



## II-365 – REMOÇÃO DE SULFATO E MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE RECICLAGEM DE PAPEL E INDÚSTRIA DE PAPEL KRAFT POR PROCESSO ANAERÓBIO

**Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic<sup>(1)</sup>**

Engenheira Civil EESC – USP; Mestre em Hidráulica e Saneamento EESC – USP; Doutor em Hidráulica e Saneamento EESC – USP; Pós-doutorado pela EESC – USP; Pós-doutoranda Sênior CNPq UFSCAR.

**Diego Ruas<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa; Mestre em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP; Doutorando em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP.

**Tatiana Rodrigues<sup>(3)</sup>**

Engenharia Civil pela Universidade Militar (Bogota- Colombia); Mestra em Engenharia Civil- Ambiental pela Universidade de los Andes (Bogota- Colombia); Especializacao em Planejamento Ambiental e Manejo Integrado dos Recursos Naturales pela Universidade Militar (Bogota- Colombia); Doutoranda em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP.

**Eduardo Cleto Pires<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Mecânico EESC – USP; Mestre em Engenharia Mecânica pela PUC-RJ; Doutor e Livre-Docente em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento EESC-USP; Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

**Eugenio Foresti<sup>(5)</sup>**

Engenheiro Civil EESC – USP; Mestre em Hidráulica e Saneamento EESC – USP; Doutor em Hidráulica e Saneamento EESC – USP; Pós Doutor pela University of New Castle Upon Tyne, Inglaterra; Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC- USP.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia Química. Rodovia Washington Luis, Km 235 - Caixa Postal 676 , CEP 13565-905 - São Carlos - SP - [marciadamianovic@terra.com.br](mailto:marciadamianovic@terra.com.br)

### RESUMO

As leis ambientais têm se tornado mais restritivas, invocando medidas de controle de poluição, em especial relacionadas à fabricação de papel, que produz efluentes com conteúdo de matéria orgânica e sulfato. A remoção conjunta de compostos oxidados de enxofre e matéria orgânica pela via sulfetogênica apresenta-se como opção para o tratamento dessa classe de águas residuárias. Entretanto, dados sobre tratamento de efluentes industriais reais são ainda escassos. Este trabalho apresenta dados sobre a operação de dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo em escala de bancada, um tratando efluente de indústria de papel “kraft” (R1) e o outro efluente de uma indústria de reciclagem de papel (R2) visando a remoção de compostos oxidados de enxofre e matéria orgânica. As eficiências de remoção de sulfato foram quase totais para ambos os reatores (R1:  $98,1 \pm 3,9\%$  e R2:  $94,8 \pm 4,1\%$ ), indicando a disponibilidade de doadores de elétrons para sulfetogênese. R1 apresentou eficiência de remoção média de DQO de  $60,1 \pm 2,6\%$  e R2 de  $90,8 \pm 3,9\%$ , relacionadas às frações biodegradáveis de cada um dos efluentes estudados. Os resultados indicaram que as vias sulfetogênica e metanogênica combinadas em um mesmo reator possibilitaram a redução de sulfato e a remoção da fração biodegradável dos efluentes industriais. Sulfeto, considerado um composto de enxofre ambientalmente indesejado, foi o principal composto sulfuroso produzido. Entretanto a sulfetogênese pode ser o primeiro passo para transformação de sulfato em enxofre elementar, que possui elevado valor agregado e pode ser reusado, contribuindo para sustentabilidade do tratamento de efluentes.

**PALAVRAS CHAVES:** digestão anaeróbia; indústria de papel; indústria de reciclagem de papel; reator de filme fixo; sulfato.

