

Effect of residual H_2O_2 and ClO_2^- in an activated sludge system of bleached kraft pulp mills

Efecto del residual de H_2O_2 y ClO_2^- sobre un sistema de lodos activados de industrias de celulosa kraft blanqueada

Autores: Leandro Coelho Dalvi - Cenibra - Celulose Nipo-Brasileira S.A.

Cláudio Mudado Silva - Universidade Federal de Viçosa

Palavras-chaves: Lodos ativados, oxidantes, peróxido de hidrogênio, ion clorito.

RESUMO

O peróxido de hidrogênio e o dióxido de cloro têm sido largamente utilizados nas plantas de branqueamento de indústrias de celulose kraft branqueada. Durante o processo produtivo elevadas cargas destes oxidantes são requeridas para manter a qualidade da polpa. O aumento das cargas de ClO_2^- e H_2O_2 podem aumentar a concentração destes oxidantes nos efluentes enviados às estações de tratamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar os seus efeitos sobre a microbiota de um sistema de lodos ativados. Foi estudado o efeito individual dos oxidantes a concentrações constantes e utilizando um gradiente de concentrações. Concentrações de ClO_2^- e H_2O_2 menores que 1,7 mg/L já se mostraram prejudiciais à microbiota causando alterações na estrutura dos flocos, tornando-os leves e dispersos. A remoção de DQO solúvel não foi substancialmente afetada pela presença do ClO_2^- nos efluentes, entretanto, na presença de peróxido de hidrogênio foi observada uma diminuição na eficiência. Transientes de concentrações de ClO_2^- e H_2O_2 se mostraram extremamente prejudiciais à microbiota. Os flocos de lodo se tornaram leves e

SUMMARY

Hydrogen peroxide and chlorine dioxide have been largely used in kraft pulp bleaching plants. During process upsets or transient conditions, higher charges of these chemicals are required to maintain pulp brightness. The increase of ClO_2^- and H_2O_2 charges can lead to an increase of concentration of these oxidants in the effluent. The objective of this work was to evaluate their effect on the biomass of an activated sludge process. It was studied the effect of individual oxidants at constant and at transient concentrations. Constant residual concentration of H_2O_2 and ClO_2^- as low as 1.7 mg/L were found to be deleterious to the biomass causing significant changes in the sludge floc structure, turning it disperse and light. Soluble COD removal was not substantially affected by the presence ClO_2^- in the effluent. However, in the presence of H_2O_2 , a decrease in efficiency was observed. Transient concentrations of H_2O_2 and ClO_2^- in the effluent showed to be extremely harmful to the biomass. Sludge flocs became disperse and light, COD removal efficiency decreased and microorganism activity reduced. After stopping the oxidant application, the system was able to recover completely. H_2O_2 showed to be more deleterious to the activated sludge than ClO_2^- .

KEY WORDS: Activated sludge, oxidants, hydrogen peroxide, chlorite ion.

dispersos, a eficiência de remoção de DQO diminuiu, bem como a atividade dos microorganismos. Após finalizada a dosagem de oxidantes, o sistema se mostrou capaz de recuperar totalmente. O peróxido de hidrogênio se mostrou mais prejudicial ao sistema de lodos ativados que o clorito.

INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio é reconhecido como um dos mais efetivos e

tradicionais microbiocidas. Seu emprego em medicina data de mais de um século, sendo considerado atualmente o agente escolhido para sanitização de indústrias alimentícias e de uso médico-hospitalar. Seu emprego mais difundido no setor de celulose e papel é como oxidante no branqueamento de pastas de alto rendimento e químicas, destintamento de aparas e como agente protetor da reversão de alvura em pastas celulósicas[1]. Nos últimos anos

o peróxido de hidrogênio tem sido muito difundido nas plantas de branqueamento na substituição do cloro (seqüências ECF) ou na substituição de todos os compostos clorados (seqüências TCF) [2]. Além disso, o peróxido de hidrogênio tem algumas aplicações ambientais como no controle de compostos sulfurados, responsáveis por maus odores [3] e no tratamento dos efluentes, o peróxido de hidrogênio pode ser usado na remoção de DQO e da DQO recalcitrante [4]. Sua principal característica é a ausência de resíduos após a ação, decompondo-se em água e oxigênio [1]. No entanto o consumo do peróxido de hidrogênio durante o estágio de branqueamento não é completo [5]. Sendo assim, a quantidade de peróxido de hidrogênio residual presente no efluente depende da eficiência do branqueamento, das condições da polpação e do branqueamento, e até do tipo de madeira [2].

