



*UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS*

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO



*Inovações no Uso de Tratamentos Biológicos
Aplicados às Águas Residuárias da
Indústria de Papel e Celulose*

*Eduardo Cleto Pires
Lafze Guimarães Guaglianoni
Marcelo Antunes Nolasco*

SÃO CARLOS - S.P.

Inovações no Uso de Tratamentos Biológicos Aplicados às Águas Residuárias da Indústria de Papel e Celulose

Eduardo Cleto Pires, Prof. Associado¹

Laíze Guimarães Guaglianoni, MSc²

Marcelo Antunes Nolasco, MSc³

Apresentação

Neste texto são relatadas algumas experiências e especulações sobre o uso, de forma inovadora, de dois processos biológicos de tratamento de águas residuárias. Inicialmente será tratado o processo anaeróbio e em seguida uma modificação no processo de tratamento por lodos ativados. Os resultados e procedimentos que serão descritos são produtos de experiências que estão sendo realizadas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP; no Paper Science and Engineering Department da Miami University em Ohio, USA e compilados em pesquisa bibliográfica recente.

Inicialmente é conveniente lembrar que, apesar da moderna conotação que se dá ao termo *biotecnologia*, como se sua aplicação fosse fato recente, o uso de processos biológicos, e portanto da biotecnologia, é milenar. A fabricação de vinho, cerveja, bebidas destiladas, queijos e um sem número de outros produtos alimentares, é biotecnologia. Na própria indústria de papel e celulose, os processos de tratamento de águas residuárias que têm sido usados, em sua maioria fazem aplicação de biotecnologia.

Tratamento Anaeróbio

As primeiras aplicações do tratamento anaeróbio ocorreram com sucesso no final do século XVII e desde então grande número de pesquisas tem sido desenvolvidas. O

¹ - Docente do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, C.P. 359, 13560-970 São Carlos, SP. Fone: (016)274-9266, Fax (016)271-9241, E-mail: ECPIRES@BRUSPSCE.BITNET

² - Engenheira Civil, Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento e doutoranda na mesma instituição.

³ - Biólogo, Mestre em Bioengenharia pela Universidade de São Paulo e doutorando em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos.

metabolismo da digestão anaeróbia desenvolve-se basicamente em quatro estágios, onde a matéria orgânica complexa é convertida em metano e dióxido de carbono conforme mostra, simplificada, a Figura 1.

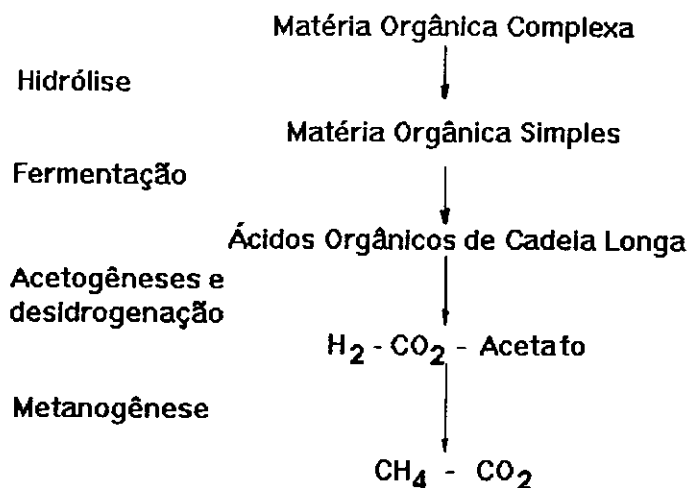


Figura 1 - Estágios da digestão anaeróbia.

A aplicação do tratamento anaeróbio em águas residuárias, de diferentes origens, tem aumentado rapidamente nos últimos anos, com resultados muitas vezes comparáveis aos obtidos com processos aeróbios convencionais. O tratamento anaeróbio oferece algumas vantagens nessa comparação, principalmente pelas baixas necessidades energéticas, baixo custo operacional e também pela produção de energia, na forma de gás metano.

Outra particularidade bastante atrativa dos processos anaeróbios é a baixa produção de lodo, que é um dos grandes problemas dos processos aeróbios, particularmente o de lodos ativados.

Sua maior desvantagem é a necessidade de controle e operação mais rigorosos. O efluente do processo anaeróbio, com frequência, necessita de "polimento" por tratamento aeróbio antes de ser despejado no corpo receptor. Portanto, a configuração típica para tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose, usando tratamento anaeróbio, deve ser o esquematizado na Figura 2.

