

Avaliação da biotratabilidade do efluente de branqueamento de polpa celulósica por processos aeróbios e anaeróbios

Evaluation of the biotreatability of bleach pulp mill effluent by aerobic and anaerobic process

Míriam Cristina Santos Amaral

Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Professora Adjunta do DESA da UFMG – Belo Horizonte (MG), Brasil.

Laura Hamdan de Andrade

Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo DESA da UFMG – Belo Horizonte (MG), Brasil.

Liséte Celina Lange

Doutora em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Londres. Professora Associada do DESA da UFMG – Belo Horizonte (MG), Brasil.

Cristiano Piaseck Borges

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Professor Adjunto do Programa de Engenharia Química (COPPE) da UFRJ – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Resumo

Os efluentes da planta de branqueamento da produção de pasta celulósica apresentam, além de elevadas concentrações de matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e cor, compostos com elevada toxicidade, o que torna o tratamento destes efluentes problemático. O objetivo do presente artigo é avaliar a biotratabilidade dos efluentes de branqueamento ácido e alcalino de polpa celulósica kraft por processos aeróbios e anaeróbios por meio da caracterização, utilizando parâmetros convencionais e coletivos. Os resultados de DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, distribuição de massas molares, produtos microbianos solúveis e substâncias poliméricas extracelulares indicaram a baixa biotratabilidade dos efluentes.

Palavras-chave: efluente de branqueamento de polpa celulósica; biotratabilidade; DQO inerte; caracterização por parâmetros coletivos.

Abstract

The bleaching pulp mill effluent presents, in addition to high concentrations of organic matter in terms of Chemical Oxygen Demand (COD) and Biochemical Oxygen Demand (BOD) and color, compounds with high toxicity, which makes the treatment of these effluents difficult. The aim of this article is to evaluate the biotreatability of acid and alkaline bleach effluents from kraft pulp by aerobic and anaerobic processes through characterization using conventional and collective parameters. The results of inert COD, aerobic and anaerobic biodegradability, molecular weight distribution, soluble microbial products and extracellular polymeric substances showed a low biotreatability of the effluents.

Keywords: bleach pulp effluent; biotreatability; Inert COD; characterization by collective parameters.

Introdução

A planta de branqueamento é responsável pela maior carga dos efluentes nas indústrias de pasta celulósica, contribuindo com 85% da cor total e 50% da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Entretanto, a elevada carga orgânica não é a única dificuldade enfrentada no tratamento dos efluentes da etapa de branqueamento. O maior problema pode ser considerado a presença de compostos caracterizados pela elevada toxicidade, tais como clorofenóis, cloro-ligninas, ácidos orgânicos, resinas ácidas, dioxinas e seus derivados. Muitos destes compostos apresentam grande resistência à degradação biológica e química que, associada à natureza hidrofóbica dos mesmos, potencializa os efeitos tóxicos via efeito de bioacumulação (SOARES & DURÁN, 2001). Outro desafio relacionado a esses efluentes é a sua intensa coloração, que normalmente permanece inalterada após o tratamento ou inclusive se eleva devido à formação de novos cromóforos resultantes da oxidação parcial da matéria orgânica (MCKAGUE & CARLBERG, 1996).

Os tipos de tratamento mais utilizados pelas indústrias de celulose são os sistemas biológicos (CLAUSS *et al.*, 1999), geralmente lagoas aeradas ou lodos ativados, que quando aplicados ao tratamento dos efluentes dessas indústrias conseguem redução média de 90 a 95% para DBO, mas de apenas 40 a 60% para Demanda Química de Oxigênio (DQO) (BRYANT *et al.*, 1992). A Deliberação Normativa conjunta Copam/CERH-MG N.º 1, de 5 de maio de 2008, estabelece um nível de tratamento equivalente à remoção de DQO de no mínimo 70% e média anual igual ou superior a 75%, entretanto, até o momento, tal eficiência não foi reportada para tratamentos biológicos de filtrados de branqueamento *standard* ou *Elemental Chlorine Free* (ECF).

A aplicação do tratamento anaeróbio em efluentes industriais de diferentes origens tem aumentado rapidamente nos últimos anos com resultados comparáveis aos obtidos em processos aeróbios convencionais. Em relação ao tratamento efluentes de branqueamento, os processos anaeróbios têm apresentado melhor eficiência na remoção de compostos organoclorados e de DQO em comparação aos processos aeróbios convencionais (THOMPSON *et al.*, 2001).

Os sistemas de tratamento biológicos objetivam a geração de efluentes com baixo nível de substrato. A dificuldade em alcançar esta meta nem sempre está associada a problemas técnicos de tais sistemas e sim a características da DQO residual no efluente. Os efluentes de sistemas biológicos contêm uma variedade de compostos orgânicos solúveis, como, por exemplo, compostos biodegradáveis, não biodegradáveis ou lentamente biodegradáveis do substrato afluente, substratos intermediários e finais, compostos orgânicos complexos formados durante reações de condensação dos compostos orgânicos afluente e produtos intermediários e finais da degradação, incluindo produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) (BAKER; MILKE; MIHELICIC, 1999).

As EPS são substâncias secretadas pelas células ou geradas durante a lise celular e constituem-se de materiais insolúveis, entre eles polímeros capsulares, géis, polímeros e materiais orgânicos. Apesar de sua importância na formação dos flocos de biomassa, quando liberados no meio contribuem com a carga orgânica do efluente final. Já os SMP são liberados pelas células em resposta a alguma condição ambiental ou operacional e/ou durante a lise celular, correspondendo à maior parte do efluente de processos biológicos.

O sucesso da escolha racional de sistemas de tratamento de efluentes reside em uma boa caracterização do efluente. Em geral, os estudos de caracterização se limitam a determinar a matéria orgânica não específica do efluente, na forma de DQO, DBO, sólidos, nitrogênio, fósforo e cloreto, dentre outros. Embora a DQO seja o parâmetro mais indicado pela legislação para caracterizar e quantificar a matéria orgânica presente, não fornece nenhuma informação sobre a biodegradabilidade ou identidade dos compostos poluentes. De fato, um dos grandes problemas enfrentados no tratamento de efluentes é a ausência de dados de caracterização química mais aprofundada.

