

## II-057 - TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CELULOSE KRAFT POR REATOR DE LEITO MÓVEL COM MEIO DE SUPORTE ESPONJOSO

**Camila Peitz<sup>(1)</sup>**

Bacharel e Licenciada em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Claudia Regina Xavier<sup>(1)</sup>**

Bacharel e Licenciada em Química pela Universidade Federal do Paraná. Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Paraná. Doutora em Ciências Ambientais pela Universidade Concepción. Professora nas áreas de Química Ambiental e Tratamento de Efluentes Líquidos Industriais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Deputado Heitor de Alencar Furtado, 5000, Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, Brasil - CEP: 81020-430 - Brasil - Tel: (41) 3279-6852 - e-mail: camilapeitz@gmail.com

### RESUMO

A indústria de celulose utiliza mais de 40 m<sup>3</sup> de água por tonelada de celulose produzida, gerando altas vazões de efluente. Em geral, este apresenta altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), cor e ecotoxicidade. Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados na indústria de celulose são os tratamentos biológicos, dentre eles os sistemas de leito móvel que são eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante e cor. Além disso, há uma preocupação com a ecotoxicidade desses efluentes. Organismos testes como a *Daphnia magna* têm sido amplamente representativos na avaliação de ecotoxicidade de efluentes sendo reconhecidos também em termos de legislação. O presente trabalho visa apresentar o tratamento de efluente de indústria de celulose Kraft em reator de leito móvel (MBBR) com meios de suporte esponjoso para as remoções de matéria orgânica, compostos fenólicos totais, cor e ecotoxicidade em *D. magna*. O efluente foi caracterizado e avaliado durante o tratamento segundo os parâmetros: DBO<sub>5</sub>, DQO, cor, compostos fenólicos totais e sólidos, com ensaios realizados em triplicata para as cargas orgânicas aplicadas de 0,6 a 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Enquanto a avaliação a ecotoxicidade aguda foi realizada para o Afluente e Efluente nas mesmas cargas durante estado estacionário, seguindo a norma brasileira NBR 12713. A remoção de matéria orgânica manteve-se estável até a carga 9,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, ficando superior a 80% com relação a DBO<sub>5</sub> e superior a 42% com relação à remoção de DQO, decaindo em torno de 20% na carga 13 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. A cor e os compostos fenólicos totais tiveram um incremento de aproximadamente 20 e 40%, respectivamente, na carga 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Para a ecotoxicidade aguda, nas cargas mais elevadas, o fator de toxicidade para efluente do tratamento foi igual a 1.

**PALAVRAS-CHAVE:** MBBR, APG, Efluente Kraft, Ecotoxicidade.

### INTRODUÇÃO

No ramo da indústria de celulose o Brasil já desponta a segunda posição no ranking mundial, atrás apenas dos Estados Unidos, com uma produção superior a 18 milhões de toneladas por ano. Dentre as características das indústrias de celulose, tem-se o alto consumo de água em seus processos, onde são consumidos valores superiores a 40 m<sup>3</sup> de água por tonelada de celulose produzida, o que, consequentemente acaba por gerar grandes volumes de efluentes. Em geral, esse efluente é abundante em matéria orgânica oriunda de altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), além de apresentar alto teor de sólidos suspensos (SS), cor, compostos fenólicos, lignina e seus derivados (IBÁ, 2017; TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017).

Os tratamentos biológicos, como lodos ativados, reatores de leito móvel e lagoas são comumente utilizados, para o tratamento de efluentes industriais, com objetivo a remoção de matéria orgânica, sendo eficientes não apenas nas remoções de matéria orgânica, mas também de ecotoxicidade (SPERLLING, 2002).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar remoções de matéria orgânica, compostos fenólicos totais, cor e ecotoxicidade aguda em *D. magna* no tratamento de efluente de celulose Kraft através do reator de leito móvel usando meio de suporte esponjoso.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado foi gentilmente cedido por uma indústria de celulose, onde foi coletado antes do tratamento biológico. Após a coleta, este foi transportado, armazenado ao abrigo da luz e mantido a 4°C em galões de 25 L (ABNT, 1987). Tanto o Afluente (efluente bruto) quanto o Efluente (efluente tratado) foram caracterizados em relação aos parâmetros físico-químicos: DBO<sub>5</sub> (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) (APHA, 2012), cor e compostos fenólicos totais (Chamorro et al., 2005), ecotoxicidade aguda (ABNT, 2016) e sólidos (APHA, 2012).

