

6/86

II SIMPÓSIO

LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA

SANITÁRIA E AMBIENTAL

Salvador-Ba, 26 a 29 de agosto de 1986

DIGESTÃO ANAERÓBIA DO LICOR NEGRO

DA PRODUÇÃO DE CELULOSE

por

Adrianus Cornelius van Haandel

Paula Frassinetti Cavalcanti Catunda

Maria Selma Rezende de Souza Dias

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

Os autores agradecem à Companhia
Nordestina de Papel - CONPEL pe
lo apoio dado para o desenvolvi
mento deste trabalho e permissão
para publicação dos dados obti
dos.

RESUMO

Na produção da celulose libera-se uma água residuária denominada lixívia ou licor negro, caracterizada pelo alto teor de matéria orgânica, alto pH e temperatura elevada. Tais características tornam impróprio o seu lançamento "in natura" em águas de superfície.

Neste trabalho, demonstra-se a viabilidade técnica do tratamento da lixívia através da digestão anaeróbia. Para tanto, operou-se um digestor anaeróbio de fluxo ascendente em escala semi-industrial, alimentado com lixívia carbonatada. A carga orgânica específica máxima atingida foi de 20kg DQO. $m^{-3}.d^{-1}$, obtendo-se uma eficiência média de remoção do material orgânico biodegradável de 52 por cento em termos de DQO e de 73 por cento em termos de DBO. Observou-se uma estabilidade do pH na faixa neutra dentro do digestor.

1 - INTRODUÇÃO

A lixívia ou licor negro é a água resíduoária resultante da produção de celulose a partir de fibras, através de um processo de cozimento em uma solução de soda cáustica a temperatura e pressão elevadas. Como decorrência, a lixívia apresenta três características que tornam indesejável o seu lançamento em águas superficiais sem um tratamento adequado: (1) alto teor de matéria orgânica; (2) alto pH e, (3) elevada temperatura. Para o tratamento desse resíduo existe um método físico-químico que consiste na evaporação e queima do resíduo concentrado, podendo-se recuperar a soda cáustica. Entretanto, esse método de tratamento não é economicamente viável para empresas de pequeno e médio porte devido ao seu alto custo de investimento.

A Companhia Nordeste de Papel - CONPEL, instalada no Distrito Industrial de João Pessoa - Paraíba, produz celulose (40 t/d) a partir de fibras de sisal. Consciente da inviabilidade econômica do tratamento convencional e da necessidade de tratar os seus resíduos, contactou com a Área de Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Civil do Centro de Ciências e Tecnologia da UFPb, em Campina Grande, para estudar um método alternativo de tratamento.

O primeiro passo dado foi o de caracterizar a lixívia bruta, cujos os parâmetros estão listados no Quadro 1. Posteriormente, uma investigação em escala de laboratório mostrou ser tecnicamente viável a digestão anaeróbia da lixívia, desde que a temperatura e o pH fossem devidamente adequados.

Quadro 1 - Caracterização da Lixívia Bruta

Parâmetros	Valores Médios
DQO (g/l)	29
DBO (g/l)	12
pH	12
Alc. Total (g CaCO ₃ /l)	6,8
Sólidos Sedimentáveis (ml/l)	1,0
Sólidos Totais (g/l)	30
Sólidos Fixos (g/l)	9
Sólidos Voláteis (g/l)	21
Temperatura (°C)	65

A partir dessa investigação preliminar foi projetado e construído um sistema de tratamento em escala semi-industrial, constituído de três processos básicos: equalização, carbonatação e digestão anaeróbia.

O sistema de tratamento foi operado durante seis meses, nos quais ficou demonstrada a viabilidade técnica do tratamento anaeróbio de lixívia carbonatada.

2 - METODOLOGIA

2.1 - O Sistema de Tratamento

Para verificar a viabilidade técnica do tratamento da lixívia por via anaeróbia, foi construído um sistema em escala semi-industrial no próprio pátio da CONPEL. A Figura 1 mostra um esquema do sistema operado, apresentando três unidades básicas de tratamento:

(1) Tanque de Equalização

Construído em concreto com 2,25m de largura, 3,80m de comprimento e 2,30m de profundidade, o tanque de equalização recebia a lixívia bruta diretamente do canal de descarga da fábrica. Essa unidade desempenhava quatro funções: (a) uniformizar a composição da lixívia; (b) remover parte dos sólidos sedimentáveis; (c) diminuir a temperatura e, (d) permitir uma vazão constante de lixívia para a unidade seguinte.

