

TATIANA AURORA CONDEZO CASTRO

**TRATAMENTO POR PROCESSO BIOLÓGICO E ULTRAFILTRAÇÃO DO
LICOR DA PRÉ-HIDRÓLISE DE FÁBRICAS DE POLPA SOLÚVEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL

2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C745t
2015
Condezo Castro, Tatiana Aurora, 1987-
Tratamento por processo biológico e ultrafiltração do licor
da pré-hidrólise de fábricas de polpa solúvel / Tatiana Aurora
Condezo Castro. – Viçosa, MG, 2015.
xi, 52f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Cláudio Mudado Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.41-46.

1. Indústria de celulose. 2. Resíduos industriais -
Tratamento biológico. 3. Membranas (Tecnologia).
4. Ultrafiltração. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

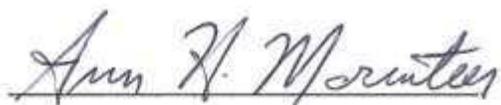
CDD 22. ed. 634.986119

TATIANA AURORA CONDEZO CASTRO

**TRATAMENTO POR PROCESSO BIOLÓGICO E ULTRAFILTRAÇÃO DO
LICOR DA PRÉ-HIDRÓLISE DE FÁBRICAS DE POLPA SOLÚVEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 17 de setembro de 2015.



Ann Honor Munteer



Jorge Luiz Colodette



Cláudio Mudadu Silva

(Orientador)

**“Somos o que repetidamente fazemos.
A excelência por tanto não é um feito, sim um hábito.”**

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por sempre guiar o meu caminho.

A meus pais, Angélica e Walter, e irmã, Gabriela, pelo amor, apoio, paciência e incentivo em realizar este logro.

A minha tia Gladys, pelo carinho e apoio contínuo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-graduação em Ciências Florestal, pela oportunidade oferecida.

Ao Embrapa/CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao meu orientador professor Claudio Mudadu Silva, pela orientação, pelos seus ensinamentos durante todo o mestrado e pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos profissionais.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela oportunidade e apoio na realização do mestrado, sem sua ajuda não fosse possível à realização deste logro.

Aos amigos, professores e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pelo bom humor, paciência e colaboração sempre que necessário.

Aos meus amigos Diego, Robson, Larissa, Raffles e Bianca pelo apoio e ajuda sempre que necessário.

Aos meus amigos Adriana, Erly e Alex pelo apoio e conselhos nos momentos mais difíceis, com vocês meu caminho se tornou mais fácil.

BIOGRAFIA

TATIANA AURORA CONDEZO CASTRO, filha de Angélica Esperanza Castro de Condezo e Tomas Walter Condezo Punte, nasceu no dia 02 de fevereiro de 1987, em Lima, Perú.

Em fevereiro de 2005, iniciou o curso de Engenharia Florestal na Universidad de Los Andes, em Mérida, Venezuela, diplomando-se, em dezembro de 2010, Engenheira Florestal.

Em abril de 2013, iniciou o curso de pós-graduação em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em setembro de 2015.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Indústria da Polpa Solúvel.....	4
3.2. Licor da pré-hidrólise (LPH).....	6
3.3. Disposição do LPH.....	7
3.4. Tratamento biológico aeróbio por sistema de lodos ativados.....	9
3.5. Tratamento por membranas.....	11
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
4.1. PLANO EXPERIMENTAL.....	17
4.2. ETAPAS DE TRABALHO	18
4.2.1. Etapa 1: Licor da pré-hidrólise (LPH).....	18
4.2.2. Etapa 2: Taxa de Utilização de Oxigênio (TUO).....	19
4.2.3. Etapa 3: Tratamento Biológico.....	21
4.2.4. Etapa 4: Tratamento por sistema de membranas.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26

5.1. Etapa 1: Licor da pré-hidrólise (LPH).....	26
5.2. Etapa 2:Taxa de Utilização de Oxigênio (TUO).....	27
5.3. Etapa 3: Tratamento Biológico.....	29
5.4. Etapa 4: Tratamento por UF com membrana polimérica.....	35
5.4.1 Tratamento biológico da mistura efluente + permeado da UF.....	37
6. CONCLUSÕES.....	39
7. RECOMENDAÇÕES.....	40
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
APENDICE A.....	47
APENDICE B.....	49
APENDICE C.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama dos diferentes derivados da polpa solúvel.....	5
Figura 2. Representação das etapas de produção dentro da indústria de polpa solúvel kraft.....	7
Figura 3. Esquema de escoamento e permeação durante a utilização de membranas tubulares.....	12
Figura 4. Esquema de aproveitamento do licor negro para produção de adesivos através de sistema de membranas de UF.....	16
Figura 5. Esquema das diferentes etapas do trabalho.....	18
Figura 6. Fluxograma dos testes respirométricos.....	20
Figura 7. Representação do tratamento biológico por sistema de lodos ativados em batelada.....	22
Figura 8. Configuração dos reatores utilizados no tratamento biológico.....	23
Figura 9. Equipamento empregado no tratamento por sistema de membranas.....	25
Figura 10. Taxa de utilização de oxigênio dissolvido dos microrganismos nas diferentes doses do LPH.....	27
Figura 11. DQO solúvel do efluente tratado do reator R1 e eficiência da remoção durante o período dos testes.....	30
Figura 12. Comportamento da eficiência média de remoção de DQO e das concentrações de DQO na entrada e saída dos reatores R1 e R2.....	33
Figura 13. DQO e eficiência de remoção de DQO do reator R1 (referência) e R2 (efluente+permeado).....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Representação do espectro de filtração e sua respectiva faixa de pressão utilizada.....	14
Tabela 2. Caracterização física e orgânica do LPH.....	26
Tabela 3. Caracterização química do LPH.....	27
Tabela 4. Valores da DQO média bruta de entrada e saída de todas as doses de LPH nos reatores R2 e R3.....	33
Tabela 5. Relação DBO_5/DQO das misturas (LPH + efluente) e DBO_5 para a entrada e saída do tratamento biológico nas diferentes doses de LPH.....	34
Tabela 6. Condutividade elétrica média para todas as doses avaliadas nos reatores R1, R2 e R3.....	35
Tabela 7. DQO e DBO das frações permeado e concentrado obtidas na UF e o misto permeado + efluente.....	36

RESUMO

CONDEZO CASTRO, Tatiana Aurora, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2015. **Tratamento por Processo Biológico e Ultrafiltração do Licor da Pré-Hidrólise de Fábricas de Polpa Solúvel.** Orientador: Claudio Mudadu Silva.

Atualmente fábricas de polpa celulósica kraft estão sendo transformadas em fábricas de polpa solúvel. No processo de polpação de celulose solúvel existe uma etapa da pré-hidrólise dos cavacos. Nesta etapa é gerado um licor da pré-hidrólise (LPH), possuidor de uma alta demanda química de oxigênio (DQO). Ainda não existe um destino definitivo e eficaz para o LPH. Normalmente é direcionado aos evaporadores junto com o licor negro, aumentando a carga hidráulica e o consumo de energia requerida para a sua evaporação. O envio do LPH para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) pode ser uma opção a ser considerada desde que não afete negativamente a ETE e o meio ambiente. Assim, este estudo teve como objetivo (i) avaliar a tratabilidade biológica do LPH por sistema e lodos ativados em batelada em diversas proporções de mistura com efluente de uma fábrica de celulose; (ii) estudar o fracionamento de LPH através da utilização de processos de separação por ultrafiltração (UF) que procurem a separação dos componentes do LPH, sendo o permeado direcionado à ETE e o concentrado aos evaporadores. O LPH foi gerado no laboratório por processo hidrotérmico a 180°C por 30 minutos, para uma relação água/madeira de 4:1. Foi adicionado o LPH em doses de 7,5; 12,5; 17,5 e 22,5% em relação a 200 ml de efluente de uma fábrica de celulose kraft, aos reatores biológicos, avaliando a DQO de entrada e saída como principal parâmetro para se estimar a eficiência do sistema. O LPH foi filtrado por um processo de UF, sendo o permeado misturado ao efluente da fábrica com uma dose de 22,5%, em relação a 200 mL de efluente, e tratado em reatores de lodos ativados em batelada. Adotou-se como principal parâmetro de avaliação a DQO de entrada e saída. O LPH apresentou uma DQO bruta de 55.000 mg L⁻¹ e DBO₅ de 31.521 mgL⁻¹ com uma relação DBO₅/DQO de 0,57. O efluente da fábrica de celulose apresentou uma DQO bruta de 1.217 mg L⁻¹ e DBO₅ de 525 mg L⁻¹ com uma relação DBO₅/DQO de 0,43. A adição das crescentes doses de LPH ao efluente proporcionou, como esperado, uma tendência de aumento da DQO da mistura LPH:efluente. A eficiência de redução da DQO nas diversas condições de dosagem do LPH manteve-se sempre alta (>80%) demonstrando

a alta biodegradabilidade da matéria orgânica presente no LPH. No entanto, observou-se que as concentrações de DQO do efluente tratado apresentaram valores que poderiam inviabilizar o seu lançamento em corpos d'água, por exemplo, 1422 mg L⁻¹ como média na dose de 22,5% do licor. Buscando solucionar esse problema, propôs-se utilizar um tratamento prévio do LPH utilizando-se membrana de UF. Os permeados da unidade de UF deveriam possuir uma menor concentração de DQO e, sobretudo de matéria orgânica recalcitrante ao tratamento biológico uma vez que a matéria orgânica de alta massa molar (menos biodegradável) ficaria retida na corrente concentrada da UF. No tratamento com membranas obteve-se no permeado uma taxa de recuperação de 72% com uma DQO bruta de 13.400 mg L⁻¹ e DBO₅ de 9.500 mg L⁻¹ com uma relação de DBO₅/DQO igual a 0,71. A DQO e DBO₅ de entrada da mistura para a dose 22,5% de permeado foram de 3.400 e 1840 mg L⁻¹, respectivamente. A DQO e DBO₅ de saída foram de 480 e 44 mg L⁻¹. Considerando a taxa de recuperação no processo de filtração igual a 72%, conclui-se que a corrente concentrada poderia ser enviada aos evaporadores com uma significativa economia energética (72%) quando comparada ao envio de todo o LPH para a unidade de evaporação. A alta remoção da carga orgânica do LPH por tratamento de lodos ativados em batelada confirma a boa tratabilidade do licor. No entanto a DQO final em nenhuma das doses avaliadas alcançou a concentração de DQO estipulada pela legislação. O tratamento por membranas de UF apresenta uma melhor alternativa ao alcançar valores de DQO similares às estipuladas, além do aproveitamento do concentrado para geração de energia ao poder ser queimado na caldeira de recuperação.

ABSTRACT

CONDEZO CASTRO, Tatiana Aurora, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September of 2015. **Biotreatment Process and Membrane Fractionation of Dissolving Pulp Pre-Hydrolysis Liquor.** Adviser: Claudio Mudadu Silva.

Currently, some kraft pulp mills are being converted into dissolving pulp mills which normally generate a specific liquor produced during the wood chip pre-hydrolysis (PHL). This liquor has a high COD and BOD content due to the presence of hemicellulose, lignin, and other wood components. The most common form to dispose this liquor is to send it to the black liquor kraft recovery cycle. However, some mills do not have enough capacity to process this PHL in their evaporation and/or recovery boiler system. An alternative for disposing the PHL would be to send it to the effluent treatment plant. Another alternative to manage this PHL was to pre-treat the PHL using UF membrane. The objectives of the present work were i) to evaluate the biotreatability of PHL ii) to evaluate the use of polymeric ultrafiltration in order to pre-treat the PHL. The PHL was generated in lab conditions on a hydrothermal process and it was added in dosages of 7,5%; 12,5%; 17,5% and 22,5% to sequential batch biological reactors (SBBR). The SBBR reached high COD removal (> 75%) during all dosages scenarios. However, the final treated effluent presented higher COD concentration as the PHL doses were increased. The treatment of the PHL liquor using UF membranes reduced the COD load and improved the biotreatability of the permeate. The concentrate had a 72% volume decrease and higher solids content which could reduce significantly the evaporation demand.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma tendência de algumas fábricas de polpa celulósica kraft se converterem em fábricas de polpa solúvel, devido à diversificação de produtos industriais que podem ser elaborados a partir da polpa solúvel, como é o caso da viscosa, ésteres, nitratos, éteres e xantatos e que conferem grande valor agregado aos produtos.

A conversão de fábricas de polpa kraft para polpa solúvel pode causar importantes modificações no processo e nos aspectos ambientais. Uma das diferenças fundamentais entre esses processos é que na produção de polpa solúvel tem sido desejável realizar uma hidrólise da madeira previamente ao processo de cozimento dos cavacos.

O processo da pré-hidrólise é realizado em reatores pressurizados com alta temperatura e água. Resulta desse processo um licor (fase líquida) denominado Licor da Pré-Hidrólise (LPH). A pré-hidrólise dos cavacos é feita na produção de polpa solúvel para se obter uma matéria prima com alto grau de pureza de celulose, denominada α -celulose, com o mínimo teor de hemiceluloses, diferenciando assim do processo de produção de polpa celulósica kraft onde não é realizada esta etapa.

O LPH é constituído basicamente por hemiceluloses hidrolisadas em pentosanas (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, galactose e manose), lignina, ácido acético, furfural entre outros produtos (GÜTSCH e SIXTA, 2011; SIXTA et al., 2011; PENG et al., 2012). Esses constituintes presentes no LPH acarretam uma alta carga orgânica nesse licor que se traduz em uma alta demanda química de oxigênio (DQO) e alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

As fábricas que possuem o processo da pré-hidrólise não apresentam uma destinação definitiva econômica e ambientalmente adequada para disposição desse licor. Geralmente, o LPH vem sendo misturado junto com o licor negro e enviado aos evaporadores do sistema de recuperação do licor negro ou descartados diretamente para as canaletas de efluentes (GÜTSCH e SIXTA, 2011), ou seja, para as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) da fábrica, podendo impactar severamente na ETE, devido à alta carga orgânica do LPH.

O envio do LPH para o setor de recuperação tem sido atualmente o mais empregado pela indústria. No entanto, essa alternativa possui um aspecto energético negativo pelo fato do LPH possuir um alto teor de água, necessitando dessa forma alto consumo de energia dos evaporadores (DEBNATH et al., 2013). No processo de produção de polpa celulósica kraft convencional, o setor de evaporação dos licores consome até 25% da energia total da fábrica. A concentração de sólidos totais no licor após a evaporação deve alcançar valores acima de 60%, permitindo desta forma que o licor seja utilizado como combustível na caldeira de recuperação (ISENMANN, 2014).

Uma solução alternativa para o tratamento e disposição do LPH é o seu envio diretamente para a ETE da fábrica juntamente com os efluentes já enviados para essa unidade. Existem poucas publicações relatando experiências de tratamento biológico de LPH. Debnath et al., (2013), cita que o tratamento anaeróbio apresenta um bom potencial de degradação do LPH gerado da indústria de polpa solúvel. Bhattacharya et al., (2005), conclui que o tratamento biológico (com *Torula utilis*) seguido de tratamento por membranas (UF) reduz consideravelmente a DQO do LPH de fábricas de polpa solúvel.

Outras pesquisas têm sido realizadas buscando viabilizar o fracionamento dos componentes do LPH, ou seja, dos constituintes da madeira, de forma a se obter subprodutos com valor econômico. Tal conceito remete à visão de biorrefinarias, produzindo diversos produtos, principalmente químicos e biocombustíveis, como alternativa para a independência dos combustíveis derivados do petróleo, que provocam entre outros problemas ambientais a geração dos gases de efeito estufa (ALVES et al., 2011).

