



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II-134 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO COMBINADO (ANAERÓBIO/ELETROQUÍMICO) PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Andréa Paula Buzzini⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos. Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Pós-doutoranda em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Eduardo Cleto Pires (2)

Engenheiro Mecânico pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Mestre em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Doutor e Livre Docente em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

Endereço^(1,2): Escola de Engenharia de São Carlos – USP, Departamento de Hidráulica e Saneamento. Av. Trabalhador Sãocarlense, 400 - CEP: 13566-590; São Carlos – SP; Brasil. Tel: (16) 273-9571; Fax: (16) 273-9550.



ecpires@sc.usp.br

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi avaliar o processo combinado (anaeróbico/eletroquímico) para o tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose. O desempenho global do processo foi avaliado em função da eficiência de remoção de DQO e de cor. Utilizou-se um reator UASB em escala de bancada, seguido de um sistema eletroquímico operado em batelada. Foram testados os seguintes parâmetros no processo eletroquímico: material do eletrodo, densidade de corrente aplicada, vazão de recirculação na célula eletroquímica e pH inicial. As eficiências máximas de remoção de DQO e cor para o processo combinado foram de 97% e 84% para os eletrodos de aço inox e de 94% e 98% para os eletrodos de alumínio respectivamente. A partir dos resultados obtidos confirmou-se a viabilidade técnica do sistema eletroquímico como pós-tratamento do reator UASB nas condições estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: Águas Residuárias, Efluentes Industriais, Processo Anaeróbico, Processo Eletroquímico, Reator UASB.

INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose são responsáveis por uma grande descarga de efluentes altamente poluentes. As principais características destes efluentes são a alta toxicidade e a baixa biodegradabilidade devido aos taninos, ligninas, resinas e compostos clorofenólicos. Sua composição pode variar consideravelmente dependendo da matéria-prima e do processo utilizado (Sierra-Alvarez, 1990; Kortekaas *et al.*, 1998; Vidal *et al.*, 2001).

A maioria das indústrias de papel e celulose utiliza sistemas de lodos ativados e lagoas aeradas para tratar seus efluentes. Entretanto sistemas anaeróbios podem ser uma alternativa atrativa para o tratamento desses efluentes pois as plantas aeróbias freqüentemente geram grande quantidade de lodo e necessitam de energia para aeração (Springer, 1993; Vidal *et al.*, 1997). Além disto, o avanço da aplicação do reator UASB no tratamento de águas residuárias indústrias e no tratamento de esgoto sanitário, aliado às pesquisas intensivas sobre o sistema, resultou em consolidação da tecnologia (Lettinga, 1980; Lettinga *et al.*, 1991).

A tecnologia anaeróbia tem sido aplicada com sucesso ao tratamento de águas residuárias não tóxicas e facilmente biodegradáveis, provenientes de indústrias de papel e celulose, como os efluentes da polpação mecânica, da reciclagem de papel e condensados dos evaporadores. Entretanto, a alta toxicidade dos efluentes da polpação química, semi-química e quimiotermodinâmica tem restringido a aplicação do processo anaeróbio para o tratamento desses efluentes (Kortekaas *et al.*, 1998).

Os licores de polpação alcalina (Kortekaas *et al.*, 1998), as resinas da madeira (McCarthy *et al.*, 1990; Sierra-Alvarez, 1990) e taninos (Sierra-Alvarez, 1990) são potencialmente tóxicos às *Arqueas* metanogênicas. Deve-se ainda considerar que a degradação de lignina pelo consórcio anaeróbio é limitada à fração de baixo peso molecular (Sierra-Alvarez, 1990; Kortekaas *et al.*, 1998; Vidal *et al.*, 2001). A lignina e seus derivados são os principais responsáveis pela alta coloração e difícil degradação biológica desses efluentes.