A indústria de papel e celulose tem investido bastante no uso desse processo, e apesar de seus efluentes apresentarem compostos inibidores como amônia e enxofre na forma de sulfato e sulfeto, a viabilidade técnica do processo tem se comprovado.

Para os efluentes da indústria de papel e celulose, que podem conter concentrações relativamente altas de compostos de enxofre, as bactérias redutoras de sulfato, *Desulfovibrio* também desempenham um papel importante, pois utilizam o sulfeto como aceptores de elétrons na produção de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono como produtos finais.

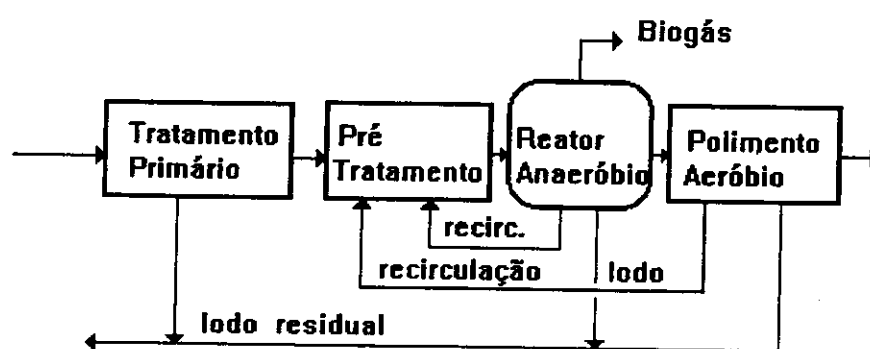


Figura 2 - Diagrama de um processo anaeróbio típico, DINSMORE (1989).

Mais recentemente, com o aumento da aplicação dos processos anaeróbios, verificou-se que as bactérias anaeróbias têm um grande potencial de degradação de compostos químicos recalcitrantes, entre eles os organo-clorados, com estrutura complexa. As complexas culturas mistas existentes nos reatores anaeróbios permitem a formação de consórcios bacterianos que promovem uma seqüência de reações catabólicas na quebra de um composto orgânico. Como resultado pode haver mineralização completa do composto. Por exemplo, em estudos em batelada com lodos de esgoto, observou-se que o pentaclorofenol (PCP) foi degradado sequencialmente a 3,4,5-triclorefenol; 3,5-diclorofenol, que foi metabolizado a CH_4 e CO_2 , (LARIZZATTI, 1996).

Tanto em nível industrial, como em escala de laboratório, algumas configurações de reatores já foram testadas para a degradação de compostos tóxicos, destacando-se os reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB - Up-flow

Anaerobic Sludge Blanket reactor), reatores horizontais de filme fixo e os reatores de leito fluidificado. Com esses sistemas tem-se conseguido altas taxas de biodegradação.

Um exemplo interessante de aplicação em escala piloto do tratamento anaeróbio para remoção de halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) é descrito por ONYSKO & HALL (1993). Nesse estudo aplicou-se um reator anaeróbio de membrana para o tratamento segregado dos efluentes de branqueamento da polpa. Com esse sistema conseguiu-se eficiências de remoção entre 42 a 69% do AOX. Para o AOX ultrafiltrável a remoção ficou entre 39 e 66%.

Atualmente encontra-se em avaliação, no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos a viabilidade de degradar-se o tetraclorocatecol e o tetracloroguaiacol, presentes em efluentes do branqueamento de polpa, por meio de tratamento anaeróbio. Esses compostos foram escolhidos para representar as centenas de organo-clorados que podem estar presentes no efluente e estão sendo adicionados em doses controladas às águas residuárias provenientes de uma instalação industrial. Na fase em que se encontra o experimento, existem resultados parciais apenas para o tetraclocatecol.

Para a avaliação da degradação desse composto, optou-se pelo emprego do procedimento desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993) para processos de tratamento anaeróbio e adaptado para os efluentes do estágio de branqueamento da indústria de papel e celulose, usando reatores de batelada no tratamento.

O procedimento desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993) resume-se na inoculação de MCRs (Master Culture Reactors) compostas de meio NMB (nutrientes, mineral e buffer) em ambientes anaeróbios a 35°C; avaliando-se as concentrações tóxicas por compostos organoclorados que as MCRs suportam.

A adaptação deste procedimento consiste na inoculação desses reatores com lodo/sedimento enriquecido com meio de cultura basal Zinder e efluente da indústria de papel e celulose, sendo que as amostras do efluente foram coletadas na CELPAV-VOTORANTIM Celulose e Papel, fábrica de Luís Antônio, SP nas fases ácidas e alcalina do processo de branqueamento e preservadas em geladeira.