O uso da tecnologia de separação por membranas tem sido ultimamente bastante investigado (BHATTACHARYA et al., 2005; RYAN et al., 2009; GULLÓN et al., 2011; SIXTA et al., 2011; SHEN et al., 2013). A tecnologia de ultrafiltração (UF) por membranas tem se mostrado adequado e apresentado uma boa eficiência no tratamento e reuso de efluentes de fábricas de celulose kraft (BHATTACHARYA et al., 2005; REYES, 2013).

Para o tratamento do LPH com tecnologia de separação por membranas poucas publicações são encontradas, como Gullón et al. (2011), que utilizaram membranas para a

refinação de xilooligosacarídeos presentes no licor do processo hidrotérmico. Shen et al., (2013), combinaram processos de carvão ativado, resinas e membranas para a recuperação dos componentes da madeira dissolvidos no LPH e Sixta et al. (2011), usaram tecnologia de UF para a separação de xilanas do pré-tratamento alcalino da madeira.

Assim como objetivos desse trabalho foi avaliar diferentes alternativas para o tratamento ou disposição do LPH.

2. OBJETIVOS

Avaliar a biotratabilidade do LPH gerado durante o pré-tratamento hidrotérmico de cavacos de eucalipto misturado com efluente geral de uma fábrica de polpa celulósica kraft, através de tratamento biológico aeróbio por lodos ativados em batelada.

Avaliar o tratamento do LPH com tecnologia de membranas de UF e determinar os efeitos do envio da corrente líquida dos permeados para a ETE.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria da Polpa Solúvel

Também conhecidas como polpas para dissolução visa substituir as fibras de algodão e em menor proporção às aquelas derivadas do petróleo, ao utilizar como matéria prima biomassas lignocelulósicas (GHATAK, 2011), através do emprego de diferentes biomassas lenhosas como é o caso do eucalipto (COLODETTE e GOMES, 2015). A necessidade de procurar alternativas para as fibras de algodão baseia-se no fato de ser uma planta de cultura delicada e muito sujeita a pragas, somado a que o preço é regulado pela oferta, demanda e classificação de qualidade (VIDAL, 2013).

As polpas solúveis são materiais de alto valor agregado. Tradicionalmente tem sido empregada na manufatura de produtos como viscose para tecidos (PALEOLOGOU et al., 2011; GARCÍA et al., 2011). Entre outros produtos produzidos existem os ésteres, nitratos, éteres e xantatos, todos derivados da celulose. Na Figura 1, se apresentam alguns dos diferentes produtos fabricados com polpa solúvel. A produção de cada um dos diferentes produtos exige certas características como um teor de celulose pura de >90%, chamada de α -celulose, baixo teor de hemicelulose (1-5%), baixo teor de lignina (<0,5%) entre outros. Assim para a produção de celofane e de raiona, por exemplo, o teor de α -celulose exigido é de 90-92% e para acetato e nitrato de celulose é de 95-98% (COLODETTE e GOMES, 2015).

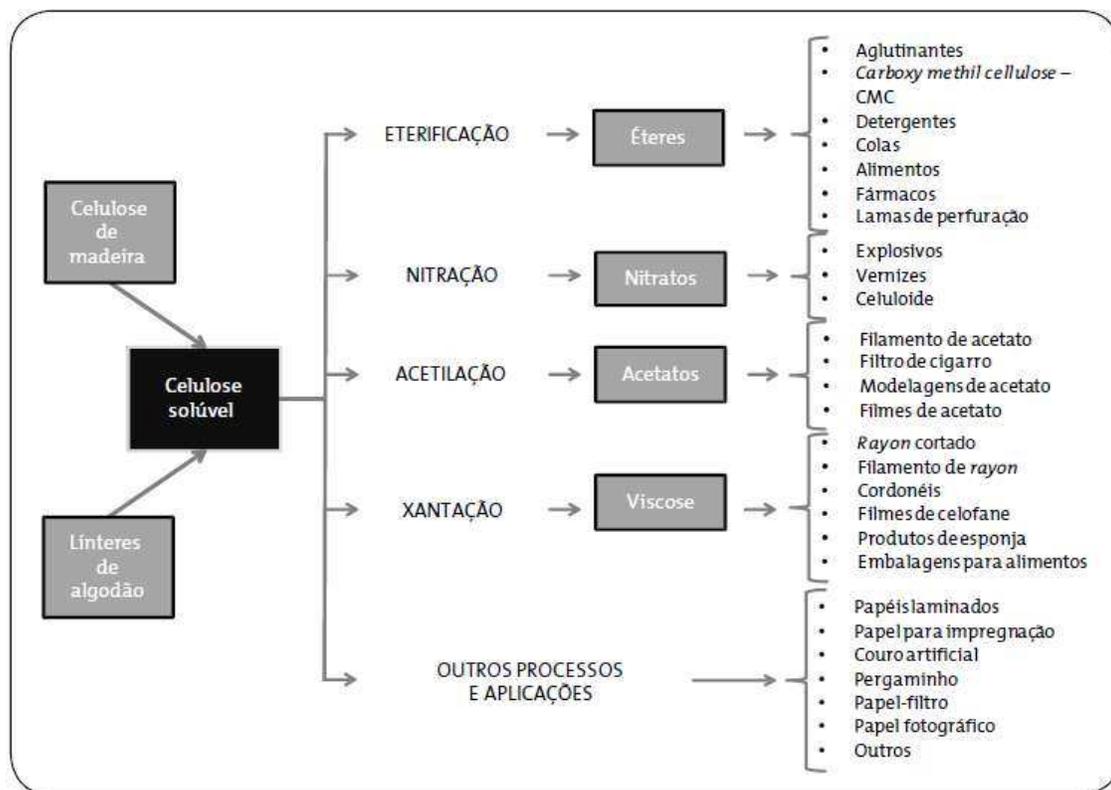


Figura 1. Diagrama dos diferentes derivados da polpa solúvel (VIDAL, 2013).

Desta forma o setor produtor de polpa solúvel baseados no emprego de espécies lenhosas está utilizando dois tipos de tecnologias para a produção da polpa: processo sulfito e processo pré-hidrólise kraft. A polpa sulfito é produzida mediante processos ácidos ao sulfito, aplicando ácido mineral, e é principalmente empregado para a produção de viscose-raiona. No entanto este tipo de tecnologia atualmente esta sendo descontinuados no mundo inteiro dando lugar ao processo kraft (COLODETTE e GOMES, 2015).

O processo kraft para a produção de polpa solúvel tem o mesmo objetivo do processo sulfito de remover hemiceluloses, mas para ser alcançado é aplicado um tratamento prévio ao cozimento alcalino kraft, conhecido como pré-hidrólise (PALEOLOGOU et al., 2011). A pré-hidrólise é realizada com água quente, chamado de processo hidrotérmico, em condições de elevada temperatura e pressão, sendo considerado ambientalmente amigável ao não empregar produtos químicos (MA et al., 2013; MA et al., 2014). A eficiência na remoção dos compostos (hemiceluloses, lignina entre outros) é

proporcional à intensidade (tempo) do tratamento. A utilização de água no processo da pré-hidrólise faz que os grupos acetilas presentes na madeira, como ésteres substituintes nas hemiceluloses, se hidrolisem, originando o ácido acético, responsável pelo baixo pH, entre 2,5-3,5 do licor gerado (JÚNIOR e COLODETTE, 2011; SAEED et al., 2012; YANG et al., 2013; COLODETTE e GOMES, 2015). Em temperaturas acima de 170 °C e pH baixos ocorre a hidrólise das hemiceluloses, produzindo alguns monômeros e principalmente oligômeros que são removidos no cozimento kraft posterior. Assim o principal objetivo da pré-hidrólise é o decréscimo do grau de polimerização das hemiceluloses para alcançar o teor de α -celulose desejado em função do produto que será manufaturado. A pré-hidrólise permite que a etapa de cozimento, seja menos rigorosa e não demande um alto custo no processo (COLODETTE e GOMES, 2015).

3.2. Licor da pré-hidrólise (LPH)

O LPH é o licor gerado do processo de pré-hidrólise, composto principalmente de hemiceluloses, divididas em pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glucose, galactose e manose), lignina, ácido acético, furfural, extrativos e pequenas proporções de celulose entre outros. As cadeias de hemiceluloses no pré-tratamento são quebradas em curtas cadeias de oligômeros e monômeros de baixo peso molecular (SAEED et al., 2012). A solubilização dos oligômeros de hemiceluloses depende do comprimento da cadeia de hemicelulose (PALEOLOGOU et al., 2011; PENG et al., 2012; MA et al., 2014). Alguns dos componentes do LPH podem ser transformados em combustíveis como etanol através de processos de fermentação (PALEOLOGOU et al., 2011; SAEED et al., 2012), enquanto outros podem ser convertidos em vários tipos de biopolímeros por modificação, como o caso dos aditivos para papeis (PENG et al., 2012; BORREGA et al., 2013).

As diversas alternativas citadas para a disposição do LPH representam uma excelente escolha, para aproveitar os componentes do LPH. Desta forma as fábricas de polpa solúvel estariam dando um destino de alto valor agregado a um licor que geraria sérios problemas ambientais ao ter uma alta carga orgânica, DQO em torno a 100.000 mg L⁻¹ (DEBNATH et al., 2013).

3.3. Disposição do LPH

Atualmente, o LPH não possui uma disposição fixa, em algumas fábricas é enviado à estação de tratamento de efluentes (ETE), em quanto outras enviam o LPH em mistura com o licor negro aos evaporadores (GÜTSCH e SIXTA, 2011; PALEOLOGOU et al., 2011; DEBNATH et al., 2013). Esta última disposição resulta custosa, no caso a fábrica não possua as condições adequadas para sua evaporação. Na Figura 2 se apresenta um esquema de produção da indústria de polpa solúvel e a destinação do LPH dentro da indústria.

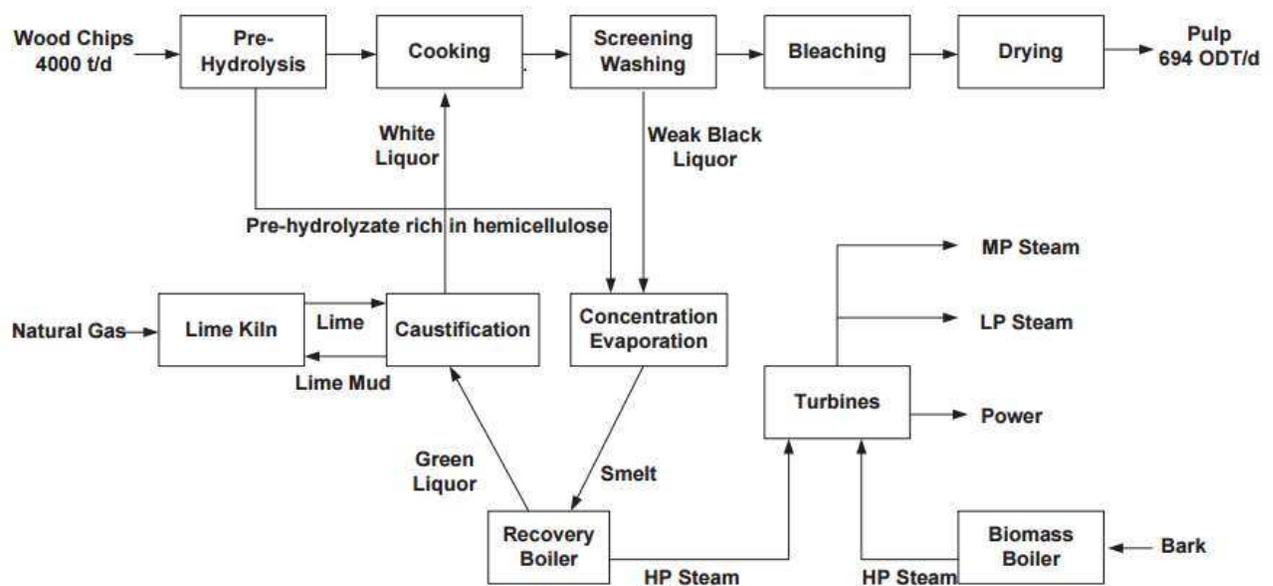


Figura 2. Representação das etapas de produção dentro da indústria de polpa solúvel kraft (RAFIONE et al., 2014).

Numa fábrica de polpa celulósica kraft o licor fraco negro contém cerca de 15% de sólidos suspensos e deve ser concentrado em torno a 70-80% de sólidos, através de sistema de evaporadores, para posterior recuperação de reagentes químicos e geração de vapor e energia (PALEOLOGOU et al., 2011). Quando o licor negro possui um alto conteúdo de hemiceluloses apresentam baixo poder calorífico, o que reduziria a produção de energia nas fábricas (JÚNIOR, 2007). O LPH possui majoritariamente hemiceluloses na sua composição, o que significaria que o envio aos evaporadores demandaria um alto consumo

de energia para evaporação da água excedente, sem recuperar a carga energética na caldeira de recuperação ao ter as hemiceluloses um baixo poder calorífico, 13,6 MJ/kg, que é aproximadamente metade do poder calorífico da lignina (25MJ/kg) (JÚNIOR, 2007).

O objetivo da evaporação é concentrar o licor negro e/ou LPH até um teor de sólidos totais que, quando injetado na fornalha da caldeira de recuperação, entre e continue em processo de combustão por força da matéria orgânica nele contida. Uma planta típica de evaporação consome hasta um 25% da energia total de uma fábrica de celulose kraft. Segundo a literatura o licor negro do processo kraft deve alcançar concentrações superiores a 64% para possibilitar sua queima na caldeira (ISENMANN, 2012).

Existem outras possíveis alternativas de disposição do LPH, baseadas no conceito de biorrefinarias. Biorrefinarias oferecem a oportunidade de produção de produtos de alto valor agregado como biocombustíveis e produtos químicos (RAFIONE et al., 2014).

Os diferentes componentes do LPH então podem ser destinados para:

- Produção de metano por sistemas anaeróbios.
- Produção de etanol em usinas de fermentação.
- Plantas químicas para a produção de xilose (ração animais) e xilitol a partir das xilanas.
- Produção de furfural, aditivos, resinas, entre outros produtos.
- Produção de butanol a partir de usinas de fermentação.

Estas alternativas representam as melhores opções ambientais, ao produzir produtos de alto valor agregado a partir de um subproduto. No entanto são opções que precisam uma forte inversão de capital para sua realização. Existem ainda alternativas mais viáveis, sobre tudo para aquelas fábricas de polpa celulósica que estão sendo convertidas em fábricas de polpa solúvel. Tratamentos biológicos, aeróbias e/ou anaeróbias, se apresentam como candidatos ótimos, pela composição do LPH, que na sua grande maioria de compostos orgânicos, podendo ser viável sua biodegradabilidade (PALEOLOGOU et al., 2011; DEBNATH et al., 2013).

3.4. Tratamento biológico aeróbio por sistema de lodos ativados

Os tratamentos biológicos são processos que dependem da ação de microrganismos, onde se procura reproduzir os fenômenos observados na natureza, em espaços e tempo economicamente viáveis. Neste tipo de tratamento a matéria orgânica biodegradável serve como fonte de energia e carbono para os microrganismos (SOUSA, 2008).