Os parâmetros coletivos, como distribuição de massas molares, DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) podem fornecer subsídios tanto para o sucesso da seleção racional de tecnologias e procedimentos operacionais adequados quanto para a otimização das unidades de tratamento. Além disto, ainda podem auxiliar os legisladores ambientais na estipulação de limites de emissão e alternativas de tratamento dentro das características do efluente e até mesmo na determinação de limites de emissão de compostos específicos inerentes ao tratamento. Dessa forma, o objetivo deste artigo é avaliar a biotratabilidade dos efluentes de branqueamento ácido e alcalino de polpa celulósica kraft por processos aeróbios e anaeróbios por meio da caracterização, empregando caracterização convencional e parâmetros coletivos.

Metodologia

Amostragem

Os efluentes do branqueamento utilizados para a realização dos experimentos provieram de uma empresa brasileira de celulose, na qual o processo de produção empregado é o kraft. A empresa possui duas linhas de produção que utilizam digestores contínuos, deslignificação com oxigênio e sequências de branqueamento D_{HT} (EP) D_1P (extração ácida com dióxido de cloro e alcalina com peróxido de hidrogênio em dois estágios). Neste trabalho, foram avaliados os efluentes coletados nos dois primeiros estágios da linha 2, D (extração ácida com dióxido de cloro) e EP (extração alcalina com peróxido de hidrogênio), aqui denominados ácido e alcalino, respectivamente. A amostragem foi mensal, por um período de seis meses.

Caracterização físico-química convencional

Para a caracterização físico-química convencional dos efluentes foram selecionados os seguintes parâmetros: DQO, DBO₅, DBO₂₀, pH, cor, alcalinidade, série de sólidos, nitrogênio total e amoniacal, fósforo, índice de fenóis, cloretos e metais. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Caracterização das diferentes frações de massa molar

A distribuição de massa molar dos efluentes foi determinada usando-se uma célula de ultrafiltração (séries 8000, modelo 8200, Amicon), operada em paralelo, de acordo com Amaral (2009). A ultrafiltração foi realizada empregando membranas de acetato de celulose (Millipore) com massa molar de corte de 1, 10 e 100 kDa. As frações retidas foram caracterizadas em relação à DQO (APHA, 2005), carboidratos (DUBOIS et al., 1956), lipídeos (POSTMA; STROES, 1968) e proteínas (LOWRY et al., 1951), e as concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas foram convertidas em DQO. A diferença entre o valor da DQO total e do somatório das concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas convertidas em DQO corresponde à parcela de compostos não identificados, denominada “outros”. Realizou-se a conversão das concentrações de carboidrato, proteína e lipídeos em DQO usando coeficientes estequiométricos baseados na composição típica de cada substância, de acordo com Henze et al. (2002), resultando em fatores de conversão de 1,13 gDQOg⁻¹ para carboidrato, 1,2 gDQOg⁻¹ para proteína e 2,03 gDQOg⁻¹ para lipídeos.

DQO inerte

As frações da DQO inerte dos efluentes foram determinadas pelo método proposto por Germirli et al. (1990). Para cada ensaio utilizaram-se dois reatores de 2L em batelada, um alimentado com efluente de concentração de DQO conhecida e o outro com solução de glicose de concentração de DQO equivalente. Os ensaios foram realizados em condições aeróbias e anaeróbias.

Para determinação da DQO inerte sob condições aeróbias, os reatores foram inoculados com 75 mg.L⁻¹ de lodo de um reator de lodos ativados em operação na empresa objeto do estudo, que trata todo o efluente da indústria, e incrementados com uma dosagem de 2 mL de cada um dos nutrientes empregados na análise de DBO (CaCl₂, FeCl₃.7H₂O, MgSO₄ e tampão fosfato) preparados em conformidade com o método de DBO e mantidos sob aeração constante.

Já para a determinação da DQO inerte sob condições anaeróbias, os reatores foram inoculados com 75 mg.L⁻¹ de lodo de reator UASB tratando esgoto sanitário coletado na Estação Experimental da ETE-Arrudas (Belo Horizonte, MG), incrementados com 2 mL de

micronutriente e 200 mL de macronutrientes e agitados continuamente por meio de agitadores magnéticos, sob condições anaeróbias. A solução de nutrientes foi preparada de acordo com o procedimento recomendado para os ensaios de determinação da atividade metabólica específica (SOUZA et al., 2005). Todos os reatores foram monitorados utilizando-se os parâmetros pH e DQO, sendo o último constante por 48 horas, até que a atividade biológica fosse encerrada.

Biodegradabilidade dos efluentes

A biodegradabilidade aeróbia dos efluentes foi realizada empregando adaptações do método de Zahn Wellens (OECD, 1995). Foram monitorados três reatores de 2L alimentados, um com efluente, um com água (branco) e outro com solução de glicose (controle).

Todos foram inoculados com 75 mg.L⁻¹ de lodo de reatores de lodos ativados em operação na empresa objeto do estudo, fazendo com que a aclimação não fosse necessária, uma vez que em testes preliminares não houve diferença na degradação do efluente com lodo não aclimatado e aclimatado.

Em cada reator foi adicionado 1 mL.L⁻¹ de cada nutriente empregado na análise de DBO. O valor do pH do líquido reacional foi monitorado e mantido constante em 7,5±5. Os reatores também foram monitorados quanto à concentração de DQO, até que a atividade biológica fosse encerrada (DQO constante por 48 horas).

A avaliação da biodegradabilidade anaeróbia empregando método de Field et al. (1998) foi realizada por meio do monitoramento do consumo de substrato. Empregaram-se reatores de 2L, alimentados com efluente, 75 mg.L⁻¹ de lodo anaeróbio coletado no digestor anaeróbio de fluxo ascendente da Estação Experimental da Estação de Tratamento de Esgoto Arrudas (Belo Horizonte, MG) e submetidos à agitação magnética intermitente. O consumo do substrato foi monitorado por análise de DQO filtrada durante 30 dias, com periodicidade de aproximadamente 2 dias.

Degradação aeróbia versus degradação anaeróbia

Os ensaios de degradação biológica aeróbia e anaeróbia foram realizados empregando o mesmo procedimento adotado no teste de biodegradabilidade detalhado acima.

