

## II-118 - AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CELULOSE COM MEIO DE SUPORTE AQUAPOROUSGEL (APG) EM REATOR SEQUENCIAL EM BATELADA (RSB)

**Julie Christine Duarte<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

**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>:** R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Campo Comprido, Curitiba - PR, Brasil, 81280-340- Tel: +55 (41) 3279-6852 - e-mail: [julieduarte@alunos.utfpr.edu.br](mailto:julieduarte@alunos.utfpr.edu.br)

### RESUMO

A produção brasileira de celulose vem sendo impulsionada no cenário mundial, aumentando a geração de resíduos e efluentes. O processo Kraft, utilizado na obtenção da celulose, gera efluentes que apresentam matéria orgânica (DQO e DBO<sub>5</sub>) cor, compostos fenólicos e demais compostos específicos. Com o objetivo de avaliar o desempenho e a viabilidade do tratamento de efluente de celulose com um meio suporte esponjoso, o presente estudo contou com o uso do meio suporte comercial AquaPorousGel (APG) fornecido pela indústria japonesa Nisshinbo®. O APG de 1,0 cm<sup>3</sup> foi utilizado em reatores sequenciais em batelada (RSB) e foram avaliados três modelos: o primeiro sem APG para fins de controle, o segundo e terceiro com 10% de seu volume contendo respectivamente APG livre e APG confinado. Trabalhou-se com as COV's (Carga Orgânica Volumétrica) 4,0 e 9,0 kg-DQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>, constatando que o reator com APG livre apresentou melhor desempenho nas remoções da maioria dos parâmetros avaliados.

**PALAVRAS-CHAVE:** AQUAPOROUSGEL, Efluente, Batelada, Celulose, Kraft.

### INTRODUÇÃO

O papel é um dos materiais mais versáteis conhecidos (SANTOS et al., 2001). Suas propriedades químicas e mecânicas permitem diversas aplicações, tais como o uso na escrita, impressão, higiene, embalagens e diversos outros segmentos. A matéria prima do papel é a celulose, polissacarídeo formado pela ligação de monômeros de glicose durante a fotossíntese. As fibras celulósicas podem ser longas, provenientes de *pinus* ou curtas, provenientes de eucalipto, apresentando rigidez e resistência entre as fibras devido a lignina (PILO-VELOSO, 1993).

Estima-se que para produzir uma tonelada de papel são consumidas cerca de 20 árvores de eucalipto. No Brasil, principalmente na região Sul, a produção baseia-se no reflorestamento. A produção brasileira de celulose subiu 3,8% em 2017, atingindo o volume recorde anual de 19,5 milhões de toneladas (IBÁ, 2018). O Paraná, estado localizado na região Sul do país, aumentou a exportação de celulose em cerca de 112 vezes nos últimos seis anos, passando a ocupar o sétimo lugar entre os produtos exportados em 2017 e a quarta colocação já no primeiro trimestre de 2018 (SECEX, 2018).

A demanda cada vez maior na área de celulose fomenta o desenvolvimento de pesquisas, a fim de otimizar o processo de produção e de tratamento dos efluentes gerados pela indústria. O processo químico de polpação mais utilizado no Brasil é o processo Kraft, onde a madeira picada (cavacos) é submetida à reação com Hidróxido de Sódio (NaOH) e Sulfeto de Sódio (Na<sub>2</sub>S) a alta pressão e temperatura. Com o objetivo de branquear a celulose, a polpa obtida no processo anterior é lavada em vários estágios, utilizando diferentes produtos químicos. O tratamento do efluente gerado é realizado principalmente em lagoas de aeração através da degradação de compostos orgânicos solúveis por bactérias aeróbias, solucionando parte da poluição gerada

ao longo do processo. Esses efluentes apresentam matéria orgânica (DQO e  $\text{DBO}_5$ ), cor, compostos fenólicos (CFT), entre outros. Visando otimizar a remoção desses compostos, alternativas vem sendo estudadas e aplicadas (XAVIER et al., 2011). No presente estudo, efetuou-se o tratamento de efluente Kraft com Reatores Sequenciais em Batelada (RSB) modificados com leito móvel AquaPorousGel (APG), com volume de  $1,0 \text{ cm}^3$ . As paredes da estrutura do leito móvel absorvem água, fornecendo uma superfície hidrofílica ideal para o desenvolvimento das bactérias que degradam os produtos químicos (NISSHINBO, 2017). Na literatura são encontradas pesquisas no tratamento de efluentes utilizando às COV's (Carga Orgânica Volumétrica)  $4,0$  e  $9,0 \text{ kg} \cdot \text{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  em tratamentos alternativos como Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR) (PEITZ; XAVIER, 2014) e Lodo Ativado (LA) (ASSUNÇÃO; XAVIER, 2015).

## OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho e a aplicação do tratamento de efluente Kraft com AquaPorousGel em Reator Sequencial em Batelada (RSB-APG) nas COV's  $4,0$  e  $9,0 \text{ kg} \cdot \text{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ .

## METODOLOGIA

O efluente de celulose foi cedido gentilmente por uma indústria da região de Curitiba e após a coleta este foi refrigerado à  $4^\circ\text{C}$  na ausência de luz. Sua caracterização envolveu a determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Biológica de Oxigênio ( $\text{DBO}_5$ ), Cor e Compostos Fenólicos Totais (CFT). As amostras analisadas foram previamente filtradas em membrana  $0,45 \mu\text{m}$ , onde os parâmetros DQO, Cor e CFT foram determinados em triplicata em Espectrofotômetro UV-VIS Cary 50. As análises de  $\text{DBO}_5$  foram feitas em duplicata (APHA, 2012), considerando um coeficiente de variação (CV) inferior a 5% entre as réplicas. O sistema RSB foi operado empregando três reatores em acrílico com volume útil de dois litros conforme apresentado na Figura 1, cada um utilizando dois compressores de ar Boyu SC-3500 para manter o oxigênio dissolvido (OD) superior a  $5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , medidos semanalmente com oxímetro.



**Figura 1. Reatores Sequenciais em Batelada (RSB) utilizados no experimento.**  
(A) Reator Controle (B) APG Livre (C) APG Confinado.

Deste volume, um litro era retirado após a sedimentação e repostado com variações no tempo de detenção hidráulica (TDH) em função da DQO do afluente, conforme apresentado na Equação 1, para a manutenção das cargas  $4,0 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  na primeira etapa e  $9,0 \text{ kg} \cdot \text{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  na segunda etapa do estudo. O primeiro sistema foi o controle (A), o qual não possuía o meio de suporte AquaPorousGel (APG); o segundo e o terceiro operavam com 10% de seu volume contendo respectivamente APG livre (B) e APG confinado em estruturas plásticas vazadas (C). O meio de suporte utilizado tinha dimensões  $1 \times 1 \text{ cm}$  e foram gentilmente

cedidos pela indústria japonesa NISSHINBO®. Os 3 reatores foram inoculados com lodo, proveniente de lagoa aerada de indústria de celulose kraft local, para concentração final de  $2,5\text{g SSV}\cdot\text{L}^{-1}$  e foram adicionados  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$  e  $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$  ao efluente industrial como fontes de nitrogênio e fósforo na razão DQO:N:P=100:5:1. O pH do afluente foi ajustado para  $7,0 \pm 0,2$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  e  $\text{NaOH}(\text{aq})$ , ambas  $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . O tempo de operação entre adaptação da biomassa, coleta e análise das amostras totalizou 60 dias.

$$\text{COV} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}) = \frac{\text{DQO} (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})}{\text{TDH} (\text{d})}$$

Equação 1

## RESULTADOS

As características observadas no efluente industrial antes do tratamento RSB-APG, para ambas as cargas, estão apresentadas na Tabela 1. Observa-se que a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  indica viabilidade das amostras para tratamento biológico (XAVIER et al., 2011).

