



II-236 – REATOR ANAERÓBIO DE CELULAS IMOBILIZADAS INTEGRADO COM OZÔNIO/UV NO TRATAMENTO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES E TOXICIDADE AGUDA PRESENTES NO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DA CELULOSE

Adela Tatiana R Chaparro⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Militar Nueva Granada (Bogotá- Colômbia). Mestre em Engenharia Civil pela Universidade de los Andes (Bogotá- Colômbia). Doutoranda em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP.

Eduardo Cleto Pires⁽²⁾

Engenharia Mecânica pela Universidade de São Paulo, mestrado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e doutorado em Engenharia Civil Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo.

Clarice Maria Botta⁽³⁾

Licenciatura Em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos, mestrado em Ciência Ambiental pela Universidade de São Paulo, doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos e pós-doutorado pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento Escola de Engenharia de São Carlos.

Danilo Santos Barbosa⁽⁴⁾

Biólogo pela Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Mestrando em Ciências da Engenharia Ambiental na EESC/USP.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Trabalhador São Carlense, 400 - Centro – São Carlos- SP - CEP: 13566-590 - Brasil - Tel: (16) 3373-9539 - e-mail: tatianna@sc.usp.br

RESUMO

Os efluentes da indústria papel e celulose e em particular os efluentes do estágio de branqueamento contêm quantidades significativas de compostos orgânicos de difícil remoção com tratamentos biológicos, além de apresentar alta toxicidade. Para efeito de cumprimento de limites de emissão, a matéria orgânica recalcitrante presente nesses efluentes deve ser transformada e o conteúdo de orgânicos presentes reduzido. Nesse sentido, o presente trabalho pretende-se avaliar a aplicação de um pré-tratamento anaeróbico de biomassa imobilizada seguido de aplicação de ozonização na presença de radiação UV em um efluente real de branqueamento de polpa celulósica na remoção de compostos organoclorados medidos como AOX, derivados da lignina medidos como UV₂₅₄ e UV₂₈₀, e o efeito tóxico agudo para *Daphnia similis* após os tratamentos aplicados. Os resultados indicaram que mais de 50% do valor total da eficiência de remoção dos parâmetros estudados correspondeu à contribuição da aplicação do ozônio/UV, porém destaca-se que, a toxicidade aguda foi removida em 90% no reator anaeróbico e não reapareceu após aplicação do oxidante.

PALAVRAS-CHAVE: Anaeróbico, AOX, *Daphnia similis*, Kraft.

INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose tem sido historicamente conhecida como uma das maiores consumidoras de recursos naturais (madeira e água) e energia (combustíveis fósseis, eletricidade), e como produtora de uma concentração significativa de descargas de contaminantes ao ambiente. Porém, atualmente, em diversas regiões do mundo, são desenvolvidos controles na produção e boas práticas de manufatura (BAT). Esses controles junto à aplicação de normas ambientais mais exigentes têm provocado uma diminuição global das emissões entre 80% a 90% nas últimas décadas. (IPPC, 2001).

O branqueamento refere-se à sequência de tratamentos físicos e químicos impostos à pasta celulósica para melhorar algumas de suas propriedades tais como: alvura, limpeza e pureza química (promovendo melhor interação da polpa com a luz). Entre os tratamentos incluem-se a aplicação de: cloro elementar, dióxido de cloro, ozônio, oxigênio e peróxido de hidrogênio, conforme a sequência empregada em cada indústria (SPRINGER, 2000). A planta de branqueamento é considerada como a principal fonte de poluição no processamento da polpa celulósica. Nos efluentes gerados nesse processo encontram-se compostos clorados derivados da lignina e dos constituintes da madeira, chamados compostos organoclorados, quantificados como



AOX (Organohalogênios adsorvíveis em carbono). Os AOX têm sido relacionados como contribuintes das toxicidades aguda e crônica, bem como da mutagenicidade em organismos vivos (SAVANT *et al.*, 2006; RANA *et al.*, 2004; ALI e SREEKRISHNAN, 2001). No entanto, vários dos compostos organoclorados presentes nesses efluentes são de alta massa molecular ($>100\text{kDa}$), (HMW). Isto é, embora contribuam com a toxicidade, mas em menor proporção são compostos de natureza recalcitrante (SPRINGER, 2000)

As principais formas de tratamento de efluentes das indústrias de papel e celulose têm sido os processos aeróbios, sendo o predominante, o de lodos ativados. Porém, segundo LEUNBERGER *et al.* (1985), os processos aeróbios tradicionais, como o de lodos ativados, não se mostram totalmente eficientes na degradação de compostos organoclorados, comprovadamente presentes nesses efluentes. As indústrias de papel e celulose vêm, portanto, investindo bastante na tecnologia de tratamento anaeróbio, processo favorecido pelas altas concentrações de matéria orgânica geralmente presentes nos efluentes (POKHEREL e VIRARGHAVAN, 2004).