A degradação de lignina sob condições aeróbias e anaeróbias é limitada e significativamente dependente do seu peso molecular. Segundo Sierra-Alvarez (1990), devido à limitada habilidade dos microrganismos anaeróbios em degradar estruturas cromóforas da lignina, o tratamento anaeróbio não é efetivo na remoção de cor desses efluentes. Nesse caso, de acordo com o mesmo autor, os sistemas de tratamento biológicos podem ser combinados com outras tecnologias de tratamento com o objetivo de remover os compostos recalcitrantes.

A cor residuária em indústrias de papel e celulose resulta de três operações distintas: polpação química, branqueamento e polpação de papéis coloridos. Diversos métodos têm sido desenvolvidos para a remoção de cor como: precipitação química, coagulação química, adsorção em carvão ativado, adsorção em resinas, utilização de algas, ultrafiltração, osmose reversa, radiação ultravioleta, oxidação com ozônio e o processo eletroquímico. Do ponto de vista técnico a maioria dos processos é eficiente, mas até o momento, todos apresentam custos operacionais relativamente elevados quando comparados às outras etapas do processo de tratamento. Quando comparados entre si todos apresentam vantagens e desvantagens.

O tratamento eletroquímico tem sido utilizado para o tratamento de águas residuárias provenientes de indústrias têxteis, remoção de poluentes refratários orgânicos como a lignina, remoção de compostos orgânicos poliaromáticos, águas residuárias contendo compostos fenólicos, tratamento de esgoto sanitário e remoção de ácidos húmicos.

Apesar das inúmeras aplicações os reatores eletroquímicos necessitam de otimização para viabilizar sua operação em grande escala. Os principais problemas desses sistemas estão relacionados aos custos com energia elétrica e a geração de lodo. Além disso, sua utilização como pós-tratamento de sistemas anaeróbios ainda é pouco estudada.

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de um reator UASB seguido de um reator eletroquímico para o tratamento de águas residuárias provenientes de indústria de papel e celulose.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se um reator UASB com volume total de 15,0 l. Manteve-se o reator em uma câmara climatizada à temperatura de (30 ± 3) °C. A DQO afluente foi de 1.400 mg.l⁻¹ e o tempo de detenção hidráulico (TDH) de 30 h. O reator foi inoculado com lodo granulado proveniente de um reator UASB tratando efluentes de um abatedouro de aves (Avícola Dacar S.A.; Tietê-SP).

O sistema eletroquímico era composto de placas de teflon formando um "sanduíche" no qual dois eletrodos foram fixados por parafusos de aço inox e hastes de acrílico. Operou-se o sistema em batelada, utilizando-se eletrodos de aço inox e alumínio com área de 13,0 cm². A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo utilizado.

A composição detalhada da água residuária afluente ao reator UASB encontra-se descrita em Buzzini e Pires (2002). Utilizou-se como base para a preparação da água residuária licor negro diluído, proveniente de uma indústria integrada de papel e celulose. O licor negro como base para a composição do efluente já foi empregado por outros pesquisadores e mostrou-se adequado para estudos em escala de bancada do tratamento de efluentes de indústrias integradas de papel e celulose ou apenas de pasta celulósica (Sierra-Alvarez, 1990; Springer *et al.*, 1996; Buzzini e Pires, 2002). A Tabela 1 apresenta as principais características do afluente ao reator UASB.