Caracterização do efluente após degradação

Após o encerramento da atividade biológica, os reatores foram submetidos a um processo de decantação. A fração sobrenadante (FS) foi filtrada e a análise da distribuição de massa molar de seus constituintes realizada empregando-se uma célula de ultrafiltração (série 8000, modelo 8200, Amicon), operada em paralelo, e membranas com retenção nominal de 1, 10 e 100 kDa. As frações retidas foram caracterizadas em relação a DQO (APHA, 2005), carboidratos

(DUBOIS *et al.*, 1956) e proteínas (LOWRY *et al.*, 1951). Na Figura 1 é apresentado um esquema relacionando os parâmetros empregados na caracterização convencional e coletiva específica.

Resultados e Discussões

Caracterização físico-química convencional

Na Tabela 1 podem ser vistos os resultados das características físico-químicas dos efluentes do branqueamento ácido e alcalino de pasta celulósica. Foram realizadas amostragens mensais durante seis meses.

Observa-se elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e DBO para os dois efluentes. Os valores de DQO obtidos são superiores aos valores típicos encontrados na literatura, que variam de 500 a 1.500 mg.L⁻¹ de DQO e 200 a 800 mg.L⁻¹ de DBO (HERTSTAD-SVARD *et al.*, 1997). Embora a concentração de matéria orgânica no efluente dependa do tipo de branqueamento e dosagem de reagentes utilizados, os valores superiores obtidos podem ser atribuídos ao fechamento parcial do circuito de água dentro do processo de branqueamento e/ou baixa recuperação de fibras durante ele.

A elevada diferença entre os valores mínimo e máximo da DQO total pode ser atribuída a variações da concentração de sólidos, os quais são constituídos principalmente por fibras que não foram recuperadas durante o processo de branqueamento. Esta hipótese é reforçada pela análise dos resultados de DQO solúvel, uma vez que não se observam diferenças significativas entre os valores mínimo e máximo da concentração de DQO solúvel dos efluentes ácido e alcalino.

A fração de DQO devido à presença de materiais sólidos suspensos corresponde a aproximadamente 40% da DQO total. Considerando que as fibras provavelmente não são biodegradadas durante o tratamento biológico convencional adotado na maioria das indústrias, estes resultados ressaltam a importância do tratamento primário para garantir a eficiência total do tratamento do efluente.

A baixa relação DBO₅/DQO, considerando DQO total, reforça a hipótese da baixa biodegradabilidade das fibras. Entretanto, a comparação dos valores de DBO com os de DQO solúvel (relação DBO₅/DQOs de 0,37 e 0,51 para os efluentes ácido e alcalino, respectivamente) mostra que as frações solúveis dos efluentes apresentam significativa biodegradabilidade. Os maiores valores de DBO₂₀ em relação aos de DBO₅ sugerem a presença de compostos lentamente biodegradáveis.

Observa-se também baixa concentração de nutrientes, amônia e fósforo, indicando a necessidade de correção da dosagem de nutrientes, caso seja empregado tratamento biológico. As concentrações de cloretos e índice de fenóis são relativamente baixas. A baixa concentração de índice de fenóis não significa diretamente que não há presença de compostos fenólicos, característicos deste tipo de efluente,

uma vez que o método empregado para determinação somente quantifica compostos fenólicos que reagem com 4-aminoantipirina.

Caracterização das diferentes frações de massa molar

Na Figura 2 são apresentados, para os efluentes do branqueamento ácido e alcalino, os resultados da variação das concentrações DQO, carboidrato, proteína e lipídeos para os intervalos de massa molar inferior a 1 kDa, entre 1 e 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e superior a 100 kDa. Observa-se a predominância de compostos de baixa massa molar (<1 kDa), principalmente em termos de DQO, carboidratos e proteínas. Nota-se também que a distribuição segue o mesmo comportamento para os dois efluentes.

Na literatura não há consenso sobre a distribuição de massa molar de efluentes de branqueamento. Alguns autores sugerem que seja bastante heterogênea, predominando estruturas com massa molar maior que 1 kDa, as quais constituem de 75 a 85% das estruturas totais (BOUDREA *et al.*, 1988; DEPREZ; OLIVER; HALTEMAN, 1986). Outros autores comentam que 57 a 91% dos compostos apresentam massa molar <500 kDa (SOUZA *et al.*, 2006). Enquanto ainda há trabalhos indicando que a concentração de compostos com massa molar menor e maior que 1 kDa são comparáveis (STROMBERG; MOREK; DAHLMAN, 1996) ou que a maior parte dos compostos apresenta tamanho mediano (<10 kDa) (LEIVISKÁ *et al.*, 2008). Muitos autores relatam que a maior parte dos compostos de alta massa molar são ligninas (YOUSEFIAN & REEVE, 2000). Estes resultados contraditórios provavelmente se devem às diferenças dos tipos e operações do processo de branqueamento.

A Figura 3 demonstra os resultados de composição química de cada fração de massa molar dos efluentes ácido e alcalino, respectivamente. A denominada “outros” corresponde à diferença entre a DQO total e a DQO das frações carboidrato, proteína e lipídeos, compostos facilmente degradados pelo arsenal enzimático.

Observa-se grande predominância da fração denominada “outros” tanto para o efluente ácido quanto para o alcalino. Acredita-se que estes compostos sejam constituídos principalmente de produtos gerados durante o branqueamento, tais como resinas ácidas, organoclorados e fenólicos clorados que apresentem natureza refratária ou até mesmo inerte.

Demanda química de oxigênio inerte

Na Tabela 2 podem ser vistos os resultados de DQO inerte para os efluentes ácido e alcalino aos processos de degradação aeróbia e anaeróbia. A diferença entre os valores de DQO do efluente e inicial é devida à diluição empregada durante a realização do teste.