Nos estágios de dioxidação do branqueamento, o dióxido de cloro, ao reagir com a lignina e outros compostos presentes na polpa, ou ao se decompor, pode formar clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-), hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO), cloro (Cl_2) e cloreto (Cl^-), cuja formação depende muito do pH utilizado no estágio de branqueamento, sendo que a formação do clorito aumenta drasticamente quando o pH do meio está acima de 4 [10].

É hipotetizado que uma quantidade residual de agentes oxidantes fortes, como o dióxido de cloro e o peróxido de hidrogênio, poderia afetar não somente as características dos efluentes, mas também poderia afetar o sistema de tratamento biológico [2]. O peróxido de hidrogênio poderia, inicialmente, diminuir a toxicidade do efluente para o sistema de tratamento biológico através da oxidação de compostos fenólicos. Isso sugere um resultado benéfico da presença do peróxido no efluente a ser tratado. Ainda tem sido estudada a utilização do H_2O_2 no controle de bactérias filamentosas no sistema de lodos ativados [3,6]. No entanto, observando as propriedades bactericidas do peróxido, é concebível que a adição deste no reator do siste-

ma de lodos ativados possa causar problemas na eficiência do sistema de tratamento, já que cargas transientes de peróxido afetam diretamente o tratamento biológico, podendo, entretanto, haver aclimação do lodo na presença de peróxido de hidrogênio, que a torna capaz de manter viável a degradação da matéria orgânica mesmo em sua presença. No entanto, falhas no controle da planta de branqueamento, que proporcionam variações na concentração de residual de oxidantes, podem causar sérios danos ao reator do sistema de lodos ativados [2].

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais prejudiciais à eficiência do tratamento biológico, pois inibia o crescimento bacteriano mesmo se dosado em concentrações muito baixas de 1 a 2 mL de H_2O_2 /L de efluente, quando otimizavam a dose de oxidantes no tratamento de efluentes de indústrias têxteis [4].

Quando os oxidantes são aplicados em doses de choque, estes se mostram extremamente efetivos em evitar a formação de cepas de microorganismos resistentes [1], o que leva a crer que variações nas concentrações de resíduos de oxidantes causam efeitos extremamente deletérios sobre um sistema de lodos ativados [8,9].

A Cenibra - Celulose Nipo-Brasileira - é uma indústria brasileira de polpa *kraft* branqueada de eucalipto, que possui duas linhas de fibras. Ambas as linhas possuem digestores contínuos, no entanto a linha 1 trabalha com uma seqüência *standard* de branqueamento, C/D(Eop)HD(Ep)D, que pode ser convertida em uma seqüência ECF onde o estágio C/D é substituído por um estágio D, e o estágio H é suprimido. Já a linha 2 trabalha com uma seqüência ECF, D(Eop)DD ou ainda com o último estágio P. As variações operacionais no processo produtivo da Cenibra causam algumas perturbações na eficiência da estação de tratamento biológico de efluentes, principalmente quando ocorre a transição entre as seqüências *standard* e ECF na Linha 1 e devido à diminuição dos tempos de retenção nos reatores da Linha 2, alte-

rando as características dos efluentes gerados além de alterar a concentração do residual de oxidantes nos efluentes que são enviados para a estação de tratamento de efluentes. Nessas ocasiões era observado um decréscimo nas eficiências de remoção de DQO e DBO e uma conseqüente perda de lodo nos decantadores secundários, constatada pelo aumento da concentração de sólidos em suspensão nos efluentes tratados.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos dos resíduos de oxidantes sobre a *performance* de um sistema de lodos ativados, utilizando uma planta piloto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos testes com residual de oxidantes, foi utilizada uma planta piloto que simula um sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, que é composta por um reator, com volume útil de 4,8 L e um decantador secundário, com volume útil de 2,3 L. Ainda, foi utilizado um recipiente, com volume útil de 8 L, que simulou um decantador primário para retenção de fibras e outros sólidos em suspensão.

Para a recirculação do lodo e para a transferência do afluente do decantador primário para o reator, foram utilizadas duas bombas dosadoras magnéticas, sendo que a vazão do afluente foi controlada por um tanque de equalização de vazão, que recebia o afluente da bomba e que transferia, por gravidade, este afluente para o reator.

A planta piloto operou com uma vazão de afluente de 10 mL/min, gerando um tempo de detenção hidráulica de 8 horas. A vazão de recirculação do lodo também foi de 10 mL/min, proporcionando uma razão de recirculação igual a 1. Ainda, foi feito o descarte do lodo para que este tivesse uma idade de 10 dias.

Os níveis de oxigênio dissolvido, necessários para uma boa operação, foram mantidos acima de 2 mg/L por um aerador dotado de dois difusores.