(2) Unidade de Carbonatação

Constituiu a unidade de carbonatação um tanque de ferro, fechado, de forma cilíndrica, com diâmetro de 2,0 m e altura de 3,0m. Biogás, vindo da unidade de digestão subsequente, era insuflado através de 4 difusores NORTON de cerâmica porosa e uma altura de 1,15m. Um sifão garantia um nível constante de 1,40m de lixívia no interior da unidade. A unidade de carbonatação tinha como finalidade diminuir o valor do pH da lixívia, permitindo o tratamento biológico na unidade subsequente. A diminuição do pH era feita através da reação do dióxido de carbono, contido no biogás insuflado, com a soda cáustica presente na lixívia, formando bicarbonato de sódio. Paralelamente, a unidade de carbonatação funcionava como unidade de lavagem do biogás, removendo dióxido de carbono e conseqüentemente aumentando o seu teor de metano.

(3) Digestor Anaeróbio

Para o tratamento biológico da lixívia escolheu-se o digestor anaeróbio de fluxo ascendente por ser, atualmente, o mais recomendado para o tratamento de resíduos líquidos concentrados. O digestor de forma cilíndrica

com 2,5m de diâmetro e 4,0m de altura, apresentavam um volume de 20 m³. Ao longo do digestor quatro pontos de amostragem, localizados a 0,2; 1,0; 2,0 e 3,0m acima da base inferior, permitiam a coleta de amostras do interior do digestor. A função do digestor anaeróbio era de remover o material orgânico biodegradável através de sua transformação em produtos gasosos, principalmente metano e dióxido de carbono (biogás). O biogás produzido era insuflado na unidade de carbonatação.

2.2 - Operação do Sistema

Antes do início da operação do sistema, procedeu-se com a inoculação do digestor com lodo sanitário proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Peixinhos em Recife - Pe. O volume de lodo inoculado foi de 12 m³, apresentando uma concentração de sólidos totais de 74 kg ST.m⁻³ e uma atividade metanogênica específica de 0,11 kg de DQO transformada por kg de sólidos totais e por dia (kg DQO-CH₄.kg ST⁻¹.d⁻¹).

Como o sistema ainda não estava em operação e, portanto, não havia produção de biogás para ser usado na unidade de carbonatação, 10 m³ de vinhoto foram descarregados no tanque de equalização e misturados com a lixívia com a finalidade de reduzir o pH desta.

A operação do sistema teve como objetivo determinar experimentalmente: (1) a carga orgânica específica máxima que pode ser aplicada ao digestor e, (2) a eficiência de remoção da DBO e DQO através de digestão anaeróbia. O aumento da carga orgânica foi gradual para que se desenvolvesse uma massa de lodo compatível com a carga aplicada. Usou-se dois métodos diferentes para aumentar a carga orgânica, dando origem a duas fases sequenciais de operação, denominadas fase "A" e "B".

2.2.1 - Fase "A"

A primeira fase se caracterizou por aumentos sucessivos da carga orgânica específica aplicada, através de aumentos graduais da vazão de alimentação do digestor, mantendo-se a DQO afluyente com valores próximos a $8,0 \text{ kg.m}^{-3}$ (a lixívia bruta era diluída com água de torneira).

A carga inicial aplicada foi de $2,0 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, tendo-se atingido, no final de 78 dias, uma carga máxima de $3,7 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Problemas repetidos com o sistema de bombeamento, dificultando os aumentos sucessivos de vazão, fizeram com que se adotasse uma outra metodologia que veio a caracterizar a fase "B" de operação.

2.2.2 - Fase "B"

Caracterizada por aumentos sucessivos da carga orgânica específica aplicada, através de aumentos da DQO afluyente, mantendo-se a vazão de alimentação do digestor constante, próximo a $20 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, ou seja, aplicando-se uma carga hidráulica de $1 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

O desempenho do digestor anaeróbio, durante todo o período operacional, foi observado segundo testes e medições diárias da DQO, pH, alcalinidade total de ácidos voláteis e de bicarbonato, sólidos sedimentáveis, totais, fixos e voláteis, temperatura e vazão. O Quadro 2 mostra os parâmetros observados para caracterização da lixívia bruta e para o acompanhamento do desempenho do digestor.

Quanto ao teste da DBO_5^{20} , amostras diárias do afluyente e do efluente eram compostas semanalmente e em seguida analisadas.