Na fase preliminar foram testadas a capacidade de adaptação de lodos e sedimentos diferentes enriquecidos com meio de cultura basal e com o efluente da indústria sob condições anaeróbias. Escolheu-se os dois tipos de lodos e/ou sedimentos que melhor se adaptaram a essas condições, que foram usados na continuação das pesquisas.

Na segunda fase foram testadas a capacidade de adaptação e aceitação do composto organoclorado; Tetraclorocatecol, em várias concentrações para os lodos/sedimentos escolhidos anteriormente.

Por enquanto, o conjunto de experimentos está dividido em:

- Fase preliminar: fase de comparação de diversos tipos de lodos/sedimentos e verificação da melhor adaptação;
- Nível I - Testes de avaliação

FASE I - Testes de pré-avaliação: Avaliação dos efeitos de diferentes concentrações de tetraclorocatecol, aplicados aos tipos de lodo/sedimento escolhidos na fase preliminar.

Todas as avaliações foram feitas através de análises cromatográficas que permitiram a avaliação da produção de gás metano nos reatores.

Resultados dos ensaios preliminares

Esses ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de adaptação de vários tipos de lodos e sedimentos às condições anaeróbias.

Os reatores de 500 ml foram inoculados com 75 ml de lodo/sedimento, 90 ml de meio de cultura enriquecido e 90 ml de efluente da indústria de papel e celulose. O volume de "head-space" foi de aproximadamente 50% do volume total. Os reatores inoculados com lodo/sedimento, meio de cultura enriquecido e efluente da indústria de papel e celulose foram denominados Reator de Controle; já os reatores inoculados com lodo/sedimento, meio de cultura enriquecido, efluente da indústria de papel e celulose e fonte de carbono (solução de acetato 2M) foram denominados Reator com Acetato.

Verificou-se que as respostas foram bem diferenciadas, tanto para o tipo de lodo/sedimento quanto para o inóculo do reator (controle/acetato), Figuras 3 e 4.