Além disso, foi utilizado o efluente de alta carga da Cenibra, já resfriado a 35 °C, com pH corrigido para a faixa de 6,5 a 7,5, e com nutrientes já dosados na proporção 100:5:1 (DBO:N:P).

Foi ainda utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio comercial que foi diluída para gerar uma solução aquosa a 1,4 g/L, e uma solução de clorito de sódio à mesma concentração gerada a partir do sal, sendo que os residuais de oxidantes eram gerados a partir dessas soluções.

Experimental

Testes com concentração constante

Os testes com residuais de oxidantes foram feitos, em primeiro momento, com concentrações constantes de 1,7 mg/L. Os oxidantes avaliados foram o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ânion clorito (ClO_2^-), separadamente. Foram feitas soluções destes oxidantes no efluente coletado na canaleta de entrada do Tanque de Aeração 1 da Estação de Tratamento Biológico de Efluentes da Cenibra. Essas soluções foram adicionadas ao tanque de aeração da planta piloto por 24 horas, e tiveram sua concentração de oxidantes avaliada em períodos de 15 minutos para que se fizesse, se necessário, a manutenção desta concentração através da adição de novas porções de oxidantes. Durante os testes foram feitas análises de DQO e SST do efluente tratado, e TEUO do lodo do tanque de aeração, em períodos de 2 horas.

Testes com gradientes de concentração

Os testes com concentrações transientes de residuais foram realizados utilizando a mesma metodologia dos testes com concentrações constantes, no entanto, as concentrações variaram da seguinte forma: 1,7; 3,4; 6,8; 10,2; 13,6; 17,0; 20,4; 17; 13,6; 10,2; 6,8; 3,4 e 1,7 mg/L, ou seja, as concentrações sofreram acréscimos ou decréscimos em períodos de duas horas, sendo feitas as mesmas análises. Os testes com gradiente de oxidantes foram realizados para o peróxido e para o clorito separadamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes com Concentração Constante de 1,7 mg/L

Teste com H_2O_2

Durante o teste com concentração constante de peróxido houve uma pequena elevação nos valores de DQO solúvel do efluente tratado, ocasionando uma diminuição na eficiência de re-

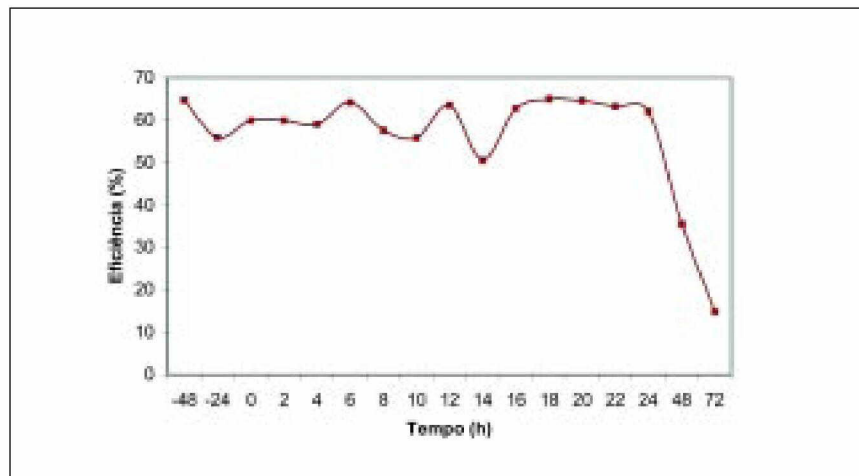


Fig. 1 - Variação da eficiência de remoção de DQO durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 1,7 mg/L

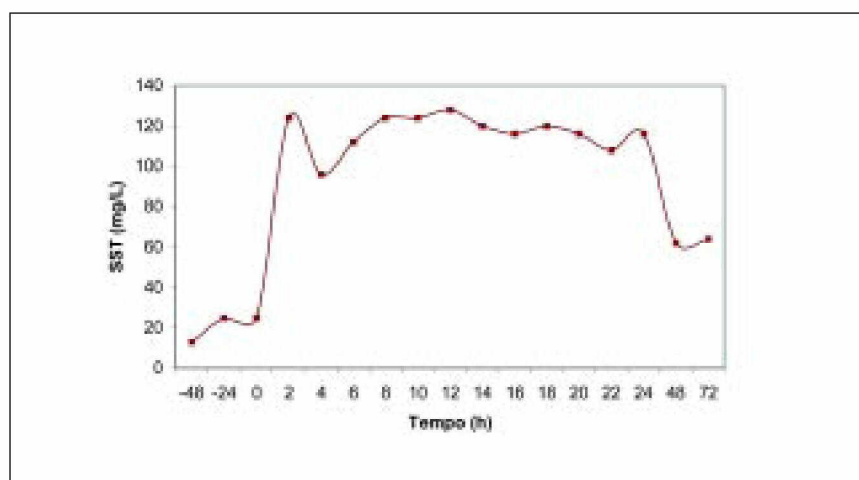


Fig. 2 - Variação da concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST) no efluente durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 1,7 mg/L