Problemas com o medidor de gás impediram que fosse registrada a produção atual diária de biogás durante todo o período de operação.

QUADRO 2 - Parâmetros observados para a caracterização da lixívia bruta e acompanhamento do desempenho do digestor.

PARÂMETROS	LIXÍVIA BRUTA	PONTOS DE AMOSTRAGEM - DIGESTOR ANAERÓBIO						
		AFLUENTE	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	EFLUENTE	
DQO	X	X	X	X	X	X	X	
PH	X	X	X	X	X	X	X	
Alcalinidade total	X	X	X	X	X	X	X	
Alc. Ácidos Voláteis.	X	X	X	X	X	X	X	
Alc. Bicarbonato	X						X	
Sol. Sedimentáveis	X						X	
Sol. Totais	X						X	
Sol. Fixos	X						X	
Sol. Voláteis	X						X	
Temperatura	X	X	X	X	X	X	X	
Vazão	X						X	

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Tanque de Equalização

O tanque de equalização efetivamente amortizava as oscilações na composição da lixívia, apresentando, também, um bom desempenho nas suas outras funções de decantador e unidade de resfriamento. O efluente do tanque tinha um teor de sólidos em suspensão muito baixo ($< 0,1 \text{ ml/l}$). No entanto, a decantação dos sólidos sementáveis não tinha um efeito mensurável sobre a concentração de sólidos totais (medida em mg/l) ou sobre a DQO da lixívia. A temperatura média da lixívia no tanque de equalização caiu de 65 para 35°C , sendo que, parte dessa queda, deve ser atribuída a temperatura da água de diluição adicionada que tinha uma temperatura de 25°C . Nas unidades posteriores de carbonatação e digestão, a temperatura média era de 35 e 33°C , respectivamente.

3.2 - Unidade de Carbonatação

Na unidade de carbonatação, observou-se uma redução do pH da lixívia diluída de 12 para 9, significando que a concentração dos íons hidroxilas diminuía de 10^{-2} para 10^{-5} moles/l. Desse modo, quase toda a alcalinidade cáustica era transformada em alcalinidade de bicarbonato devido à absorção do dióxido de carbono contido no biogás. O efluente da unidade de carbonatação era introduzido diretamente no digestor. No digestor o pH se manteve praticamente constante na faixa de 7,1 a 7,6 não havendo variações do pH ao longo da coluna do digestor.

3.3 - O Digestor de Fluxo Ascendente

O aspecto mais importante do funcionamento do sistema é a remoção de material orgânico. Na Figura 2, observa-se a carga orgânica específica aplicada e digerida, ambas em $\text{kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, representadas como cargas médias de 10 em 10 dias. A Figura 3, mostra a eficiência de remoção em termos de porcentagem da DQO removida em função do tempo de operação (remoção média de 10 em 10 dias). Na Figura 3 observa-se, ainda, a eficiência de remoção da DBO nos dias em que o teste da DBO foi realizado.

Ao analisar as Figuras 2 e 3, observa-se o seguinte : durante a fase "A" (na qual havia repetidos problemas com as bombas) a carga orgânica específica aplicada aumentava lentamente, apresentando sempre valores baixos. A eficiência de remoção da DBO, neste período, foi relativamente alta (74 por cento da DBO e 59 por cento da DQO). Na fase "B" houve um aumento acelerado da carga orgânica específica, chegando-se a um valor médio de $17,7 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, nos últimos dez dias de operação. A maior carga orgânica aplicada foi de $20,3 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, nos últimos dois dias de operação. Observa-se na Figura 2 que a carga orgânica específica digerida também aumentava significativamente durante a fase "B", evoluindo de um valor inicial de 1,4 para um valor final de $5,8 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Entretanto, a Figura 3 mostra que ao aumentar a carga orgânica aplicada, a eficiência de remoção diminuía: a eficiência média na fase "B" era de 45 por cento da DQO e 70 por cento da DBO. Essa redução da eficiência indica que na fase "B" o digestor estava sobrecarregado. Esta sobrecarga foi imposta propositadamente com duas finalidades: (1) demonstrar a estabilidade operacional do sistema de tratamento e, (2) criar um ambiente propício para um rápido aumento da massa bacteriana ativa

na digestão da lixívia.