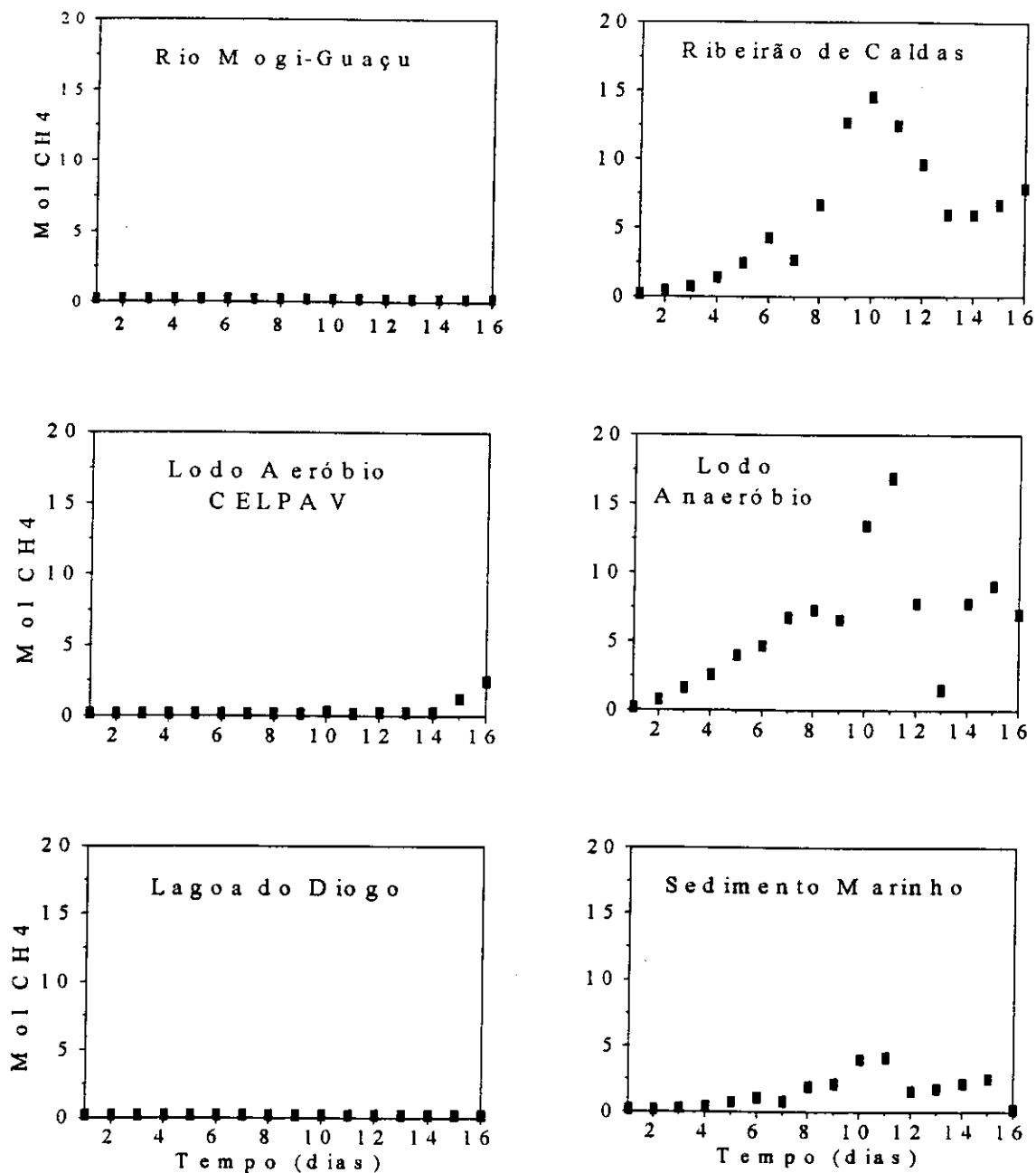


Figura 3: Resultados dos ensaios preliminares com Reatores de Controle no período de 13/07/1995 a 31/08/1995.