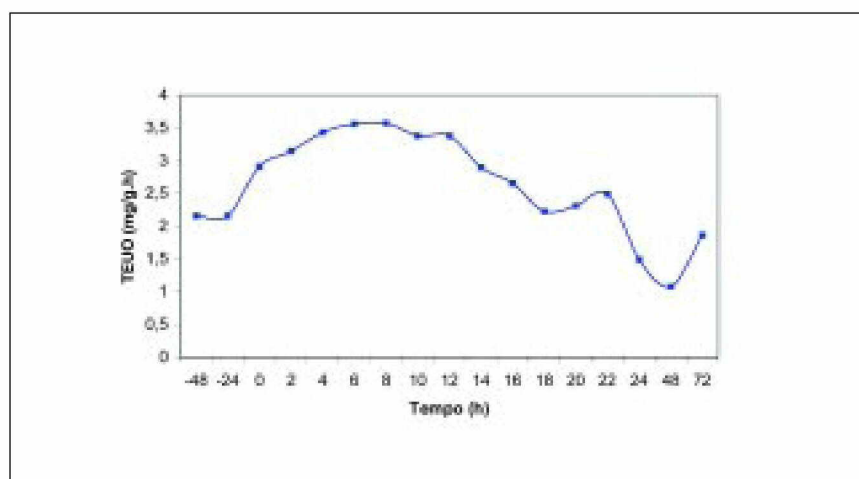


Fig. 3 - Variação da Taxa Específica de Utilização de Oxigênio (TEUO) durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 1,7 mg/L.

moção de DQO. Entretanto, 24 horas após o teste, foi observado um considerável decréscimo na eficiência, como mostrado na Figura 1.

Na Figura 2 é possível observar uma grande perda de lodo, causada pela pre-

sença do peróxido de hidrogênio. Os níveis normais de concentração de SST no efluente eram de aproximadamente 20 mg/L, passando para níveis próximos de 120 mg/L já nas primeiras duas horas de teste e retornando para níveis mais

baixos quando a dosagem de peróxido foi interrompida, o que é um indicativo claro da ação deletéria do peróxido sobre a biota do reator da planta piloto. Esta perda gera um aumento considerável nos valores de DQO total do efluente, uma vez que os microorganismos suspensos neste efluente são oxidados durante as análises de DQO.

Já a Figura 3 mostra uma diminuição na taxa de utilização de oxigênio, o que sugere uma diminuição da remoção de DQO. No entanto esta correlação não foi observada, sendo plausível afirmar que o consumo de oxigênio indicado pelos valores de TEUO era suficiente para que a oxidação da matéria orgânica, contabilizada como DQO, fosse realizada.

Ainda no Gráfico 3 é possível observar um considerável aumento nos valores de TEUO nas primeiras horas do teste, o que pode ter sido causado pela oxidação, promovida pelo peróxido, de

algumas moléculas presentes no efluente, tornando-as biodegradáveis, forçando, assim, um aumento na utilização de oxigênio. No entanto, a exposição prolongada ao peróxido promove a diminuição desta utilização, como discutido anteriormente.

As Figuras 4A e 4B mostram fotos do lodo biológico da planta piloto após o teste com concentração constante de peróxido.

A ocorrência de microorganismos mortos, como os rotíferos mostrados na Figura 4, foi observada somente após os testes com oxidantes, tanto na suspensão do reator quanto no lodo flotado, sendo que a flotação só foi observada nos dois testes com dosagem constante de peróxido a 1,7 mg/L.

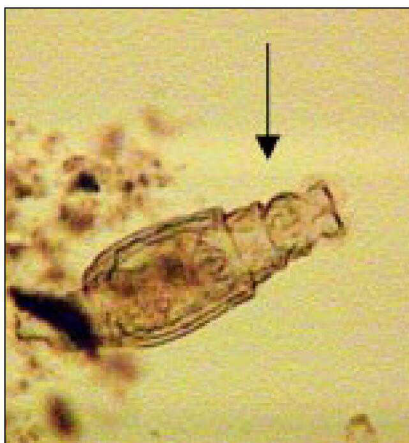
Teste com ClO_2^-

Como foi observado no teste com peróxido, a Figura 5 mostra que a re-

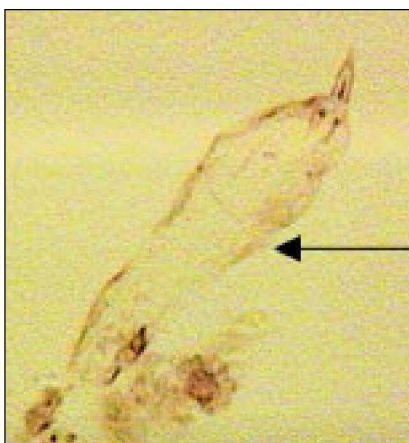
moção de DQO não foi afetada pela aplicação de clorito a concentração constante de 1,7 mg/L, mantendo-se em torno de 70%, durante e após o teste.