A matéria carbonácea presente nos efluentes a serem tratados podem ser divididos quanto a grau de biodegradabilidade, inerte ou biodegradável. A inerte pode encontrar-se como: a) matéria orgânica não biodegradável solúvel, que não sofre transformações, chamado de compostos recalcitrantes, e b) matéria particulada (em suspensão) que é envolvida pela biomassa, sendo removida conjuntamente com o lodo. Em quanto à biodegradável geralmente se apresenta na a) forma solúvel, como moléculas simples que podem ser diretamente utilizadas por bactérias heterotróficas, e em menor proporção em b) forma particulada, não sendo possível o aproveitamento direto pelas bactérias, precisando a atuação de enzimas extracelulares para a conversão em matéria solúvel (VON SPERLING, 1996).

Os principais organismos envolvidos no tratamento biológico aeróbio são bactérias não-filamentosas e filamentosas, protozoários ciliados, flagelados e rizópodes e micrometazoários dos grupos dos anelídeos, rotíferos, nematóides e tardígrafos, sendo o equilíbrio dinâmico entre as diferentes populações o garante para a estabilidade e eficiência do sistema (VON SPERLING, 1996).

A eficiência do tratamento biológico, para a conversão rápida da matéria orgânica em biomassa, depende de vários fatores essenciais como:

- a) **Temperatura**, que influencia a atividade metabólica dos microrganismos e também causa efeitos nas taxas de transferência de gases e altera as características dos sólidos biológicos. A faixa de temperatura ótima, na qual a maioria dos sistemas aeróbios está enquadrada é conhecida como faixa mesofílica (de 20 a 40 °C) (VON SPERLING, 1996) A temperatura ideal em plantas de lodos ativados para efluentes de indústria de celulose e papel esta entre 35 e 37 °C.

b) pH, é um fator importante no crescimento bacteriano. Valores de pH acima de 9,5 e a baixo de 4, as bactérias importantes no tratamento não conseguem suportar, sendo o pH ótimo em torno da neutralidade (6,5 a 7,5) (VON SPERLING, 1996).

c) Macro e micronutrientes, são essências para se obter sucesso em sistemas de tratamento biológico (SOUZA, 2001; BHATTACHARYA et al., 2005).

O sistema de lodos ativados é um processo biológico no qual o efluente não tratado e o lodo ativado são misturados, agitados e aerados em reatores biológicos. É o mais amplamente utilizado para o tratamento de águas residuais domésticas e industriais, pela alta eficiência alcançada na remoção de matéria orgânica, associada à pequena área de implantação requerida (BENTO et al., 2005; REZENDE, 2011). Considera-se um sistema com alto nível de eficiência de remoção de matéria orgânica, em torno de 90 a 95% de DBO₅ e de 40 a 60% de DQO de efluentes industriais de celulose (SOUZA, 2001).

O princípio de lodos ativados baseia-se na oxidação bioquímica dos compostos orgânicos e inorgânicos do esgoto, por meio de uma população microbiana mantida em suspensão num meio aeróbio. No sistema uns dos principais fatores da eficiência é a capacidade de floculação da biomassa ativa e da composição dos flocos formados. Os flocos biológicos constituem-se de bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários, onde a bactérias são as principais responsáveis pela depuração da matéria orgânica carbonácea e pela estruturação dos flocos. A microfauna do sistema é sensíveis às alterações físico-químicas e ambientais no processo (BENTO et al., 2005).

Existem vários tipos de classificação do processo de lodos ativados, como o convencional ou de aeração prolongada, referente à idade do lodo que representa o tempo médio que uma partícula de lodo permanece no sistema. Quanto ao fluxo, o processo pode ser de fluxo contínuo ou de fluxo intermitente (batelada).

Nos processos que envolvem lodos ativados com alimentação intermitente ou em batelada, as diferentes etapas do processo ocorrem em um único tanque a diferencia dos processos contínuos. Desta forma o processo em batelada é conseguido por meio de ciclos de operação com duração definida, considerada como um processo periódico. O processo

de lodos ativados em batelada composto por um tanque ou varios tanques, que operam no seguinte ciclo:

- a) Enchimento/alimentação: consiste em adicionar o efluente a tratar aos microrganismos responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica. A alimentação pode ser estática, misturada ou aerada. Na alimentação aerada, as reações aeróbias começam quando se inicia o enchimento, reduzindo o tempo do ciclo e obtendo-se concentrações mais baixas de substrato.
- b) Reação: nesta etapa se proporciona o oxigênio aos microrganismos. O oxigenio é introduzido por um sistema de aeração mecânica de ar comprimido. Promovee o desenvolvimento da biomassa, a qual consome a matéria orgânica do efluente.
- c) Clarificação/sedimentação: separa a biomassa que consumiu a matéria orgânica do efluente tratado. A biomassa consegue ser facilmente separada devido à sua propriedade de flocular, pois as bactérias possuem uma matriz gelatinosa, o que permite a aglutinação das bactérias e de outros microrganismos, como os protozoários. Quando o lodo biológico apresenta um balanço entre os organismos formadores de flocos e as filamentosas, consegue-se um floco ideal de boa sedimentabilidade, entre outras variáveis para a boa sedimentabilidade do floco (VON SPERLING, 1996).
- d) Descarga: o efluente tratado é removido nesta última etapa.

3.5. Tratamento por membranas

Existem muitos métodos para a separação dos diferentes componentes do LPH, alguns dos citados pela literatura é extração por solventes, separação por membranas, adsorção (carvão ativado e resinas poliméricas), polímeros (chitosan) e acidificação do LPH para precipitação da lignina. No entanto muitos destes apresentam uma capacidade limitada, como o caso da tecnologia de adsorção, e não são considerados viáveis economicamente pelos elevados custos, como no caso da extração por solventes pelo alto volumen de solução, elevado custo operacional e técnico (LIU et al., 2012; SHEN et al., 2013; YANG et al., 2013). Existem pesquisas onde aplicaram carvão ativado para remover

os componentes de lignina de maior peso molecular e assim facilitar a posterior filtração por tecnologias de membranas, evitando o entupimento das membranas. (SHEN et al., 2013). A tecnologia de membranas é uma opção viável, pela alta eficiência no processo e por ser uma técnica conhecida na indústria de polpa celulósica.

As membranas são barreiras seletivas onde diferentes componentes são separados, pelo seu tamanho ou por diferença de composição química (SOUSA, 2008). Na Figura 3, se apresenta um esquema do funcionamento do sistema de membranas tubulares.

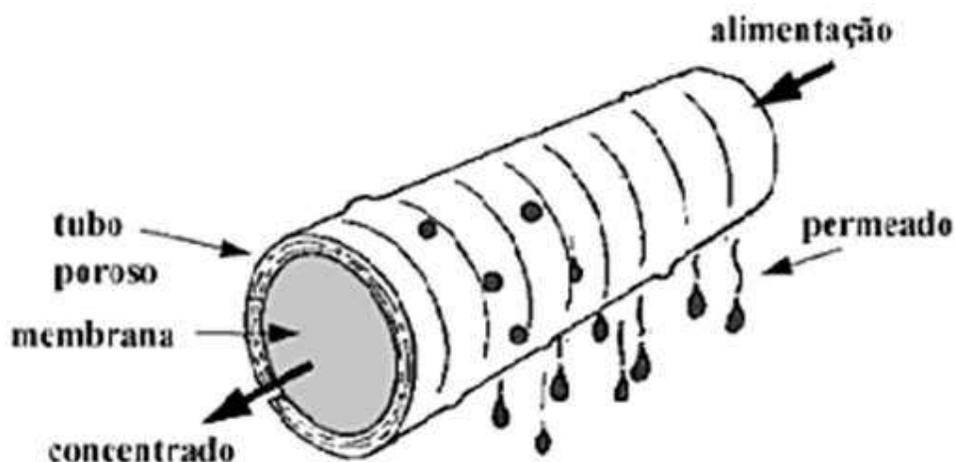


Figura 3. Esquema de escoamento e permeação durante a utilização de membranas tubulares (HABERT, 2006).

A seletividade das membranas está relacionada com as dimensões dos seus poros, classificando o processo em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), e pela massa molar do efluente a avaliar. O tamanho de molécula a ser retida é denominado massa molar de corte (MMC) ou “cut-off” molecular (CHERYAN, 1998). Durante a filtração um 90-95% das moléculas que apresentam massa molar igual ou maior do que a MMC são retidas (MULDER, 1990).

Uma das principais propriedades das membranas é sua seletividade, determinante na eficiência e qualidade da separação. A seletividade de uma membrana pode ser definida como sua capacidade de semipermeabilidade, sendo descrita em suas características de separação e de permeação (MULDER 1990; ARMOA e JAFELICCI, 2011).

A seletividade consolida-se por meio de alguns mecanismos, entre os quais:

- a) exclusão por tamanho de partículas ou ainda de moléculas em relação ao tamanho dos poros da membrana;
- b) seleção por diferença na permeabilidade de um componente em relação a outros solutos de uma mistura, ocasionando o escoamento diferenciado deste componente através da membrana;
- c) seleção por diferença nas densidades de carga elétrica de partículas, íons ou moléculas. Para tanto, é necessária a utilização de membranas eletricamente carregadas em sua superfície a fim de que ocorram fenômenos como atração ou repulsão, comumente utilizados em membranas de troca iônica.

A manipulação das membranas deve ser cuidadosa, alterações nos parâmetros de formação das membranas pode modificar a estrutura e, conseqüentemente, afetar o desempenho da membrana. Deve-se ter conhecimento sobre a morfologia e propriedades químicas, porque as membranas variam significativamente na sua estrutura e no material que constitui a camada seletiva. Dentre as propriedades morfológicas, pode-se citar a dimensão dos poros, normalmente expressa pelo diâmetro de poro; a distribuição ou densidade dos poros, representada pelo número de poros por área superficial da membrana; e o volume de vazios, que é a fração do volume da membrana ocupada por poros. As propriedades químicas e elétricas da membrana condicionam as interações membrana-soluto-solvente (CHERYAN, 1998). Na Tabela 1 se observam algumas das propriedades morfológicas dos diferentes tipos de filtração.

Tabela 1. Representação do espectro de filtração e sua respectiva faixa de pressão utilizada (MULDER, 1990).

Espectro	Tamanho do poro (μm)	Peso molecular (g mol^{-1})	Diferença de Pressão (K Pa)
Microfiltração	0,1 – 10	-	70 – 350
Ultrafiltração	0,002 – 0,1	-	170 – 850
Nanofiltração	-	500 – 20.000	500 – 1.500
Osmose inversa	-	< 500	3.500 – 5.000

O principal fator limitante do processo de filtração por membranas é o entupimento ou colmatação das membranas, pelo acúmulo de constituintes provenientes do efluente, mais conhecido como “fouling” (HONG et al., 2002).

A colmatação afeta a:

- Permeabilidade da membrana (taxa de aplicação).
- Vida útil das membranas.
- Custo da limpeza.
- Fluxo de permeados devido às incrustações.

Os entupimentos no exterior da parede das membranas podem ser minimizados por meio de retrolavagem durante o processo de filtração. No caso de entupimentos internos, a remoção das impurezas é realizada a partir de limpezas químicas, onde as reações químicas quebram as forças de coesão entre as impurezas e a membrana. Esta só é utilizada quando a retrolavagem não conseguiu retirar o material. Em algumas ocasiões a aplicação de pré-tratamentos melhora a qualidade do afluente, principalmente em termos de sólidos, sem ter necessidade de posteriores retrolavagem ou limpezas químicas. O elevado peso molecular

da lignina pode ser causante do entupimento das membranas, por isso se recomenda um pré-tratamento para maximizar a eficiência do sistema de membranas (SHEN et al., 2013).

Tecnologias de membranas são amplamente utilizadas por diferentes indústrias. No caso da indústria de celulose e papel têm sido utilizadas para várias correntes, como os filtrados do branqueamento da polpa (JÖNSSON e WIMMERSTEDT, 1985). Membranas de NF se apresentaram como efetivas para a concentração, purificação e separação de compostos orgânicos dissolvidos de variada massa molecular (RYAN et al., 2009; SHEN et al., 2013). Para membranas de UF existe uma boa eficiência de remoção de sólidos suspensos e moléculas de maior peso molar, no entanto o tamanho dos poros impede a remoção de moléculas de menor peso (RYAN et al., 2009).

Outro exemplo de aplicação de UF na indústria de celulose e papel é o caso de Sukkerfabrikker (1979), que relatou o aproveitamento da lignina do licor negro do cozimento kraft, através de tecnologia de UF, sendo enviado o permeado aos evaporadores para posterior queima na caldeira de recuperação. Na Figura 4 se apresenta um esquema do processo de conversão do licor negro para o caso.

Na filtração do LPH os açúcares (oligômeros) são os majoritariamente contidos no concentrado (22,13%), os quais podem ser empregadas para a produção de bio-produtos, como furfural, etanol, butanol e xilitol, através de processos químicos ou biológicos (SHEN et al., 2013).

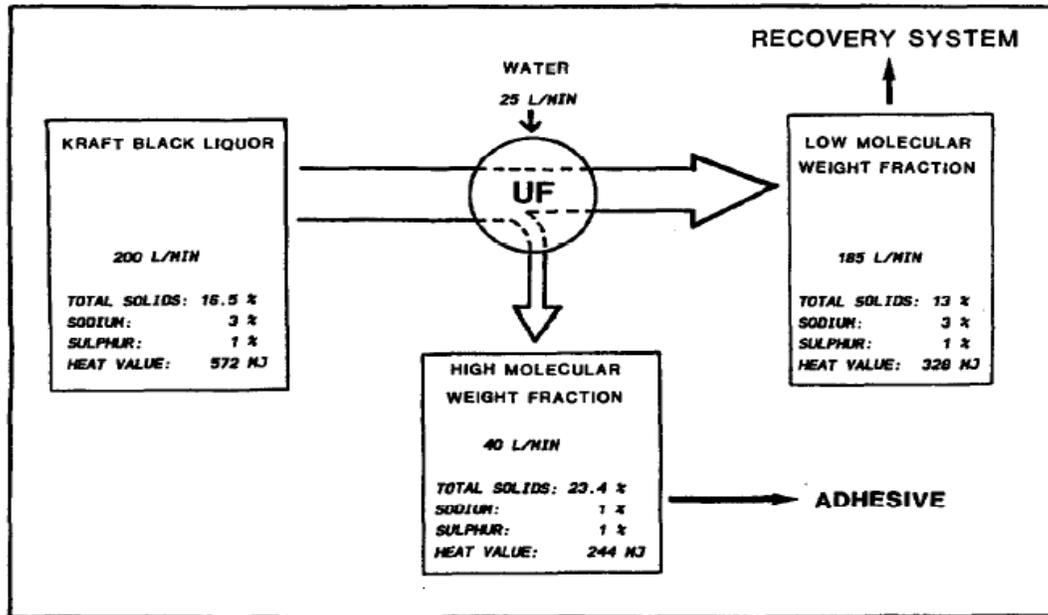


Figura 4. Esquema de aproveitamento do licor negro para produção de adesivos através de sistema de membranas de UF (SUKKERFABRIKKER, 1979).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Plano Experimental

Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, no período de abril 2014 a julho 2015. Os experimentos laboratoriais foram realizados nos setores de análises ambientais, cozimento e química da madeira. Avaliou-se o tratamento biológico do LPH em sistema de lodos ativados em batelada e o comportamento e efeitos do permeado, obtido após UF.

O trabalho foi realizado em quatro etapas.

Na Etapa 1 realizou-se a pré-hidrólise hidrotérmica de cavacos de eucalipto, 180°C por 30 minutos, para obtenção do LPH. Nessa etapa se realizou a caracterização físico-química do licor.

Na Etapa 2 foram realizados testes respirométricos do LPH buscando identificar as doses máximas viáveis para um posterior tratamento biológico, ou seja, aquelas que não afetaram a atividade microbológica.