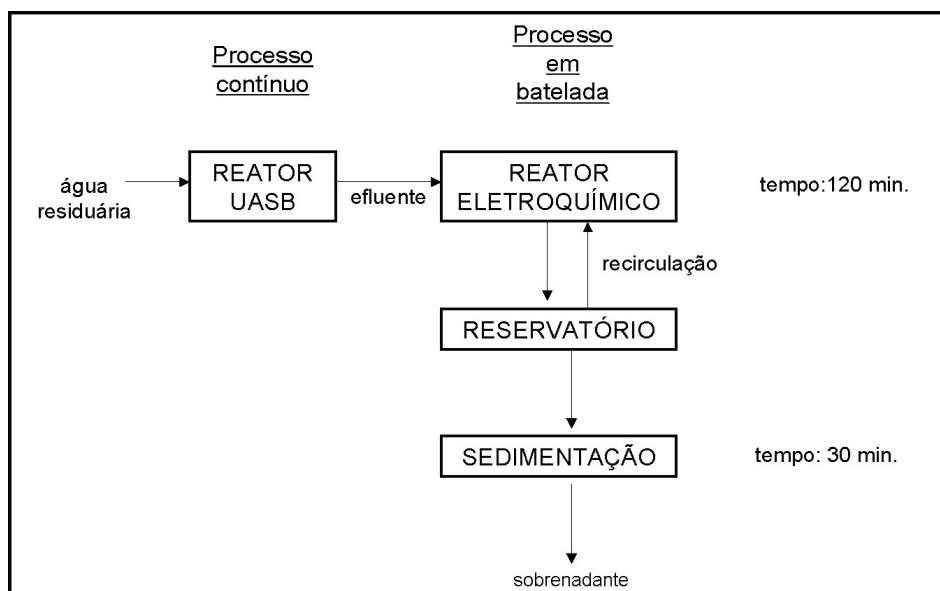


Figura 1: Fluxograma do processo combinado.

Para a alimentação do sistema eletroquímico utilizou-se o efluente do reator UASB. Como a condutividade desse efluente é relativamente baixa adicionou-se cloreto de sódio (NaCl). A condutividade foi mantida em torno de $3.300 \mu \text{S.cm}^{-1}$.

Tabela 1: Principais características da água residuária utilizada.

Parâmetro	Valor
pH	6,8 – 7,2
DQO (mg.l^{-1})	1.400
DBO (mg.l^{-1})	660
N total (mg.l^{-1})	24,0
sulfeto (mg.l^{-1})	7,0
P total (mg.l^{-1})	4,0
Condutividade ($\mu \text{S.cm}^{-1}$)	600 a 630
Cor (U.C.)	1.150 a 1.350

Foram testados os seguintes parâmetros no sistema eletroquímico: material do eletrodo (aço inox e alumínio); densidade de corrente aplicada (19 mA.cm^{-2} , 38 mA.cm^{-2} e 76 mA.cm^{-2}); vazão de recirculação na célula eletroquímica ($0,45 \text{ l.h}^{-1}$, $0,90 \text{ l.h}^{-1}$ e $1,80 \text{ l.h}^{-1}$) e pH inicial (7,3; 6,3 e 8,3). Quando necessário ajustou-se o pH com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio.

As determinações da Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, alcalinidade, ácidos voláteis, cor aparente e condutividade foram realizadas de acordo com metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). A composição do biogás foi monitorada através de cromatografia gasosa, em um cromatógrafo Gow Mac, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Porapak Q ($2 \text{ m} \times \frac{1}{4}'' - 80$ a 100 mesh). Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste: 60 ml.min^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência de remoção de DQO no reator UASB manteve-se em torno de 80%, entretanto não ocorreu remoção de cor nessa etapa do processo. A concentração de metano no biogás manteve-se estável apesar do licor negro ser considerado potencialmente tóxicos às Arqueas metanogênicas (Sierra-Alvarez, 1990; Sreekrishnam, 2000) e o inóculo não ter sido previamente adaptado.

A Tabela 2 apresenta as principais características do efluente do reator UASB. A alcalinidade e a concentração de ácidos voláteis permaneceram estáveis no decorrer da operação. A alcalinidade efluente manteve-se superior a efluente, indicando que o metabolismo anaeróbio gerou alcalinidade. A concentração de ácidos voláteis no efluente foi inferior a afluente no decorrer da operação.

Os ensaios no sistema eletroquímico foram realizados de acordo com as condições operacionais descritas na metodologia. A partir dos resultados obtidos verificou-se que apesar da DQO ter diminuído em todos os ensaios, a cor não apresentou o mesmo comportamento para os eletrodos de aço inox.

Tabela 2: Características do efluente do reator UASB.