Entretanto, é possível observar, na Figura 6, que a concentração de sólidos suspensos totais teve um grande aumento já nas primeiras horas do teste, indicando uma considerável perda de lodo através do decantador secundário, retornando para um patamar normal, de 20 mg/L, nos dias posteriores ao teste.

Observando a Figura 7, que mostra a variação dos valores de TEUO, é possível notar que mesmo havendo uma considerável variação desses valores, também houve uma queda nos valores médios de TEUO durante a dosagem do clorito, havendo um aumento no consumo de oxigênio após o término da dosagem do oxidante, indicando uma ação deletéria ao desempenho da biota da planta piloto.



A - Rotífero saudável (1000x).



B - Rotífero morto, após dosagem de peróxido de hidrogênio a 1,7 mg/L (1000x).

Fig. 4 - Fotografias de Rotíferos presentes no lodo da planta piloto.

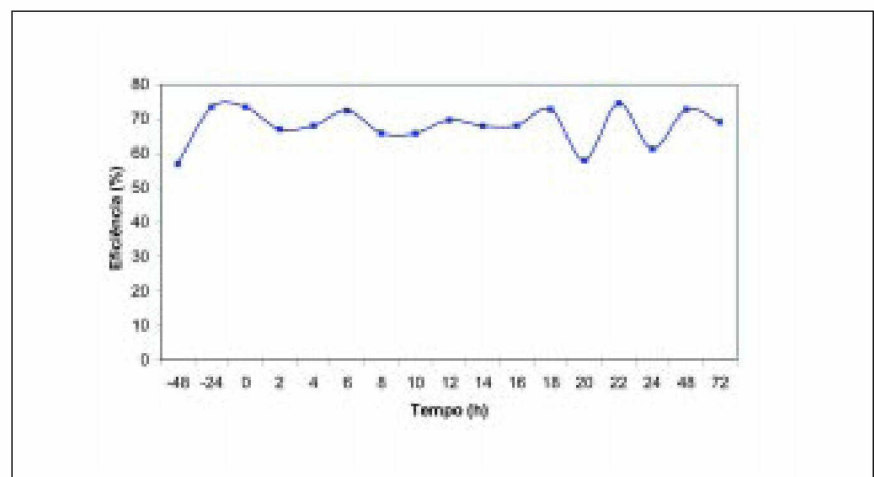


Fig. 5 - Variação da eficiência de remoção de DQO durante a dosagem de clorito de sódio a 1,7 mg/L.

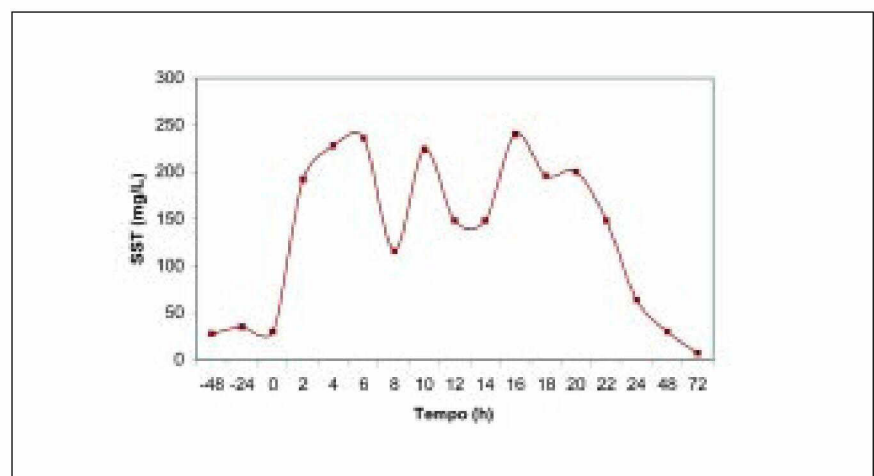


Fig. 6 - Variação da concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST) durante a dosagem de clorito de sódio a 1,7 mg/L.