Na Etapa 3 foram conduzidos os experimentos de biotratabilidade em reatores de lodos ativados em batelada com diversas doses de LPH, previamente determinados na Etapa 2 e misturados ao efluente de uma fábrica de celulose kraft.

A Etapa 4 consistiu em realizar uma UF do LPH e realizar em reatores de lodos ativados em batelada testes de tratabilidade misturando-se os permeados da UF com um efluente de uma fábrica de polpa kraft na proporção aproximada de 1:4,4 ou seja o pior cenário possível.

Na Figura 5 se apresenta cada uma das quatro etapas da pesquisa.

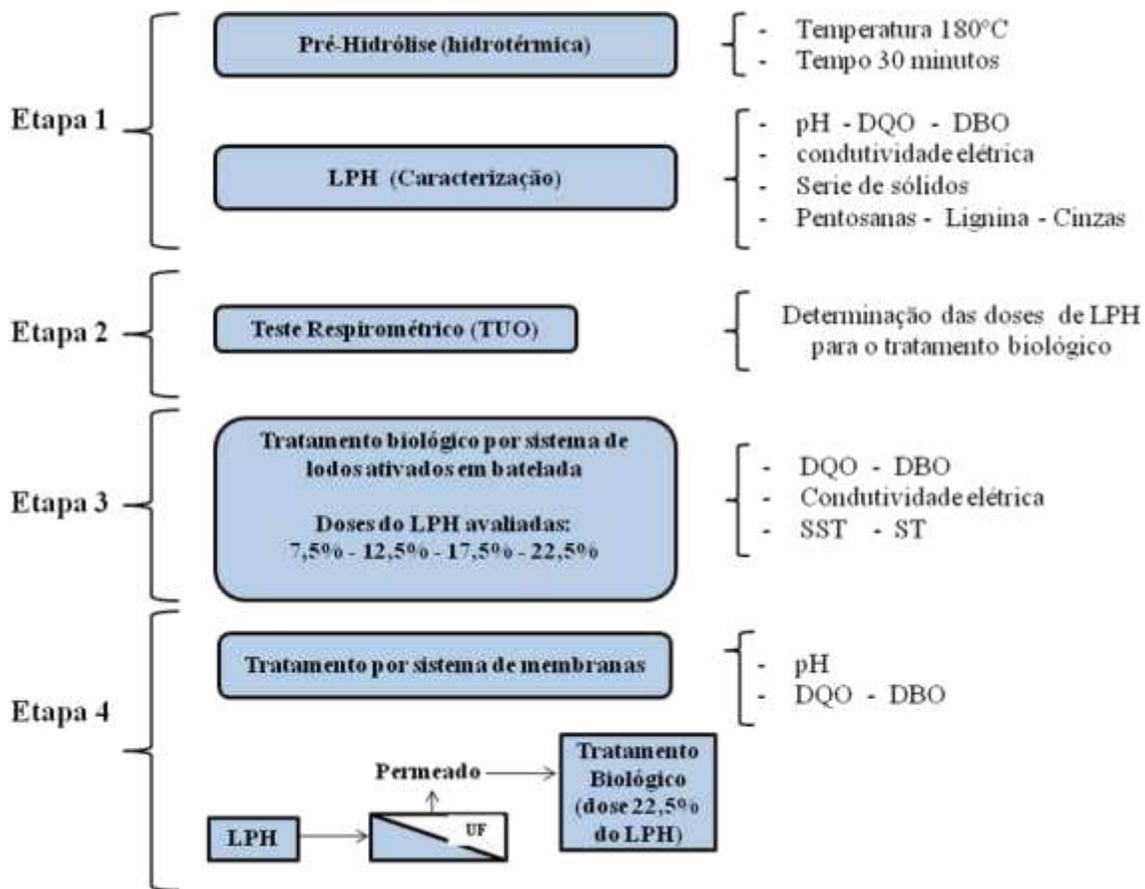


Figura 5. Esquema das diferentes etapas do trabalho.

4.2 Etapas de Trabalho

4.2.1. Etapa 1: Licor da pré-hidrólise (LPH)

O LPH foi produzido em reator Parr com agitador e controlador de temperatura interna, Figura 6. Realizou-se uma pré-hidrólise hidrotérmica, empregando somente água e cavacos de madeira de eucalipto em uma relação de 4:1, a temperatura de 180°C e tempo de 30 min. O tempo de reação foi cronometrado a partir do momento em que a temperatura estabelecida foi atingida. Para a caracterização do LPH foram realizadas análises, segundo APHA (2005) de: pH (4500H⁺B), condutividade elétrica (2510 A e B), DQO (5220 D), DBO₅ (5210 B) e serie de sólidos (norma 2540): sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos voláteis (SDV) e sólidos dissolvidos fixos (SDF). Para a caracterização química as pentosanas foram feitas segundo

TAPPI (2010), norma T223 cm-10, a lignina solúvel segundo Goldschimid (1971), lignina insolúvel segundo TAPPI (2011), norma T222 cm-11 e cinzas segundo ABCP (1977), norma M-11/77.

4.2.2. Etapa 2: Taxa de Utilização de Oxigênio (TUO)

O teste respirométrico preliminar denominado de Taxa de Utilização de Oxigênio (TUO) foi utilizado para estimar a dose máxima de LPH que poderia ser enviado ao reator biológico sem causar inibição do consumo de oxigênio dissolvido pelos microrganismos, ou seja, permitiu a verificação da capacidade dos microrganismos em degradar a matéria orgânica contida no LPH sem inibição da atividade microbiológica. Um alto consumo de oxigênio se traduz numa maior TUO, indicativo de uma adequada atividade biológica em degradar a matéria orgânica, enquanto uma menor TUO significa uma menor atividade dos microrganismos, indicando estar havendo uma inibição ao metabolismo bacteriano. A TUO foi realizada segundo a norma 2710B, APHA (2005), utilizando um bequer como reator aberto e para as medições de oxigênio dissolvido (OD) foi adotado um medidor multiparâmetros HACH 40D associado a uma sonda de oxigênio Hach LBOD101-01.

Para o teste foi utilizado lodo biológico e efluente coletados de uma fábrica de celulose kraft e o LPH gerado no laboratório conforme apresentado na Etapa 1. Os ensaios respirométricos foram realizados em um reator preenchido com 500 mL de uma mistura de lodo com o efluente na proporção de 4:1. O reator foi mantido sob aeração por 2 horas utilizando bomba de aeração e pedra porosa para difusão do ar antes de se iniciar os testes respirométricos. As diferentes doses a serem testadas foram baseadas na estimativa da relação do LPH gerado e a vazão média de efluente geral de uma fábrica de celulose kraft. Estimou-se uma relação máxima LPH:efluente igual a aproximadamente 1:4,4 (22,5%), que seria o valor máximo teórico enviado à ETE. Foram avaliadas doses de LPH de 20%, 30%, 40%, 50% e 60% em relação a 100 mL de efluente. Avaliaram-se doses acima de 22,5% de LPH (30, 40, 50 e 60 %) para conhecer o desenvolvimento da biomassa em doses superiores.

Os ensaios respirométricos seguiram uma mesma ordem de execução, uma repetição do branco, contendo apenas a mistura lodo e efluente, seguido pelos testes com adição do

LPH. Para cada nova dose foi feito previamente o branco. O teste iniciou-se com a aeração do branco por 30 minutos, concluído o tempo foi medido o oxigênio dissolvido (OD) cada 10 segundos durante 15 minutos. Após as leituras, foi aerado de novo o reator por 30 minutos e foi adicionada a primeira dose de LPH. Logo foi medido o OD (Tempo 0 min) pelo mesmo período de tempo do branco. Concluídas as medições de oxigênio, o reator foi aerado por outros 30 minutos e posteriormente foi medido o OD (visualizado na Figura 6, como “após 30 min”), feitas as leituras se aéreo de novo pelos últimos 30 min (“Após 60 minutos”, da adição da dose avaliada) e foi medido o OD pelos 15 minutos. Assim a sequencia de medição foi igual para todas as doses, como descrito na Figura 6.

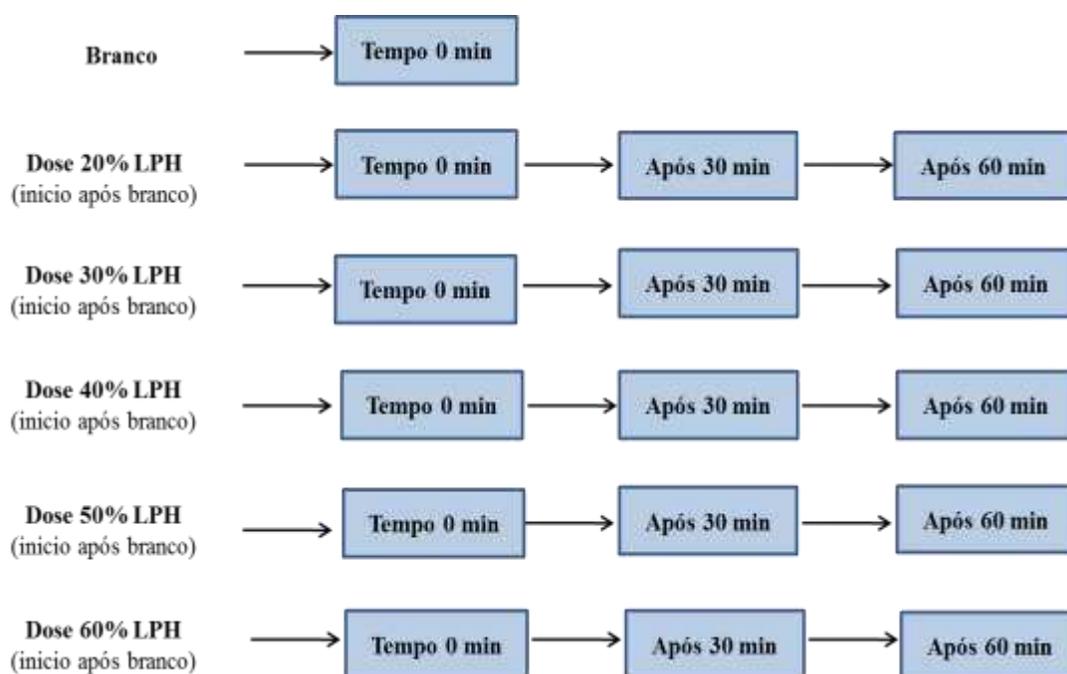


Figura 6. Fluxograma dos testes respirométricos.

Os dados obtidos foram registrados no software Excel© sendo o TUO representado por gráficas da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de medição. As medições dos pares de dados, tempo e OD, permitiu interpretar graficamente por meio do traçado da melhor reta que descreveu os dados (ver Apêndice A, Figura 1A), o efeito gerado pela ação do efluente (nosso trabalho seria o LPH). A reta de consumo de oxigênio, após a interrupção da aeração, pode ser descrita por a equação:

$$Y = -a*x + b$$

onde:

Y = é a concentração de oxigênio dissolvido (mgL^{-1});

a = é a Taxa de Utilização de Oxigênio ($\text{mgL}^{-1}\text{s}^{-1}$);

x = é o tempo (s);

b = é o coeficiente de ajuste (mgL^{-1})

A TUO é numericamente assim igual ao valor estimado para o coeficiente “a” que foi determinado por meio de regressão linear simples a partir dos pares de dados (tempo e OD) obtidos experimentalmente.

4.2.3. Etapa 3: Tratamento Biológico

O LPH foi avaliado por ensaios de biotratabilidade em reatores biológicos em batelada simulando o processo de lodos ativados. Analisou-se a capacidade do processo em tratar o LPH misturado em diferentes proporções ao efluente de uma fábrica de celulose (por possuir características similares ao efluente de uma fábrica de polpa solúvel que utiliza como matéria prima madeira). O princípio do processo de tratamento biológico com operação intermitente consiste na incorporação de todas as unidades de processo e operações normalmente associadas ao processo convencional de alimentação contínua de lodos ativados em um único reator. Estabeleceram-se dois ciclos de 12 horas cada, cujas etapas consistiram em:

- a- Enchimento (entrada do LPH + efluente no reator), com duração de 45 min e em simultâneo com a etapa de reação.
- b- Reação (aeração / e mistura da massa líquida do reator), com tempo de 11 horas aproximadamente.
- c- Sedimentação (separação das fases sólida e líquida) e repouso (remoção do lodo excedente), com duração de 1 hora.

O sistema foi composto por três reatores cada um com volume útil de 1.000 mL. Cada reator recebeu 800 mL de lodo ativado e 200 mL de efluente proveniente da ETE de uma fábrica de celulose kraft. O efluente foi coletado na fábrica após a torre de resfriamento e antes do tratamento biológico. Em cada ciclo foram acrescentados os 200 mL de efluente somado à dose de LPH a ser avaliada mediante bomba peristáltica. Após o enchimento a reação e mistura teve uma duração de 11 h. A aeração foi realizada por ar difuso utilizando-se pedra porosa e a sedimentação e o repouso teve uma duração de 1 hora. Concluído o tempo de sedimentação foram retirados os 200 mL do sobrenadante (efluente tratado). O sistema de alimentação e retirada de efluentes foi realizado automaticamente com auxílio de temporizadores, válvulas solenóides e bomba peristáltica, como se observa na Figura 7.

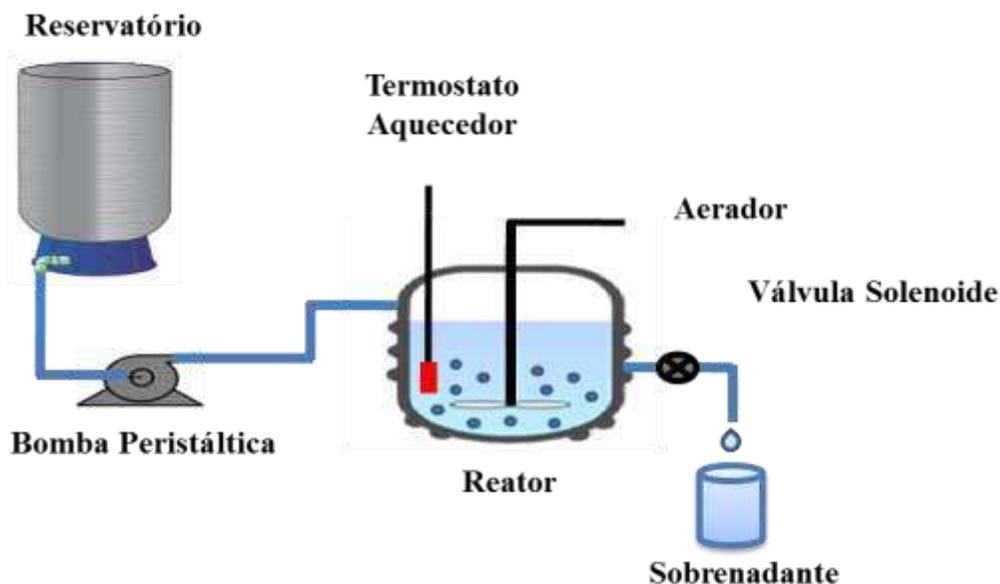


Figura 7. Representação do tratamento biológico por sistema de lodos ativados em batelada.

Antes de iniciar o tratamento do LPH, foi necessário adaptar o lodo dos reatores ao efluente. Buscou-se atingir uma concentração de sólidos suspensos totais (SST) igual a 4.000 mg L^{-1} antes de iniciar os testes com a mistura de LPH + efluente. Monitorou-se a

DQO de entrada e saída até se obter eficiência constante. Após a aclimação deu-se início ao tratamento do LPH.