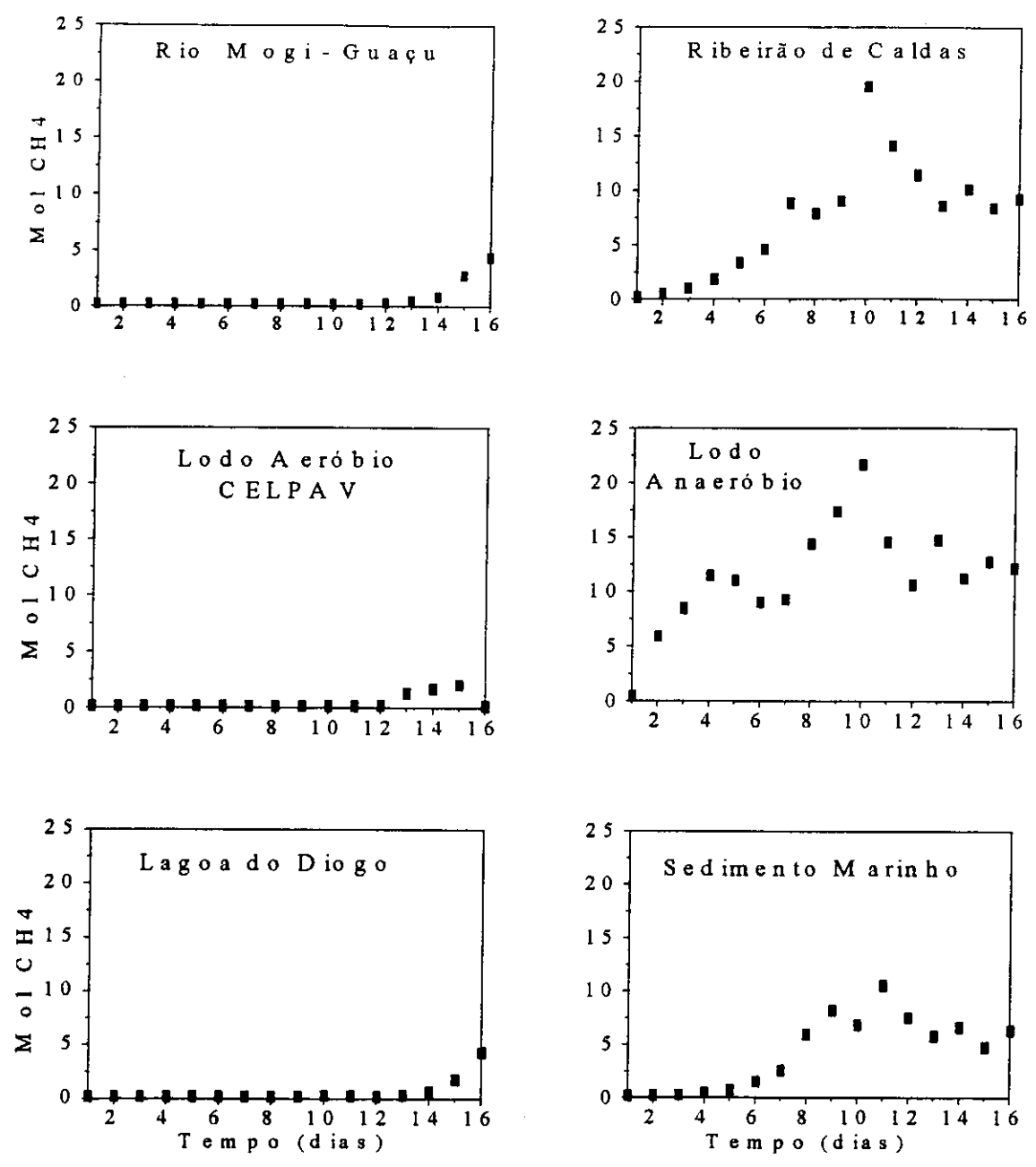


Figura 4: Resultados dos ensaios preliminares com Reatores com Acetato como fonte de carbono no período de 13/07/1995 a 31/08/1995.

Avaliando-se esses resultados, selecionou-se como inóculo o sedimento coletado no Ribeirão de Caldas e o sedimento marinho.

Ensaio do Nível I - Testes de Avaliação

Fase I - Teste de Pré-avaliação

Esses ensaios foram realizados a partir dos resultados anteriores, onde reatores com capacidade de 1000 ml foram inoculados com 210 ml de sedimento, 245 ml de meio de cultura basal e 245 ml de efluente da indústria de papel e celulose. O volume de "head-space" foi aproximadamente 30% do volume total.

Diariamente, descartava-se 24 ml do sobrenadante produzido nos reatores completando-se o volume com a mesma quantidade (24 ml) de solução composta de meio de cultura enriquecido, efluente da indústria de papel e celulose e fonte de carbono preparada na mesma proporção da realizada na inoculação. Vale ressaltar que todos os cuidados foram tomados de modo a não perturbar as condições de anaerobiose.

O monitoramento dos reatores foi feito através da análise cromatográfica dos gases produzidos, efetivamente gás metano. Após a estabilização dos reatores aplicou-se dosagens conhecidas de tetraclorocatecol e avaliou-se a resposta dos reatores à essa contaminação, também através da produção de gás metano. Aplicaram-se as seguintes concentrações de Tetraclorocatecol: 25 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l e 400 mg/l, com duplicata da concentração de 25 mg/l para controle de qualidade.

Com os resultados obtidos após a contaminação dos reatores; avaliou-se a resposta desses reatores quanto à produção de gás metano frente a essas concentrações tóxicas. Ressalta-se ainda, que após a adição do composto organoclorado abandonou-se o processo descarte/alimentação numa tentativa de conservar a matéria orgânica presente no mesmo; e ainda preservou-se um reator, denominado reator de controle; sem o composto organoclorado para comparação entre eles. Na Figura 5 pode-se observar as respostas dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas desde a inoculação até o término dessa fase experimental; assim como na Figura 6 observa-se as respostas para essa mesma fase dos reatores inoculados com sedimento marinho.

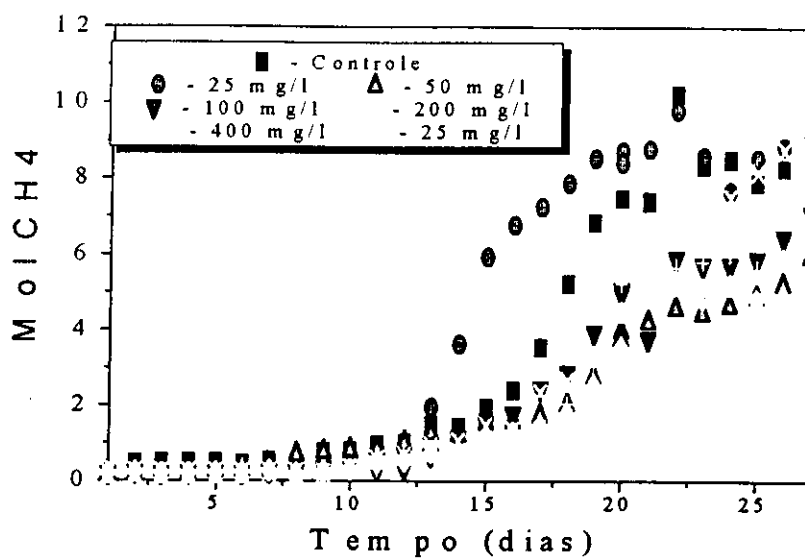


Figura 5: Produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com Tetraclorocatecol durante a Fase I - Teste de pré-avaliação, no período de 16/10/95 a 15/12/95.