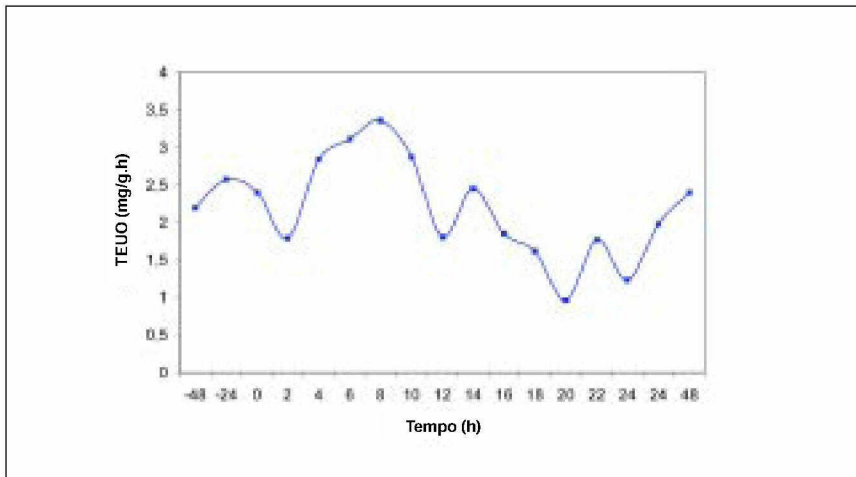


Fig. 7 - Variação da Taxa Específica de Utilização de Oxigênio (TEUO) durante a dosagem de clorito de sódio a 1,7 mg/L.

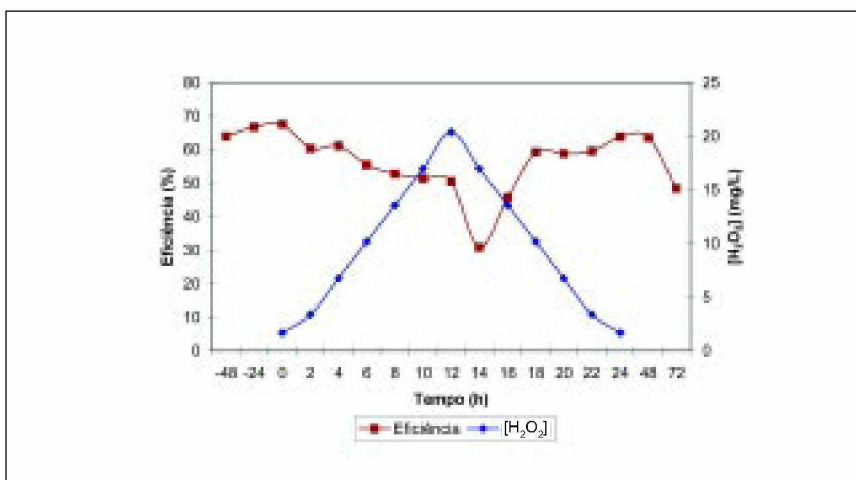


Fig. 8 - Variação da eficiência de remoção de DQO durante o gradiente de H_2O_2 .

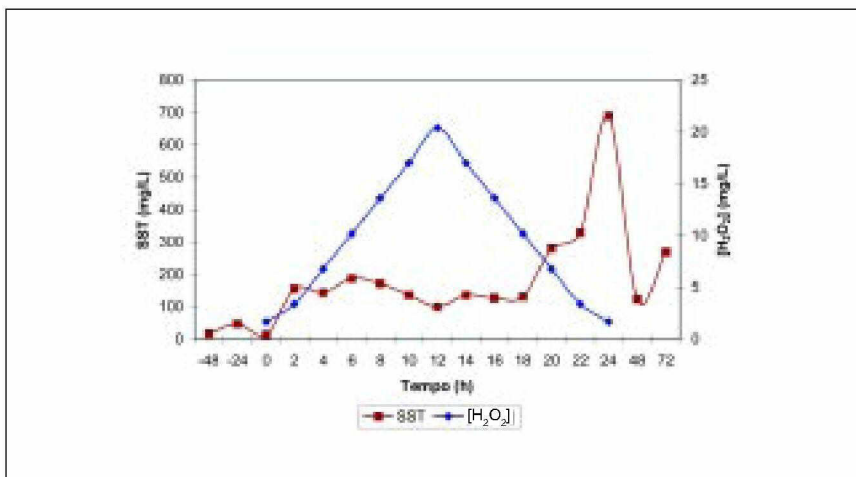


Fig. 9 - Variação da concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST) durante o gradiente de H_2O_2 .