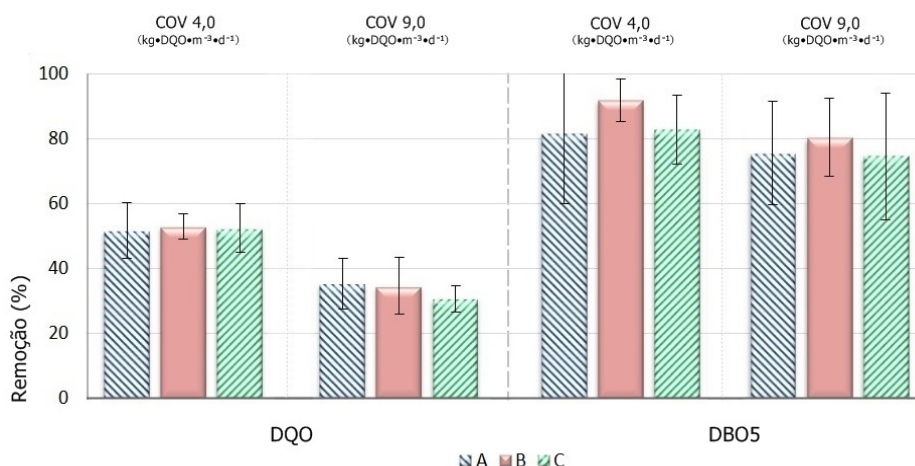
**Tabela 1: Caracterização dos efluentes nas duas cargas em estudo antes do tratamento.**

Parâmetros	COV $4,0\text{ kg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	COV $9,0\text{ kg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$
pH	$9,3 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,9$
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$14,6 \pm 1,2$	$18,9 \pm 1,0$
DQO (mg/L)	$836,3 \pm 33,4$	$1020,5 \pm 168,5$
$\text{DBO}_5$ (mg/L)	$299,0 \pm 118,4$	$265,1 \pm 173,5$
$\text{DBO}_5/\text{DQO}$	$0,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$
CFT ( $\text{UV}_{215\text{nm}}$ )(mg/L)	$278,6 \pm 30,9$	$397,1 \pm 87,2$
**Cor ( $\text{VIS}_{440\text{nm}}$ )	$0,35 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,03$

\*pH da amostra coletada antes do tratamento. \*\*Valores de absorbância.

O efluente coletado possuía matéria orgânica ( $\text{DBO}$  e  $\text{DQO}_5$ ), Cor e CFT dentro dos valores observados em outros trabalhos descritos na literatura, (PEITZ; XAVIER, 2014). Em geral, observa-se que o efluente industrial empregado na carga  $9,0\text{ kg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  possui maiores concentrações de CFT e DQO quando comparado ao efluente utilizado na COV  $4,0\text{ kg}\cdot\text{DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ , indicando maior recalcitrância ao tratamento (XAVIER et al., 2009).

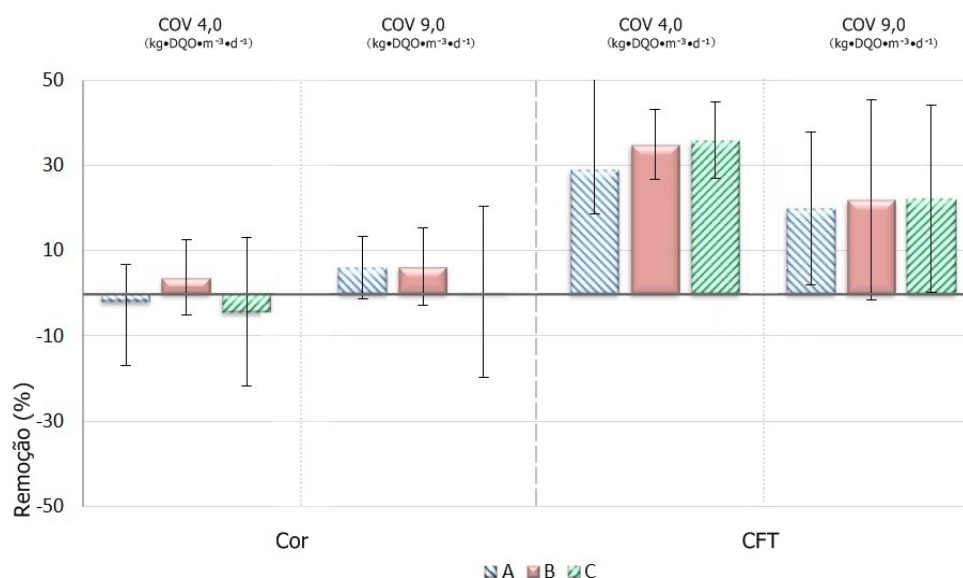
Na Figura 2 apresentada a seguir, compara-se as eficiências dos distintos reatores na remoção da matéria orgânica presente na amostra de efluente.