Os POA (Processos Oxidativos Avançados) são métodos promissores para uso na remediação de águas residuárias contendo poluentes orgânicos de natureza recalcitrante (GOGATE e PANDIT, 2004). Segundo esse conceito estabelecido por GLAZE *et al.*, (1987), os POA são definidos como a série de processos de oxidação que têm a capacidade de gerar radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) em quantidade suficiente para melhorar o tratamento da água. O radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) é um agente com alto poder de oxidação, tempo de vida curto, e ataca as moléculas orgânicas, não seletivamente, com velocidades constantes na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Entre os métodos mais efetivos para acelerar a decomposição de ozônio está o uso da radiação ultravioleta (BELTRAN *et al.*, 1997). O ozônio absorve UV e se decompõe rapidamente em água. Esses processos contêm três possibilidades para produzir radicais hidroxila, a saber: radiação UV, ozônio e peróxido de hidrogênio. Portanto, os mecanismos da combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, estariam envolvidos nessas reações.

A aplicação de processos anaeróbios, associada a outros processos de tratamento, que pode ser uma solução para eliminar os compostos tóxicos ou modificá-los, promovendo a biodegradabilidade, é o objetivo principal deste trabalho. Para isso foi testado o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) integrado com ozonização na presença de radiação UV tratando um efluente real de branqueamento de uma indústria de celulose.

MATERIAIS E MÉTODOS

A água residuária utilizada neste trabalho foi obtida de uma indústria de celulose “kraft” que utiliza a sequência de branqueamento pré-O₂-DualD-OPD, (pré -O₂= deslignificação por oxigênio, DualD= dióxido de cloro quente, OP = extração alcalina na presença de peróxido de hidrogênio, D= dióxido de cloro). Este efluente pode ser de dois tipos diferentes: efluente ácido, aquele gerado após a oxidação com dióxido de cloro e efluente alcalino, que é gerado na extração alcalina. Os dois são descartados na indústria em proporção de 60:40 respectivamente. A mistura preparada para o estudo neste trabalho foi nessa mesma proporção. Para dessa forma, similar as condições reais de operação na planta industrial.

Foi escolhido, como tratamento biológico, o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) desenvolvido por ZAIAT *et al.*, (1994). O princípio dessa tecnologia é a imobilização de células em matrizes de materiais que permitem a retenção da biomassa, aumentando, assim, o volume útil do reator através de redução do volume destinado à separação do gás gerado e escoamento da água residuária próximo ao pistonado. O RAHLF foi construído, em acrílico com comprimento de 100 cm e diâmetro de 5 cm, perfazendo uma relação L/D igual a 20, e volume total de aproximadamente 1964 mL, com quatro pontos de amostragem ao longo do seu comprimento e, na parte superior, pontos para captação do gás gerado. O volume do gás produzido foi determinado por um sistema de selo hidráulico. O reator foi instalado em uma câmara revestida de isopor, termcontrolada por meio de aquecedor elétrico controlado por termostato eletrônico para manter a temperatura média a $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. O inóculo foi proveniente de reator de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB), tratando efluente da indústria de abatedouro de aves (AVICOLA Dakar- SP). O RAHLF operou em fluxo contínuo durante 306 dias.



O reator POA, utilizado para a aplicação de ozônio/UV após o tratamento biológico, foi construído em vidro de boro-silicato 7740, com 54 cm de comprimento total, 50 cm de comprimento útil, diâmetro externo de 10 cm e diâmetro interno de 6 cm, perfazendo um volume útil de 1900 mL. O compartimento externo do reator funcionou como banho termostático, no qual circulava água à temperatura ambiente, para impedir o aquecimento do reator enquanto a lâmpada UV permanecia ligada. A lâmpada de radiação ultravioleta foi inserida e fixada nesta tampa, permanecendo ao centro do reator. O modelo da lâmpada UV utilizado foi *Starlux G15T8*, de vapor de mercúrio de baixa pressão, com potência nominal de 15W, potência de radiação a 254 nm de 4,7W, comprimento de 45 cm e diâmetro de 2,6 cm. O ozônio ~~era~~ foi produzido por um gerador marca Eaglesat PXZ3507, consistindo de um gerador de oxigênio ($O_2/5$ LPM) e um ozonizador ($O_3/7g$) do tipo “descarga corona”. A dosagem específica de ozônio resultou em 0,71 $mgO_3/mgDQO$ e a dosagem aplicada por volume de radiação UV foi 3427 $W.h/m^3$.