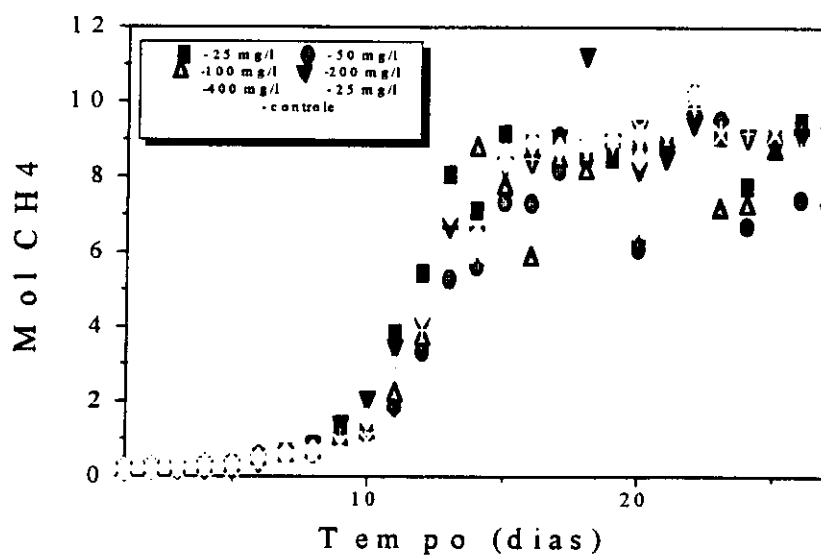


Figura 6: Produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com Tetraclorocatecol durante a Fase I - teste de pré-avaliação, no período de 16/10/95 a 15/12/95.

Conclusões

Avaliando-se os resultados da fase preliminar e da fase I, observou-se um decaimento na produção de gás metano na fase I. essa queda pode ter sido ocasionada

pelo processo de descarte do sobrenadante ou pelo processo de alimentação dos reatores. No entanto, ao compará-las não se pode esquecer que o composto organoclorado, tetraclorocatecol ainda não estava presente em concentrações conhecidas.

O processo inicial de inoculação com o mesmo tipo de inóculo em diferentes reatores pode não estar sendo otimizado, pois pode-se estar empregando inóculos com características diferentes. Apesar dessas diferenças, nota-se através das figuras 3 e 4 que as concentrações de tetraclorocatecol empregadas não alteraram o desempenho dos reatores; mantendo estabilizada a produção de gás metano.

Verifica-se, portanto que potencialmente o processo poderá ser empregado. Deve-se notar que foram usadas concentrações bastante superiores às normalmente encontradas nos efluentes reais.

Tratamento Aeróbio

Diversas indústrias de papel e celulose vem utilizando o tratamento por lodos ativados para depuração de suas águas residuárias. É um processo relativamente bem estabelecido, com muitos anos de aplicação bem sucedida. Esse processo transforma uma parte substancial dos componentes orgânicos presentes na água residuária em lodo, que é composto por microrganismos. Essa conversão atinge 40 a 65% da DBO (demanda bioquímica de oxigênio) afluente. Esse lodo, por sua vez, precisa ser disposto de forma adequada, a um custo que, nos Estados Unidos, varia de US\$35 a 40 por tonelada úmida. Estes valores, considerando os efeitos da globalização da economia, podem ser considerados os mesmos em outros países com índice elevado de industrialização. Em essência, o processo de lodos ativados transforma um problema de controle de poluição hídrica em um problema de disposição de resíduos sólidos.

A preocupação do público com a geração e disposição de resíduos sólidos têm gerado a busca de formas inovadoras de tratar o problema de geração de resíduos no processo de lodos ativados. É reconhecido que a melhor maneira de resolver um problema de poluição é evitar que ele ocorra! Com essa finalidade, está sendo testada uma modificação do processo de lodos ativados com aeração prolongada, adicionando-se um estágio de destruição dos microrganismos e reciclagem completa do lodo, Figura 7.