Quanto a estabilidade operacional do sistema esta ficou claramente demonstrada: durante todo o período de operação o pH no digestor se manteve praticamente constante e na faixa de 7,1 a 7,6, embora que, durante a fase "B", a concentração de ácidos voláteis fosse relativamente alta, chegando a valores de 2.000 mg HAC/ℓ. Tal fato vem demonstrar que o maior problema operacional encontrado com digestores anaeróbios - o de azedar - é praticamente inexistente quando se tem a lixívia como substrato. A boa estabilidade operacional deve ser atribuída a alta capacidade de tamponação da lixívia carbonatada.

Quanto ao rápido desenvolvimento de uma população bacteriana ativa na digestão, o êxito foi apenas parcial: no fim da fase "B" (com duração de 90 dias), a carga orgânica específica digerida atingiu um valor de apenas 5,8 kg DQO.m⁻³.d⁻¹. Esse valor é muito aquém de resultados obtidos com outros resíduos vegetais (notadamente processamento de açúcar, batata e cerveja), onde valores na faixa de 10 a 20 kg DQO.m⁻³.d⁻¹ são obtidos durante períodos de operação na faixa de 90 a 150 dias.

O desenvolvimento da quantidade e qualidade de lodo também ficou aquém daquele observado com outros resíduos: no fim do período de operação a concentração máxima no fundo do digestor não passava dos 100g/ℓ e, somente 1/4 do digestor continha lodo com essa concentração. Havia pequenos núcleos de lodo granulado, predominando, contudo, o lodo floculento.

O valor relativamente baixo de carga orgânica específica digerida deve ser atribuída à natureza da lixívia. Acredita-se que os seguintes fatores possam ter impedido a obtenção de resultados mais satisfatórios:

(a) A lixívia bruta contém pequenas fibras de sisal que não são todas removidas na decantação. Existe a possibilidade de que essas fibras se acumulassem no

digestor, deslocando a massa bacteriana ativa, obtendo-se, assim, um lodo de baixa atividade. De fato, em testes da atividade específica de lodo, nunca se observou valores acima de $0,2 \text{ mg DQO.mg SVS}^{-1}.\text{d}^{-1}$, um valor baixo comparado com um lodo ativo que tem valores em torno de $1,0 \text{ mg DQO.mg SVS}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Observa-se, ainda, que durante a fase "B" a fábrica iniciou o processamento de fibras obtidas com desfibramento centralizado. Tais fibras contêm muito mais impurezas que as fibras obtidas com desfibramento no campo. O aumento de impurezas na lixívia pode ter agravado a acumulação de sólidos inertes no digestor durante a fase "B".

(b) O teor de micronutrientes na lixívia bruta, essenciais para o crescimento das bactérias (níquel, cobalto, ferro e mesmo cálcio e magnésio), era muito baixo devido ao pH muito alto que provocava a precipitação de hidróxidos desses metais. A falta de micronutrientes também pode diminuir sensivelmente a atividade das bactérias, em particular as metanogênicas (Speece, 1983).

(c) Na fase "B" o teor de sódio na lixívia diluída era de 3 a 4 g.l^{-1} . Nesta concentração o sódio é potencialmente inibidor para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas (McCarty e Kugelmann, 1965).

Para melhorar o desempenho do digestor numa segunda etapa de operação, pretende-se introduzir algumas modificações no sistema: o tanque de equalização e a unidade de carbonatação serão substituídos por uma lagoa de equalização com um tempo de permanência de 5 dias. Esta lagoa, construída durante esta investigação, recebe a água residuária da CONPEL. Nela o pH atinge um valor na faixa de 8,0 a 8,5, através da absorção de dióxido de carbono da atmosfera. O efluente da lagoa tem um teor muito baixo de material decantável. Desse modo, assegura-se um pH adequado para di

gestão e evita-se ao máximo a introdução de sólidos inertes no digestor.

A fim de introduzir micronutrientes e de reduzir a concentração de sódio, pretende-se misturar a lixívia com outra água residuária na fábrica: a da lavagem de aparas de papel usado.

Espera-se que essas medidas resultem num aumento significativo da carga orgânica específica digerida, prevendo-se paralelamente um aumento da eficiência de remoção de material orgânico.