Testes com Gradiente de Concentração Teste com H_2O_2

Em relação aos testes com gradiente de concentração, os resultados são muito próximos dos observados nos testes com concentração constante de oxidante, ocor-

rendo perdas de lodo e diminuição nos valores de TEUO. No entanto, é possível observar, na Figura 8, que durante o teste com peróxido de hidrogênio, ocorreu uma diminuição na eficiência de remoção de DQO, acompanhando o aumento do re-

sidual de oxidante, fato mais pronunciado após a dosagem de 20,4 mg/L de peróxido, retornando para patamares iniciais com a diminuição da concentração de residual.

Ainda foi possível observar que nos dias posteriores ao teste ocorreu nova queda na eficiência de remoção, como foi observado em outros testes realizados com o peróxido.

Também como em outros testes descritos anteriormente, durante o teste com gradiente de concentração de peróxido houve grande perda de lodo através do decantador secundário, a maior registrada, chegando a valores próximos de 700 mg/L nas últimas horas do teste, como mostrado na Figura 9, confirmando a ação extremamente prejudicial de condições transientes, principalmente de oxidantes.

Os valores de TEUO sofreram grande queda nas horas em que foi dosado o peróxido de hidrogênio, mostrando uma diminuição na atividade da biomassa, especialmente após a dosagem de concentrações acima de 10 mg/L. Novamente o sistema teve a capacidade de se recuperar após o término do teste, como mostrado na Figura 10.

Teste com ClO_2^-

Diferentemente do observado durante o gradiente de peróxido de hidrogênio, o gradiente de clorito não afetou a remoção de DQO solúvel, como mostrado na Figura 11. Entretanto, um aumento na concentração de sólidos suspensos totais do efluente tratado foi observado imediatamente após o início do teste, como mostrado na Figura 12. O lodo se tornou leve e disperso, e novamente se mostrou capaz de se recuperar após o término do teste.

CONCLUSÕES

Residuais de ClO_2^- e H_2O_2 a concentrações de 1,7 mg/L têm efeitos adversos sobre um sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, causando modificações significativas na estrutura do floco, que se tornou leve e disperso, tornando turvo o efluente tratado. Durante os testes, a DQO solúvel não foi afetada substancialmente pela presença de clorito a concentração constante. Entretanto, na presença de peróxido,

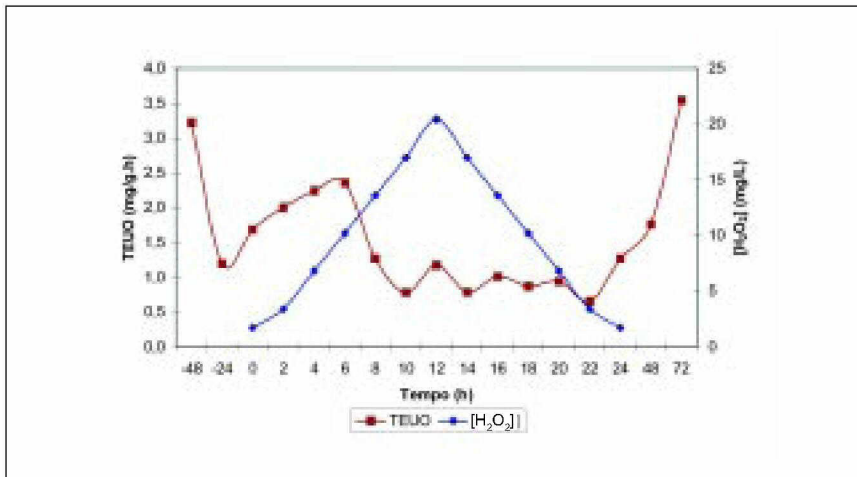


Fig. 10 - Variação da Taxa Específica de Utilização de Oxigênio (TEUO) durante o gradiente de H_2O_2 .

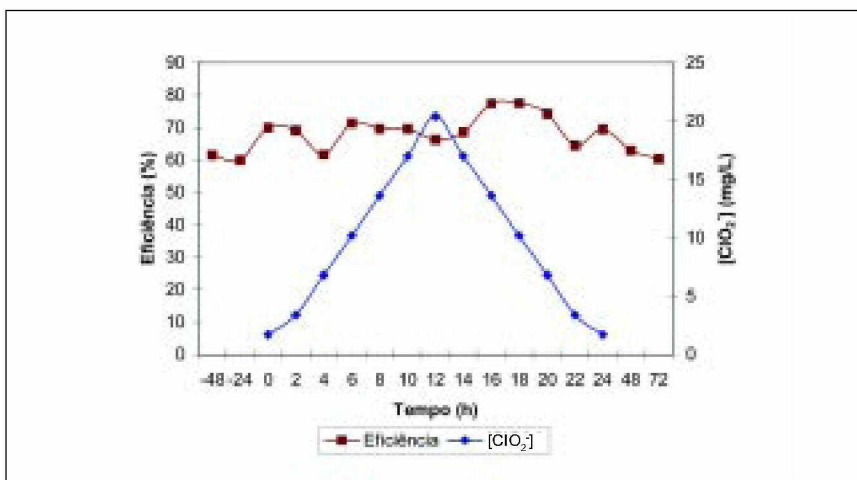


Fig. 11- Variação da eficiência de remoção de DQO durante o gradiente de ClO_2 .