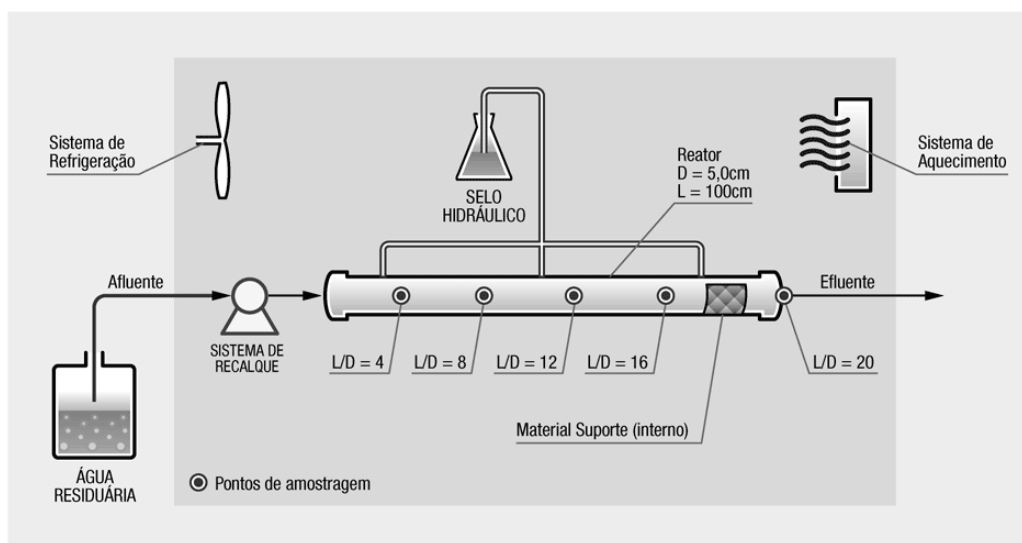
## INTRODUÇÃO

Papel é um dos produtos manufaturados mais importantes devido aos seus diversos usos e custo acessível. Fibras vegetais são utilizadas como a principal fonte de matéria orgânica e os processos industriais consomem elevada quantidade de água e sulfato. As leis ambientais têm se tornado mais restritivas, invocando medidas de controle de poluição, em especial relacionadas à fabricação de papel. O reúso da água e o desenvolvimento de políticas de “descarga zero” são políticas a serem empregadas. A indústria de reciclagem e papel está alinhada com as políticas ambientais, uma vez que reutiliza a matéria prima e consome menores quantidades de compostos sulfurosos e clorados, tornando o tratamento de seus efluentes por processo anaeróbio mais facilmente realizado. A remoção conjunta de compostos oxidados de enxofre e matéria orgânica pela via sulfetogênica apresenta-se como opção para o tratamento dessa classe de águas residuárias. O tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo sulfato e matéria orgânica tem sido testado em outras configurações de reatores, como reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) (Harada *et al.*, 1994; Omil *et al.*, 1996; Lens *et al.*, 2000 and Weijma *et al.*, 2003). O reator anaeróbio horizontal e leito fixo (RAHLF) (Foresti *et al.*, 1995) possui características positivas para o tratamento dessas águas residuárias, como o fluxo predominantemente pistonado, favorecendo a participação de diferentes microrganismos/reações ao longo de seu comprimento. Exemplos positivos de sua aplicação para águas residuárias sintéticas contendo sulfato e matéria orgânica foram obtidos por Loaiza *et al.* (1999) e Damianovic and Foresti (2007). Entretanto, dados sobre efluentes industriais reais são ainda escassos. Este trabalho apresenta dados sobre a operação de dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo em escala de bancada, um tratando efluente de uma indústria de reciclagem de papel e outro efluente de indústria de papel “kraft”, visando a remoção de compostos oxidados de enxofre e matéria orgânica.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Reatores

Dois reatores anaeróbios de fluxo horizontal e microrganismos imobilizados (RAHLF - Figura 1) em escala de bancada (volume total de 1991 mL; diâmetro ( $D=5$  cm), preenchidos com espuma de poliuretana (cubos com 5mm de aresta) como material suporte foram utilizados neste experimento. Os reatores RAHLF possuem 4 pontos de amostragem igualmente espaçados ao longo de seu comprimento ( $L = 1$  m), possibilitando o acompanhamento das reações de remoção dos compostos de interesse. O protocolo de inoculação e partida estão descritos em Damianovic *et al.* (2006). R1 foi alimentado com água residuária de indústria de reciclagem de papel e R2 foi alimentado com efluente de indústria de papel “kraft”. Os afluentes foram suplementados com soluções de macro-nutrientes, solução de metais e vitaminas. O pH dos afluentes foi mantido próximo a 7,5 pela adição de NaOH. Os reatores foram operados a tempo de retenção hidráulica (TDH) of  $12 \pm 1$  horas a  $30 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ .



**Figura 1: Esquema dos reatores anaeróbios com fluxo horizontal e microrganismos imobilizados (RAHLF)**



### Projeto do experimento

R1 foi previamente adaptado às águas residuárias de indústria de papel kraft, e este estudo refere-se ao período em que a sulfetogênese havia sido estabelecida. R2 foi adaptado à sulfetogênese com água residuária sintética contendo matéria orgânica e sulfato. Ambos os reatores apresentavam atividade sulfetogênica e metanogênica durante o período de estudo e mantiveram-se em estado estacionário dinâmico. O período operacional foi de 60 dias para R1 e 120 para R2.

As características das águas residuárias afluentes aos reatores estão apresentadas na tabela 1. As concentrações de sulfato foram as determinadas nos efluentes industriais após tratamento preliminar, em que sólidos em suspensão foram parcialmente eliminados.

**Tabela 1. Características médias das águas residuárias industriais afluentes a R1 e R2**

Reator	DQO (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	Sulfato (mg/L)
1	2270 ± 75	840 ± 60	500 ± 55
2	1718 ± 195	880 ± 64	220 ± 35

### Métodos analíticos

Concentrações de sulfato e DQO no afluente e efluente dos reatores foram utilizadas para avaliar o desempenho de remoção de matéria orgânica e sulfato. Amostras foram retiradas dos afluentes, efluentes e dos pontos intermediários dos RAHLFs, para realização de perfis de concentração de DQO, sulfato, sulfeto, ácidos orgânicos visando interpretar as reações envolvidas. No cálculo da eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) foram subtraídas as concentrações de sulfeto, calculadas estequiometricamente.

Concentrações de DQO, sulfato e sulfeto foram determinadas de acordo com APHA (1998). Ácidos Voláteis (AV) foram determinados por cromatografia gasosa em GC/FID em cromatógrafo HP 6890 equipado com coluna HP INNOWax n 30mm x 0.25mm x 0.25µm (Moraes *et al.*, 2000).

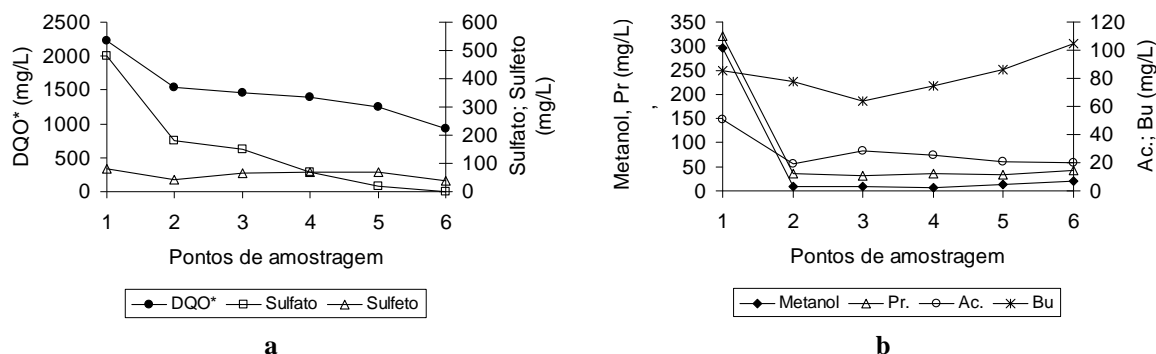
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Desempenho dos reatores

As eficiências de remoção de sulfato foram quase totais para ambos os reatores (R1: 98,1 ± 3,9% e R2: 94,8 ± 4,1%) indicando a disponibilidade de doadores de elétrons para sulfetogênese. R1 apresentou eficiência de remoção média de DQO de 60,1 ± 2,6% e R2 de 90,8 ± 3,9%. A menor eficiência de remoção de DQO em R1 esteve associada à diferença na composição das águas residuárias, uma vez que a matéria orgânica da indústria de papel kraft apresenta parcela significativa com características recalcitrantes (relação DBO/DQO = 0,37).

