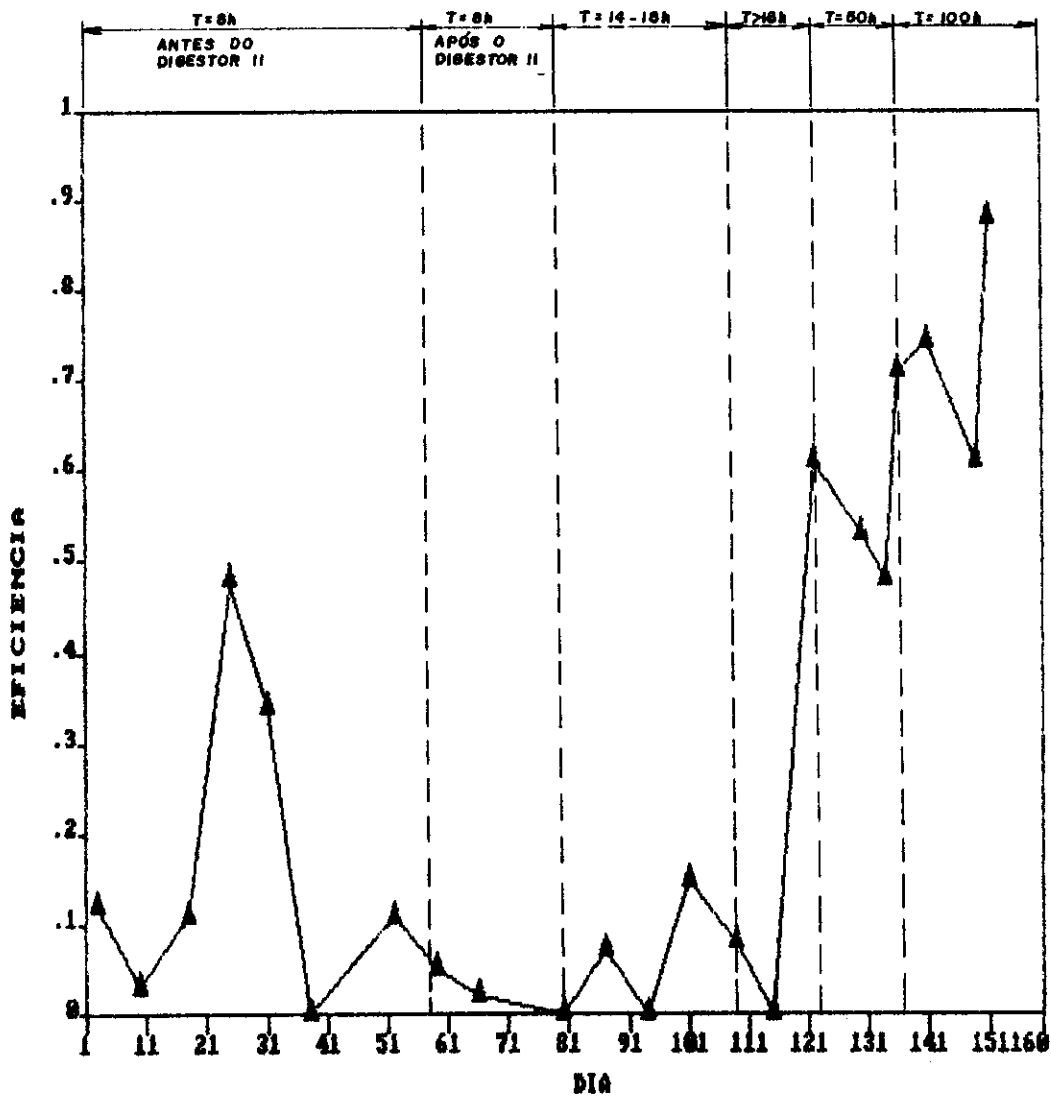


Figura - 10 - Eficiências de remoção de  $DBO_5$  total alcançadas durante o período de operação do reator piloto.

DQO era da ordem de 0,3. Os testes de degradabilidade aeróbia indicaram que apenas 48 % da DQO inicial eram removidos.

- Os testes de degradabilidade anaeróbia também evidenciam a existência de compostos de difícil assimilação no efluente original. Lodos anaeróbios aclimatados apresentaram atividades metanogênicas muito baixas. Para a melhor condição, temperaturas de 40 °C e nutrientes na proporção 100 : 0,72 : 0,09 - DQO: N : P, a atividade foi de 0,0123 g DQO/g SVS dia, valor cerca de 10 vezes inferior ao reportado na literatura para lodos tratando esgoto doméstico.

- O teste de degradabilidade aeróbia realizado com o efluente atual (após instalação do digestor 2) revelou um aumento significativo na fração da DQO inicial passível de biodegradação. Assim, cerca de 70 % da DQO é removida no teste de longa duração, indicando que apenas 30 % da DQO é constituída de substâncias "não biodegradáveis" que devem ser removidas por processos terciários. Este fato aliado à significativa alteração da DQO do efluente (700 mg/l contra 1000 mg/l para o efluente "antigo") indicava que a instalação do digestor 2 contribuiu de modo efetivo para a redução do nível de poluentes gerados pela indústria.

- A operação do reator piloto anaeróbio por cerca de cinco meses revelou a importância da variável tempo de retenção hidráulica. Quando esta foi elevada de 12 para 18 horas uma pequena, mas detectável, melhoria do processo foi observada. Optou-se por um aumento significativo desta variável para 50 horas e posteriormente 100 horas e a resposta do reator foi imediata. Nessas últimas condições foram atingidas eficiências de remoção de DQO de 40 e 55 % e de DBO de 55 e 70 % respectivamente. Assim, com tempo de retenção de 100 horas o reator anaeróbio atingiu eficiência comparável à máxima obtida no teste de degradabilidade aeróbia. Este fato indica que o reator de fluxo ascendente pode ser uma interessante opção de tratamento para este tipo de efluente.

## 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HAKULINEN R., SALONEN, M.S., "Treatment of Kraft Bleaching Effluents: Comparison of Results obtained by ENSO-FENOX and Alternative Methods", Proceedings of Technical Association Pulp and Paper, pp.97-106, 1982.
- (2) OWEN, W.F., STUCKEY, D.C., HEALY, J.B., YOUNG, L.Y., McCARTY, P.L. "Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity", Water Research, Vol.13, Nº 6, pp.485-492, 1979.
- (3) BENJAMIN, M.M., FERGUSON, J.F., BUGGINS, M.E., "Treatment of Sulfite Evaporation Condensate with an Anaerobic Reactor.", Tappi Journal, Vol.65, Nº 8, pp.96-102, 1982.
- (4) TARAS, M.J., GREENBERGS, A.E., HOAK, R.D., RAND, M.C., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, 13ª ed., 1971.
- (5) CAPRI, M.G., MARAIS, G.V.R., "pH Adjustment in Anaerobic Digestion", Water Research, Vol.9, Nº 3, pp.307-313, 1975.