Os resultados indicam que 26 e 20% da DQO do efluente ácido e 13 e 21% da DQO do efluente alcalino são inertes

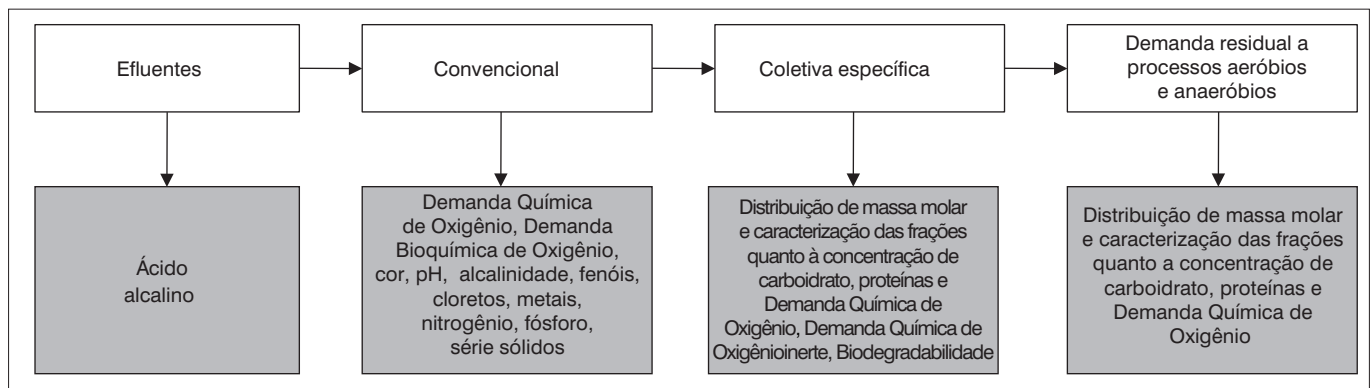


Figura 1 – Parâmetros empregados na caracterização convencional e coletiva específica.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos efluentes do branqueamento ácido e alcalino.

Parâmetros	Unidade	Efluente ácido			Efluente alcalino		
		Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo
DQO total	mg.L ⁻¹	2.523	1.809	3.197	2.804	1.697	4.086
DQO solúvel	mg.L ⁻¹	1.583	1.419	1.859	1.455	1.117	1.623
DBO ₅	mg.L ⁻¹	590	440	792	741	320	1192
DBO ₂₀	mg.L ⁻¹	994	840	1.278	1.021	720	1.640
DBO ₅ /DQO	–	0,23	0,07	0,44	0,26	0,16	0,62
DBO ₂₀ /DQO	–	0,39	0,32	0,43	0,36	0,20	0,39
Cor aparente	uH	591	50	812	756	250	1300
Cor real	uH	545	350	750	357	320	450
pH	–	5	3	7	11	10,3	11,2
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	226	0	1.208	1.760	915	4831
Cloretos	mg.L ⁻¹	647	417	900	477	367	666
Nitrogênio total	mg.L ⁻¹	6,5	1,2	14,7	2,7	1,8	3,6
Amônia	mg.L ⁻¹	3,5	1,2	9,2	0,6	0,6	0,9
Fósforo	mg.L ⁻¹	27,0	12,2	51,0	11,0	6,6	27,0
Sólidos totais	mg.L ⁻¹	5.237	4.966	7.526	5.969	5.658	7688
Sólidos totais fixos	mg.L ⁻¹	4.191	3.724	5.154	3.755	3.820	5018
Sólidos totais voláteis	mg.L ⁻¹	1.619	1.242	2.372	1.736	1.170	2.670
Sólidos suspensos totais	mg.L ⁻¹	324	580	1.539	1.027	223	1.539
Sólidos suspensos fixos	mg.L ⁻¹	69	30	74	55	20	104
Sólidos suspensos voláteis	mg.L ⁻¹	255	123	508	972	192	1.518
Sólidos sedimentáveis	mL.L ⁻¹	24	10	35	97	20	180
Índice de fenóis	mg.L ⁻¹	0,10	0,03	0,19	0,07	0,04	0,08
Cádmio	mg.L ⁻¹	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Zinco	mg.L ⁻¹	0,011	<0,002	0,013	0,005	<0,002	0,005
Ferro	mg.L ⁻¹	0,54	0,29	0,65	0,11	0,09	0,13
Chumbo	mg.L ⁻¹	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo	mg.L ⁻¹	0,02	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio.

à degradação biológica aeróbia e anaeróbia, respectivamente. Estes resultados sugerem a inviabilidade do tratamento dos efluentes empregando processos biológicos como único sistema de tratamento e a necessidade da associação de tratamentos físico-químicos, tais como processos de separação por membrana,

processos oxidativos avançados, coagulação/floculação e adsorção, dentre outros.

Na literatura não há dados referentes aos valores de DQO inerte de efluente de branqueamento ou até mesmo efluente de polpa celulósica kraft branqueada.