A determinação dos AOX (Organohalogenos adsorvíveis em carbono) foi feita com base no método W9 proposto pela Scandinavian Pulp Paper and Board (SCAN, 1989), no medidor DEXTAR VERTICAL 1600. Com o propósito de identificar grupos específicos de compostos, foram estudados os valores da absorbância nos comprimentos de onda de 254 nm (compostos cromóforos com duplas ligações conjugadas responsáveis pela cor desses efluentes) e 280 nm (derivados da lignina) conforme sugerido por CEÇEN (1999).

O ensaio de toxicidade aguda avalia os efeitos, em geral severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos à substância, em curto período de tempo. Usualmente, os critérios de avaliação são a mortalidade e a imobilidade do organismo-teste (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006). Foi escolhido como organismo-teste microcrustáceo zooplancônico de água doce *Daphnia similis* (Crustacea, Branchiopoda). A manutenção da cultura e a montagem do teste foram feitas conforme metodologia descrita na norma NBR12713:2004. Os resultados foram expressos como unidades toxicológicas ($UTa = 100/CE50$), calculados conforme proposto por HAMILTON *et al.*, (1977).

RESULTADOS

As características iniciais das soluções obtidas pela mistura dos efluentes dos estágios alcalino e ácido dos efluentes do estagio de branqueamento de polpa celulósica Kraft, após ajustes do pH, é apresentado na tabela 1.

Tabela 1: Características iniciais do efluente de branqueamento

Característica	Unid	Média±Desvio padrão
pH		7,3±0,24
AOX	mg/L	22,10±1,85
UV ₂₅₄ *	cm ⁻¹	0,99±0,07
UV ₂₈₀ *	cm ⁻¹	0,46±0,02
T. aguda	UTa	15,88±1,53

* FD (1:20)

Efeito na toxicidade aguda

Embora as indústrias de papel e celulose tenham se esforçado na redução da contaminação dos efluentes líquidos, inúmeros estudos tem mostrado que estes efluentes, quando descartados em corpos d'água, são capazes de provocar alterações morfofisiológicas em diversas espécies, como por exemplo, a redução da produção de ovos em peixes (WEINHOLD, 2009). Entretanto, os mecanismos específicos através dos quais essas alterações ocorrem, não são anda inteiramente compreendidos.

Os resultados da Figura 1 mostram que, o efluente de branqueamento apresenta alta toxicidade aguda, confirmando o relatado por vários autores em relação à presença considerável de efeitos tóxicos neste tipo de efluentes (SAVANT *et al.*, 2006). Observa-se que após o tratamento anaeróbico, o efluente apresentou diminuição de 90% no efeito tóxico agudo, e após a aplicação do ozônio/UV não houve incremento, indicando que os subprodutos formados ou o residual dos compostos recalcitrantes que não foram transformados não exercem mudanças significativas em relação à mortalidade ou imobilidade para *Daphnia similis*.

Porém, SPRINGER (2000) ressalta que a ausência de efeito tóxico agudo é considerada como um indicador pouco efetivo na previsão de efeitos sutis aos organismos. Em razão disso, recomenda-se que sejam realizados estudos paralelos de toxicidade crônica. No entanto, é importante ressaltar que não é possível concluir, especificamente, que compostos ou grupos de compostos poderiam ser os agentes tóxicos. Para isso se faz necessário realizar estudos com o objetivo de isolar e identificar essas substâncias como, por exemplo, aplicar o método TIE (Toxicity Identification Evaluation).