Foram utilizados três reatores, ver Figura 8:

R1: reator controle (efluente).

R2: reator (efluente + LPH).

R3: reator réplica do anterior (efluente + LPH).

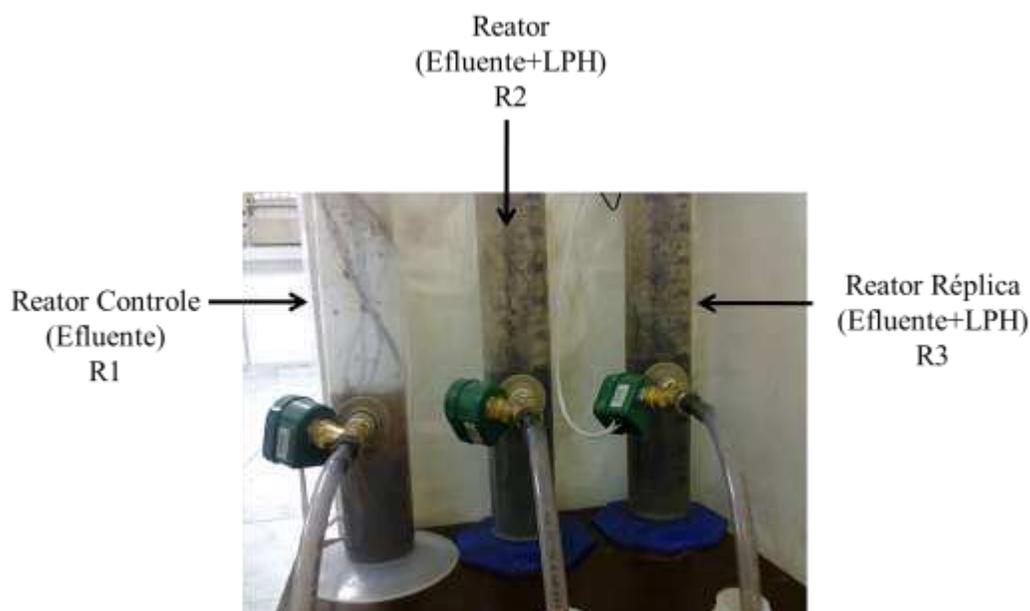


Figura 8. Configuração dos reatores utilizados no tratamento biológico.

O reator R1 foi alimentado só com efluente para comparação. No reator R2 e R3 foram avaliadas quatro doses de LPH de 7,5%, 12,5%, 17,5% e 22,5% em relação ao volume de efluente. As doses selecionadas foram baseadas no resultado dos testes respirométricos. O tratamento iniciou-se com a avaliação da dose 7,5% de LPH no R2 sendo alimentado com a mistura de 200 mL do efluente mais a dose de 15 ml (7,5%) do LPH. O tempo de avaliação durou até a parcial estabilização da concentração de DQO do efluente tratado, ao se repetir em varias leituras valores de DQO semelhantes. Após da parcial estabilizado a DQO, procedeu-se a avaliação da segunda dose 25 mL (12,5%). O aumento da dose foi realizado somente após a parcial estabilização da DQO. O reator R3

foi uma réplica do reator R2 exceto que as doses aplicadas de LPH foram sempre aumentadas após avaliação da dose do reator R2. Buscou-se com isso preservar sempre um reator em atividade regular. A dose 22,5% do LPH em relação ao efluente foi a estimada como a dose máxima da relação de licor:efluente de uma fábrica de celulose.

Os reatores foram providos de aquecedores ligados a um termostato, mantendo-se uma temperatura constante de 35°C. Controlou-se o pH, mantendo-o numa faixa de neutralidade (6,5 a 7,5) utilizando-se soluções de H₂SO₄ ou NaOH na concentração 1 mol L⁻¹. O oxigênio dissolvido foi controlado, para garantir uma concentração de pelo menos 2 mg L⁻¹ no sistema, bem como o controle da biomassa existente no sistema por meio da análise de sólidos suspensos totais (SST), a fim de garantir uma quantidade de biomassa aproximadamente a 4.000 mg L⁻¹ no sistema. Como fonte de nutrientes, foram adicionados nitrogênio (uréia) e fósforo (fosfato), obedecendo a uma proporção de DQO:N:P igual a 250:5:1.

Como critérios de controle e eficiência foram utilizadas análises de DQO do efluente + LPH antes e após o tratamento, também foram feitas análises de pH, condutividade elétrica, DBO₅ e sólidos suspensos totais (SST).

4.2.4. Etapa 4: Tratamento por sistema de membranas

Para o tratamento com membranas foi produzido um total de 16 L de licor. O LPH foi filtrado através de uma membrana de ultrafiltração (UF), membrana ESP04 tubular, com um diâmetro médio dos poros de 4000 g/mol, fornecidas pela empresa PCI Membranes, Figura 9. Da filtração foram obtidas duas correntes, permeado e concentrado com uma taxa de recuperação de 72%, ou seja 72% do volume filtrado foi para a corrente do permeado enquanto 28% foi para a corrente concentrada.

No tratamento por sistema de membranas não foi possível a otimização do fluxo devido às limitações do equipamento, sendo os resultados obtidos qualitativos. A avaliação destes parâmetros deveram se realizar em futuros trabalhos em plantas pilotos diretamente nas fábricas.

O permeado obtido da UF foi utilizado para os testes subsequentes de biotratabilidade, o mesmo descrito na Etapa 3, sendo misturado com o efluente geral de uma fábrica de celulose. A razão de permeado:efluente avaliada no tratamento biológico foi de 22,5%, estimada como a dose máxima da relação de licor:efluente, em um cenário mais similar à realidade da indústria. No tratamento biológico só foram utilizados dois reatores para a avaliação da tratabilidade do permeado, sendo um para o controle. A configuração dos reatores foi a mesma do tratamento biológico da Etapa 3. A eficiência de remoção da carga orgânica no sistema foi avaliada por meio de análises de DQO.



Figura 9. Equipamento empregado no tratamento por sistema de membranas.

O concentrado por possuir um menor teor de água, poderia ter um menor consumo energético dos evaporadores se comparado ao envio integral do LPH para essas unidades. As duas frações, permeado e concentrado, foram avaliadas pela análise de pH, condutividade elétrica, DQO e DBO₅.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Etapa 1: Licor da pré-hidrólise (LPH)

Os resultados da caracterização do LPH produzido no laboratório são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização física e orgânica do LPH.

pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DQO (mg L^{-1})	DBO (mg L^{-1})	ST (mg L^{-1})	SDT (mg L^{-1})	SST (mg L^{-1})	SVT (mg L^{-1})	SFT (mg L^{-1})
3,4	1.412	55.000	31.521	27.500	26.750	750	25.200	1.550

O baixo pH apresentado no LPH, 3,4, foi devido à presença de grupos acetilas da madeira, facilmente extraídos em água (GARROTE et al., 1999; JÚNIOR e COLODETTE, 2011; DEBNATH et al., 2013). O LPH possui uma alta concentração de matéria orgânica (DQO) sendo a razão DBO_5/DQO igual a 0,57 indica uma alta parcela de matéria orgânica biodegradável, resultado similar à relação DBO_5/DQO (0,52) encontrada por Debnath et al., (2013), para o LPH. Efluentes de fábricas de celulose kraft possuem uma relação de DBO_5/DQO em torno de 0,40. Os sólidos dissolvidos voláteis (SDV) representam 92%, aproximadamente, dos sólidos totais (ST) encontrados, o que comprova um elevado teor de compostos orgânicos. Rezende, (2011) infere que um sistema de lodos ativados remove uma grande parte de DBO, relacionada aos compostos de baixa massa molar. Pelas características físico-químicas do LPH, pode-se inferir que tenha uma boa biodegradabilidade.

Em referencia aos sólidos no LPH, a maioria foi solúvel, assim os SDT foram de 26.750 mg L^{-1} , enquanto os SST 750 mg L^{-1} , semelhantes aos encontrados por Debnath et al., (2013). Dos sólidos dissolvidos (SDT) a maior parte foram compostos orgânicos. Os SVT que representam a fração orgânica volátil do LPH, foi de 25.200 mg L^{-1} e a inorgânica (SFT) foi de 1550 mg L^{-1} . A madeira na sua composição possui um baixo teor de materiais inorgânicos (cinzas), representados por K, Ca, Mg entre outros em menores proporções.

Os componentes do LPH, pentosanas, lignina, cinzas entre outros, como apresentados na Tabela 3, são os responsáveis da alta concentração de DQO do LPH e pela matéria recalcitrante no tratamento biológico.

Tabela 3. Caracterização química do LPH

Pentosanas (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Outros (%)
23	54	2	21

5.2. Etapa 2: Taxa de Utilização de Oxigênio (TUO)

Os resultados dos diversos testes respirométricos realizados indicaram que a partir de certas doses se mostraram prejudiciais ao consumo de oxigênio, ver Figura 10.

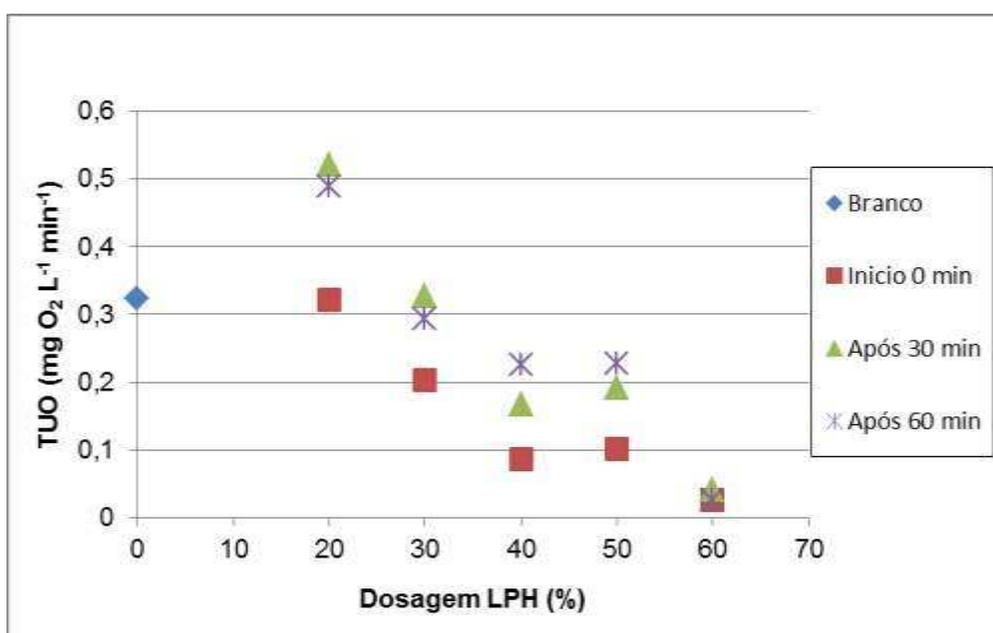


Figura 10. Taxa de utilização de oxigênio dissolvido dos microrganismos nas diferentes doses do LPH.

As avaliações das diferentes doses foram referenciadas com o branco, ou seja o teste conduzido sem adição de LPH. O TUO encontrado nessas condições foi de 0,32 mg O₂ L⁻¹

min^{-1} , ou seja os microrganismos consumiram 0,32 mg de oxigênio por minuto o para a degradação do efluente da fábrica sem o LPH.

Após a adição da dose 1, dose de 20% (20 mL) do LPH em relação ao volume de 100 ml de efluente, praticamente não houve nenhuma alteração na TUO (- 0,03%). No entanto, nas repetições posteriores após 30 minutos e 60 minutos, o cenário foi diferente, ou seja, houve um aumento significativo da TUO. Após 30 minutos o aumento da TUO em relação à referência foi de 62% e de 52% após 60 minutos, ver Apêndice A (Tabela 1A). Esses resultados indicam que a adição do LPH nessa dose aumentou a atividade dos microrganismos que se adaptaram com o tempo e foram capazes de degradar essa carga orgânica sem sofrer inibição.

Na dose de 30% (30 mL) do LPH, em relação ao volume de efluente 100 mL, houve uma diminuição da TUO em relação à referência, com uma variação negativa de 37%. Esse efeito observado pode ter ocorrido por um choque da alta carga orgânica presente no LPH, ocasionando uma inibição inicial à atividade microbiana. No entanto após 30 minutos de aeração no reator observou-se um aumento significativo da taxa de consumo de oxigênio, superando a TUO da referência em 2%. Após 60 minutos de aeração no mesmo reator já se observou uma ligeira queda na TUO de 9%. Uma possível explicação para a queda da TUO nessa etapa é que a quantidade de matéria orgânica (alimento) disponível aos microrganismos já se encontravam em níveis baixos.

As doses de 40% e 50% (40 e 50 mL respectivamente) de LPH em relação ao volume de 100 mL de efluente tiveram uma queda acentuada da TUO. Ambas apresentaram uma variação negativa na TUO de aproximadamente de 71%, ou seja, o LPH apresenta na sua composição algum tipo de componente que em quantidades elevadas inibe a capacidade dos microrganismos em degradar a matéria orgânica. No entanto, após 30 e 60 minutos de aeração observou-se uma elevação na TUO que demonstra que há uma adaptação e recuperação da atividade biológica, embora não tenha alcançado a TUO da referência. A carga de choque orgânica nessa dose afeta significativamente o desempenho do sistema.

Na dose de 60% (60 mL) de LPH em relação a 100 mL de efluente, o comportamento da queda da TUO foi ainda mais rigoroso, observando-se uma queda de

92% da TUO em relação à referência e não se observou a recuperação após 30 e 60 minutos de aeração. Evidentemente a comunidade biológica nessas condições praticamente sofreu uma inibição acentuada.

O tipo de inibição nos microrganismos nos testes respirométricos pode estar associado a uma baixa adaptação dos microrganismos ao LPH ou então devido à presença de alguns compostos do LPH, que em proporções elevadas ocasionaram algum tipo de toxicidade. Segundo Archibald e Roy-Arcand (1995) e Mounteer et al., (2002), os componentes de baixa massa molar ($< 1 \text{ kg mol}^{-1}$) que possuem os efluentes de fábricas de polpa de celulose, são os responsáveis pela toxicidade da água do efluente, enquanto as de alta massa molar ($>1 \text{ kg mol}^{-1}$), não são metabolizados devido ao seu tamanho permanecendo inalterados. Nas últimas três doses a alta carga orgânica, composta principalmente por hemiceluloses de baixa massa molar (PENG et al, 2012), poderiam estar originando algum tipo de toxicidade no sistema, enquanto à lignina poderia estar permanecendo inalterada.

Outros componentes possíveis da toxicidade poderiam ser os extrativos, reduzindo a taxa de transferência de oxigênio para a microbiota pela formação de uma película de lipídeo ao redor do floco.

Após a avaliação das cinco doses de LPH pode-se indicar que a dose máxima a ser aplicada a um processo de tratamento biológico aeróbio seja de no máximo de 30% de LPH em relação ao efluente geral da fábrica. Salienta-se que em fábricas de polpa solúvel que possuem a pré-hidrólise dos cavacos geralmente a relação entre o volume de LPH e efluente se encontra no máximo em 1:4,4, ou seja, quantidades que demonstraram uma boa biodegradabilidade dos microrganismos em degradar a carga orgânica.