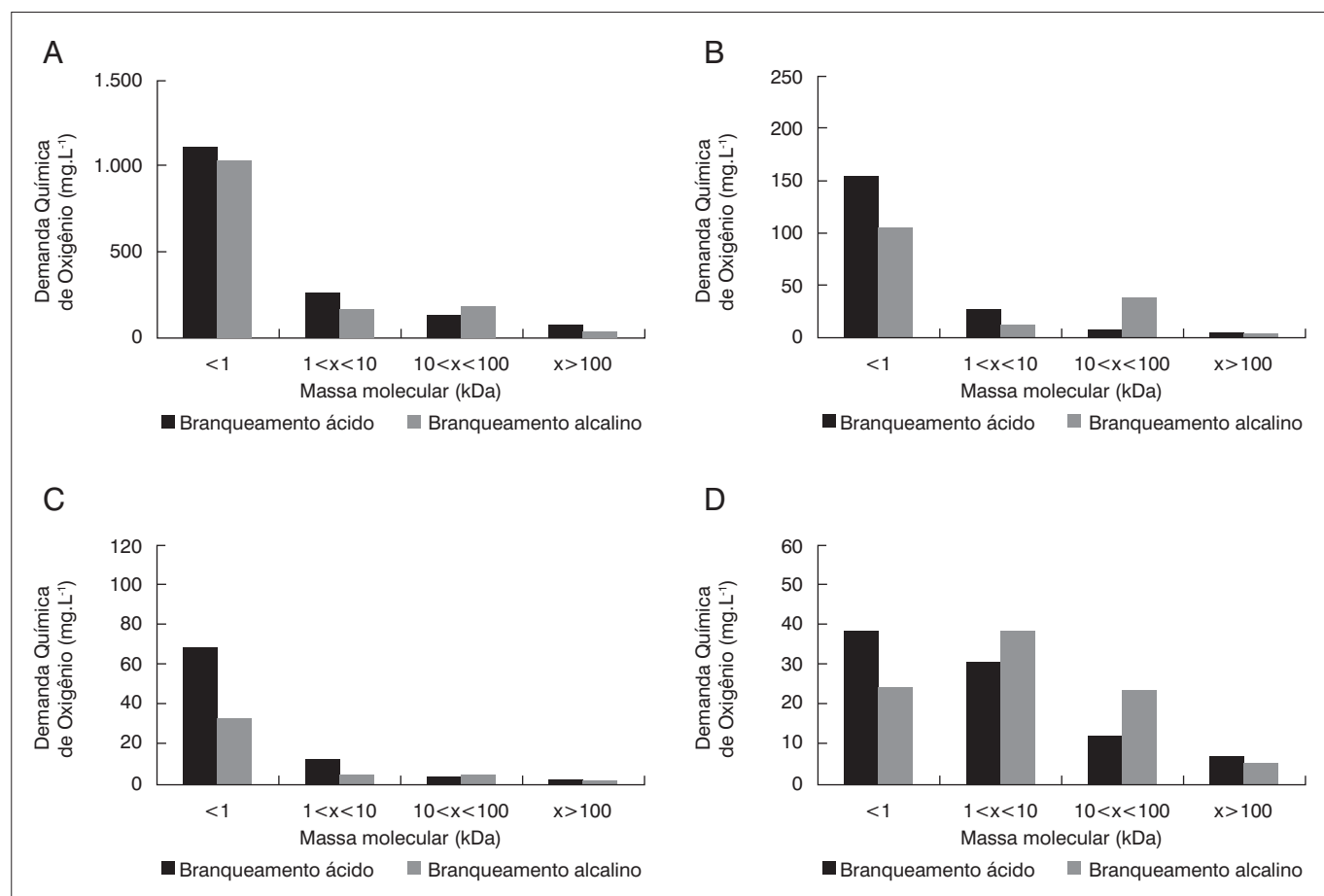


Figura 2 – Variação da concentração de (A) Demanda Química de Oxigênio, (B) carboidrato, (C) proteína e (D) lipídeos em diferentes intervalos de massa molecular.

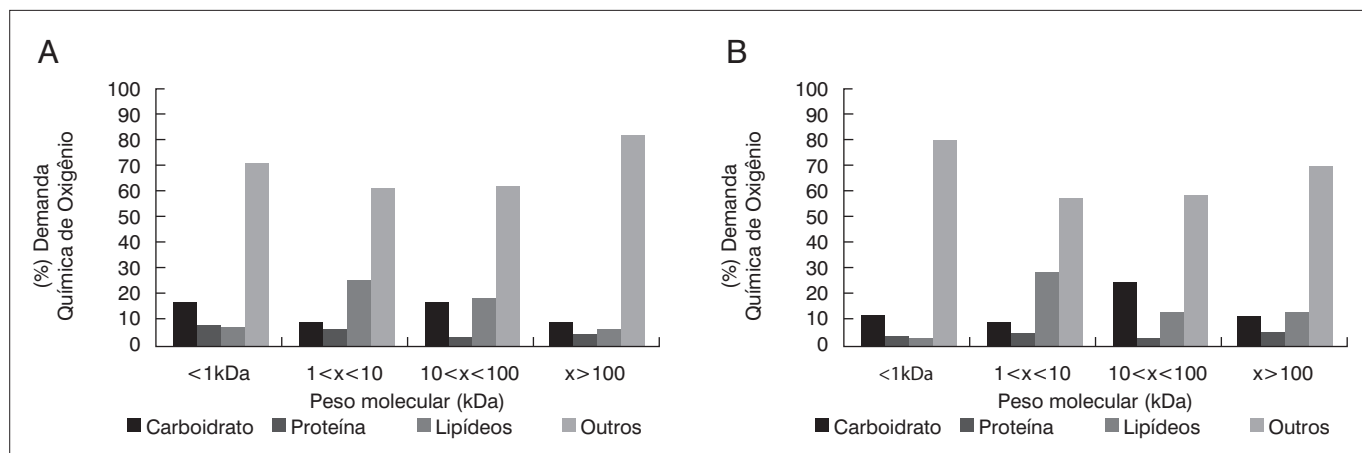


Figura 3 – Composição química das frações do efluente do branqueamento (A) ácido e (B) alcalino em termos de % de Demanda Química de Oxigênio.

Biodegradabilidade dos efluentes

Na Tabela 3 encontram-se os resultados de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos efluentes ácido e alcalino de branqueamento de polpa celulósica.

Observa-se que a biodegradabilidade aeróbia é maior para o efluente alcalino do que para o ácido. Isto provavelmente se deve à maior

sensibilidade dos micro-organismos aeróbios aos compostos tóxicos, principalmente organoclorados, formados durante o estágio de branqueamento ácido. Uma vez que um dos objetivos do estágio alcalino usando peróxido de hidrogênio é reduzir a quantidade dos mesmos, o efluente deste processo não contém tantos compostos tóxicos.

Já a biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes ácido e alcalino é relativamente semelhante. Os valores da DQO residual de ambos

Tabela 2 – Demanda Química de Oxigênio inerte aos processos biológicos aeróbio e anaeróbio.

Parâmetros	Degradação aeróbia		Degradação anaeróbia	
	Efluente ácido	Efluente alcalino	Efluente ácido	Efluente alcalino
DQO efluente (mg.L ⁻¹)	2.146±475	3.606±678	2.174±340	3.013±1.134
DQO inicial (mg.L ⁻¹)	1.322±249	926±67	1.481±195	1.247±229
DQO final (mg.L ⁻¹)	446±171	212±4	547±108	526±232
DQO glicose (mg.L ⁻¹)	95±21	92±17	263±25	248±25
DQO inerte (mg.L ⁻¹)	542±14	469±139	429±225	546±72
% DQO inerte	26±6	13±2	20±9	21±11

DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Tabela 3 – Biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos efluentes ácido e alcalino.