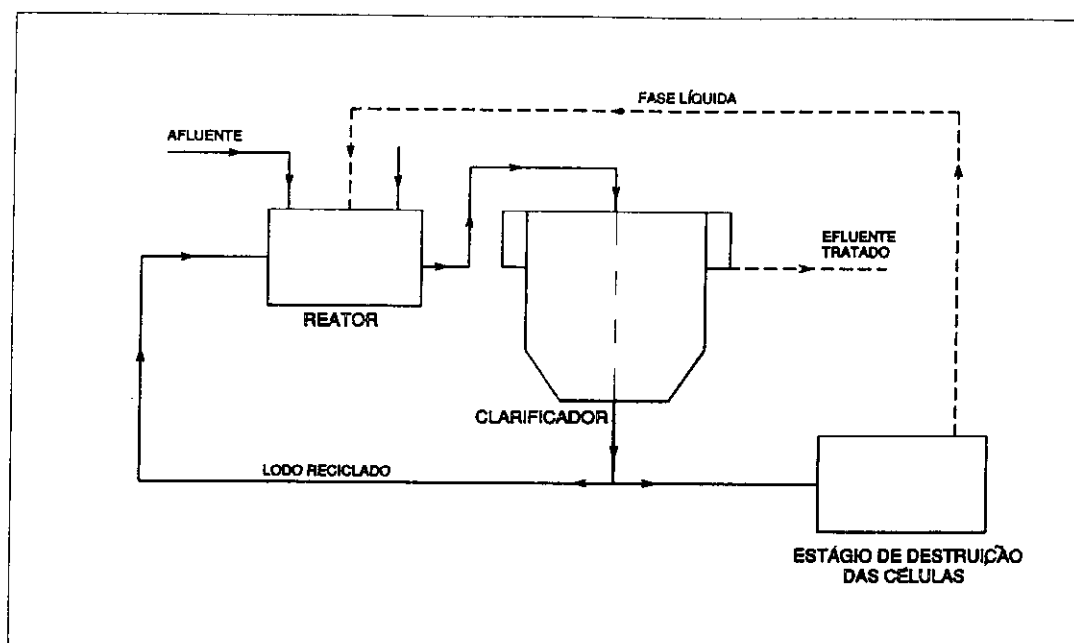


Figura 7 - Processo experimental proposto utilizando destruição dos microrganismos e reciclagem do lodo.

A destruição dos microrganismos pode ser conseguida por métodos químicos e por tratamento em um campo de ultrassom, mas ambas as formas são economicamente inviáveis no momento para aplicação em larga escala. Na Miami University está sendo estudado um processo mecânico que emprega altas taxas de cisalhamento para conseguir esta destruição. O equipamento pode ser descrito, de forma simplificada, como um liquidificador de altíssima velocidade, que possui um rotor e um estator separados por um pequeno interstício. A massa líquida, contendo o lodo, passando entre essas duas peças, sofre ação de fortíssimas forças de cisalhamento que provocam o rompimento da parede celular. O escoamento, neste moinho, atinge a velocidade de aproximadamente 46 m/s.

Em escala de laboratório, foram realizados experimentos com uma água residuária sintética preparada a partir da diluição de licor negro de uma fábrica de pasta kraft, ao qual foram adicionados nutrientes. Ajustou-se a composição para que a água residuária sintética tivesse uma DQO (demanda química de oxigênio) de 260 mg/l. Os reatores de laboratório, com volume útil de 7,5 l, foram operados com tempo de detenção de 9,9 h.

Os resultados experimentais observados demonstram que não houve diferença significativa no comportamento do sistema de tratamento quando se aplicou a reciclagem de lodos. Baseando-se em 60 dias de operação ininterrupta, o sistema proposto trabalhou com uma eficiência média de remoção de DQO de 80%, enquanto que o sistema de controle, operado de forma convencional forneceu uma eficiência de 87%. Esse procedimento foi testado em escala real na estação de tratamento de esgoto da cidade de Hamilton, Ohio, com resultados similares quanto à eficiência, porém a diminuição na quantidade de lodo não foi tão significativa. Parte do problema, verificou-se posteriormente, foi devida à ineficiência do equipamento de destruição celular. O moinho passou por algumas modificações e deverá ser testado novamente, em uma estação de tratamento em escala real, nos próximos meses.

Com relação à viabilidade econômica, foi realizada, para comparação, uma estimativa de custos, baseada nos ensaios de laboratório e nos resultados obtidos no protótipo. As estimativas indicam que para uma estação típica em uma indústria produtora de 1000 ton./dia de polpa kraft branqueada, gerando 43.200 m³ de efluente por dia, o custo de tratamento convencional, incluindo a disposição do lodo fica em US\$1787/dia, enquanto que com o sistema de reciclagem o custo pode cair a US\$296/dia, ou seja uma economia de aproximadamente 80%.

Uma das questões que surgiram no decorrer dos estudos com este processo, e que está sendo pesquisada no momento, foi o efeito da retenção de nutrientes no sistema, que poderia elevar a níveis inaceitáveis as concentrações de nitrogênio e fósforo, devido à recirculação total dos sólidos. No entanto, resultados preliminares de avaliação dos efeitos da recirculação sobre esses parâmetros têm sido encorajadores, conforme mostrado na Tabela 1.