O tratamento biológico ocorreu em reator de fluxo contínuo, com 1 L de capacidade e com meios de suporte esponjoso APG (Aquaporousgel®) para crescimento da biomassa microbiana com proporção de 10% de volume do reator. A operação do reator MBBR deu-se em 3 cargas orgânicas volumétricas (COV) distintas em tempo total de 63 dias de operação (Tabela 1). A mudança de carga foi realizada logo que o sistema atingia o estado estacionário.

**Tabela 1: Estágios relativos ao tratamento por reator MBBR e suas respectivas cargas orgânicas volumétricas**

Estágio	COV (kg <sub>DQO</sub> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	TDH (h)	Tempo de operação (d)
1	0,6	13,3	30
2	9,0	2,7	18
3	13,0	2,2	15

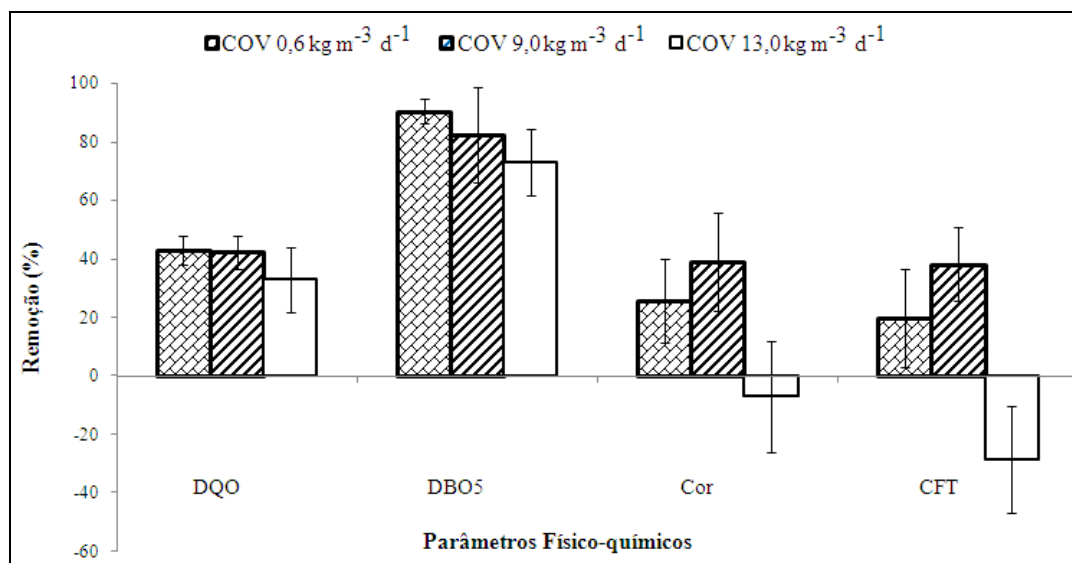
Para avaliação da ecotoxicidade aguda, as amostras filtradas do Afluente e Efluente do reator MBBR operando no estado estacionário foram todas avaliadas de acordo com a norma NBR 12713 de Ecotoxicologia Aquática com o organismo *Daphnia magna*. O Fator de Toxicidade (FT) estimado representa quantas vezes o efluente deveria ser diluído para tornar-se próprio para descarte em corpos d'água (Arenzon et al., 2008; ABNT, 2016).

O biofilme bacteriano livre (suspensão) e aderido ao meio de suporte esponjoso foi analisado por adequação do método de APHA (2012) no qual amostras do meio suporte APG, que continham os sólidos aderidos, foram submetidos a banho de ultrassom no volume de 100 mL em água deionizada por 1 (uma) hora, sendo sequencialmente conduzido conforme a seção 2540E (APHA, 2012). Estas determinações foram realizadas em triplicata ao final de cada carga orgânica volumétrica (COV) aplicada.

## RESULTADOS

### REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, COR E COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

Na Figura 1 são apresentadas as remoções médias durante o tratamento do efluente de celulose Kraft em reator MBBR. Nela se observa que o sistema mostrou eficiência média de 43% de remoção de DQO na carga mais baixa, mantendo-se estável, com pouco mais de 42% de remoção deste parâmetro na COV 9,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> e decaindo a quase 33%, em média, para a carga 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, uma queda de mais de 20% comparando-se com as cargas anteriores.