Parâmetro	Valor
DQO (mg.l ⁻¹)	210 a 240
pH	7,0 a 7,5
Alcalinidade (mg.l ⁻¹)	180 a 190
Ácidos voláteis (mg.l ⁻¹)	25 a 33
Condutividade (μ S.cm ⁻¹)	600 a 630
Cor (U.C.)	1.150 a 1.350

Na maioria dos ensaios ocorreu aumento no valor da cor após o tratamento eletroquímico. Provavelmente nesses casos as condições operacionais testadas não foram adequadas para os processos de coagulação/floculação e as partículas dissolvidas permaneceram em suspensão, acarretando aumento nesse parâmetro. No caso dos eletrodos de alumínio ocorreu remoção de cor em todos os ensaios realizados.

As Tabelas 3 e 4 mostram as condições operacionais que apresentaram as melhores eficiências de remoção para os eletrodos de aço inox e alumínio respectivamente. A partir dos resultados obtidos verificou-se que o eletrodo de aço inox foi mais eficiente na remoção de DQO quando comparado ao alumínio nas condições avaliadas.

No caso do aço inox o aumento da densidade de corrente (ensaios 3, 2, 1) aumentou a eficiência de remoção de DQO, entretanto esse aumento não foi significativo (em torno de 2%) com o aumento da densidade de corrente de 38 mA.cm⁻² para 76 mA.cm⁻². Tal fato pode significar considerável diminuição no consumo de energia, pois o aumento da densidade de corrente de 38 mA.cm⁻² para 76 mA.cm⁻², aumentou consideravelmente o consumo (3,5 Wh.l⁻¹ para 20,6 Wh.l⁻¹).

Tabela 3: Resultados obtidos para os eletrodos de aço inox.

Ensaio	Condição operacional	Eficiência de remoção de DQO (%)	Eficiência de remoção de cor (%)
1	pH=7,3; V=0,45 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	82	84
2	pH=7,3; V=0,45 l.h ⁻¹ ; d= 38 mA.cm ⁻²	80	74
3	pH=7,3; V=0,45 l.h ⁻¹ ; d=19 mA.cm ⁻²	62	18
4	pH=8,3; V=0,90 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	61	49
5	pH=6,3; V=0,90 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	49	71

Tabela 4: Resultados obtidos para os eletrodos de alumínio.

Ensaio	Condição operacional	Eficiência de remoção de DQO (%)	Eficiência de remoção de cor (%)
6	pH=8,3; V=1,80 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	67	95
7	pH=7,3; V=0,90 l.h ⁻¹ ; d= 76 mA.cm ⁻²	64	95
8	pH=7,3; V=1,80 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	62	96
9	pH=8,3; V=1,80 l.h ⁻¹ ; d=38 mA.cm ⁻²	61	93
10	pH=6,3; V=0,45 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	54	98
11	pH=6,3; V=1,80 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	54	98
12	pH=6,3; V=0,90 l.h ⁻¹ ; d=76 mA.cm ⁻²	35	98

Para a mesma densidade de corrente (76 mA.cm⁻²) a eficiência de remoção de DQO variou de 82% a 49% (Tabela 3) para o aço inox. No caso do alumínio a variação manteve-se entre 67% e 35% (Tabela 4).

Para os ensaios 10 e 11 (mesma densidade de corrente e pH inicial) a vazão de recirculação não influenciou a eficiência de remoção de DQO e cor, mas no caso do ensaio 12 diminuiu a eficiência de remoção de DQO. O eletrodo de aço inox apresentou a melhor eficiência de remoção para a vazão de 0,45 l.h⁻¹. O eletrodo de alumínio apresentou a melhor eficiência de remoção para a vazão de 1,80 l.h⁻¹. Para a vazão de 0,90 l.h⁻¹ a eficiência de remoção máxima foi similar para os eletrodos de aço inox e alumínio.

Os resultados obtidos indicaram que o pH inicial, a vazão de recirculação na célula eletroquímica e o material do eletrodo influenciaram a eficiência de remoção e podem ser fatores significativos na otimização do processo.