### Reações envolvidas no processo: Redução de sulfato e degradação de matéria orgânica

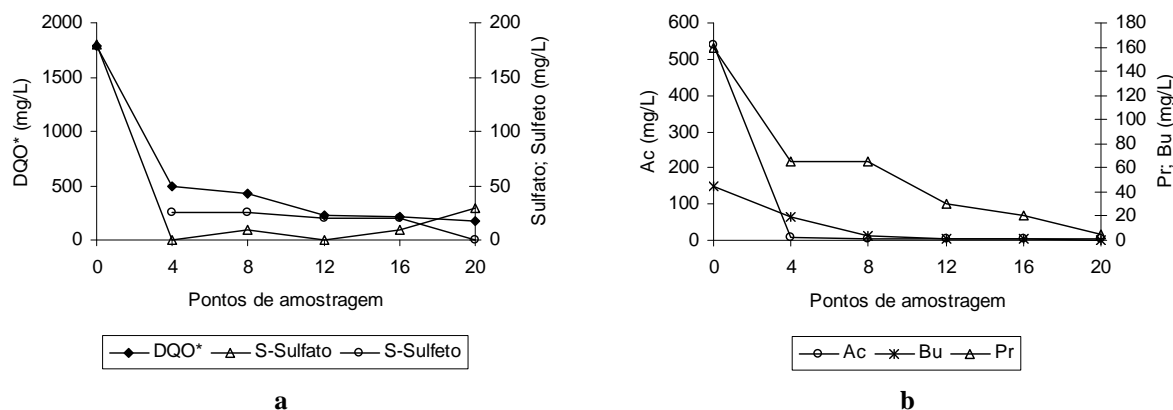
Em R1, redução importante de sulfato ocorreu na primeira seção do reator (Figura 2a), entretanto remoção complementar foi observada nas demais seções. A remoção de matéria orgânica ocorreu primeiramente pelo consumo de metanol e propionato (Figura 2b), este estimulante da sulfetogênese (Hansen *et al.*, 1994). Remoção complementar de DQO ocorreu nas seções subsequentes do reator pelas vias sulfetogênica (remoção complementar de sulfato) e metanogênica, corroborada pela presença de metano no biogás (dado não apresentado). A fração remanescente de DQO esteve associada à fração não facilmente biodegradável, avaliada indiretamente pela baixa relação DBO<sub>5</sub>/DQO.



**Figura 2. Perfil de concentrações em R1 (a) DQO\*, Sulfato e Sulfeto; (b) ácidos voláteis e álcoois**

Em R2, sulfato foi consumido concomitantemente à remoção de DQO\* nas primeiras seções do reator (Figura 3a). Ácidos voláteis (VFA) presentes no efluente industrial, entre eles propionato, e outros compostos orgânicos foram doadores de elétrons eficientes para sulfetogênese (Figura 3b). Os VFA foram completamente consumidos ao longo do reator por microrganismos acetoclásticos (arqueias metanogênicas-AM e bactérias redutoras de sulfato - BRS). A participação de arqueias metanogênicas foi evidenciada pela presença de metano no biogás (60 a 70% de  $\text{CH}_4$ ). Harada et al. (1994) e Ghigliazza et al. (2000) também reportaram o papel da sulfetogênese na degradação de propionato, mediada por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Mizuno et al. (1994) verificaram a conversão de butirato a acetato por BRS e seu consumo subsequente por AM. A diminuição da concentração de sulfeto ao longo do reator está associada a alterações no estado de oxidação do enxofre (dados não apresentados).