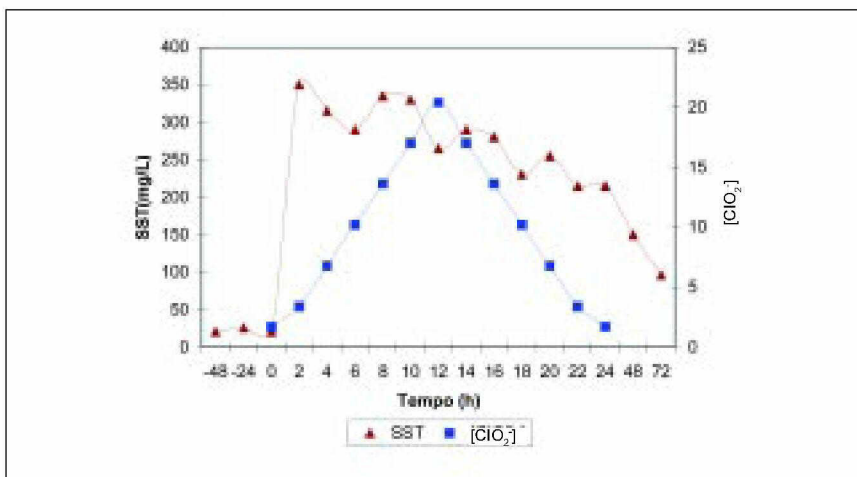


Fig. 12 - Variação da concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST) durante o gradiente de ClO_2 .

uma diminuição da eficiência foi observada. Ainda foi observado que bactérias filamentosas, protozoários e rotíferos foram mortos pela presença de H_2O_2 .

Gradientes de concentração de ClO_2 e H_2O_2 se mostraram extremamente prejudiciais à microbiota. Os flocos de lodo

se tornaram extremamente leves e dispersos, a eficiência de remoção de DQO solúvel, bem como a atividade microbiana, diminuíram. Entretanto, após o término da dosagem de oxidantes, o sistema se mostrou capaz de se recuperar completamente após alguns dias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Cenibra - Celulose Nipo-Brasileira S.A. - pelo apoio logístico e pelo suporte financeiro; à CNPq, pelo consentimento da bolsa de mestrado a Leandro Coelho Dalvi; e ao Professor Jorge Luiz Colodette pelo empréstimo da planta piloto.

BIBLIOGRAFIA

1. Chiari, C., Maggian, I., Schirch, P. "O tratamento microbocida dos circuitos de água branca com peróxido de hidrogênio", O Papel, n. 8, p. 37-43, agosto de 1990.

2. Larisch, B. C., Duff, S. J. B. "Effect of H_2O_2 on characteristics and biological treatment of TCF bleached pulp mill effluent", Water Research, 31(7), pp. 1694-1700(1997).

3. Guwy, A. J., Hawkes, F. R., Martin, S. R., Hawkes, D. R., Cunnah, P. "A technique for monitoring hydrogen peroxide concentration off-line and on-line", Water Research, 34(8), pp. 2191-2198(2000).

4. Ledakowicz, S., Gonera, M. "Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater", Water Research, 33(11), pp. 2511-2516(1999).

5. Robitaille, M. A. "Hydrogen peroxide: a versatile bleaching agent", Pulp and Paper Canada, 89(12), pp. 411-414(1988).

6. Cole, C. A., Stamberg, J. P., Bishop, D. F. "Hydrogen peroxide cures filamentous growth in activated sludge", Journal WPCF, 45(5), pp. 829-836(1973). (Citado por LARISCH & DUFF, 1997).

7. Baker, E. R. "Using chlorine dioxide for slime control in alkaline paper machine systems", Tappi Journal, 64(8), pp. 91-93(1981).

8. Nelson, T. R. "Appleton Papers finds chlorine dioxide to be an alternative to conventional biocides in alkaline systems", Tappi Journal, 65(6), pp. 69-73(1982).

9. Dence, C. W., Reeve, D. W. "Pulp Bleaching: principles and practice". Atlanta, Georgia, E.U.A., 868 p., 1996.