**Figura 1: Remoções obtidas no reator MBBR tratando efluente de celulose Kraft.**

Com relação à remoção de DBO<sub>5</sub> foi verificado o decréscimo de quase 10% na remoção média, da carga 0,6 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> para a COV 9,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> e novamente uma queda de quase 20% entre as duas cargas maiores. Uma possível causa na redução da remoção de DBO<sub>5</sub> pode estar relacionada à razão DBO<sub>5</sub>/DQO do Afluente, apresentada na Tabela 2, em que para a carga 0,6 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> a razão foi de 0,34 em média, indicando um Afluente mais propício ao tratamento biológico que os das demais cargas. Apesar da amplitude desta variação na razão DBO<sub>5</sub>/DQO, outros trabalhos revelam que isso não é incomum em efluente oriundo de processo industrial (TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017).

Para as cargas mais altas a razão DBO<sub>5</sub>/DQO foi inferior a 0,20, o que indica maior recalcitrância destas amostras, ou seja, maior presença de compostos derivados de lignina, compostos aromáticos e fenólicos, todos de difícil biodegradação e com elevada cor como proposto por Almeida et al., (2004) e Maria et al., (2014).

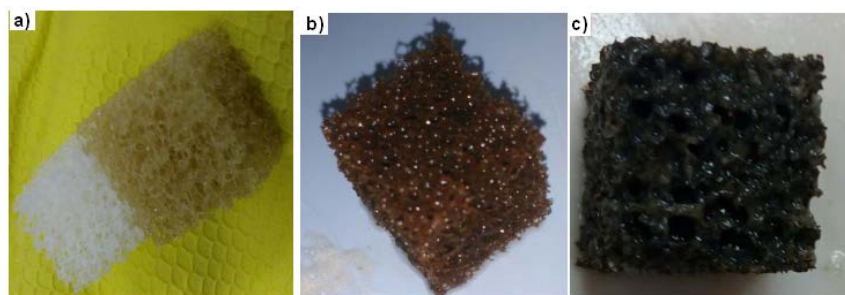
**Tabela 2: Caracterização do efluente Kraft, biodegradabilidade e tempo de detenção hidráulica**

Estágio	COV (kg <sub>DQO</sub> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	DBO <sub>5</sub> /DQO
1	0,6	363,5 ± 53,7	123,4 ± 23,5	0,34
2	9,0	1116,8 ± 77	222,6 ± 41,0	0,20
3	13,0	1084,1 ± 101	139,7 ± 101,5	0,12

Outra possível razão para a queda na eficiência da remoção de matéria orgânica no tratamento na mais alta carga aplicada, 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, poderia ser a saturação do meio de suporte segundo o tempo de operação decorrido no MBBR (TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017).

Com relação à remoção de cor apresentada, na Figura 1, se observou maior remoção deste parâmetro na carga 9,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, chegando a 39%, em média, o que não era esperado em um tratamento biológico, no qual se observa um incremento da cor aparente do efluente em reatores similares ao de leito móvel (WAHYUDIONO et al., 2008; XAVIER et al., 2009; VILLAMAR et al., 2009; KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

Esse comportamento pode ser explicado devido aos meios de suportes esponjosos terem adsorvido a cor do efluente durante o tratamento por MBBR, ou seja, os compostos lignínicos presentes no efluente de indústria de celulose Kraft são os principais responsáveis pela cor aparente e estes foram adsorvidos pelo material esponjoso do APG, o qual inicialmente era branco e já nos primeiros dias de operação do reator se tornaram escuros, sendo que esta coloração mudou de marrom para preto por volta de 45 dias de operação, como mostra a Figura 2.



**Figura 2: Meio suporte APG a) antes da partida do reator e com dois dias de operação b) 30 dias de operação c) 45 dias de operação.**

Com o aumento da carga, 9,0 para 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, houve um decréscimo na remoção de cor e compostos fenólicos totais (Figura 1), possivelmente devido à saturação do meio suporte APG, evitando assim a adsorção de cor. Enquanto a remoção de matéria orgânica diminuiu cerca de 20% durante a mudança de carga, os compostos específicos deixaram de ser removidos de cerca de 40% e passaram a ser produzidos no meio em cerca de 20% para cor e quase 40% para CFT. Estes poderiam estar sendo dessorvidos dos suportes APG ou ainda poderiam estar sendo gerados por um mecanismo de policondensação – dessorção das estruturas da lignina (LARREA et al., 1989).