Um aspecto particularmente favorável do sistema de tratamento é a produção de metano que pode ser usado no processo de produção de celulose. Baseando-se nos resultados, justifica-se a previsão que é possível obter uma eficiência de remoção da DQO de lixívia de, pelo menos, 50 por cento. Desse modo, haveria digestão de $0,5 \times 29 = 14,5$ g de DQO por litro de lixívia, resultando na produção de $0,25 \times 14,5 = 3,6$ g CH_4/l de lixívia (estequiometricamente obtém-se 0,25 g de CH_4 por g de DQO digerida). No atual processo de produção de celulose, há uma descarga de 20 l de lixívia por kg de celulose produzida. Portanto, prevê-se uma produção de $20 \times 3,6 = 72$ g CH_4 por kg de celulose. Sabendo-se que o calor de combustão de metano é de 12.000 kcal/kg CH_4 , calcula-se um poder calorífico de $0,072 \times 12.000 = 864$ kcal.kg⁻¹ celulose. Na CONPEL, no processo de produção, usa-se aproximadamente 2.000 kcal/kg celulose. Desse modo, o metano produzido poderia fornecer uma fração 864/2.000 ou 43 por cento da energia necessária para a produção de celulose.

4 - CONCLUSÕES

- (1) A digestão anaeróbia de lixívia em um digestor anaeróbio de fluxo ascendente é tecnicamente viável desde que o pH e a temperatura da lixívia sejam

devidamente corrigidos.

- (2) A correção do pH pode ser realizada através de absorção pela lixívia do dióxido de carbono presente no biogás produzido no digestor ou, então, através da transferência desse gás da atmosfera para a lixívia.
- (3) O metano produzido na digestão da lixívia representa uma fração considerável da energia necessária para produzir celulose a partir de fibras de sisal.

5 - BIBLIOGRAFIA

McCarty, P. L. e Kugelman, I.J., Proc. 19th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. 1965, 667, J.W.P.C.F. 37, 97, 1965.

Speece, R.E., Environ. Sci. Technol., 17, 9, 1983.