5.3. Etapa 3: Tratamento Biológico

O pH nos reatores biológicos tendeu a elevar-se até 9, sendo necessário um ajuste diário com ácido sulfúrico para mantê-lo entre 6,5 – 7,5 ao final do tratamento. O aumento

do pH no sistema ocorre devido à degradação dos ácidos orgânicos presentes no LPH pelas bactérias.

A Figura 11 apresenta a eficiência de remoção de DQO e as concentrações de DQO do efluente tratado no reator R1, que recebeu somente efluente de uma fábrica de celulose sem qualquer adição de LPH. Pode-se observar que a eficiência média de remoção de DQO foi de 72% e a DQO média do efluente final tratado foi de 346 mg L⁻¹, valor semelhante aos valores médios (375 mg L⁻¹) encontrados por Rezende et al., (2005) em fábrica de celulose kraft.

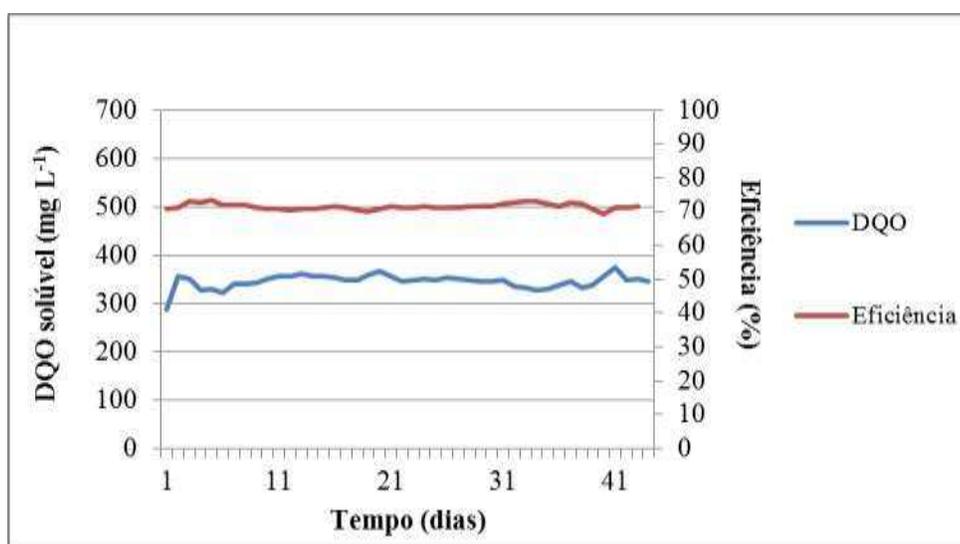


Figura 11. DQO solúvel do efluente tratado do reator R1 e eficiência da remoção durante o período dos testes.

A partir do estabelecimento de uma eficiência similar nos três reatores, iniciou-se a dosagem do LPH no reator R2 e R3 de 7,5% (15 mL) que foi misturado a 200 mL do efluente de uma fábrica de celulose. Após a parcial estabilização dos reatores, a eficiência na remoção de DQO média dos reatores R2 e R3 foi de 79% e uma concentração de DQO solúvel média do efluente tratado para ambos os reatores igual a 907 mg L⁻¹. A Figura 12 mostra o comportamento da eficiência média de remoção de DQO e das concentrações de DQO na entrada e saída (média) dos reatores R2 e R3. É evidente que houve um aumento significativo na DQO de entrada de 1.217 mg L⁻¹ para 4.300 mg L⁻¹ e o de saída de 346 mg L⁻¹ para 907 mg L⁻¹, portanto a eficiência se manteve alta em média de 79%. Salienta-se

que a carga de remoção de DQO foi de 716 mg por cada batelada, muito superior à remoção da carga de 174 mg de DQO por batelada no reator referência, R1. Essa alta remoção de DQO comprova a biodegradabilidade do LPH. No entanto, já se observa um alto valor na concentração de DQO do efluente tratado, o que pode limitar o seu lançamento no corpo da água após tratamento biológico.

Após a parcial estabilização da DQO do efluente tratado no reator R2 e R3, aumentou-se a dose do LPH para 12,5% (25 mL), em relação a 200 mL de efluente. Como esperado houve um aumento significativo na concentração de DQO de entrada para 6.100 mg L⁻¹. Não obstante, a eficiência média de redução da DQO para os reatores R2 e R3 manteve-se ainda alta 81%, acima da condição anterior, demonstrando a alta capacidade de remoção da matéria orgânica pelos microrganismos. A carga removida de DQO nessas condições foi de 1.112 mg por batelada.

Na etapa seguinte, aumentou-se a dose para 17,5% (35 mL) de LPH, em relação a 200 mL de efluente. A concentração de DQO de entrada aumentou para 7.700 mg L⁻¹. No entanto a eficiência média de remoção da DQO para os reatores R2 e R3 permaneceu alta 83%, demonstrando a alta capacidade de remoção de matéria orgânica pelos microrganismos. Neste caso a carga de remoção de DQO foi de 1505 mg por batelada.

Alcançada a parcial estabilização na concentração de DQO, aumentou-se a última dose para 22,5% (45 mL) de LPH, em relação a 200 mL de efluente. A concentração de DQO de entrada aumentou para 9900 mg L⁻¹, quase 9 vezes o valor de DQO do efluente bruto da fábrica. A eficiência média de remoção de matéria orgânica para os reatores R2 e R3 foi de 86%, valor considerado alto para efluentes de fábricas de polpa celulósica. Dence e Reeve (1996), reporta que em fábricas de celulose kraft as cargas de afluentes de DQO variam de 750 a 1200 mg L⁻¹. A concentração média de DQO de saída para o reator R2 e R3 foi de 1422 mg L⁻¹, superior a todas as doses anteriores. Assim nessa última dose a carga de remoção de DQO foi de 2078 mg por batelada.

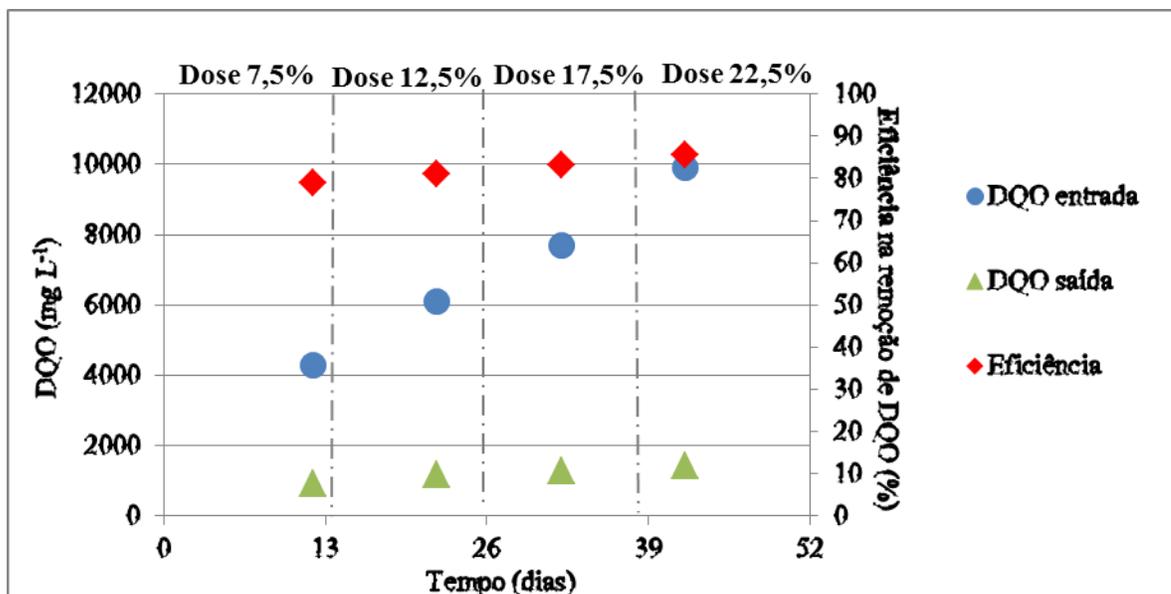


Figura 12. Comportamento da eficiência média de remoção de DQO e das concentrações de DQO na entrada e saída dos reatores R2 e R3.

O reator R3 foi uma réplica do reator R2. A alimentação do reator R3 iniciou-se a após a parcial estabilização da eficiência no reator R2 nas diversas dosagens de LPH, assim houve uma defasagem no aumento das doses de LPH do reator R3 para o reator R2. Essa operação permitiu garantir a duplicação do experimento e a continuidade do trabalho caso houvesse uma perda do lodo biológico em alguma fase de aumento da dose de LPH. Assim concomitantemente, aumentou-se a dose do reator R3 para 7,5% enquanto o reator R2 operava com 12,5% (25 mL) em relação a 200 mL de efluente.

Os resultados médios da DQO de entrada e saída dos reatores e eficiência média para todas as doses dos reatores R2 e R3 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores da DQO média bruta de entrada e saída de todas as doses de LPH nos reatores R2 e R3.

Doses (%)	DQO Entrada (mg L⁻¹)	DQO Média de Saída R2 + R3 (mg L⁻¹)	DP da DQO de Saída R2 + R3	Eficiência Média de Remoção de DQO R2 + R3 (%)	DP da Eficiência R2 + R3
0	1.217	346	14	72	1
7,5	4.300	907	205	79	5
12,5	6.100	1.160	109	81	2
17,5	7.700	1.296	209	83	3
22,5	9.900	1.422	269	86	3

DP: desvio padrão.

A Tabela 5 apresenta os resultados da DBO₅ de entrada e saída após cada dose aplicada. Pode-se observar que a eficiência de remoção de DBO₅ em todas as doses foi crescente, demonstrando a alta biodegradabilidade da matéria orgânica presente no LPH e coerente com os resultados obtidos para DQO. A maior dose aplicada de 22,5% de LPH a concentração de DBO₅ no efluente tratado ficou abaixo de 50 mg L⁻¹. A alta degradabilidade do LPH para todas as doses já era esperada devido à alta relação DBO₅/DQO do LPH igual a 0,57 o que significa um elevado grau de biodegradabilidade da matéria orgânica presente no LPH. A relação DBO₅/DQO de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada se encontra na faixa de 0,4 - 0,5 (BORGES, 2010), sendo, portanto, menor do que o valor encontrado no LPH. No entanto a elevada concentração de DQO do efluente tratado em todas as aplicações de LPH foram mais altas do que a referência (1.217 mg L⁻¹), podendo ser um empecilho ao lançamento desses efluentes nos corpos d' água.

Tabela 5. Relação DBO₅/DQO das misturas (LPH + efluente) e DBO₅ para a entrada e saída do tratamento biológico nas diferentes doses de LPH.

Doses %	Relação DBO₅/DQO das misturas (LPH + efluente)	DBO₅ entrada (mg L⁻¹)	DBO₅ saída (mg L⁻¹)
0	0,43	525	20
7,5	0,58	2.500	27
12,5	0,62	3.800	41
17,5	-	-	49
22,5	0,43	4.300	40

Em relação aos sólidos suspensos totais nos reatores, observou-se que, na medida em que se aumentavam as doses de LPH (aumentou a carga orgânica do efluente a ser tratado), havia um aumento significativo na concentração nos sólidos nos reatores como esperado.

Outro parâmetro avaliado foi a condutividade elétrica, na qual nos reatores R2 e R3 foram similares, não variando muito também ao comparar com o reator R1. Os valores encontrados são considerados ligeiramente altos em referência ao efluente tratado do processo de fabricação de celulose branqueada encontrado por Rezende et al., (2005), de 2,7 a 4,3 m S cm⁻¹, para a fertirrigação de eucalipto. No entanto existem culturas que toleram salinidades moderadas entre 3 e 6 m S cm⁻¹ como o caso do abacaxi (ALMEIDA, 2010). Os valores de condutividade elétrica dos reatores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Condutividade elétrica média para todas as doses avaliadas nos reatores R1, R2 e R3.

Dose %	Condutividade elétrica (m S cm ⁻¹)			
	Média (R1)	Média (R2 + R3)	DP (R1)	DP (R2 + R3)
0	4,3	4,4	0,3	0,3
7,5	4,2	4,6	0,6	0,5
12,5	4,4	4,7	0,4	0,3
17,5	4,3	4,7	0,3	0,4
22,5	4,7	5,0	0,1	0,4

Dp: desvio padrão.

5.4. Etapa 4: Tratamento por UF com membrana polimérica

A alta eficiência de remoção da DQO da mistura do LPH com o efluente até uma proporção aproximada de 1:4,4 respectivamente, demonstrou que o LPH pode ser tratado por processos de lodos ativados. No entanto, a concentração de DQO do efluente tratado permaneceu com valores altos devido à presença de matéria orgânica recalcitrante ao tratamento biológico no LPH. Esse fato pode impedir o lançamento do efluente diretamente aos corpos d'água, devido à legislação em alguns estados no Brasil. Assim, nessa etapa avaliou-se o tratamento prévio do LPH utilizando a tecnologia de UF com membrana polimérica buscando separar a matéria orgânica do LPH em duas correntes: o permeado para ser enviado ao tratamento biológico e o concentrado para ser enviado aos evaporadores do circuito de recuperação do licor negro.

A UF permitiu o fracionamento dos componentes de menor massa molar para a corrente do permeado e maior massa molar para o concentrado. A Tabela 7 apresenta os resultados de DQO e DBO₅ das frações permeado e concentrado obtidas na UF.

Tabela 7. DQO e DBO₅ das frações permeado e concentrado obtidas na UF e o misto permeado + efluente.

Parâmetro	LPH	Permeado	Concentrado	Permeado + efluente (dose 22,5%)
DQO entrada (mgL ⁻¹)	55.000	13.400	127.500	3.400
DQO saída (mgL ⁻¹)	-	-	-	480
DBO₅ entrada (mgL ⁻¹)	31.500	9.500	66.620	1.840
DBO₅ saída (mgL ⁻¹)	-	-	-	44

Observa-se que a concentração de DQO do permeado foi de 13.400 mg L⁻¹, ou seja, 24% menor do que a DQO do LPH. Por outro lado nas condições do teste de UF o concentrado apresentou uma DQO de 127.500 mg L⁻¹. A concentração da DBO₅ do permeado foi de 9.500 mg L⁻¹. A relação DBO₅/DQO do permeado foi de 0,71, ou seja, houve um aumento significativo na biodegradabilidade em relação ao LPH.

A mistura do permeado com o efluente a uma proporção de 22,5% apresentou uma DQO igual a 3.400 mg L⁻¹ e uma DBO₅ de 1.840 mg L⁻¹ tendo portanto uma relação DBO₅/DQO igual a 0,54, valor maior do que o efluente da fábrica de celulose de DBO₅/DQO igual a 0,43. Demonstra-se assim, o elevado potencial de degradação do permeado por parte dos microrganismos.

Depois de realizada a UF do LPH, obteve-se no permeado uma taxa de recuperação de 72%, ou seja 72% do volume seguia na corrente dos permeados, enquanto que 28% seguia na corrente do concentrado.

A alta concentração de componentes de maior massa molar e um menor volume de água (28% do LPH), apresentados na corrente do concentrado torna atrativo o envio dessa corrente para a evaporação juntamente com o licor negro. Comparando com a pratica atual de algumas empresas que enviam 100% de LPH para a evaporação.

5.4.1. Tratamento biológico da mistura efluente + permeado da UF

O permeado foi avaliado em um novo ensaio de tratamento biológico idêntico ao apresentado na Etapa 3. Misturou-se o efluente de uma fábrica de celulose com o permeado, com a dose única de 22,5%, ou seja, 45 mL de permeado em relação a 200 mL de efluente, considerada como a dose máxima possível para uma fábrica de polpa solúvel.