A água residuária de indústria de reciclagem de papel, utilizada em R2, caracterizou-se pelas relações DQO/Sulfato superiores à determinada estequiometricamente para oxidação da matéria orgânica pela via sulfetogênica. Portanto, a participação de arqueias metanogênicas para remoção da matéria orgânica remanescente e do produto da oxidação incompleta da matéria orgânica pelas BRS foi uma importante via para remoção de matéria orgânica.



**Figura 3. Perfil de concentrações em R2 (a) DQO\*, Sulfato e Sulfeto; (b) ácidos voláteis**

O sulfeto produzido poderá ser transformado em enxofre elementar e recuperado para reúso em processo industrial. Portanto, a redução de sulfato obtida neste estudo sinaliza que esta pode ser considerada parte de um sistema sustentável de tratamento dessa classe de águas residuárias.

## CONCLUSÃO

A configuração de reator utilizada (RAHLF) foi eficiente para remoção de matéria orgânica e sulfato, com eficiências de remoção de sulfato superiores a 94% para ambas as águas residuárias testadas. A remoção da fração biodegradável da matéria orgânica também foi eficiente.



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Brazil. Os autores agradecem à FAPESP e CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelas bolsas de pesquisa concedidas e a “São Carlos – Indústria de Papel e Embalagens” e à “RIPASA” pelo fornecimento dos efluentes líquidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> edn. American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environmental Federation, Washington, DC, USA, 1995.
2. DAMIANOVIC, M.H.R.Z., SAKAMOTO, I.K., FORESTI E.. Biofilm adaptation to sulphate reduction in anaerobic immobilized biomass reactors submitted to different COD/Sulphate ratios. *Water Science and Technology* 54(2), 119-126, 2006.
3. DAMIANOVIC, M.H.R.Z., FORESTI, E. Anaerobic degradation of synthetic wastewaters at different levels of sulphate and COD/sulphate ratios in horizontal-flow anaerobic reactors (HAIB). *Environmental Engineering Science* 24 (3) 383-393, 2007.
4. GHIGLIAZZA, R., LODI, A., ROVATTI, M. Kinetic and process consideration on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulphates. *Resources Conservation & Recycling*, 29, 181-194, 2000.
5. FORESTI E, ZAIAT M, CABRAL AKA, DEL NERY V. Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 12, 235-239, 1995.
6. HARADA, H., UEMURA, S., MOMONOI, K. Interaction between Sulphate-Reducing Bacteria and Methane-producing Bacteria in UASB Reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate. *Water Research*, 28, 355-367, 1994.
7. HANSEN, T.H. Metabolism of Sulphate-Reducing Prokaryotes. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66, 165-185, 1994.
8. LENS, P.N.L., OMIL, F., LEMA, J.M., HULSHOFF POL, L.W. Biological treatment of sulphate-rich wastewaters. In *Environmental Technology to Treat Sulphur Pollution*, IWA Publishing Eds. P.N.L. Lens and L. Hulshoff Pol, London, 2000.
9. LOAIZA DC, ZAIAT M, FORESTI E. Performance of horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate subjected to decreasing COD to Sulfate ratio. *Water Science and Technology*, 39(10-11), 99-106, 1999.
10. MIZUNO, O., LI, Y.Y., NOIKE, T. Effects of sulphate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulphate reduction for butyrate. *Water Science and Technology*, 30, 45-54, 1994.
11. MORAES, E.M., ADORNO, M.A.T., ZAIAT, M., FORESTI, E. Volatile Acid Determination by Gas Chromatography in Anaerobic Reactor Effluents Treating Solid and Liquid Wastes (in portuguese). In: *Proceedings of the VI Latin-American Workshop and Seminar on Anaerobic Digestion*. Recife-PE, Brazil, November 6-9, 2000. Editora Universitária da UFPE, Recife. 2: 235-238, 2000.
12. OMIL, F., LENS, P., HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA, G. Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, 31, 699-710, 1996.
13. WEIJMA, J., CHI, T-M, HULSHOF POL, L.W., STAMS, A.J.M., LETTINGA, G. The effect of sulphate on methanol conversion in mesophilic Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactors. *Process Biochemistry*, 38, 1259-1266, 2003.