Efluente	Biodegradabilidade	
	Aeróbia (%)	Anaeróbia (%)
Ácido	68	62
Alcalino	75	58

são significativos e evidenciam a necessidade de associar um processo de pós-tratamento ao tratamento biológico para atendimento aos padrões da legislação.

Caracterização do efluente após degradação

Na Figura 4 encontram-se os valores de DQO das diferentes frações de massa molar dos efluentes ácido e alcalino após degradação aeróbia e anaeróbia. Observa-se a predominância de compostos de baixa massa molar (<1 kDa) em ambos os efluentes provenientes da planta de branqueamento. Nota-se também maior remoção de tais compostos, o que está de acordo com diversos autores que indicam que fração com massa molar <1 kDa é mais rapidamente degradada quando comparada à fração com massa molar >1 kDa (MARTIN, 1995; SONNENBERG; WIMER; ARD, 1995).

Observa-se que os processos anaeróbios apresentaram maior eficiência na remoção de compostos com massa molar >1 kDa do efluente ácido. Acredita-se que a fração de maior massa molar é constituída principalmente de compostos organoclorados, e na literatura são encontradas evidências de que o tratamento biológico anaeróbio apresenta maior eficiência na remoção deste tipo de composto. Isto se deve ao fato de que certas bactérias anaeróbias apresentam maior capacidade para transformar compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais suscetíveis à degradação, principalmente no caso de posterior degradação aeróbia (DISTEFANO, 1999; WILSON & SASSEVILLE, 1999).

Os efluentes ácido e alcalino dos processos aeróbio e anaeróbio são constituídos principalmente de compostos com baixa massa molar. Eles podem ser originais do efluente e, por apresentarem natureza recalcitrante, não foram removidos durante a degradação biológica (fração inerte) ou foram liberados durante a degradação biológica.

De acordo com diversos autores, durante o tratamento biológico, compostos com alta massa molar são transformados em compostos de baixa massa molar, na maioria das vezes em compostos mais tóxicos e persistentes do que os originais (BJOERSETH *et al.*, 1976; FANDRY; JOHANNES; NELSON, 1989; KRINGSTAD & LINDSTRÖM, 1984; LEACH, 1980; LEACH & THAKORE, 1975; MARTINSEN; KRINGSTAD; CARLBERG, 1988; MCKAGUE, 1988). Entretanto, é necessária uma investigação mais detalhada dos compostos residuais para tal confirmação. A baixa redução de compostos de massa molar maior que 1 kDa pode ser responsável pela baixa remoção de cor observada durante a degradação biológica. Desta forma, novamente fica evidente a necessidade de pós-tratamento para a remoção da fração residual aos processos biológicos.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os valores das concentrações de proteína e carboidratos das diferentes frações de massa molar dos efluentes ácido e alcalino após degradação aeróbia e anaeróbia, respectivamente.

Observa-se elevada concentração de proteínas com massa molar >1 kDa nos efluentes dos processos anaeróbios, sendo que no caso do efluente alcalino, a concentração é inclusive maior que a do não tratado. Provavelmente este aumento se deve a SMP e EPS gerados durante o processo de degradação.

Observa-se uma remoção significativa de carboidratos de baixa massa molar em ambos os processos, aeróbio e anaeróbio, o que já era esperado haja vista que carboidratos apresentam cinética de biodegradação favorável. Entretanto, verifica-se também o aumento da concentração de carboidratos de alta massa molar, que, provavelmente, também se deve a SMP e EPS gerados durante a degradação biológica.

Conclusões

Os resultados de caracterização mostraram que a problemática do tratamento de ambos os efluentes do branqueamento é a remoção de matéria orgânica, levando em conta que a concentração de poluentes inorgânicos é relativamente baixa. A fração de DQO devido à presença de materiais sólidos, na sua maior parte fibras de celulose não recuperadas, corresponde a aproximadamente 40% da DQO total.

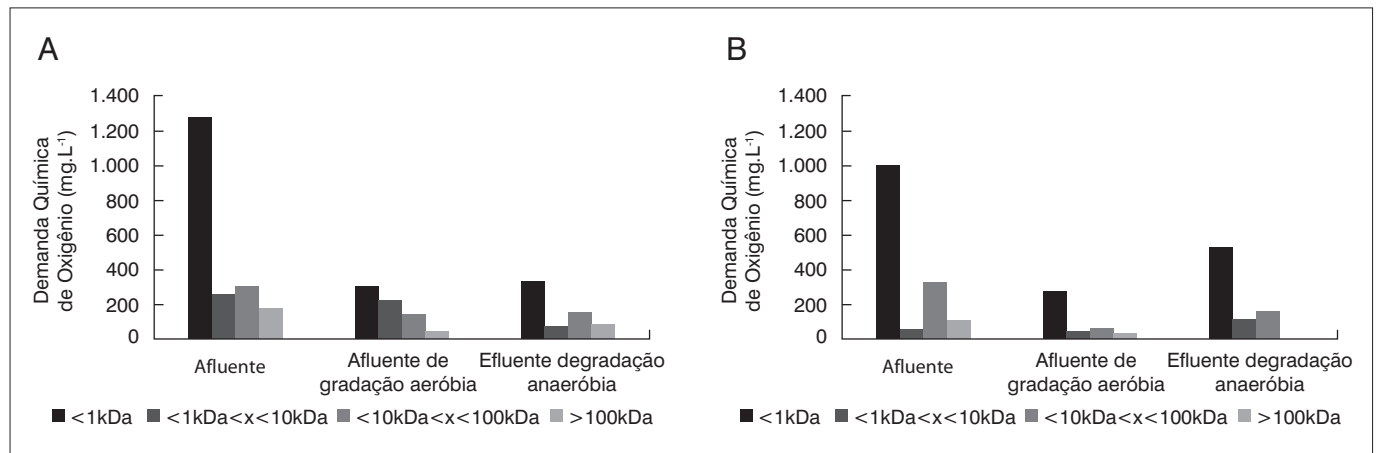


Figura 4 – Valores da Demanda Química de Oxigênio nas diferentes frações de massa molar dos efluentes após degradação aeróbia e anaeróbia (A) ácida e (B) alcalina.