As concentrações finais da DQO de entrada e saída do reator R1 referência (sem permeado) foram de 1.217 e 365 mg L⁻¹, respectivamente, com uma eficiência de remoção de 70%, ver Figura 13. No caso do reator R2, com a mistura de permeado 22,5% (45 mL) mais os 200 mL de efluente, a DQO de entrada foi de 3.400 mg L⁻¹, e a de saída igual a 480 mg L⁻¹. A eficiência de remoção da DQO foi de superior ao reator R1, de 86%, devido à alta carga de DQO na entrada. No entanto a concentração de DQO de saída foi superior ao reator R1. Salienta-se que os valores de DQO de saída do reator R2 foram muito inferiores aos valores de DQO média comparando com a dose de 22,5% de LPH (1.422 mg L⁻¹).

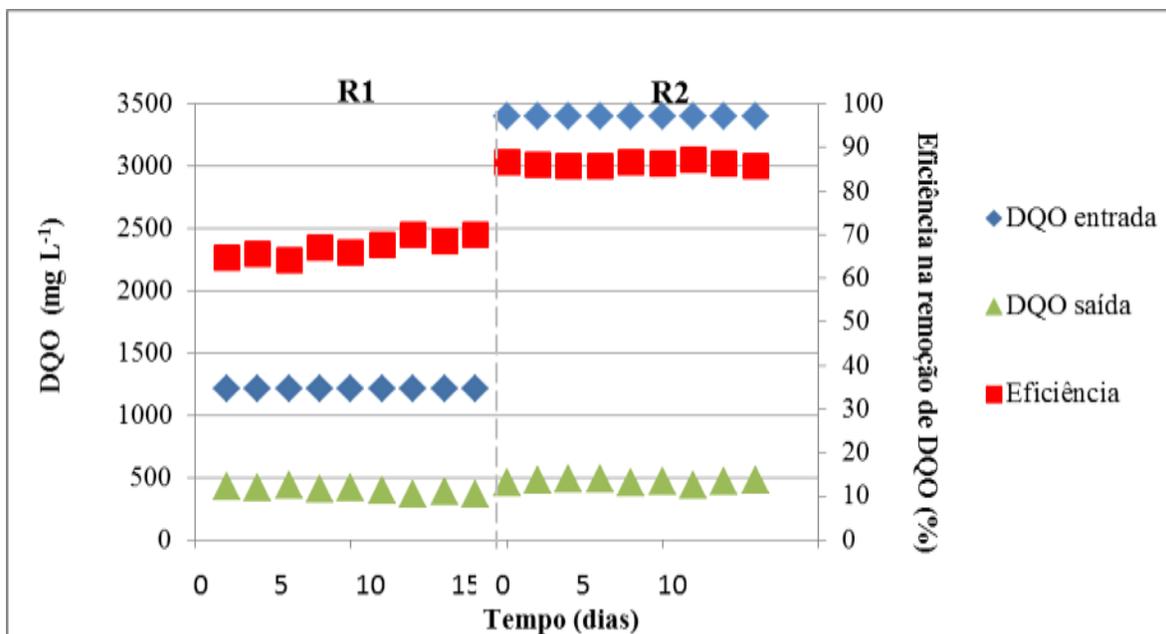


Figura 13. DQO e eficiência de remoção de DQO do reator R1 (referência) e R2 (efluente+permeado).

Comprova-se assim que o tratamento por UF alcançou uma remoção significativa da carga orgânica recalcitrante da fração do permeado, viabilizando o seu envio ao tratamento biológico com uma redução significativa da concentração de DQO dos efluentes tratados.

6. CONCLUSÕES

O sistema de lodos ativados em batelada demonstrou um alto potencial na remoção de DQO nas diferentes doses de LPH avaliadas. O bom desenvolvimento da dose de 22,5% de LPH, que simulou o cenário do tratamento na ETE de uma fábrica de polpa solúvel teve uma eficiência dos 86%. No entanto, o efluente tratado apresentou uma concentração de DQO (1.422 mg L^{-1}) superior às concentrações de DQO de saída de fábricas de polpa celulósica, o que pode impedir seu lançamento nos corpos d'água.

O tratamento prévio por UF do LPH mostrou-se uma alternativa atrativa. O permeado apresentou uma alta biotratabilidade (relação DBO_5/DQO igual 0,71). O tratamento biológico da mistura do efluente + permeado (dose de 22,5%) apresentou alta eficiência na remoção de DQO e uma concentração de DQO do efluente tratado compatível com fábricas de celulose.

Em relação à fração do concentrado da UF, este apresentou uma redução de 72% do volume de água e um aumento de sólidos totais, estimulando o seu envio juntamente com o licor negro para a evaporação, reduzindo a consumo energético nessa unidade.

7. RECOMENDAÇÕES

Sugere-se futuros estudos para o aproveitamento da corrente do concentrado das membranas por possuir componentes que poderiam ter alto valor agregado. O envio do concentrado aos evaporadores para posterior queima na caldeira de recuperação não representaria a melhor alternativa de disposição, considerando que os componentes químicos presentes nessa corrente, se adequadamente fracionados, poderiam representar um maior ganho econômico na sua comercialização.

Também se recomenda utilizar como alternativa de tratamento do LPH, tecnologias por membranas de ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), para recuperar os componentes básicos da madeira como hemiceluloses e lignina para a produção de produtos como bicomcombustíveis, aditivos entre outros. Esta alternativa estaria em consonância ao conceito de biorrefinarias, ao aproveitar um subproduto para a fabricação de produtos de maior valor agregado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, O. **Qualidade da água de irrigação**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, 1 ed., 2010. ISBN: 978-85-7158-024-4.

ALVES, A.; SZWARC, A.; BONOMI, A.; SANT'ANA, A.; GALVÊAS, B.; BARCELOS, C.; BOM, E.; CORREA, H.; CLARK, J.; LEITE, L.; PINHEIRO, M.; CARAMÉZ, M.; PEREIRA, N.; COUTINHO, P.; BOGEL, R.; SPOSINA, R.; VAZ, S.; FERREIRA, V.; AMBRÓSIO, W. **Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas**. Embrapa Agroenergia. 1ª ed. Brasília. 2011.

APHA. **Standard Methods for Examinations of Water and Wastewater**. 20ª ed. Washington (DC). 2005.

ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L. Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. *Water Research*, Londres, v. 29, n. 2, p. 661-669, 1995.

ARMOA, M.; JAFELICCI JR, M. Princípio e aplicações de processos de separação por membranas inorgânica. **Ciência & Tecnologia: FATEC_JB**, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011. ISSN 2178-9436.

ABCP. **Associação Brasileira de Celulose e Papel. Normas técnicas**. São Paulo. 1977.

BENTO, A.; SEZERINO, P.; PHILIPPI, L.; REGINATTO, V.; LAPOLLI, F. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 329-338, 2005.

BHATTACHARYA, P.; JAYAN, R.; BHATTACHARJEE, C. A combined biological and membrane-based treatment of prehydrolysis liquor from pulp mill. **Separation and Purification technology**, v. 45, p. 119-130, 2005.

BORGES MARIA TERESA. **Efeitos da aplicação de xilanase na polpa kraft de eucalipto**. Dissertação de mestrado. UFV, 2010.

BORREGA, M.; TOLONEN, L.; BARDOT, F.; TESTOVA, L.; SIXTA, H. Potencial of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 665-671, 2013.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Taylor & Francis, 1998. ISBN 9781566765985.

COLODETTE, J.; GOMES, F. **Branqueamento de polpa celulósica da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: editora UFV, 1º ed., 2015.

DEBNATH, D.; KALE, M.; SINGH, K. Characterization and anaerobic treatability study of pre-hydrolysis liquor (PHL) from dissolving pulp mill. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 48, n. 2, p. 145-154, 2013.

DENCE, C.; REEVE, D. (Ed.) **Pulp bleaching – principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996.

GARCÍA, S.; HOSPIDO, A.; AGNEMO, R.; SVENSSON, P.; SELLING, E.; MOREIRA, M.; FEIJOO, G. Environmental life cycle assessment of a swedish dissolving pulp mill integrated biorefinery. **Journal of Industrial Ecology**, v. 15, n. 4, p. 568-583, 2011.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Originalarbeiten – Originals. Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, p. 191-202, 1999.

GHATAK, H. Biorefineries from the perspective of sustainability: feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4042-4052, 2011.

GOLDSCHMID, O. **Ultraviolet spectra In: Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**, Sarkanen; K. V.; Ludwig, C. H., eds.; John Wiley & Sons: New York, 1971.

GULLÓN, P.; GONZÁLEZ, M.; VAN GOOL, M.; SCHOLS, H.; HIRSCH, J.; EBRINGEROVA, A.; PARAJÓ, J. Structural features and properties of soluble products derived from Eucalyptus globules hemicelluloses. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1798-1807. 2011.

GÜTSCH, J.; SIXTA, H. Solution to the problem of lignin precipitation after autohydrolysis: HiTAC-process (high temperature adsorption on activated charcoal). **NWBC**, v. 22-24, p. 86-91, 2011.

HABERT, A.; BORGES, C.; NOBREGA, R. **Processo de separação com membranas**. /E-papers Serviços Editoriais Ltda. Sindicato Nacional dos Editores de Livros, RJ, 2006.

HONG, S. P.; BAE, T. H.; TAK, T. M.; HONG, S.; RANDALL A. Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors. **Desalination**, v. 143, p. 219-228, 2002.

ISENMANN ARMIN. **Química a partir de recursos renováveis**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2ª Ed, Timóteo-MG, 2014. ISBN 978-85-913050-1-8.

JÖNSSON, A.; WIMMERSTEDT, R. The application of membrane technology in the pulp and paper industry. **Desalination**, v. 53, p. 181-196, 1985.

JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550, 2011.

JÚNIOR, D. **Métodos alternativos para aproveitamento das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose kraft**. Dissertação de Mestrado. UFV, 2007.

LIU, X.; FATEHI, P.; NI, Y. Removal of inhibitors from pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process using adsorption and flocculation processes. **Bioresource Technology**, v.116, p. 492-496, 2012.

MA, X.; YANG, X.; ZHENG, X.; LIN, L.; CHEN, L.; HUANG, L.; CAO, S. Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment. **Bioresource technology**, v. 161, p. 215-220, 2014.

MA, X.; CAO, S.; LIN, L.; LUO, X.; HU, H.; CHEN, L. Hydrothermal pretreatment of bamboo and cellulose degradation. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 408-413, 2013.

MOUNTEER, A.; COLODETTE, J.; SILVA, D. Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 1, n. 2, p. 26-32, 2002.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Second edition. Kluwer, 1990. ISBN 9780792342489.

PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.; RADIIOTIS, T.; KOUISNI, L.; JEMAA, L.; MAHMOOD, T.; SINGBEIL, D.; BROWNE, T. The forest biorefinery: a Canadian perspective. **5 International colloquium on eucalyptus pulp**, p. 129-147, 2011.

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; CANG SUN, R. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 879-903, 2012.

RAFIONE, T.; MARINOVA, M.; MONTASTRUC, L.; PARIS, J. The green integrated forest biorefinery: an innovative concept for the pulp and paper mills. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, p. 72-79, 2014.

REYES, R. **Tratamento de efluente da produção de polpa celulósica kraft através de membranas**. Dissertação de Mestrado. UFV Viçosa, 2013.

REZENDE, A.; MATOS, A.; SILVA, C. **Aplicação da água residual do processo de fabricação da celulose kraft branqueada na fertirrigação de eucalipto**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Ed 23, 2005.

REZENDE, N. **Tratamento de efluentes da indústria de polpa kraft branqueada: lodos ativados versus reator de biofilme e leito móvel**. Dissertação de Mestrado. UFV, Viçosa, 2011.

RYAN, D.; GADD, A.; KAVANAGH, J.; BARTON, G. Integrated biorefinery wastewater desing. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 1261-1268, 2009.

SAEED, A.; JAHAN, M.; LI, H.; LIU, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp

production process from canadian hardwoods. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 14-19, 2012.

SHEN, J.; KAUR, I.; BAKTASH, M.; HE, Z.; NI, Y. A combined process of activated carbon adsorption, ion exchange resin treatment and membrane concentration for recovery of dissolved organics in pre-hydrolysis liquor of the kraft-based dissolving pulp production process. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 59-65. 2013.

SHEN, J.; FATEHI, P.; SOLEIMANI, P.; NI, Y. Recovery of lignocelluloses from pre-hydrolysis liquor in the lime kiln of kraft-based dissolving pulp production process by adsorption to lime mud. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10035-10039. 2011.

SIXTA, H.; BORREGA, M.; TESTOVA, L.; COSTABEL, L.; ALEKHINA, M.; GUETSCH, J. Progress and challenges in the separation and purification of xylan from hardwood. **NWBC**, Stockholm-Sweden, March, v 22-24, p. 76-84, 2011.

SOUSA, C. **Tratamento termofílico aeróbio de efluente de máquina de papel utilizando biorreator a membranas**. Tese de Doutorado. UFV, Viçosa, 2008.

SOUZA, L. **Tratabilidade de efluentes provenientes de duas sequencias ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto**. Dissertação de Mestrado UFV, Viçosa, 2001.

SUKKERFABRIKKER D. **Isolation of kraft lignina suitable for Karatex by ultrafiltration**. 1979. 1737-GB-0279-50.

TAPPI. **Technical Association of the Pulp and Paper Industry**. TAPPI standard T222 om-11, Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp, Atlanta. 2011.

TAPPI. **Technical Association of the Pulp and Paper Industry standard**. TAPPI standard T 223 cm-10, Pentosans in Wood and Pulp. 2010.

VIDAL, A. O renascimento de um mercado: o setor de celulose solúvel. **Papel e Celulose. BNDES Setorial**, v.38, p. 79-130, 2013.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, v. 2, 2005.

YANG, G.; JAHAN, M.; AHSAN, L.; ZHENG, L.; NI, Y. Recovery of acetic acid from pre-hydrolysis liquor of hardwood kraft-based dissolving pulp production process by reactive extraction with triisooctylamine. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 253-258, 2013.