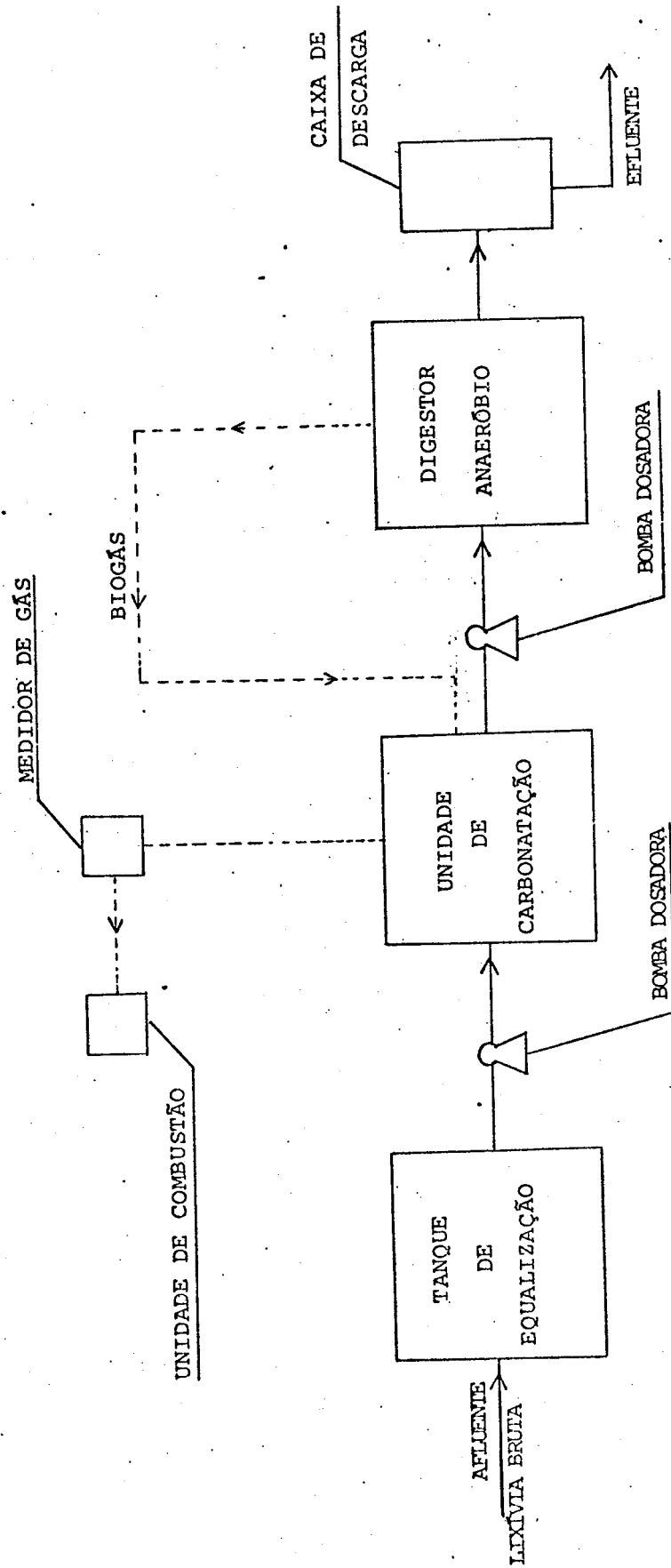


FIGURA 1 - ESQUEMA DO SISTEMA DE TRATAMENTO DE LIXÍVIA OPERADO

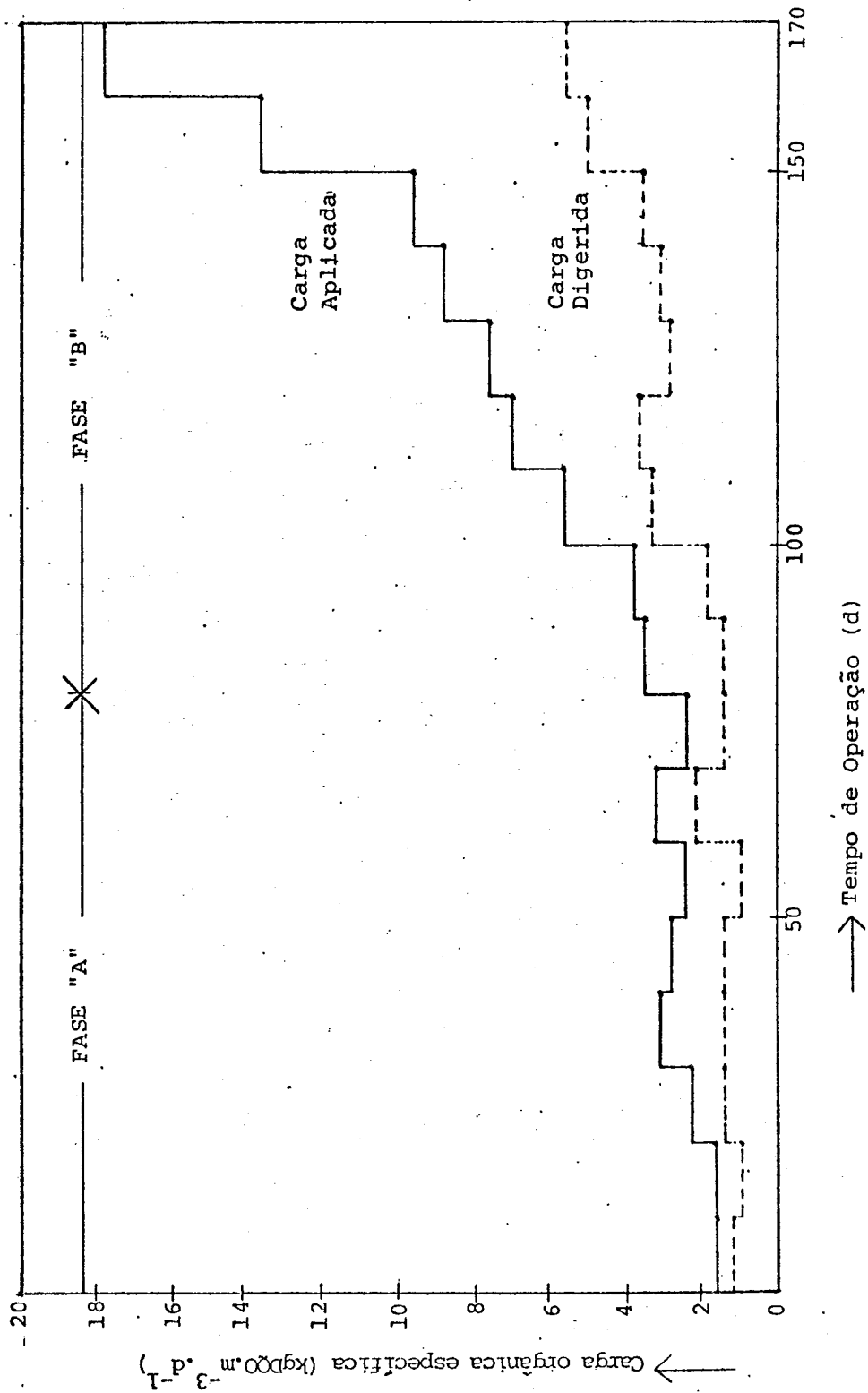


FIGURA 2 - CARGA ORGÂNICA ESPECÍFICA APLICADA E DIGERIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA.