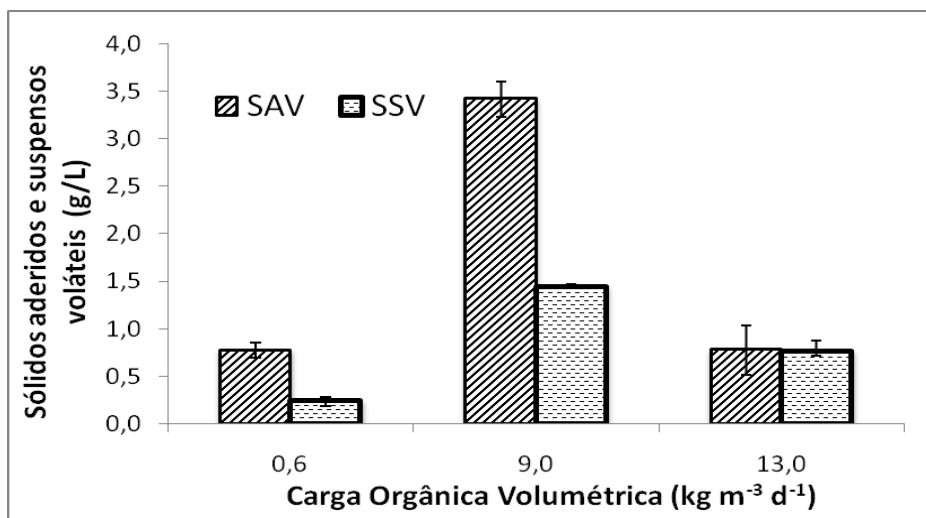
Com relação à remoção para compostos fenólicos totais (CFT), também apresentada na Figura 1, verifica-se valores acima de 38% na carga 9,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, decrescendo a valores negativos, o que indica um incremento nos compostos fenólicos totais, este fato pode ter sido agravado pela baixa biodegradabilidade do efluente ou o aumento da aeração durante o tratamento, o qual fragmenta a macromolécula de lignina a compostos menores e mais estáveis como derivados fenólicos (WAHYUDIONO et al., 2008).

## REMOÇÃO DE ECOTOXICIDADE AGUDA

Com relação à ecotoxicidade aguda, para a COV 0,6 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, foi verificado um aumento na ecotoxicidade, na qual o fator de toxicidade (FT) aumentou de 2 para 4 após o tratamento biológico, podendo ser associado a liberação de sólido branco do meio de suporte empregado, mesmo assim, nas COV's 9,0 e 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> houve a redução de ecotoxicidade de FT=2 para FT=1, indo de encontro ao exigido pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) nº 081/10 que dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes lançados em corpos d'água no estado do Paraná. Para efluentes de celulose e papel, o FT aceitável atualmente é de 2 em transição para 1, evidenciando a importância no controle da ecotoxicidade destes efluentes por parte das indústrias produtoras de celulose e papel.

## AVALIAÇÃO DOS SÓLIDOS ADERIDOS AO MEIO DE SUPORTE E SUSPENSOS NO REATOR MBBR

Na Figura 3 se apresenta o resultado da quantificação da biomassa aderida ao meio suporte (SAV) e suspensa no MBBR (SSV) medida durante o estado estacionário. Nela é possível observar que, quanto a SAV, houve um aumento que chegou a 3,42 g L<sup>-1</sup> na carga 9,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> e uma diminuição destes para 0,77 g L<sup>-1</sup> na COV 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. A biomassa suspensa, Figura 3, atingiu concentrações de 1,43 g L<sup>-1</sup> na carga 9,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, valor próximo a faixa de 1,5–5,0 g L<sup>-1</sup> característica de lodos ativados convencionais operados por outros autores (Xavier et al., 2009), sendo verificado, também, um decréscimo para a carga 13,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, chegando a 0,75 g L<sup>-1</sup>. Este decréscimo de sólidos pode ter ocorrido devido à presença de compostos orgânicos recalcitrantes que poderiam prejudicar a estabilidade do biofilme (TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017), deixando a biomassa aderida em quantidade similar a biomassa livre. Com isso, verificou-se, no geral, uma maior concentração de sólidos voláteis nos meios suportes esponjosos comparado aos suspensos no meio.



**Figura 3: Sólidos aderidos (SA) e suspensos (SS) voláteis em reator MBBR com meio suporte esponjoso.**

Na Tabela 3 são apresentadas as relações SSV/SST nas distintas cargas aplicadas durante o tratamento por reator MBBR com meio suporte esponjoso APG.

Tabela 3: Relação SSV/SST das cargas aplicadas			
COV (kg <sub>DQO</sub> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0,6	9,0	13,0
SSV/SST	0,38	0,64	0,14
SAV/SAT	0,66	0,89	0,59

Para a COV 0,6 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> a relação foi de 0,38, indicando um lodo estabilizado, com o aumento da carga essa relação subiu para 0,64, indicando um lodo jovem com alto teor de matéria orgânica. Na COV 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, este valor foi reduzido para 0,14 voltando a ser um lodo estabilizado e com baixo teor de matéria orgânica (SPERLLING, 2002).