**Figura 2: Resultados das remoções de DQO e DBO<sub>5</sub> para as COV's 4,0 e 9,0 kg·DQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> para RSB controle (A), com APG livre (B) e com APG confinado (C).**

Observa-se que o reator B se sobressaiu na remoção de matéria orgânica (DQO e DBO<sub>5</sub>), podendo ser explicado devido ao meio suporte APG estar em contato maior com o efluente de celulose no ambiente operacional, favorecendo a formação de biomassa aderida à superfície disponível. A queda na remoção, observada em ambos os parâmetros ao aumentar a carga orgânica, foi associada à redução do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) que comprometeu a eficácia do tratamento do efluente Kraft uma vez que sobrecarregou o sistema em termos de matéria orgânica em um tempo menor de execução (PEITZ; XAVIER, 2014).

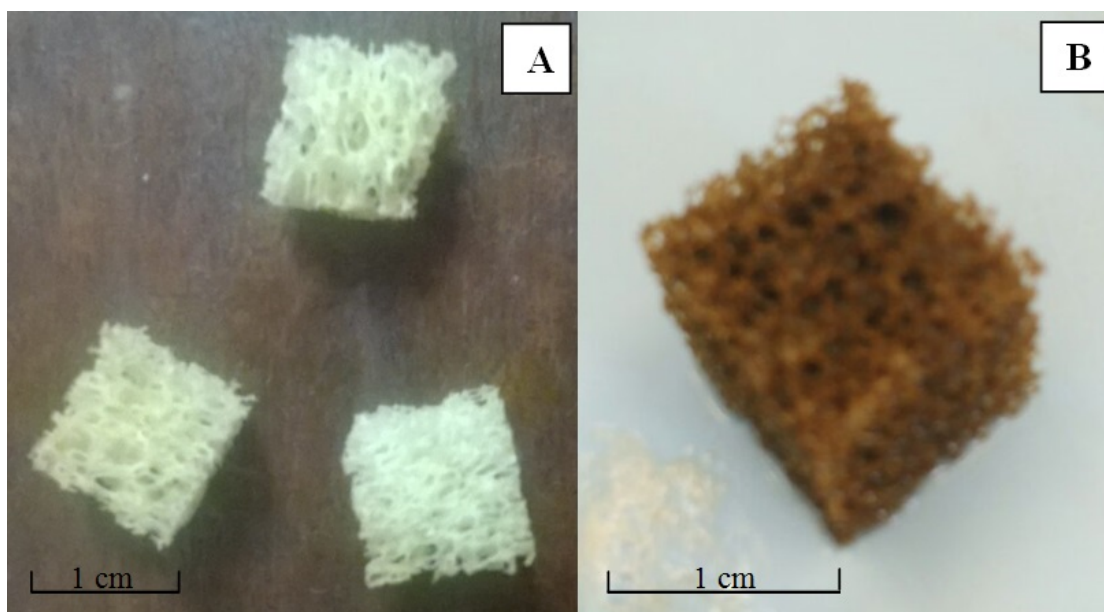
Na Figura 3, apresentada na sequência, encontram-se os resultados comparativos da remoção de Cor e de Compostos Fenólicos Totais (CFT) dos sistemas controle (A) e RSB-APG (B e C) empregados nas distintas cargas.



**Figura 3: Resultados de remoção de Cor e Compostos Fenólicos Totais (CFT) para às cargas 4,0 e 9,0 kg·DQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> para RSB controle (A), com APG livre (B) e com APG confinado (C).**



O tratamento biológico normalmente não é efetivo para a remoção de cor (SANT'ANA, 2016), a qual é formada por compostos orgânicos de cadeia longa que dificultam sua degradação (JUDD; JEFFERSON, 2003). Além disso, o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada pode ter contribuído com o incremento da cor aparente do efluente, justificando os valores baixos de remoção e por vezes negativos, conforme observado neste trabalho e apresentado na Figura 3 (VILLAMAR et al., 2009). Ainda observou-se que o meio suporte APG adsorveu parte da cor do efluente durante o período de adaptação, alterando sua coloração inicial esbranquiçada para marrom, conforme apresentado na Figura 4.