Com o aumento da densidade de corrente seria esperado que ocorresse aumento da eficiência de remoção de DQO e cor, pois havendo maior número de íons em solução, a coagulação das partículas a serem removidas deveria ser mais eficiente. Além disto, o aumento da densidade de corrente aumenta o número de bolhas de gás, causando aumento da turbulência e conseqüentemente da transferência de massa no sistema. Deve-se considerar entretanto que para as correntes mais altas aumenta a tendência de formação de uma película de óxido sobre o eletrodo, dificultando a dissolução dos íons em solução.

A eficiência de remoção de cor foi mais elevada para o eletrodo de alumínio (Tabela 4) em relação ao aço inox (Tabela 3). Deve-se ressaltar, entretanto, que não foi possível obter as melhores eficiências de remoção de DQO e cor no mesmo ensaio para o eletrodo de alumínio. Observa-se que a eficiência de remoção de cor foi em torno de 3% menor no ensaio 6 em relação aos ensaios 10 e 11, entretanto a eficiência de remoção de DQO foi 13% menor nos ensaios 10 e 11.

Para o eletrodo de aço inox o pH inicial de 7,3 apresentou a melhor eficiência de remoção de DQO. Para o eletrodo de alumínio a melhor eficiência de remoção de DQO foi obtida para o pH inicial de 6,3 e 8,3.

A eficiência máxima de remoção de DQO para o processo combinado (reator UASB + sistema eletroquímico) foi de 97% para o eletrodo de aço inox e de 94% para o eletrodo de alumínio. Para o cálculo desses valores considerou-se a DQO afluente ao reator UASB e a DQO efluente do sistema eletroquímico. Não ocorreu remoção de cor no reator UASB, portanto a remoção máxima obtida foi de 84% para o aço inox e 98% para o alumínio.

Kim *et al.* (2002) observaram remoção de 95,4% para a DQO e de 98,5% para cor em um sistema combinado (aeróbio/coagulação química/oxidação eletroquímica) utilizando-se eletrodos de titânio revestidos de RuO₂. Os resultados obtidos para a eficiência de remoção de DQO foram semelhantes aos obtidos pelos autores. A remoção de cor também foi similar para os eletrodos de alumínio, entretanto foi em torno de 14,5% inferior para o eletrodo de aço inox. Deve-se salientar que apesar das condições operacionais serem significativamente distintas e os autores

utilizarem efluente têxtil, as eficiências obtidas para o processo global foram semelhantes.

Verificou-se que para a maioria dos ensaios a remoção de DQO no sistema eletroquímico não foi elevada para as condições testadas. Tal fato sugere que se utilize o sistema eletroquímico como pós-tratamento de reatores biológicos. Nesse caso a maior parte da carga orgânica será removida nos sistemas biológicos e o sistema eletroquímico será utilizado como polimento (por exemplo remoção de cor).

Os resultados obtidos confirmaram que as características da água residuária e o material do eletrodo exerceram influência no desempenho do sistema eletroquímico (Motheo e Pinhedo, 2000; Szpyrkowicz *et al.*, 2001; Diniz *et al.*, 2003), ressaltando a importância da escolha das melhores condições operacionais para cada caso específico. Outro fator que deve ser avaliado é a ampliação de escala pois as condições hidrodinâmicas serão distintas influenciando consideravelmente o consumo de energia.

A partir dos resultados obtidos confirmou-se a viabilidade técnica do sistema eletroquímico como pós-tratamento do reator UASB para águas residuárias de indústrias de papel e celulose. Entretanto, para o efluente estudado devem ser avaliados outros materiais para construção dos eletrodos. Optou-se inicialmente pelo aço inox e alumínio devido ao menor custo, facilidade de aquisição e para posterior comparação com os processos de coagulação/floculação utilizando cloreto férrico e sulfato de alumínio.

CONCLUSÕES

A eficiência de remoção de DQO no reator UASB foi de 80%, entretanto não ocorreu remoção de cor nessa etapa do processo. A concentração de metano no biogás, pH, concentração de ácidos voláteis e alcalinidade mantiveram-se estáveis no decorrer da operação.

As melhores condições operacionais para a remoção de DQO e cor (eletrodo de aço inox) foram: pH de 7,3; vazão de 0,45 l.h⁻¹; densidade de corrente de 76 mA.cm⁻².