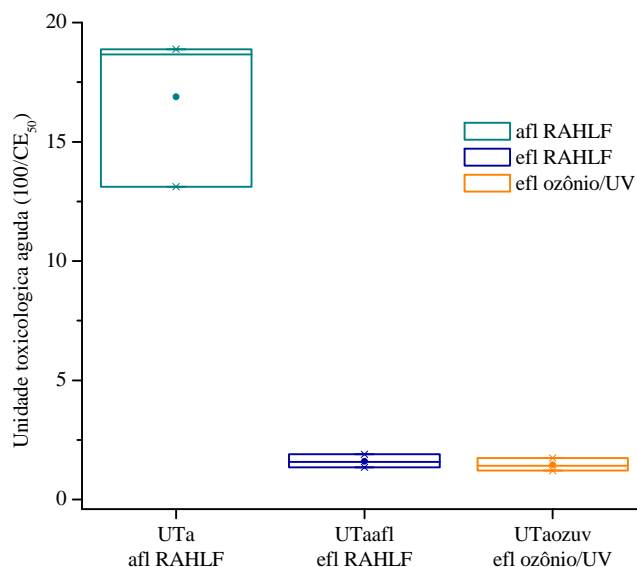


Figura 1: Valor da unidade toxicológica aguda e níveis de confiança (Maximo e mínimo para 95%) sistema integrado Bio+ ozônio/UV.

Efeito nos AOX, UV_{254} e UV_{280} .

O conteúdo de AOX que é formado durante o branqueamento de pasta celulósica depende, principalmente, da quantidade de lignina na polpa e da concentração de cloro aplicado. É conhecido que no branqueamento de polpa celulósica proveniente de madeira dura, como no caso do Eucalipto, a formação de AOX é menor em comparação com a quantidade formada no branqueamento de polpa de madeira macia (SPRINGER, 2000)

Com base nos resultados da figura 2, pode-se afirmar que, após a aplicação do ozônio/UV, ocorreram efetivamente transformações das frações de alta massa molecular dos compostos organoclorados medidos como AOX. Destaca-se que nos valores da eficiência do tratamento integrado (Bio+POA) a contribuição do ozônio/UV foi de 67%. Verificou-se esse comportamento com os valores do grau de cloração medido como AOX/COD, indicando que após a do oxidante, houve maior transformação dos AOX em relação aos outros compostos orgânicos medidos como COD (carbono orgânico dissolvido).

Em relação aos compostos orgânicos de ligações duplas conjugadas medidos como UV_{254} e derivados da lignina medidos como UV_{280} , observou-se o mesmo comportamento dos AOX, sendo que, 58% e 78% do valor da eficiência de remoção no tratamento integrado corresponde ao efeito apenas do ozônio/UV, respectivamente. O que indica como já relatado por vários autores (SIERRA- ALVAREZ *et al.*, 1994., VIDAL e DIEZ, 2005), a capacidade limitada do consórcio microbiano na biodegradação da lignina de alta massa molecular e derivados. Porém, autores como KO *et al.*, (2008), destacam que a fração da lignina de alta massa molecular, sob condições sulfetogênicas, pode ser efetivamente degradada utilizando celulose como co-substrato.