Outro aspecto que está sendo avaliado no momento, para o qual ainda não existem resultados confiáveis, é o efeito da recirculação sobre a concentração de compostos organo-clorados.

Tabela 1 - Resultados preliminares da avaliação do recirculação total de sólidos sobre a concentração de nitrogênio e fósforo no efluente.

Nutriente	Concentração afluente (mg/l)		Concentração efluente (mg/l)		Variação porcentual	
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
Nitrogênio	12,34	13,70	11,04	11,80	-11	-14
Fósforo	19,80	22,50	18,66	20,50	-6	-9

Concluindo, pode-se prever que esse processo será uma alternativa para sistemas de tratamento de águas residuárias usados pela indústria de papel e celulose. Parece que o sistema é adequado para uso em estações que estejam operando com folga, dentro dos limites de descarga estabelecidos pela legislação, uma vez que há uma sobrecarga devida à recirculação do lodo.

Bibliografia Consultada

- ABTCP, Comissão de Efluentes - "Organoclorados em fábricas de celulose"- **O Papel**, p. 40-46, julho, 1993.
- DINSMORE, NORM - "Anaerobic Treatment allows viable handling of bleached CTMP effluent"- **Pulp and Paper**, p.39-40, October, 1989.
- EARL, P.F. & REEVE, D.W. - "Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production - part 6: Chlorinated compounds in effluents" - **TAPPI Journal**, p. 179-184, January, 1990.
- LARIZZATTI, Sérgio Fernando - **Avaliação do potencial de lodos biológicos anaeróbios na biodegradação do composto tóxico pentaclorofenol - PCP**, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Projeto de pesquisa, 1996.
- LEE Jr., JOHN W.; PETERSON, DAVID L. & STICKNEY, A. RAY - "Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters", **1989 Environmental Conference**, p. 473-496, 1989.
- MAAT, DERK Z. - "Anaerobic Treatment of Pulp and Paper effluents" - **1990 Environmental Conference**, p.757-759, 1990.
- NIELSON, A.H.; ALLARD, A-S.; HYNNING, P-A.; REMEMBERGER, M. & VIKTOR, T. - "The environmental fate of chlorophenolic constituents of bleachery effluents" - **TAPPI Journal**, p. 239-247, March, 1990.

- OLIVEIRA FILHO, A.C. - "Alternativa de redução/eliminação de organoclorados nas fábricas de celulose" - Aracruz Celulose S.A., 04 de maio de 1993.
- ONYSKO, K.A. & HALL, E.R. - Anaerobic membrane bioreactor treatment of segregated bleach plant wastewater. **Proceedings of the TAPPI Environmental Conference**, 1993
- PASAK, IMRE - "The Anaerobic Treatment of Sulfite Pulp Mill Bleaching Effluents with immobilized microorganisms" - **1989 Environmental Conference**, p.543 -547, 1989.
- RINTALA, J.A. & SIERRA - ALVAREZ, R. - "Recent developments in the anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters", **1991 Environmental Conference**, p. 777 - 785, 1991.
- RINTALA, J.A. & SIERRA - ALVAREZ, R. - "Recent developments in the anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters", **1991 Environmental Conference**, p. 777-785, 1991.
- ROSA, JEAN - "Formação e Natureza dos Organoclorados em fábricas de Celulose, sua quantificação analítica expressa na formação de AOX e consequências ambientais oriundas do seu lançamento"- trabalho apresentado na disciplina **Fundamentos de Toxicologia Ambiental**, EESC - USP, 1993.
- RUAN, Yonggang - **Fate of nitrogen and phosphorus through sludge lysis and recycling in the activated sludge process**. Miami University, Research Proposal, Nov. 1995.
- SPRINGER, ALLAN M. - **Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry**, 2nd. edition - TAPPI PRESS, 1993.
- SPRINGER, Allan M. et al. - Feasibility study of sludge lysis and recycle in the activated -sludge process. **TAPPI Journal**, v.79, n.5, 1996.
- VAN HORN, J.T. & COCCI, A.A. - Anaerobic treatability study of semi-chemical pulp mill effluent" - **1988 Environmental Conference**, p. 297 - 308, 1988.
- YOUNG, J.C. & TABAK, H.H. - "Multilevel protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic treatment processes"- **Water Environmental Research**, v.65, nº.1, p. 34-45, January/February, 1993.