**Figura 4: Meio suporte a) APG previamente ao seu uso no sistema/reator RSB e b) APG após 30 dias de operação no sistema/reator RSB.**

Em relação aos Compostos Fenólicos Totais (CFT), observou-se que os sistemas RSB contendo APG livre (B) e APG confinado (C) obtiveram melhor desempenho que o controle (A) na carga  $4,0 \text{ kg} \cdot \text{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . Os resultados baixos de remoção deste parâmetro podem estar relacionados à baixa biodegradabilidade das estruturas aromáticas e lignínicas presentes no efluente de celulose Kraft.

No geral, os sistemas RSB-APG (B e C) tiveram melhor desempenho em relação ao RSB-Controle (A) na remoção da maioria dos parâmetros avaliados. O meio confinado (C) poderia conferir facilidade para o cultivo de microorganismos, porém verificou-se que o pouco espaço entre os meios de suporte, devido ao pequeno volume da estrutura plástica vazada, contribuiu para a pequena diferença observada entre os sistemas RSB-APG.

## CONCLUSÃO

O Reator Sequencial em Batelada (RSB) com APG livre apresentou médias de remoção de matéria orgânica ( $\text{DBO}_5$  e  $\text{DQO}$ ) superiores ao RSB-APG confinado. Esta observação pode estar relacionada ao fato da área superficial do APG em contato direto com o efluente de celulose Kraft ser maior quando estes estão livres no sistema.

O aumento da carga orgânica volumétrica influenciou o desempenho do RSB-APG uma vez que houve a redução do tempo de detenção hidráulica (TDH), além da diminuição da biodegradabilidade do efluente a ser tratado em relação à razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ , resultando na queda significativa de remoção de alguns dos parâmetros estudados, especialmente da matéria orgânica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION in *Standard Methods for the Examination of Water And Wastewater*. 23 ed. Washington: American Public Health Association. 2012.
2. ASSUNÇÃO, A.; XAVIER, C.R.; VANZETTO, S.C. *Lodos Ativados Vs Mbbf No Tratamento De Efluente De Indústria De Celulose Kraft*, In: Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 2015.
3. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, IBÁ. *Estatísticas da indústria brasileira de árvores*. Disponível em: <<http://iba.org>>. Acesso em: 04 abr. 2018.
4. JUDD, S.; JEFFERSON, B.. *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*. New York, NY, USA: Elsevier Science, p.318. 2003.
5. NISSHINBO®, Chemical Inc. Acesso em Abril/18. Disponível em <<https://www.nisshinbo-chem.co.jp/english/products/apgbcn/apg.html>>.
6. PEITZ, C. XAVIER, C.R.; *Avaliação da Toxicidade em Efluente Kraft Tratado por MBBR Utilizando D. magna*. In: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014.
7. PILO-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.A. e MORAIS, S.A.L. *Isolamento e análise estrutural de ligninas*. Química Nova, v. 16, p. 435-448, 1993.
8. REVISTA VALOR ECONÔMICO, Valor. Acesso em Abril/18. Disponível em <<http://www.valor.com.br/>>.
9. SANT'ANA, E. C.. *Estudo da remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante dos efluentes de uma indústria de extração de celulose kraft com o objetivo de reuso*. TCC (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2016
10. SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; BRASILEIRO, J. E. B. M.; BORGES, L.. *Papel, como se fabrica?*. Química Nova, São Paulo, SP, v. 24, n. 14, nov./fev. 2001.
11. SECRETARIA DE COMÉRCIO EXTERIOR, Secex. Acesso em Abril/18. Disponível em <<http://portal.siscomex.gov.br/legislacao/orgaos/secretaria-de-comercio-exterior-secex>>.
12. 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. v. 59, Issue 3, p. 507-514, 2009.
13. XAVIER, C. R.; MOSQUERA-CORRAL, A.; BECERRA, J.; HERNÁNDEZ, V.; VIDAL, G. *Activated sludge versus aerated lagoon treatment of kraft mill effluents containing  $\beta$ -sitosterol and stigmasterol*. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. v. 44, p. 327-335. 2009.
14. XAVIER, C. R.; OÑATE, E.; MONDACA, A.M.; CAMPOS, L.J.; VIDAL, G. *Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems*. Interciencia, v. 36, p. 412 – 416. 2011.