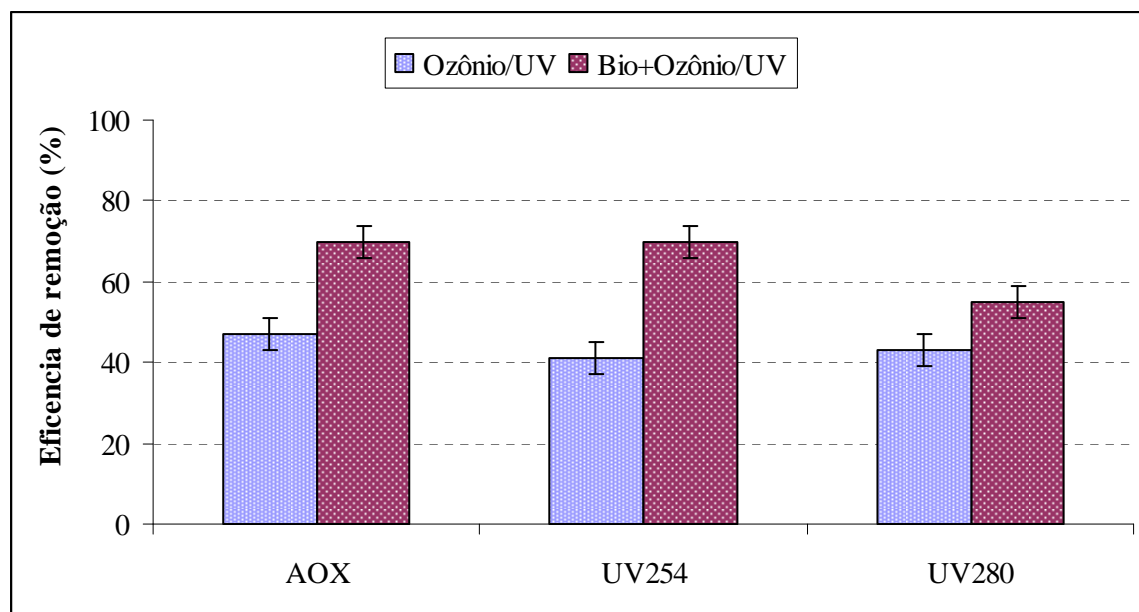


Figura 2: Eficiências médias de remoção de compostos organoclorados, UV₂₅₄ e UV₂₈₀ aplicando ozônio/UV e no sistema integrado Bio+ ozônio/UV.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A integração de processos anaeróbios de biomassa imobilizada com ozonização na presença de radiação UV favorece ligeiramente a redução de compostos organoclorados e derivados da lignina presentes em efluentes de branqueamento de polpa celulósica Kraft, observou-se que mais de 50% do valor da eficiência de remoção no tratamento integrado corresponde ao efeito da aplicação do ozônio/UV.

Evidenciou-se que os efluentes de polpa celulósica Kraft apresentam alta toxicidade aguda, que é removida significativamente no reator anaeróbio horizontal de leito fixo e não reaparece após aplicação do ozônio/UV, indicando que os subprodutos da oxidação ou residuais de compostos recalcitrantes não transformados não provocam novos efeitos tóxicos. Relacionou-se essa redução com a redução da matéria orgânica biodegradável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, M., SREEKRISHNAN, T. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research*, 5, pp.175-196, 2001
2. ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, pp.51-59, 1999.
3. BELTRAN, F., ENANAR, J., GONZALEZ, J. Industrial wastewater advanced oxidation part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research*, 31(10), pp.2415-2428, 1997.
4. CEÇEN, F.. Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes. *Water Science and Technology*, 40(11-12), pp.305-312, 1999.
5. GLAZE, W., KANG, J., CHAPIN, D. The chemistry of water-treatment process involving ozone, hydrogen-peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), pp.335-352, 1987
6. GOGATE, P., PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, pp.553-597, 2004.
7. HAMILTON, M., RUSSO, R., THURSTON, R. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environmental Science and Technology*, 11, pp.714-719, 1977.
8. IPPC. URL: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/pages/FActivities.htm>. Acesso em 28 de Novembro de 2008, 2001.



9. KO, J., SHIMIZU, Y., LKEDA, K., KIM, S., PARK, C., MATSUI, S . Biodegradation of high molecular weight lignin under sulphate reducing conditions: lignin degradability and degradation. *Bioresource Technology*, 1000 (4), pp. 1622-1627, 2009.
10. LEUNBERGER, C., GIGER, W., CONEY, R., GRAYDON, J., MOLNARKUBICA, E. Persistent chemicals in pulp mill effluents-occurrence and behavior in an activated sludge treatment plant. *Water Research*, 19(7), pp.885-894, 1985.
11. NBR 12713. Ecotoxicologia Aquática-Toxicidade Aguda - Método do Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.
12. POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Science of Total Environment*, 333, pp.37-58, 2004..
13. RANA, T., GUPTA, S., KUMAR, D., SHARMA, S., RANA, M., RATHORE, V., PEREIRA, M. Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 18, pp.1-7, 2004.
14. SCAN. W9-Test Method. Estocolmo: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, 1989.
15. SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J., KORTEKAAS, S & LETTINGA, G .Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants. *Water Science and Technology*, 29, pp.353-364, 1994.
16. SPRINGER , A. Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry. Atlanta: Tappi Press, 2000.
17. SAVANT, D., ABDUL-RAHMAN, R., RANADE, D. Anaerobic degradation of adsorbable organic haloides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, 97, pp.1092-1104, 2006.
18. VIDAL, G., DIEZ, M. Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents. *Journal of Environmental Management*, 74, pp.317-325, 2005.
19. WEINFOLD, R (2009). New Pulp Fact?, *Environmental Science and Technology*, Article ASP, January, 2009.
20. ZAGATTO, A., BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações. São Paulo: RIMA, 2006.
21. ZAIAT, M., CABRAL, A., FORESTI, E. Reator anaeróbico horizontal de leito fixo para tratamento de Águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, 11, pp.33-42, 1994.