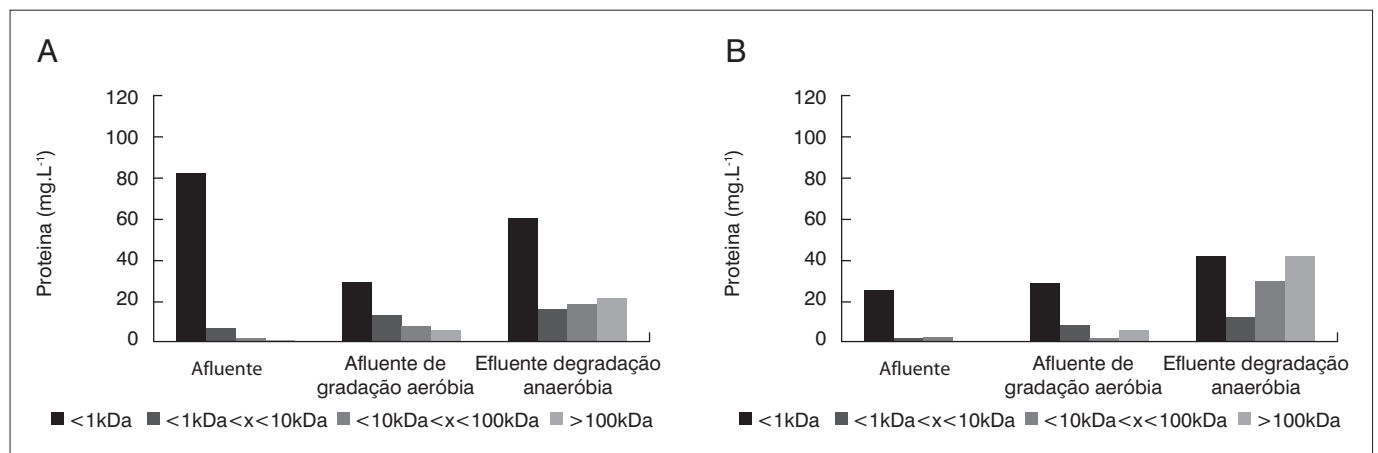


Figura 5 – Valores das concentrações de proteína nas diferentes frações de massa molar dos efluentes (A) ácido e (B) alcalino após degradação aeróbia e anaeróbia.

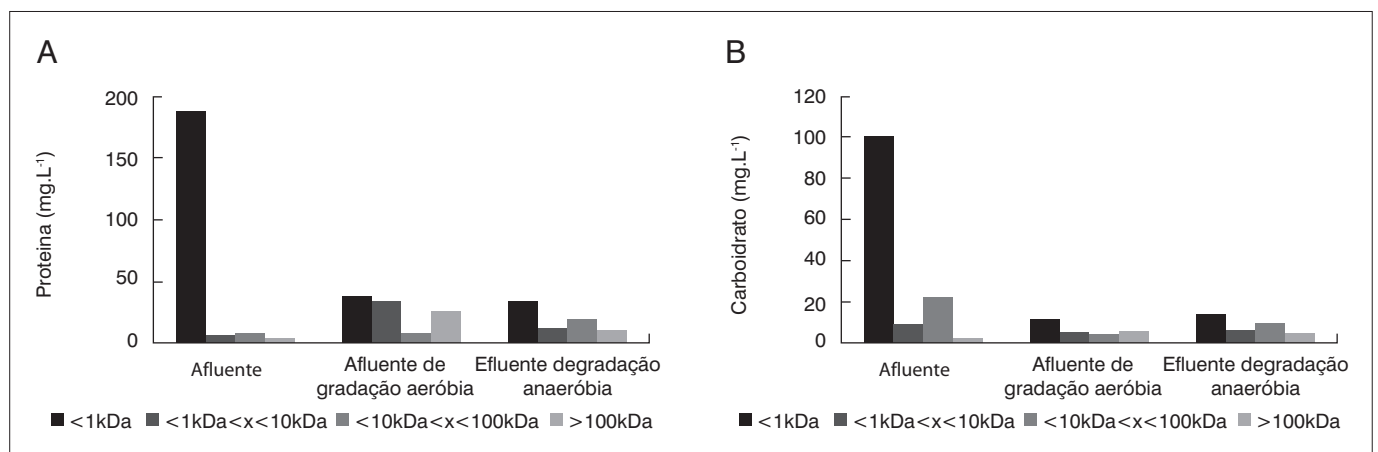


Figura 6 – Valores das concentrações de carboidratos nas diferentes frações de massa molar dos efluentes (A) ácido e (B) alcalino após degradação aeróbia e anaeróbia.

A caracterização das diferentes frações mostra a predominância de compostos de baixa massa molar (<1 kDa) e da fração denominada “outros”. Acredita-se que estes compostos sejam constituídos principalmente por produtos gerados durante o branqueamento, tais como resinas ácidas, organoclorados e fenólicos clorados que apresentem natureza recalcitrante.

Os testes de DQO inerte e biodegradabilidade indicaram a baixa biodegradabilidade dos efluentes. Os resultados da distribuição

de massa molar dos efluentes dos tratamentos aeróbio e anaeróbio sugerem que estes sejam constituídos principalmente de SMP e EPS gerados durante a degradação.

Com base nestes resultados, conclui-se que os efluentes ácido e alcalino do branqueamento de pasta celulósica avaliado apresentam biotratabilidade limitada e sugere-se a conjugação de tratamento biológico com processos físico-químicos para ambos.

Referências

- AMARAL, M.C.S. (2009) *Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator de membrana*. Tese (Doutorado) em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 339 p.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association. 55 p.
- BAKER, J.R.; MILKE, M.W.; MIHELIC, J.R. (1999) Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 327-334.
- BJOERSETH, A.; CARLBERG, G.E.; GJOES, N.; MOELLER, M. (1976) Halogenated organic compounds in spent bleach liquors: determination, mutagenicity testing and bioaccumulation. In: KEITH, L.H. *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, EUA. v. 2, p. 1115-1130.
- BOUDREA, C.A.; GUILCHER, M.P.; WESTLAKE, G.F.; PARKER, W.R. (1988) Dispersion of effluent plumes from three pulp and paper mills in Northern New Brunswick Rivers and effects on the behaviour of Juvenile Atlantic Salmon. Canada: Environmental Protection Service. 75 p.
- BRYANT, C.W.; AVENELL, J.J.; BARKLEY, W.A.; THUT, R.N. (1992) The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. *Water Science and Technology*, v. 26, n. 1-2, p. 417-423.
- CLAUSS, F.; BELAVOINE, C.; HÉLAINE, D.; MARTIN, G. (1999) Controlling the settling of activated sludge in pulp and paper wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 11-12, p. 223-229.
- DEPREZ, R.D.; OLIVER, C.; HALTEMAN, W. (1986) Variations in respiratory disease morbidity among pulp and paper mill town residents. *Journal of Occupation Medicine*, v. 28, n. 7, p. 486-491.
- DISTEFANO, T.D. (1999) The effect of tetrachloroethene on biological dechlorination of vinyl chloride: potential implication for natural bioattenuation. *Water Research*, v. 33, n. 7, p. 1688-1694.
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356.
- FANDRY, C.B.; JOHANNES, R.E.; NELSON, P.J. (1989) Pulp mills: modern technology and environmental protection. Report to Senator the Hon. John Button, Minister for Industry, Technology and Commerce, Commonwealth of Australia, 68 p.
- FIELD, J.; SIERRA, R.; LETTING, G. (1998) Ensayos anaerobios. In: *Seminario de depuración de aguas residuales*, 4. Spain: Valladolid.
- GERMIRLI, F.; ORHON, D.; ARTAN, N. (1990) Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 23, n. 4-6, p. 1077-1086.
- HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.L.C.; ARVIN, E. (Eds.) (2002) *Wastewater Treatment*, 3 ed. Berlin: Springer-Verlag. 383 p.
- HERSTAD-SVARD, S.; BASTA, J.; JOUR, P.; WANE, G. (1997) Caracterização comparativa dos efluentes de modernas plantas de branqueamento (ECF) – celulose de eucalyptus e de fibra longa. In: *Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 30 Anais...* São Paulo: ABTCP. p. 49-62.
- KRINGSTAD, K.P. & LINDSTRÖM, K. (1984) Spent liquors from pulp bleaching. *Environmental Science and Technology*, v. 18, n. 8, p. 236A-248A.
- LEACH, J.M. & THAKORE, A.N. (1975) Isolation and identification of constituents toxic to juvenile rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in caustic extraction effluents from kraft pulp mill bleach plants. *Journal of Fisheries Research*, v. 32, p. 1249-1257.
- LEACH, J.M. (1980) Loadings and effects of chlorinated organics from bleached pulp mills. In: JOLLEY, R.L.; BRUNGS, W.A.; CUMMING, R.B.; JACOBS, V.A. *Water Chlorination: environmental impact and health effects*, Vol. 3. Jacobs Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor. p. 325- 334.
- LEIVISKÄ, T.; NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R.; RÄMÖ, J.; KUOKKANEN, T.; PELLINEN, J. (2008) Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent. *Water Research*, v. 42, n. 14, p. 3952-3960.

- LOWRY, O.; ROSEBROUGH, N.; FARR, A.; RANDALL, R. (1951) Protein measurements with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p. 265-275.
- MARTIN, V.J.J. (1995) Chlorophenolics from high molecular weight chlorinated organics isolated from bleached kraft mill effluent. *Holzforchung*, v. 49, n. 5, p. 453-461.
- MARTINSEN, K.; KRINGSTAD, A.; CARLBERG, G.E. (1988) Methods for determination of sum parameters and characterization of organochlorine compounds in spent bleach liquors from pulp mills and water, sediment and biological samples from receiving waters. *Water Science and Technology*, v. 20, n. 2, p.13-24.
- MCKAGUE, A.B.; CARLBERG, G. (1996) Effluent characteristics and composition. In: DENCE, C.W.; REEVE, D.W. *Pulp Bleaching – principles and practice*. TAPPI Press, Atlanta, EUA. 749 p.
- MCKAGUE, A.B. (1988) Characterization and Identification of Organic Chlorine Compounds in Bleach Plant Effluents. In: *Proc. Colloquium on Measurement of Organochlorines, Pulp & Paper, Anais...* Toronto: Res. Centre, Univ. of Toronto.
- OECD (1995). Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph, n° 98.
- POSTMA, T. & STROES, J.A. (1968) Lipid screening in clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta*, v. 22, n. 4, p. 569-578.
- SOARES, C.H.L. & DURÁN, N. (2001) Biodegradation of chlorolignin and lignin-like compounds contained into E1-pulp bleaching effluent by fungal treatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 82, n. 3, p. 956-968.
- SONNENBERG, L.B.; WIMER, P.A.; ARD, T.A. (1995) Transformations of wastewater during biological treatment. In: *International Environmental Conference, Proceedings...* Atlanta: Tappi Press. p. 219-231.
- SOUZA, C.L.; SILVA, S.Q.; AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A. (2005) Determinação da biodegradabilidade anaeróbia e aeróbia da espuma produzida em reatores UASB tratando esgotos domésticos. In: *Simpósio Nacional de Bioprocessos, 15 Anais...* Recife.
- SOUZA, C.L.; SILVA, S.Q.; AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A. (2006) Production and characterization of scum and its role in odour control in UASB reactors treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, v. 54, n. 9, p. 201-208.
- STROMBERG, L.; MOREK, R.S.F.; DAHLMAN, O. (1996) Effects of internal process changes and external treatment on effluent chemistry. In: SERVOS, M.R.; MUNKITTRICK, K.R.; CAREY, J.H.; VAN DER KRAAK, G. (Eds). *Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach. p. 3-17.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. (2001) The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 275-286.
- WILSON, W.G. & SASSEVILLE, D.R. (1999) *Sustaining environmental management success: best business practices from industry leaders*. John Willey & Sons, New York. 266 p.
- YOUSEFIAN, S.; REEVE, D.W. Classes of compounds responsible for COD and colour in bleached kraft mill effluents. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 2000, Denver. Proceedings. Denver: TAPPI-PAPTAC, 2000.