As melhores condições operacionais para a remoção de DQO e cor (eletrodo de alumínio) foram: pH de 8,3; vazão de 1,80 l.h⁻¹; densidade de corrente de 76 mA.cm⁻².

A eficiência máxima de remoção de DQO no processo eletroquímico foi de 82% para os eletrodos de aço inox e 67% para os eletrodos de alumínio.

A eficiência máxima de remoção de DQO para o processo combinado (reator UASB + sistema eletroquímico) foi de 97% para o eletrodo de aço inox e de 94% para o eletrodo de alumínio.

Não ocorreu remoção de cor no reator UASB, portanto a remoção máxima obtida foi de 84% para o aço inox e 98% para o alumínio (devido ao processo eletroquímico).

A utilização do sistema eletroquímico como pós-tratamento do reator UASB para águas residuárias provenientes de indústrias de papel e celulose é viável tecnicamente.

O material do eletrodo, pH inicial, vazão de recirculação e densidade de corrente influenciaram a eficiência de remoção de DQO e cor nas condições testadas.

AGRADECIMENTOS

Fapesp – Proc. 01/06244-1(bolsa de pós-doutorado) e 01/05489-0 (Projeto Temático) e Votorantim Celulose pelo fornecimento do licor negro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUZZINI, A. P; PIRES, E. C. Cellulose pulp Mill effluent treatment in a upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Process Biochemistry*. 38: 707-713, 2002.
2. DINIZ, A. V.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Efficiency study of perforated

- diamond electrodes for organic compounds oxidation process. *Diamond and Related Materials* 12:577-582, 2003.
3. KIM, T. H; PARK, C.; LEE, J.; SHIN, E. B.; KIM, S. Pilot scale of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process – chemical coagulation – electrochemical oxidation). *Water Research* 36:3979-3988, 2002.
 4. KORTEKAAS, S.; WIJNGAARDE, R. R.; KLOMP, J.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater. *Water Research* 32(11): 3362-3370, 1998.
 5. LETTINGA, G., VAN VELSEN, A. F. M., HOMBA, S. W., DE ZEEUW, W., KLAPWIJIK, A. Use of upflow anaerobic sludgeblanket reactor concept for biological wastewater treatment especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22: 699-734, 1980.
 6. LETTINGA, G; FIELD, J; SIERRA-ALVAREZ, R; VAN LIER, J; RINTALA, J. Future perspective for the anaerobic treatment of forest industry wastewater. *Water Science Technology* 24: 91-102, 1991.
 7. MOTHEO, A. J.; PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. *The Science of the Total Environment* 256:67-76, 2000.
 8. MCCARTY, P; KENNEDY, K; DROSTE, R. Role of resin acids in the anaerobic toxicity of chemithermomechanical pulp wastewater. *Water Research* 24: 1401-1405, 1990.
 9. SIERRA-ALVAREZ, R. *The role of natural wood constituents on the anaerobic treatability of forest industry wastewaters*. Tese (doutorado) – Wageningen, Netherlands, 1990.
 10. SPRINGER, A. M. *Industrial environmental control: pulp and paper industry*. 2 ed. Atlanta, Tappi Press, 1993.
 11. SPRINGER, A. M.; DIETRICH-VELAZQUEZ, G.; HIGBY, C. M.; DIGIACOMO, D. Feasibility study of sludge lysis and recycle in the activated-sludge process. *TAPPI Journal* 79: 162-170, 1996.
 12. SREEKRISHNAN, T. R. M. A. Anaerobic treatment of agricultural residue based pulp and paper Mill effluents for AOX and COD reduction. *Process Biochemistry* 36: 25-29, 2000.
 13. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19th ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, EUA, 1995.
 14. SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G. H.; KAUL, S. N.; FAVERI, M. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science* 56:1579-1586, 2001.
 15. VIDAL, G.; VIDELA, S.; DIEZ, M. C. Molecular weight distribution of Pinus radiata kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 77:183-191, 2001.