APENDICE A

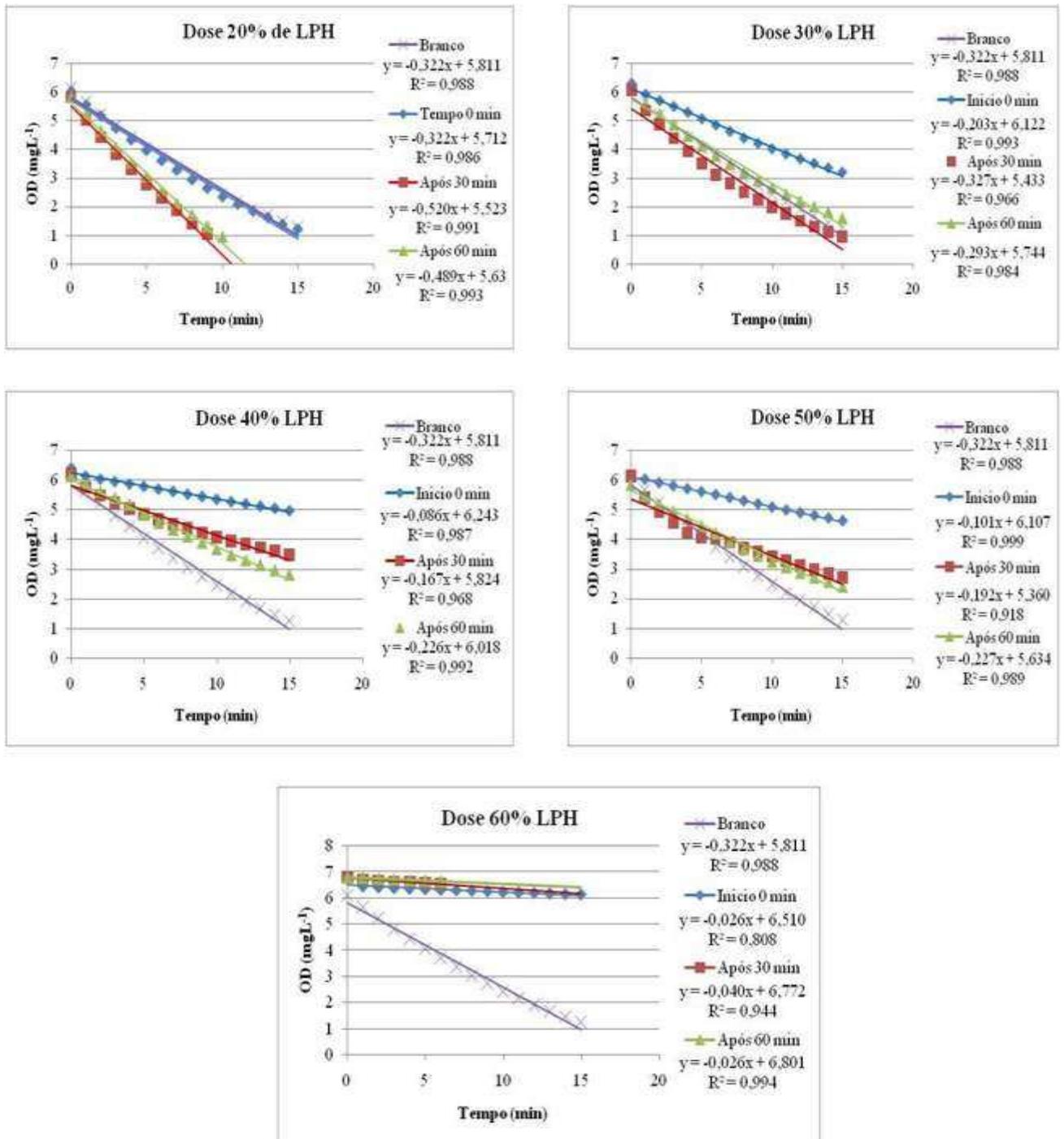


Figura 1A - Consumo de oxigênio dissolvido (OD) pelos microrganismos nas diferentes doses avaliadas de LPH nos testes respirométricos (Etapa 2).

Tabela 1A. Efeitos da adição do LPH sobre a TUO

Dose	Tempo (min)	TUO (mg O₂ L⁻¹ min⁻¹)	Variação (%)
0%	0	0,32	-
20%	0	0,32	0
	30	0,52	62
	60	0,49	52
30%	0	0,20	-37
	30	0,33	2
	60	0,29	-9
40%	0	0,09	-73
	30	0,17	-48
	60	0,23	-30
50%	0	0,10	-69
	30	0,19	-40
	60	0,23	-29
60%	0	0,03	-92
	30	0,04	-88
	60	0,03	-92

APENDICE B

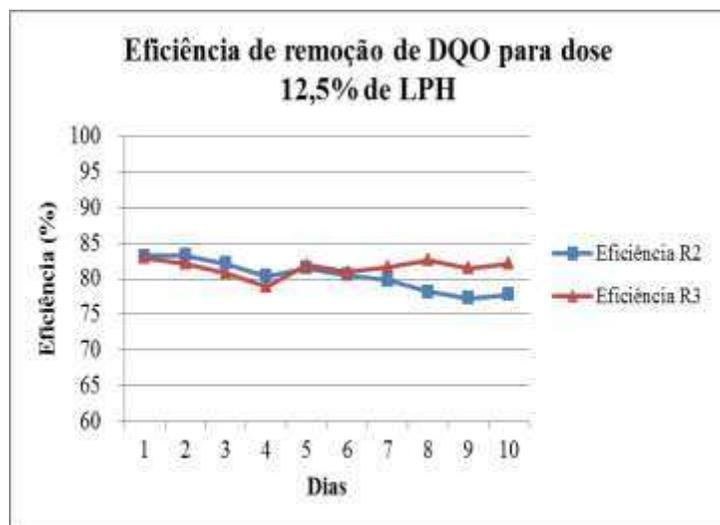
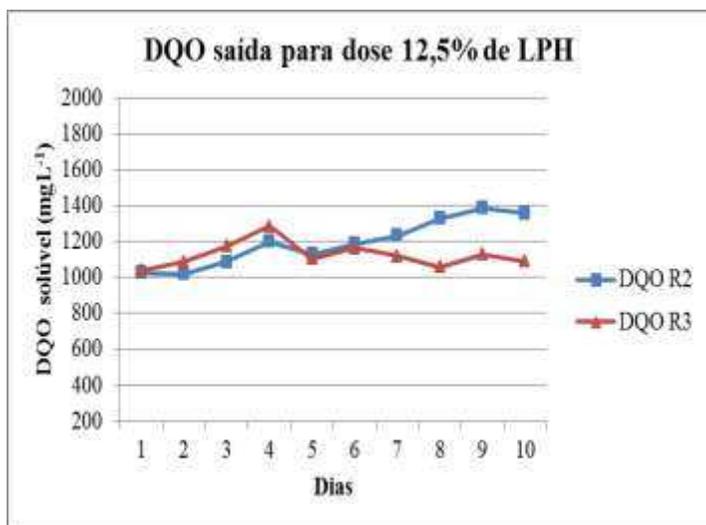
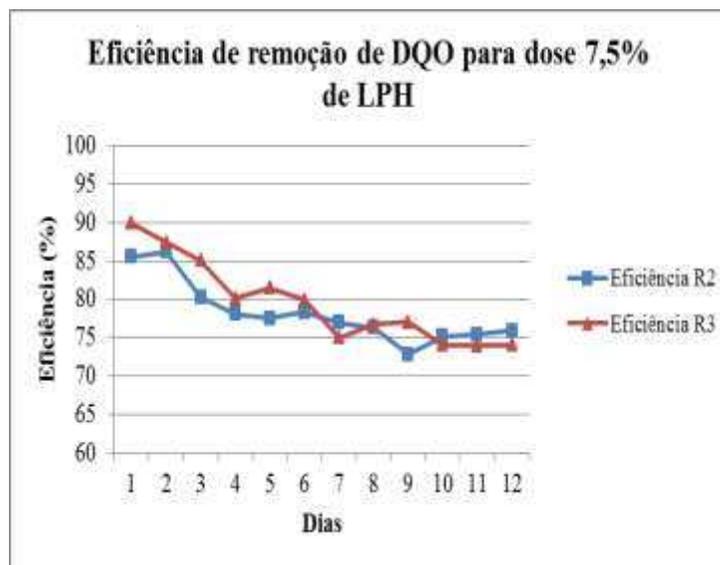
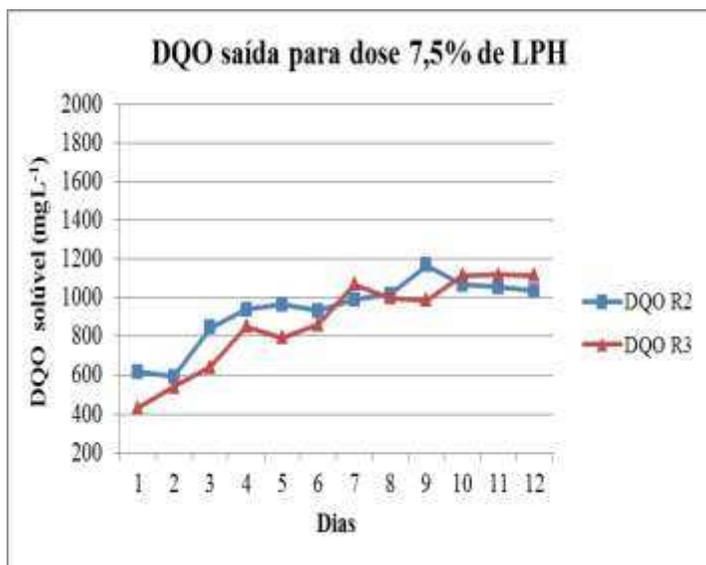


Figura 1B - DQO e eficiência de remoção de DQO para as doses 7,5% e 12,5% de LPH no tratamento por lodos ativados em batelada (Etapa 3).

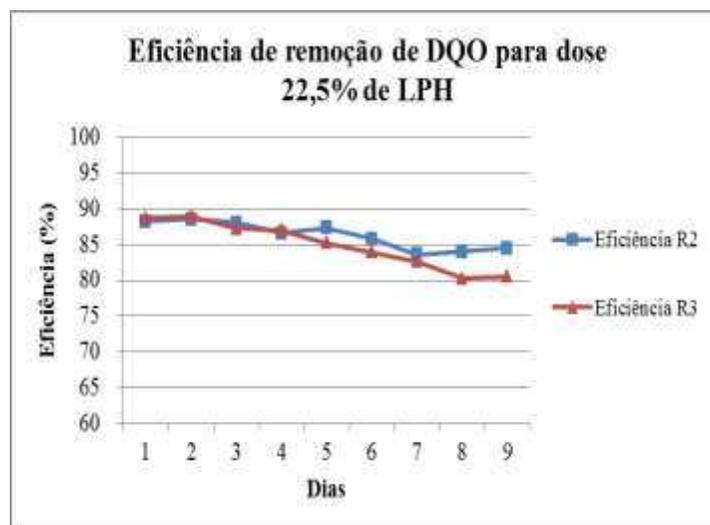
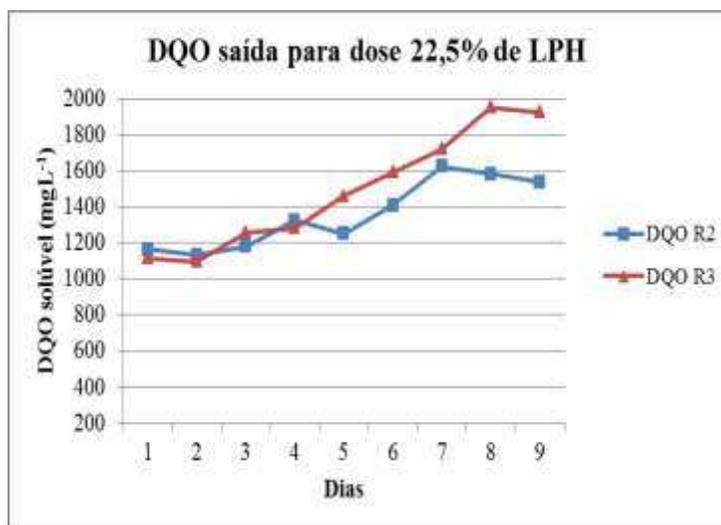
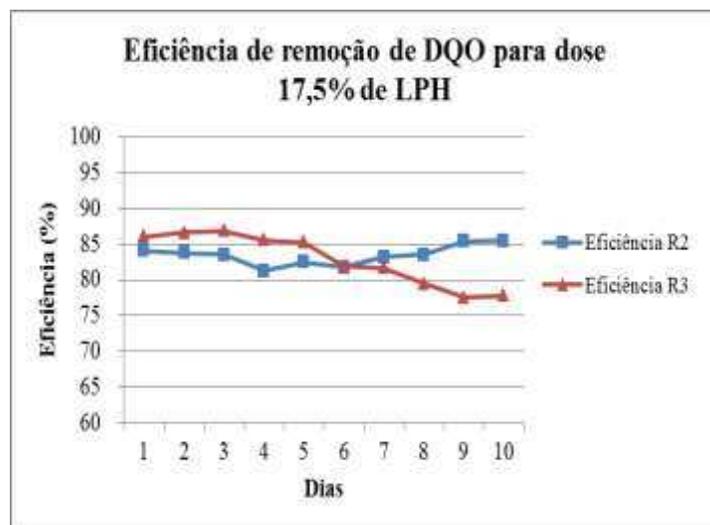
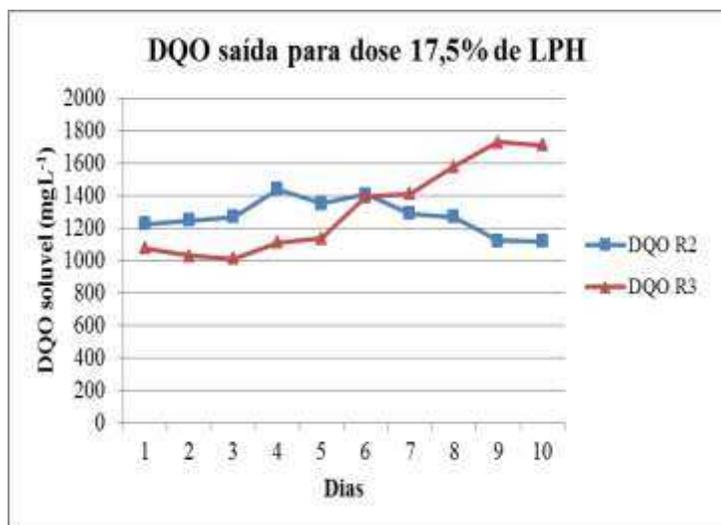


Figura 2B - DQO e eficiência de remoção de DQO para as doses 17,5% e 22,5% de LPH no tratamento por lodos ativados em batelada (Etapa 3).

Tabela 1B - DQO de entrada e saída do tratamento biológico do permeado (Etapa 3).

DQO entrada (mg L ⁻¹)		DQO saída (mg L ⁻¹)			Eficiencia (%)		
R1	R2 e R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
1217	4300	357	620	431	71	86	90
		351	592	542	71	86	87
		327	847	643	73	80	85
		330	940	854	73	78	80
		323	965	796	73	78	81
		341	932	861	72	78	80
		340	990	1073	72	77	75
		343	1017	1000	72	76	77
		350	1168	987	71	73	77
		355	1068	1116	71	75	74
		356	1055	1120	71	75	74
		360	1035	1115	70	76	74
	6100	356	1025	1041	71	83	83
		356	1020	1087	71	83	82
		353	1088	1174	71	82	81
		348	1199	1288	71	80	79
		349	1128	1102	71	82	82
		359	1186	1164	71	81	81
		367	1231	1118	70	80	82
		356	1329	1059	71	78	83
		346	1385	1128	72	77	82
		349	1357	1089	71	78	82
	7700	353	1223	1077	71	84	86
		350	1247	1028	71	84	87
		349	1267	1010	71	84	87
		347	1440	1110	72	81	86
		347	1349	1136	72	82	85
		348	1406	1393	71	82	82
		336	1290	1411	72	83	82
		332	1267	1578	73	84	80
		327	1123	1728	73	85	78
		341	1119	1710	73	85	78
	9900	338	1164	1116	72	88	89
		345	1131	1098	72	89	89
		334	1180	1257	73	88	87
		338	1324	1282	72	87	87
		357	1252	1461	71	87	85
		375	1409	1591	69	86	84
		349	1625	1720	71	84	83
		350	1584	1950	71	84	80
	347	1537	1925	72	84	81	

APENDICE C

Tabela 1C - DQO de entrada e saída do tratamento biológico do permeado (Etapa 4)

DQO entrada (mg L ⁻¹)		DQO saída (mg L ⁻¹)		Eficiência (%)	
R1	R2	R1	R2	R1	R2
1217	3400	431	457	65	87
		419	479	66	86
		437	484	64	86
		402	485	67	86
		415	457	66	87
		394	470	68	86
		364	440	70	87
		382	468	69	86
		365	480	70	86