## CONCLUSÕES

A remoção de matéria orgânica do efluente de celulose Kraft em escala de bancada manteve-se estável até a carga 9,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, ficando superior a 80% com relação a DBO<sub>5</sub> e superior a 42% com relação à remoção de DQO. Em ambos os parâmetros, para a carga 13,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, houve um decréscimo, em torno de 20%, estando relacionada à elevada COV aplicada, ao baixo valor de biodegradabilidade e a possível dessorção do meio de suporte durante a operação, indicando uma extrapolação da capacidade do reator de leito móvel em tratar efluente de celulose Kraft com baixa biodegradabilidade.

Os compostos específicos medidos através dos parâmetros cor e compostos fenólicos totais tiveram um incremento de aproximadamente 20 e 40%, respectivamente, na COV 13,0 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>.

Para a ecotoxicidade aguda, nas cargas mais elevadas, os valores obtidos dos efluentes do reator MBBR com suporte esponjoso estão de acordo com a legislação estadual vigente, na qual o fator de toxicidade para efluente de indústria de celulose e papel é no máximo igual a 2. O tratamento por MBBR com meio de suporte esponjoso foi eficaz para adequar o efluente a exigência legal, inclusive em carga orgânica volumétrica elevada, como 13,0 kg<sub>DQO</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>.

O incremento dos sólidos aderidos ao suporte está de acordo com a elevada área superficial do meio suporte, contudo a presença de compostos orgânicos recalcitrantes prejudicou a estabilidade do biofilme, deixando a biomassa aderida em quantidade similar a biomassa livre em torno de 0,75 g L<sup>-1</sup>.



Assim verificou-se o efeito de biodegradabilidade de efluente Kraft e de carga orgânica aplicada na eficiência de remoção, no crescimento de biomassa e na menor matéria orgânica associada à biomassa suspensa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2016.
2. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.
3. ALMEIDA, E., ASSALIAN, M.R., ROSA, M.A., DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*. Volume 27: p. 818-824. 2004.
4. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION in Standard Methods for the Examination of Water And Wastewater. 23° ed.. Washington: American Public Health Association, 2012.
5. ARENZON, A; PEREIRA NETO, TJ, GERBER, W. **Manual sobre toxicidade de efluentes industriais**. Porto Alegre: CEP SENAI de artes gráficas Henrique d'Ávila Bertaso, 2008.
6. CHAMORRO S., XAVIER, C.R., HERNÁNDEZ, V., BECERRA, J., VIDAL, G. Aerobic removal of stigmaterol contained in kraft mill effluents. *E- J. Biotechnol.* Volume 12(2): p. 1-7. 2009.
7. IBÁ – Relatório Anual 2017. <<https://goo.gl/PNUfxg>> Acessado em 10 de fevereiro de 2018.
8. KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 114, p. 326–342, 2015.
9. KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHASRI, C.; CHOMSURIN, C. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 142, Issues 1–2, p. 250–257, 2007.
10. LARREA, L., FORSTER, C.F, MELÉ, D. Changes in lignin during diffused air activated sludge treatment of kraft effluents. *Water Research*, vol. 3 (9), 1073–1080, 1989.
11. MARIA, M.A., LANGE, L.C.; AMARAL, M. Avaliação da toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica pré e pós-degradação biológica. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Volume 19: p. 417-422. 2014.
12. PARANÁ – Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução 081/2010. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Curitiba, 2010.
13. SPERLING, M. von. *Lodos ativados*. 2. ed. ampliada. Belo Horizonte, MG: UFMG. 428 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 4). ISBN 8570411294. 2002.
14. TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 78. p. 764-772, 2017.
15. VILLAMAR, C.A.; JARPA, M.; DECAP, J.; VIDAL, G. Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of Kraft mill effluents from *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* as raw material. *Water Science & Technology*. Volume 59, Issue 3, p. 507-514, 2009.
16. WAHYUDIONO, MS; SASAKI, M.; GOTO, M. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Volume 47, Issues 9–10, p. 1609-1619, 2008.
17. XAVIER C.R., MOSQUERA-CORRAL A., BECERRA J., HERNÁNDEZ, V., VIDAL, G. Activated sludge versus aerated lagoon treatment of kraft mil effluents containing  $\beta$ -sitosterol and stigmaterol. *J.Environ. Sci. Health, A-Tox./Haz. Subst. Environ. Eng.* Volume 44: p. 327-335. 2009.