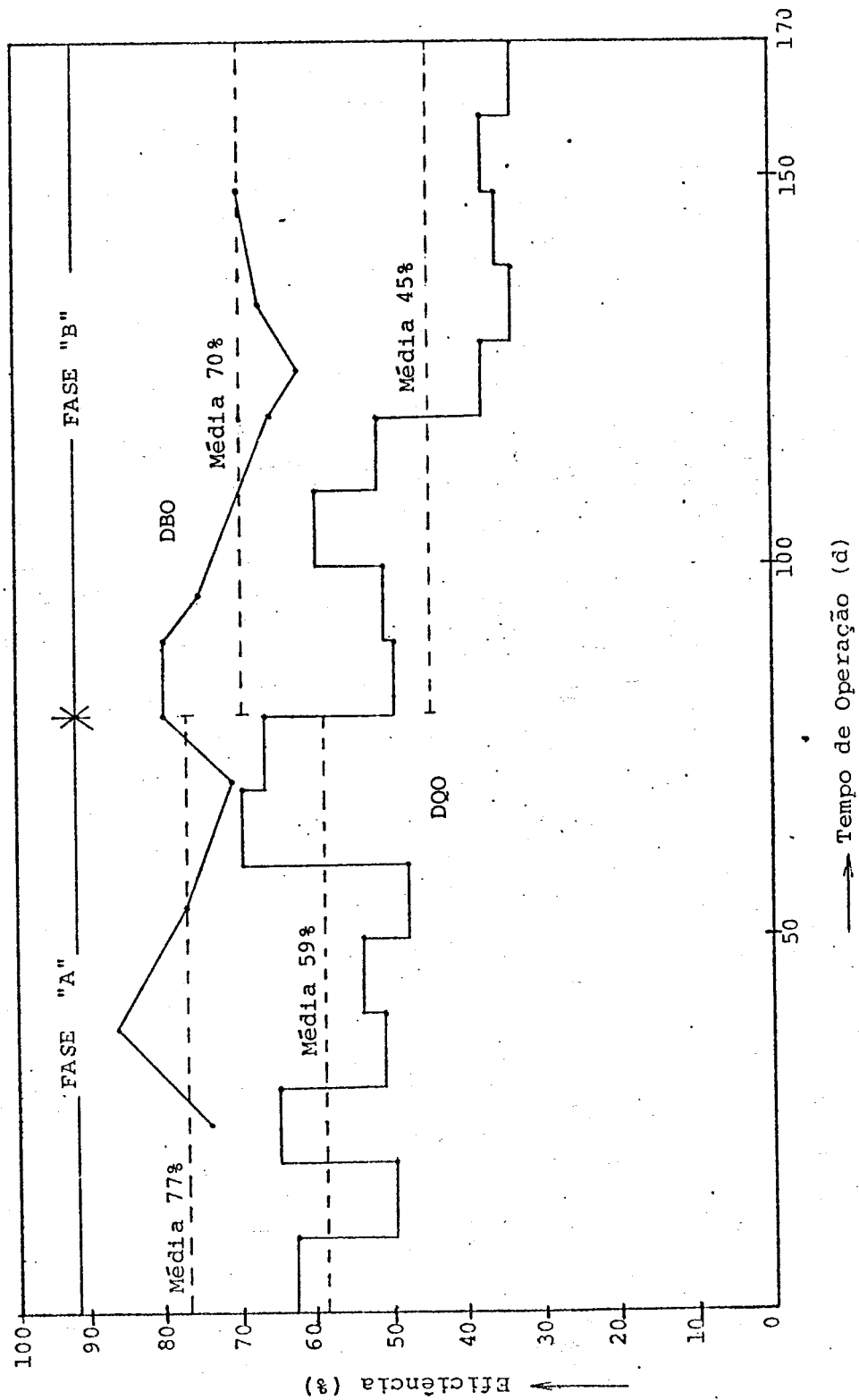


FIGURA 3 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA DBO E DA DQO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA.