Campus de São Carlos

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
SIMULADAS DE INDÚSTRIAS DE PASTA
CELULÓSICA NÃO BRANQUEADA E
BRANQUEADA**

ANDRÉA PAULA BUZZINI

ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CLETO PIRES

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS SIMULADAS DE INDÚSTRIAS DE PASTA CELULÓSICA NÃO BRANQUEADA E BRANQUEADA

Andréa Paula Buzzini

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016769

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 08./11./00

Ass.: Danilo

São Carlos

2000

Class.	TESE
Cutt.	1047
Tombo	T0246/00

at 11/04/00

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

B992t Buzzini, Andréa Paula
Tratamento de águas residuárias simuladas de
indústrias de pasta celulósica não branqueada e
branqueada / Andréa Paula Buzzini. -- São Carlos, 2000.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Licor negro. 2. Organoclorados. 3. Papel e
celulose. 4. Processo anaeróbio. 5. Efluentes
industriais. I. Título.

A minha mãe,
*que sempre me incentivou a seguir em frente
nas situações difíceis e nunca desistir dos meus
sonhos.*

“Sem luta não há vitória. Sem empenho não há conquista.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre presente em todos os momentos, concedendo-me forças para seguir em frente, iluminando meu caminho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires pela orientação, amizade, confiança e incentivo para tomar minhas próprias decisões.

Ao Prof. Dr. Eugênio Foresti, pelo empréstimo dos reatores e pela contribuição na análise do plano de qualificação.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat, pela atenção, amizade e todas as sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Roberto Pires, pela amizade, atenção e auxílio na formatação e discussão deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

Aos meus familiares mais próximos pela presença constante e incentivo. Especialmente: A minha mãe, meu irmão e minha avó. A tia Ida (*in memorian*), pelas lições de vida, pela presença em todos os momentos importantes da minha vida.

A Leila, Parê, Marilú pela grande amizade e apoio nos momentos difíceis. A Paula, pela amizade e apoio mesmo distante.

Ao Werner e Erich pela amizade, incentivo e as várias sugestões no decorrer deste trabalho.

A Marley pelo auxílio nas correções desse texto.

A Susi, Rogélio, Cláudio e Luciana pela amizade.

Ao Cláudio Antônio, pela amizade e auxílio com as curvas de calibração de metano; Sérgio e Márcia pela atenção no acompanhamento das análises cromatográficas; Laíze pelo fornecimento do lodo marinho; Guilherme pelo desenho do reator UASB; Lorena pelo auxílio com algumas análises; Marcelo pela colaboração na metodologia de preparação do substrato; Douglas pelos desenhos das estruturas químicas.

A todos os colegas do SHS/EESC/USP.

Aos professores e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, especialmente:

As funcionárias do Laboratório de Processos Biológicos Eloísa Pozzi Gianotti, pela atenção, amizade e realização das análises microscópicas; Prof. Elizabeth M. Moraes e Maria Ângela Talarico Adorno pela atenção e realização das análises cromatográficas.

Aos funcionários do Laboratório de Hidráulica e Saneamento Antônio Wagner Lamon e Roberto Bergamo, pela amizade, atenção, disponibilidade e grande auxílio na resolução dos inúmeros problemas práticos ocorridos na etapa experimental.

As secretárias Sá e Pavi, pela atenção e disponibilidade; Flávia, Alex, Rose, Sérgio e Valdecir pela atenção dispensada.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento Paulo, Júlio e Cidinha pela realização de algumas análises e pelo empréstimo de materiais de laboratório.

Aos funcionários do Laboratório de Hidráulica Luís e Edson, pelo auxílio na realização de alguns serviços mecânicos.

Aos funcionários da marcenaria (EESC) pela rápida confecção da cabine de madeira para proteção dos organoclorados.

Aos funcionários da oficina mecânica (EESC) pelos serviços realizados.

À Celpav pelo fornecimento do licor negro utilizado no experimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 EFLUENTES GERADOS EM INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE.....	6
3.2 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ORGANOCLORADOS.....	13
3.3 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS HALOGENADOS.....	14
3.3.1. FOTODEGRADAÇÃO	15
3.3.2. ADSORÇÃO.....	15
3.3.3 DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA	18
3.4 PROCESSO ANAERÓBIO	19
3.4.1 ASPECTOS GERAIS.....	19
3.4.2 APLICAÇÃO AOS EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE	21
3.5 REATORES UASB	24
3.6 DESALOGENAÇÃO REDUTIVA.....	28
3.7 ESTUDOS SOBRE DESALOGENAÇÃO REDUTIVA EM REATORES ANAERÓBIOS DE BATELADA	31

3.8 ESTUDOS SOBRE DESALOGENAÇÃO REDUTIVA EM REATORES ANAERÓBIOS CONTÍNUOS.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 INTRODUÇÃO	43
4.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS.....	45
4.3 INÓCULO	48
4.4 SUBSTRATO.....	48
4.4.1 FASE I.....	48
4.4.2 FASE II	52
4.5 OPERAÇÃO DOS REATORES.....	53
4.5.1 FASE I.....	53
4.5.2 FASE II	54
4.6 ANÁLISES REALIZADAS PARA MONITORAMENTO DOS REATORES	55
4.6.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	55
4.6.2 ANÁLISES CROMATOGRAFICAS.....	56
4.6.2.1 ANÁLISE DO BIOGÁS.....	56
4.6.2.2 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS	57
4.6.3 TESTE DE DEGRADAÇÃO DO SUBSTRATO	59
4.6.4 TESTE DE ADSORÇÃO NO LODO	59
4.6.5 EXAMES MICROBIOLÓGICOS DO LODO.....	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 INTRODUÇÃO	62
5.1.1 TESTE DE DEGRADAÇÃO DO SUBSTRATO	63
5.2 FASE I	64
5.2.1 ETAPA 1	64
5.2.1.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 1.....	69
5.2.2 ETAPA 2	71

5.2.2.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 2.....	77
5.2.3 ETAPA 3	79
5.2.3.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 3	84
5.2.4 ETAPA 4	85
5.2.4.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 4.....	91
5.3 FASE II.....	93
5.3.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS UTILIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS.....	94
5.3.2 ANÁLISE GLOBAL DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS.....	96
5.3.2.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A FASE II.....	104
5.3.3 ANÁLISE INDIVIDUAL DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS.....	106
5.3.4 RESUMO COMPARATIVO COM A LITERATURA	115
5.4 DESEMPENHO GLOBAL DURANTE 635 DIAS DE OPERAÇÃO	119
5.5 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS DO LODO	123
5.5.1 FASE I	123
5.5.2 FASE II	127
6. CONCLUSÕES.....	132
7. RECOMENDAÇÕES.....	136
ANEXO A.....	137
ANEXO B.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 Principais fontes de águas residuárias em indústrias de papel e celulose (SIERRA & ALVAREZ, 1990)	11
FIGURA 3.2 Estruturas gerais dos clorofenóis (SOJO et al. 1993 citados por GUAGLIANONI, 1998).....	12
FIGURA 3.3 Modelo das vias de degradação de clorofenóis a fenol proposto por FLORA et al. (1994)	31
FIGURA 4.1 Montagem experimental. (a) detalhe da cabine de proteção contra material volatilizado; (b) detalhe do reator UASB.....	46
FIGURA 4.2 Fluxograma da montagem experimental	46
FIGURA 4.3 Dimensões dos reatores UASB utilizados	47
FIGURA 5.1 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 1 ^o e 126 ^o	65
FIGURA 5.2 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 1 ^o e 126 ^o	66
FIGURA 5.3 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 1: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis	70
FIGURA 5.4 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 127 ^o e 195 ^o	72
FIGURA 5.5 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 127 ^o e 195 ^o	73
FIGURA 5.6 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 2: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis	78
FIGURA 5.7 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 196 ^o e 434 ^o	80

FIGURA 5.8 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 196 ^o e 434 ^o	81
FIGURA 5.9 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 3: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis	85
FIGURA 5.10 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 435 ^o e 479 ^o	87
FIGURA 5.11 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 435 ^o e 479 ^o	88
FIGURA 5.12 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 4: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis	92
FIGURA 5.13 Variação: (a) DQO, (b) eficiência de remoção de DQO, (c) concentração total de organoclorados e (d) remoção de organoclorados entre os dias 1 ^o e 156 ^o	97
FIGURA 5.14 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano e (d) pH entre os dias 1 ^o e 156 ^o	98
FIGURA 5.15 Correlações entre R1 e R2 na Fase II: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis	105
FIGURA 5.16 Variação da concentração de 2-clorofenol na entrada e saída do reator 2	106
FIGURA 5.17 Variação da concentração de 2,6-diclorofenol na entrada e saída do reator 2	107
FIGURA 5.18 Variação da concentração de 2,4-diclorofenol na entrada e saída do reator 2	108
FIGURA 5.19 Variação da concentração de 2,4,6-triclorofenol na entrada e saída do reator 2	109
FIGURA 5.20 Variação da concentração de tetraclorocatecol na entrada e saída do reator 2	111
FIGURA 5.21 Variação da DQO de entrada e saída dos reatores durante as Fases I e II	119
FIGURA 5.22 Variação da eficiência de remoção de DQO e taxa de carregamento hidráulico (TCH) durante as Fases I e II	120

FIGURA 5.23 Variação do pH de entrada e saída dos reatores durante nas Fases I e II.....	121
FIGURA 5.24 Variação da concentração de CH ₄ nas Fases I e II.....	122
FIGURA 5.25 Variação da alcalinidade durante as Fases I e II	122
FIGURA 5.26 Variação da concentração de ácidos voláteis durante as Fases I e II	122
FIGURA 5.27 Exame microscópico do inóculo dos reatores: (a) células em formato de cocos e bacilos, microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b) células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes, microscopia de fluorescência (aumento 1.240X)	124
FIGURA 5.28 Exame microscópico do lodo após 85 dias de operação: (a) células relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp., microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b) células em formato de cocos metanogênicos, microscopia de fluorescência (aumento 1240X)	124
FIGURA 5.29 Exame microscópico do lodo após 163 dias de operação: (a) células em formato de bacilos curvos relacionadas às bactérias redutoras de sulfato, microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b) células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes, microscopia de fluorescência (aumento 1.240X).....	124
FIGURA 5.30 Exame microscópico do lodo após 255 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp. e bacilos, microscopia de contraste de fase (aumento de 1.240X); (b) células em formato de sarcinas, relacionados ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp., microscopia de contraste de fase (aumento de 1.240X).....	126
FIGURA 5.31 Exame microscópico do lodo após 396 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp., microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b,c) células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes, microscopia de fluorescência (aumento 1.240X); (d) células em formato de sarcinas fluorescentes, relacionadas ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp., microscopia de fluorescência (aumento 1.240 X).....	126
FIGURA 5.32 Exame microscópico do lodo do reator 1 após 134 dias: (a) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp., células filamentosas relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp. e bacilos, microscopia de varredura	128

FIGURA 5.33 Exame microscópico do lodo do reator 1 após 134 dias: (a) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp.;(b) células filamentosas relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp.	128
FIGURA 5.34 Exame microscópico do lodo do reator 2 após 134 dias: (a) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp.; (b) células relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp.	128
FIGURA 5.35 Exame microbiológico do lodo do reator 1 após 156 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp.; (b) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp., (c) bacilos curvos não fluorescentes semelhantes às bactérias redutoras de sulfato; (d) bacilos fluorescentes de variadas dimensões, microscopia de contraste de fase e fluorescência (aumento 1.240X)	131
FIGURA 5.36 Exame microbiológico do lodo do reator 2 após 156 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero <i>Methanosaeta</i> sp.; (b) células em formato de sarcina, relacionadas ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp.; (c) bacilos fluorescentes; (d) bacilos de variadas dimensões, microscopia de contraste de fase e fluorescência (aumento 1.240X)	131
FIGURA A.1 Curva de calibração para o 2,4-DCP	138
FIGURA A.2 Curva de calibração para o 2,6-DCP	138
FIGURA A.3 Curva de calibração para o 2,4,6-TCP	139
FIGURA A.4 Curva de calibração para o TeCC	139
FIGURA A.5 Cromatograma típico para análise dos compostos organoclorados	140

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 Compostos fenólicos clorados em efluentes combinados da cloração e da extração alcalina (ABTCP, 1993)	10
TABELA 3.2 Grau de hidrofobicidade (K_{ow} e $\log K_{ow}$) de alguns compostos que podem estar presentes nos efluentes da fabricação da polpa de celulose com o uso do cloro (SOLOMON, et al. 1996)	17
TABELA 4.1 Composição do meio basal Zinder	49
TABELA 4.2 Etapas da substituição do efluente.....	49
TABELA 4.3 Composição do efluente do branqueamento kraft.....	49
TABELA 4.4 Composição do licor negro bruto.....	50
TABELA 4.5 Características do substrato utilizado	51
TABELA 4.6 Compostos organoclorados utilizados.....	52
TABELA 4.7 Taxas de carregamento hidráulico, orgânico e tempo de detenção.....	53
TABELA 4.8 Análises para o monitoramento dos reatores	54
TABELA 4.9 Aumento da concentração de compostos organoclorados no reator	55
TABELA 5.1 Análise da degradação do substrato utilizado	64
TABELA 5.2 Valores médios monitorados entre os dias 57 ^o e 126 ^o (Fase I)	69
TABELA 5.3 Valores médios monitorados entre os dias 127 ^o e 195 ^o (Fase I)	77
TABELA 5.4 Valores médios monitorados entre os dias 196 ^o e 434 ^o (Fase I)	83
TABELA 5.5 Valores médios monitorados entre os dias 435 ^o e 479 ^o (Fase I)	91
TABELA 5.6 Valores médios monitorados entre os dias 1 ^o e 156 ^o (Fase II)	95
TABELA 5.7 Valores das concentrações de organoclorados na entrada do reator 2.....	103
TABELA 5.8 Valores médios obtidos nas análises cromatográficas	112
TABELA 5.9 Resumo dos principais trabalhos citados: KRUMME & BOYD; HENDRIKSEN et al.; WU et al.	116

TABELA 5.10 Resumo dos principais trabalhos citados: FLORA et al.; DUFF et al.; JIN & BHATTACHARYA	117
TABELA 5.11 Resumo dos principais trabalhos citados: DROSTE et al.; VALLECILLO et al.; Presente estudo.....	118
TABELA A.1 Valores de DQO, pH e concentração de metano obtidos na Fase I	142
TABELA A.2 Valores da concentração de ácidos voláteis e alcalinidade na Fase I..	147
TABELA A.3 Valores de DQO e concentração de metano obtidos na Fase II.....	150
TABELA A.4 Valores de pH monitorados durante a Fase II.....	152
TABELA A.5 Valores da concentração de ácidos voláteis e alcalinidade na Fase II	154
TABELA A.6 Valores das concentrações de 2,6-DCP, 2,4-DCP e 2-CP obtidas no reator 2.....	155
TABELA A.7 Valores das concentrações de 2,4,6-TCP e TeCC obtidas no reator 2.....	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABTCP	Associação Brasileira de Papel e Celulose
AOX	"Adsorbable Organic Halogen" (Halogênios Orgânicos Adsorvíveis)
AVT	Ácidos Voláteis Totais (mg/L)
BESA	Ácido Sulfônico Bromoetano
C	Estágio de Cloração
CG	Cromatografia Gasosa
CP	Clorofenol
CT	Tetracloroeto de Carbono
2-CP	2-Clorofenol
2,4-DCP	2,4-Diclorofenol
2,6-DCP	2,6-Diclorofenol
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)
DCP	Diclorofenol
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)
E	Estágio de Extração Alcalina
EFC	Processos de Branqueamento Livres de Cloro Elementar
EOCI	Quantidade de cloro ligado organicamente e que pode ser extraído como solvente orgânico apolar
EOX	Halogênio Orgânico Extraível
E.T.E.	Estação de Tratamento de Esgoto
GAC	Carvão Ativado Granular
HMDS	Hexametildisilano
K_{ow}	Coeficiente de partição água-etanol
max	Valores máximos no período
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

min.	Valores mínimos no período
n	Número de observações
nd	Não detectado
pH	Potencial Hidrogênionico
PCP	Pentaclorofenol
POX	Halogênio Orgânico Purgável
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
R1	Reator 1
R2	Reator 2
S_{n-1}	Desvio padrão
SRT	Tempo de retenção celular
SST	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)
TCA	Tricloetano
TCDD	Dioxina
TCDF	Furano
TCF	Totally Chlorine Free
TCP	Triclorofenol
2,4,6-TCP	2,4,6-Triclorofenol
TCH	Taxa de Carregamento Hidráulico (kg DQO/dia m ³)
TeCC	Tetraclorocatecol
TCO	Taxa de Carregamento Orgânico (m ³ /dia m ³)
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico (h)
TMP	Polpação Termomecânica
TOCI	Cloro Orgânico Total
UASB	“Upflow Anaerobic Sludge Blanket” (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de lodo)
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
X_m	Média

RESUMO

BUZZINI, A. P. (2000). *Tratamento de águas residuárias simuladas de indústrias de pasta celulósica não branqueada e branqueada*. São Carlos, 2000. 165p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de 2 reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), em escala de bancada, tratando licor negro diluído, durante 635 dias de operação contínua. Durante a Fase I os reatores foram alimentados com licor negro diluído, enriquecido com nutrientes essenciais, simulando os efluentes de uma indústria de pasta celulósica não branqueada. Durante a Fase II, um dos reatores foi alimentado com o mesmo substrato mais uma mistura de cinco compostos organoclorados, simulando os efluentes de uma indústria de pasta celulósica branqueada. O aumento da taxa de carregamento orgânico, na Fase I, de 0,40 kg DQO/dia m³ para 0,70 kg DQO/dia m³ não provocou diminuição da eficiência de remoção de DQO. Por outro lado, o aumento da taxa de carregamento hidráulico de 0,50 m³/dia m³ para 1,00 m³/dia m³ provocou diminuição de aproximadamente 10% na eficiência média de remoção de DQO no reator 1 e em torno de 12% no reator 2. A adição de 15,00 mg/L dos compostos organoclorados, não influenciou significativamente o desempenho do reator. A eficiência média de remoção de DQO na Fase II foi de 82% no reator de controle e de 79% no reator de tratamento. As eficiências médias de remoção dos compostos organoclorados foram de: 99,9% para o 2-clorofenol, 97,5% para o 2,4-diclorofenol, 95,8% para o 2,6-diclorofenol, 98,9% para o 2,4,6-triclorofenol e 92,8% para o tetraclorocatecol.

Palavras-chave: licor negro, organoclorados, papel e celulose, processo anaeróbio, UASB, efluentes industriais.

ABSTRACT

BUZZINI, A. P. (2000). *Bleached and unbleached cellulose pulp plant synthetic wastewater treatment*. São Carlos, 2000. 165p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

This research was conducted to assess the performance of two bench scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors used for the treatment of diluted black liquor, over 635 days of continuous operation. During Phase I of the study both reactors were fed with the diluted black liquor enriched with essential nutrients. This substrate simulated the wastewater from unbleached cellulose pulp plant. Progressing in the research, during Phase II, one of the reactors was fed with the same substrate plus a mixture of five chlorinated organic compounds to simulate the wastewater from a bleached pulp plant. The increase in the organic loading rate, during Phase I, from $0.40 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ to $0.70 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ did not result in a decrease in the COD removal efficiency. On the other hand, the increase in the hydraulic loading rate from $0.50 \text{ m}^3/\text{day}\cdot\text{m}^3$ to $1.00 \text{ m}^3/\text{day}\cdot\text{m}^3$ resulted in a decrease of approximately 10 percent points in the average COD removal efficiency in the reactor 1 and approximately 12 percent points in the reactor 2. The addition of 15 mg/L of chlorinated organic compounds did not have a significant influence in the reactor performance in this research. The removal efficiency of COD during the second phase reached 82% in the control reactor and 79% in the treatment reactor. The average removal efficiencies for the chlorinated organic compounds were: 99.9% for 2-chlorophenol; 97.5% for the 2,4-dichlorophenol; 95.8% for the 2,6-dichlorophenol; 98.9% for the 2,4,6-trichlorophenol and 92.9% for the tetrachlorocatechol.

Keywords: black liquor, chlorinated organics, pulp and paper, anaerobic process, UASB, industrial wastewater

1. INTRODUÇÃO

Um dos resultados da produção de bens e riqueza pela humanidade, infelizmente, é a concomitante alteração do meio ambiente e a geração de resíduos. A consequência da expansão populacional, industrial e de consumo ocorrida no século XX, particularmente em suas últimas décadas, provocou o aparecimento de episódios relacionados à descarga de poluentes. Os danos causados por essas ocorrências provocaram conscientização das populações afetadas em relação à questão ambiental, exigindo dos legisladores a criação de órgãos regulamentadores e fiscalizadores.

Atualmente, todos os países possuem uma legislação que regulamenta as atividades poluidoras, impondo limites para emissão de poluentes, resultando em padrões cada vez mais restritos, com um número crescente de compostos químicos tendo suas emissões controladas. Tal fato tem acarretado a necessidade de otimização e controle cada vez mais restritos nas estações de tratamento, tanto para atingir os padrões desejados quanto para manter os custos dos processos em valores que continuem viabilizando a atividade industrial.

Para que esse objetivo seja atingido, é necessário que haja um entendimento detalhado dos processos de tratamento de efluentes utilizados. Os processos de tratamento aplicados a efluentes industriais devem ser cuidadosamente analisados, pois alguns tipos de indústrias geram efluentes bastante recalcitrantes e muitas vezes tóxicos aos processos biológicos.

As indústrias de papel e celulose¹ destacam-se tanto pela sua importância econômica quanto pela geração de resíduos. Essas indústrias necessitam de grandes áreas de florestas para produção da matéria-prima, apresentam potencial

¹ Os termos celulose e pasta celulósica, em geral, têm sido utilizados sem distinção em trabalhos técnicos, como o presente, direcionados à aplicação industrial. Rigorosamente denomina-se celulose um polímero linear constituinte da madeira, mas no uso diário da indústria emprega-se comumente o termo celulose para designar a pasta celulósica.

de poluir águas com grande quantidade de substâncias coloridas, dificilmente degradáveis e ainda geram poluentes atmosféricos.

Os componentes clorados formados na etapa de branqueamento têm sido identificados como a principal fonte de poluição e toxicidade na fabricação da polpa celulósica. A lignina e seus derivados presentes em efluentes de tais indústrias são os principais responsáveis pela alta coloração e difícil degradação biológica desse efluente (GUAGLIANONI & PIRES, 1993).

De acordo com SPRINGER (1993), a maioria dos organoclorados formados no processo de branqueamento é encontrada na fração do efluente de alto peso molecular, e são essas as mesmas substâncias responsáveis pela maior parte da cor do efluente (aproximadamente 60 a 80 %). Efluentes do processo de branqueamento também contêm uma grande variedade de organoclorados de baixo peso molecular (tipicamente não cromóforos), alguns dos quais têm sido individualmente relacionados com a toxicidade do efluente. Entretanto, o destino final desses compostos no meio ambiente é pouco conhecido.

Esses compostos organoclorados são considerados poluentes prioritários pelas Agências de Proteção Ambiental dos EUA (U.S. EPA), Canadá e Suécia, entre outros países (NOLASCO, 1998).

Os clorofenóis têm sido encontrados em efluentes de indústrias de papel e celulose, contaminando solos ao redor de indústrias, águas subterrâneas e águas superficiais, devido à lixiviação de solos contaminados e aos fluxos de escoamento ou descargas industriais diretas. Estudos têm mostrado que a persistência de clorofenóis em ambientes aquáticos e terrestres pode ser perigosa aos seres humanos e também pode ser carcinogênico (JIN & BHATTACHARYA, 1997).

Outras vias pelas quais os clorofenóis podem ser lançados no ambiente são através do uso de pesticidas, de derramamentos e lixiviação durante o tratamento de madeira, ou da descarga direta de resíduos industriais. Devido a sua toxicidade, o tratamento biológico de resíduos industriais contendo altos níveis de clorofenóis pode ser difícil (VALLECILLO et al. 1999). Segundo DROSTE et al. (1998), os efeitos de poluentes orgânicos halogenados no meio ambiente têm sido objeto de vigoroso controle legislativo e várias pesquisas. Efluentes contendo clorofenóis são particularmente problemáticos devido a sua persistência no ambiente e sua alta solubilidade em gorduras. Uma vez introduzidos em ecossistemas aquáticos, tem sido observada a acumulação em sedimentos de rio e a bioacumulação em tecidos de organismos.

Apesar de existirem várias alternativas para o tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose, a remoção de cor e de certos compostos tóxicos é um problema que persiste. Atualmente, existem tecnologias apropriadas para a remoção destes compostos recalcitrantes, entretanto, os custos ainda são bastante elevados.

As indústrias de papel e celulose, em sua grande maioria, utilizam processos aeróbios de tratamento, como o sistema de lodos ativados (SPRINGER, 1993, NOLASCO, 1998). De acordo com SIERRA-ALVAREZ (1990), apesar do processo aeróbio ser tradicionalmente utilizado por estas indústrias, os crescentes preços de energia e os custos relativamente altos de operação de tais sistemas, têm resultado em um aumento da aplicação da tecnologia anaeróbia.

Deve-se considerar, ainda, que os sistemas aeróbios tradicionais, geram grande quantidade de lodo, aumentando assim os custos com disposição e, muitas vezes, com o transporte destes resíduos para locais adequados.

A tecnologia anaeróbia de tratamento de efluentes tem sido aplicada com sucesso ao tratamento de efluentes não tóxicos e altamente 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 quimiotermomecânica tem restringido a ampla aplicação do processo anaeróbio para o tratamento de tais efluentes (KORTEKAAS et al. 1998b). Deve-se considerar que, além dos compostos organoclorados provenientes do branqueamento da polpa, existem outros compostos tóxicos ao processo anaeróbio. Esses efluentes são misturas bastante complexas, que contêm inúmeros compostos químicos, provenientes da madeira, como os derivados da lignina, resinas, taninos entre outros.

Segundo SONNENBERG et al. (1995), o nível de compostos organoclorados em águas residuárias provenientes de indústrias de papel e celulose é um problema de grande importância. As regulamentações para a emissão de AOX (halogênio orgânico adsorvido) em efluentes têm limitado drasticamente as emissões permissíveis. De acordo com DUFF et al. (1995), na busca por meios de atingir os rigorosos padrões de emissão, o processo anaeróbio tem recebido considerável atenção por causa da sua habilidade em manter um consórcio entre bactérias anaeróbias para desalogenação de compostos fenólicos clorados.

A substituição do cloro por outros agentes de branqueamento tem diminuído a formação de organoclorados. Entretanto, alguns desses processos ainda apresentam custos bastante elevados, não sendo uma alternativa viável para muitas indústrias.

Este trabalho visou dar continuidade a uma linha de pesquisa desenvolvida no Departamento de Hidráulica e Saneamento-E.E.S.C.-USP, na área de tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose, visando a remoção de compostos organoclorados. GUAGLIANONI (1998) analisou a remoção individual de tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol em reatores anaeróbios de batelada. Apesar de tais compostos serem considerados recalcitrantes ao tratamento biológico, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, confirmando a capacidade de adaptação de tais sistemas. NOLASCO (1998) estudou a remoção de 2-clorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, tetraclorocatecol e 4,5,6-tricloroguaiacol em um sistema de lodos ativados. Os resultados obtidos mostram-se também muito promissores, indicando que o tratamento aeróbio é outra alternativa disponível para tratar tais efluentes. Portanto, o tratamento aeróbio apesar do consumo de energia e da maior produção de lodo, pode ser viável em casos específicos ou ser combinado ao tratamento anaeróbio, uma alternativa que tem recebido crescente atenção.

O estudo relatado nesta tese teve como finalidade avaliar o desempenho de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), em escala de bancada, tratando efluentes simulados de indústria de pasta celulósica não branqueada e posteriormente branqueada. Os resultados obtidos, nas condições estudadas, confirmaram o potencial de adaptação e degradação do consórcio anaeróbio no tratamento de efluentes potencialmente tóxicos. A pesquisa demonstrou a viabilidade da utilização de reatores UASB para o tratamento de efluentes recalcitrantes. Dependendo das condições finais exigidas, poderá ser necessário o polimento aeróbio, que será objeto de pesquisas posteriores.

O reator UASB, em escala real, tem sido utilizado combinado a outros sistemas de tratamento e tem apresentado resultados bastante satisfatórios, principalmente em relação a menor produção de lodo, o que na prática pode significar uma economia considerável. Esse tipo de configuração, em escala real, está funcionando satisfatoriamente na Estação de Tratamento de Esgotos de Piracicaba (SP), na qual os reatores UASB funcionam como pré-tratamento de uma lagoa facultativa.

2. OBJETIVOS

➤ ***Este trabalho teve como principais objetivos:***

- Verificar o desempenho de reatores UASB, em escala de bancada, tratando efluentes simulados de indústria de celulose não branqueada e branqueada², durante um período de tempo de operação contínua suficiente para avaliar os efeitos de longo prazo sobre a microbiota anaeróbia.
- Verificar a capacidade de remoção dos compostos organoclorados pelos microrganismos presentes no reator UASB ao longo do tempo.
- Verificar se as concentrações máximas usuais de organoclorados em efluentes de indústria de pasta celulósica causam inibição significativa ao consórcio metanogênico.

➤ ***Objetivos Específicos:***

- Verificar o desempenho dos reatores para variações nas taxas de carregamento orgânico e hidráulico para o efluente utilizado.
- Acompanhar as mudanças ocorridas na microbiota anaeróbia dos reatores em relação às mudanças dos parâmetros operacionais.
- Analisar os efeitos dos compostos organoclorados testados no consórcio anaeróbio de um reator UASB.
- Analisar a estabilidade e eficiência do reator para dosagens crescentes de organoclorados.

² O efluente da fábrica de pasta celulósica branqueada, além dos compostos derivados da madeira, contém produtos organoclorados, resultantes da operação de branqueamento com cloro ou dióxido de cloro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo procurou-se sintetizar as informações importantes para realização e entendimento deste trabalho. Os estudos referentes ao assunto, naturalmente, atingiram outras obras, sendo que algumas foram referenciadas na apresentação dos experimentos, para facilitar a comparação com outros trabalhos e facilitar a compreensão dos resultados obtidos nesta pesquisa.

3.1 EFLUENTES GERADOS EM INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE

O processo de polpação é o processo de separação das fibras da madeira (principalmente da lignina), utilizando-se energia química e/ou mecânica. Esse processo pode ser realizado por vários métodos, que usualmente são agrupados em duas categorias: polpação mecânica ou química (kraft ou sulfato e o soda). A maioria das indústrias, entretanto, utiliza o processo kraft, pois esse permite uma remoção de lignina bastante eficiente, embora necessite de um branqueamento mais efetivo e gere um efluente que pode causar sérios problemas ambientais.

Atualmente, quase toda a pasta química é preparada a partir da madeira por meio do processo kraft. No Brasil, cerca de 81 % da produção de pasta química é obtida por esse processo (NOLASCO, 1998).

No processo soda, o principal reagente é o hidróxido de sódio, enquanto no processo kraft usa-se, além do hidróxido de sódio, sulfeto de sódio. Os cavacos de madeira juntamente com o licor de cozimento são colocados nos digestores, sob pressão e temperatura estabelecidas, visando a produção da pasta celulósica.

A solução, contendo os reagentes químicos e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira, denomina-se licor negro. Em uma etapa posterior, esse licor é concentrado através de evaporação e, então, queimado, com o objetivo de recuperar energia e compostos inorgânicos para reuso no processo industrial (BRYCE, 1980³ apud NOLASCO, 1998).

Segundo VELASCO et al. (1985)⁴ citados por SIERRA-ALVAREZ (1990) e GROVER et al. (1999), o licor negro proveniente do processo kraft e soda é usualmente queimado para recuperar os compostos químicos da polpação e o poder calorífico dos componentes orgânicos, diminuindo consideravelmente o impacto ambiental associado ao processo de polpação. Entretanto, os processos de recuperação convencionais não são economicamente viáveis em pequenas indústrias. O licor negro representa uma fonte de poluição muito importante em países nos quais as pequenas indústrias são comuns.

De acordo com MANSILLA et al. (1993) o impacto ambiental dos efluentes do processo kraft, provenientes das plantas industriais sem branqueamento com cloro, depende da natureza dos produtos químicos produzidos durante o cozimento dos cavacos de madeira. De acordo com os mesmos autores, o licor negro pode representar com boa aproximação os constituintes do efluente de uma planta de polpação kraft. Observa-se, no entanto, que no efluente final o licor negro encontra-se diluído.

De acordo com RANGAN (1987)⁵ apud GROVER et al. (1999), o licor negro alcalino, produzido por indústrias de papel, constitui somente 10 % a 15 % da água residuária total, mas contribui com aproximadamente 95 % da carga de poluição total de efluentes de indústrias de papel e celulose.

O licor negro é muito rico em matéria orgânica e inorgânica (a DQO pode atingir valores superiores a 300.000 mg/L), geradas no processo industrial. Sua composição inclui centenas de compostos originados da madeira e dos reagentes químicos. As substâncias formadas da reação da lignina com os licores da polpação contêm grupos funcionais ionizáveis, tais como fenóis ou ácidos carboxílicos, que auxiliam sua dissolução no licor altamente cáustico de cozimento.

³ BRYCE, J.C. (1980). Alkaline Pulping. In: CASEY, J. P. (ed.). *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. Volume I. John Wiley & Sons, New York, NY – EUA, p.377-492.

⁴ VELASCO et al. (1985). Full scale anaerobic-aerobic biological treatment of a semichemical pulping wastewater. In: *Proc. 40 th Industrial Waste Conf., Purdue University*, Butterworth Publishers, Boston, p.297-304.

⁵ RANGAN, S. G. (1987). Pollution abatement in paper industry. *IPPTA Convention Issue*, v.87, p.141-168.

Entre os compostos identificados estão os fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, diácidos e compostos sulfurados reduzidos. Durante o cozimento da pasta nos digestores, os ésteres são saponificados dando origem aos ácidos graxos livres. Uma parcela desses ácidos graxos é oxidada e pode produzir cetonas (NOLASCO, 1998).

O objetivo do branqueamento é remover a lignina residual através de vários estágios que purificam a celulose e removem a cor da polpa. O processo de branqueamento utiliza vários compostos químicos, entre os quais, o cloro elementar, dióxido de cloro, hipoclorito, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Esses compostos reagem com a lignina por diferentes processos químicos e produzem vários produtos organoclorados. A temperatura, o pH, a dosagem de cloro e a substituição total ou parcial do cloro pelo dióxido de cloro afetam a formação de organoclorados.

SPENGEL et al. (1994) verificaram que a substituição do cloro pelo dióxido de cloro, reduz a quantidade e a variedade de clorofenóis produzidos. Efluentes de indústrias que utilizaram o cloro elementar combinado ao dióxido de cloro no branqueamento produziram monoclorofenóis, diclorofenóis e triclorofenóis. Nas indústrias que utilizaram 100 % de dióxido de cloro, os monoclorofenóis e diclorofenóis foram os compostos encontrados em maior concentração.

Em média, em processos de branqueamento convencional, 5 Kg de cloro ligado organicamente são produzidos por tonelada de pasta celulósica branqueada. Considerando que a produção mundial de pasta celulósica branqueada é de 50 milhões de toneladas, são lançados anualmente no ambiente 250 mil toneladas de cloro ligado organicamente (ROSA, 1993).

Mais recentemente um estágio de pré-branqueamento, com deslignificação empregando oxigênio, tem sido utilizado pelas indústrias. O oxigênio promove a oxidação da lignina, que a deixa menos suscetível a reações de substituição pelo cloro e conseqüentemente reduz a fração fenólica clorada nos efluentes (NOLASCO, 1998).

Uma indústria de papel e celulose que utiliza polpação kraft produz, normalmente, 500 toneladas a 1.000 toneladas de produto diariamente, gerando efluentes com significativa demanda de oxigênio, expressa em DQO e DBO, resultando na presença de cor, sólidos, compostos organoclorados e compostos causadores de toxicidade aguda e crônica. No final do processo de polpação kraft,

pode-se encontrar, por tonelada de polpa produzida, 11,5 kg de DBO, 6 kg de SST, assim como no branqueamento tem-se 15,5 kg de DBO, 6 kg de SST e, na manufatura do papel 10,8 kg de DBO e 30,8 kg de SST (SPRINGER, 1993).

Os compostos fenólicos clorados, que representam menos que 2 % dos compostos orgânicos com cloro ligado covalentemente, são os que contribuem para a toxicidade de efluentes do branqueamento juntamente com os ácidos resinosos e graxos. Foi verificado que tanto o nível de toxicidade quanto o potencial de bioacumulação de clorofenóis aumentam com o aumento do número de átomos de cloro por molécula. A Tabela 3.1 mostra o teor de compostos em efluentes combinados da cloração e da extração alcalina (ABTCP, 1993).

Os organoclorados em efluentes de fábricas de polpação consistem de uma ampla classe de compostos que possuem diferentes pesos e estruturas moleculares. Essas variabilidades se originam das complexas estruturas da madeira e da série de possíveis reações com o cloro contido nos agentes de branqueamento (YAN & ALLEN, 1994).

Os compostos orgânicos freqüentemente encontrados na madeira são ácidos graxos de cadeia longa, terpenos, resinas ácidas, ligninas e fenóis apolares (SIERRA-ALVAREZ, 1990).

Um estudo abrangente sobre os efeitos de compostos organoclorados no meio ambiente, em especial aqueles referentes a mutagenicidade pode ser encontrado em ROSA (1997). Uma descrição detalhada sobre os processos de polpação e branqueamento pode ser encontrada em SMOOK (1992) e em BIERMANN (1993).

Atualmente alguns processos de branqueamento não utilizam o cloro, esses processos são denominados Totally Chlorine Free (TCF). Entretanto, nesse caso, a polpa não atinge um grau de qualidade elevado quando comparada às polpas obtidas por seqüências que empregam o cloro e/ou dióxido de cloro no branqueamento. Além disto, os custos com os processos TCF são mais elevados em relação aos processos convencionais. Outra alternativa para minimizar a geração de efluentes, é o reuso interno da água, com a introdução de novas tecnologias para o fechamento de circuito na indústria (NOLASCO, 1998).

De acordo com SIERRA-ALVAREZ (1990), os efluentes de indústrias de papel e celulose são altamente heterogêneos. Sua composição e concentração dependem dos materiais lignocelulósicos utilizados e principalmente das condições

aplicadas ao processo (isto é, tratamentos químicos e mecânicos). A Figura 3.1 mostra as principais fontes de efluentes líquidos nesse tipo de indústria.

TABELA 3.1 Compostos fenólicos clorados em efluentes combinados da cloração e da extração alcalina (ABTCP, 1993).

Composto	Gramas por tonelada de pasta branqueada, seca em estufa no filtrado, C+E
Compostos diclorados	
2,4-diclorofenol	Nd*
3,5-diclorocatecol	1,0
4,5-diclorocatecol	13,0
4,5-dicloroguaiacol	15,0
Subtotal	29,0
Compostos triclorados	
2,4,6-triclorofenol	6,9
3,4,5-triclorocatecol	17,0
3,4,5-tricloroguaiacol	21,0
4,5,6-tricloroguaiacol	8,2
Subtotal	53,0
Compostos tetraclorados	
2,3,4,6-tetraclorofenol	Nd*
tetracloroguaiacol	7,3
tetraclorocatecol	9,3
Subtotal	17,0
pentaclorofenol	Nd*
Total de compostos fenólicos clorados	99,0
AOX (g Cl ₂ /ton. pasta)	5.300
Heptano-EOX (g Cl ₂ /ton. pasta)	68,0

nd*: não detectado (< 0,6 g/ton. pasta)

FIGURA 3.1 Principais fontes de águas residuárias em indústrias de papel e celulose (Fonte: SIERRA-ALVAREZ, 1990).

Os clorofenóis representam uma classe de compostos dividida em seis grupos, cujas estruturas variam de acordo com a quantidade de átomos de cloro, conforme apresenta a Figura 3.2, na qual x representa o número de átomos de cloro por anel, que varia de 1 a 5.

De acordo com SOLOMON et al. (1993), os organoclorados que causam preocupação imediata são aqueles que tem as seguintes propriedades:

- são persistentes, ou seja, persistem por muitos meses ou anos no ambiente e, portanto, tem oportunidade para migrar a distâncias consideráveis e podem incorporar-se na cadeia alimentar;
- são bioacumulativos e produzem altas concentrações em organismos aquáticos;
- exibem toxicidade em organismos aquáticos como peixes.

FIGURA 3.2 Estruturas gerais dos clorofenóis (Fonte: SOJO et al. 1993⁶ citados por GUAGLIANONI, 1998).⁷

Processos alternativos e mudanças nos processos convencionais têm sido realizadas para a remoção de lignina, pois uma remoção mais eficiente reduz a intensidade do branqueamento nos estágios subsequentes, enquanto os processos alternativos de branqueamento reduzem a formação de muitos compostos associados ao uso do cloro. Entretanto, na prática, a maioria das indústrias continua utilizando os processos convencionais de produção e gerando grandes quantidades de efluentes potencialmente tóxicos.

⁶ SOJO, L. E. et al. (1993). Analysis of chlorophenols, chlorocatechols, chloroguaiacols and related compounds by GC/MS. *Tappi Environmental Conference*, p.101-124.

⁷ Nesta tese, a utilização do termo organoclorado, é restrita aos compostos produzidos na fabricação da polpa de celulose branqueada, dentre eles, destacam-se os compostos fenólicos clorados. São utilizados como sinônimos os termos clorofenóis e compostos halogenados. A terminologia empregada foi baseada nos artigos citados e é usualmente empregada por profissionais das áreas da química da madeira e engenharia ambiental relacionados ao setor de celulose e papel. Portanto, alguns termos utilizados e a representação das estruturas moleculares dos compostos podem não apresentar exatamente o mesmo padrão de nomenclatura definido pela sociedade de química.

De acordo com ROSA (1993)⁸ alguns processos internos para a redução da descarga de organoclorados são:

- ⇒ reforçar o estágio de extração alcalina;
- ⇒ substituição do cloro por dióxido de cloro;
- ⇒ controle e otimização do processo;
- ⇒ melhorias na lavagem da polpa e licor de cozimento;
- ⇒ deslignificação com oxigênio;
- ⇒ cozimento estendido modificado.

De acordo com o mesmo autor, os processos externos para a redução de organoclorados são:

- ⇒ processos de tratamento biológico, principalmente sistemas anaeróbios;
- ⇒ precipitação com sulfato de alumínio;
- ⇒ adição de carvão ativado;
- ⇒ precipitação com argila.

3.2 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ORGANOCLORADOS

Na prática, um dos principais problemas para monitorar compostos organoclorados é a sua correta e segura quantificação analítica. A maioria dos métodos utilizados envolve um ou mais estágios de concentração da amostra, seguido por adequadas técnicas de quantificação. Os métodos de concentração mais utilizados são: ultrafiltração (também por separação) e adsorção em resinas. Para a quantificação de compostos organoclorados voláteis a técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massa tem sido bastante utilizada.

Entretanto, devido a existência de inúmeros compostos organoclorados em efluentes de indústrias de papel e celulose, foram desenvolvidos métodos para sua determinação genérica, ou seja, o total de compostos organoclorados sem a identificação específica de cada um deles. A quantificação dos compostos de cloro ligados organicamente através desses métodos genéricos de análise, segue normalmente as seguintes etapas:

⁸ Embora essa referência já seja um pouco antiga, informações de profissionais da indústria indicam que os processos indicados continuam atualizados.

- separação do cloro ligado covalentemente dos íons cloreto;
- mineralização, ou seja, conversão do cloro ligado covalentemente em íons cloreto;
- determinação dos íons cloreto.

Os métodos utilizados para medir a quantidade de cloro ligado covalentemente a compostos orgânicos são conhecidos por:

- TOCl: cloro orgânico total;
- TOX: halogênio orgânico total;
- AOX: halogênio orgânico adsorvível. Essa técnica também determina compostos orgânicos voláteis, como clorofórmio, pois se utiliza adsorção em carvão ativado;
- EOCl: quantidade de cloro ligado organicamente e que pode ser extraído como solvente orgânico apolar;
- POX: halogênio orgânico purgável, para determinação de compostos orgânicos voláteis;
- EOX: halogênio orgânico extraível, o qual determina a quantidade de cloro extraído de amostras aquosas com solvente não polar.

O método conhecido como AOX, vem sendo citado como um dos mais modernos, sendo resultante do desenvolvimento de uma técnica instrumental que utiliza o carvão ativado para adsorver matéria orgânica. De acordo com ROSA (1993), as vantagens desse método são: reprodutibilidade, simplicidade, curto tempo de análise e baixo custo (excluindo o valor do equipamento). No entanto, de acordo com o mesmo autor, parece pouco provável que exista relação direta entre AOX e a toxicidade dos efluentes, pois o AOX expressa a soma dos halogênios adsorvíveis, pouco representando a variação qualitativa que pode estar expressa em seus resultados.

3.3 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS HALOGENADOS

Os compostos organoclorados podem se "removidos" do meio ambiente através dos seguintes processos: fotodegradação, adsorção e degradação biológica.

De acordo com FLORA et al. (1994), esses mecanismos dependem das características do sistema. A fotodecomposição desempenha um papel mais importante em rios e águas superficiais, enquanto a biodegradação é o principal mecanismo de remoção em solos, águas subterrâneas e sedimentos aquáticos. Além disto, esses mecanismos podem ser complementares.

3.3.1 FOTODEGRADAÇÃO

Este mecanismo de degradação é mais significativo em lagoas e reservatórios com grandes áreas superficiais. Em reatores anaeróbios, geralmente, a exposição à luz solar é bem menos considerável, resultando em menor absorção da radiação e conseqüentemente pouca ou nenhuma degradação.

ARCHIBALD & ROYARCAN (1995) mostraram que a luz ultravioleta de comprimento de onda longo e a luz visível azul-verde foram efetivas na mineralização de uma grande fração de AOX e na descoloração da fração do efluente de alto peso molecular do estágio de branqueamento kraft de indústrias de papel e celulose.

De acordo com MANILAL et al. (1992) a degradação catalítica somente resulta em mineralização sob irradiação prolongada, dependendo, portanto, da energia disponível e da viabilidade econômica.

3.3.2 ADSORÇÃO

Na adsorção ocorre apenas a transferência dos compostos tóxicos de um meio para outro e sua concentração, ou seja, persiste o problema da disposição final desses resíduos. Nos processos de tratamento biológicos, a biossorção é um mecanismo que deve ser considerado.

Em sistemas aeróbios a adsorção é mais importante, para a mesma concentração de substrato na fase líquida, do que em sistemas anaeróbios. De acordo com TSEZOS & BELL (1989), sistemas de lodo ativado adsorveram quantidades 20 vezes maiores de PCP do que lodo anaeróbio em reatores em escala de laboratório. As razões para a diferença na capacidade biossortiva não

estão totalmente claras. De acordo com KENNEDY et al. (1992), as diferenças na capacidade de bioadsorção para biomassa anaeróbia e aeróbia podem estar relacionadas às diferenças em sua composição e conteúdo de lipídeos.

Desde que o conteúdo total de lipídeos de microrganismos anaeróbios é similar aos aeróbios, a diferença na capacidade de bioadsorção pode estar relacionada às diferenças no tipo de lipídeos presentes na membrana (KENNEDY & PHAM, 1995). Segundo BALCH et al. (1979)⁹ apud KENNEDY & PHAM (1995), a membrana das células aeróbias possui lipídeos, que consistem de ácidos graxos, que são esterificados a glicerol. A membrana das células anaeróbias, principalmente das metanoarqueas, consiste de escaleno e éteres ligados a lipídeos polares. Outro fator que pode influenciar a capacidade de adsorção é a temperatura. Temperaturas elevadas tem demonstrado reduzir a capacidade de adsorção da biomassa (KENNEDY et al., 1992; KENNEDY & PHAM, 1995).

KENNEDY & PHAM (1995) não observaram diferença significativa na capacidade de bioadsorção de PCP entre lodo anaeróbio disperso e granular. Os autores observaram, variações na capacidade de bioadsorção de lodos provenientes de diferentes fontes industriais, que podem ter sido causadas pelas diferenças na composição microbiana. A bioadsorção de compostos orgânicos tóxicos a biomassa anaeróbia não foi significativamente correlacionada à variação do tamanho dos sólidos biológicos (KENNEDY & PHAM, 1995) e às condições operacionais de um sistema biológico particular (YAN & ALLEN, 1994).

O coeficiente de partição água-etanol (k_{ow}) dos compostos, indica a tendência da substância em ser adsorvida à biomassa, isto é, de bioacumular. A Tabela 3.2 apresenta alguns valores de k_{ow} de alguns compostos que podem ser encontrados em efluentes de indústrias de papel e celulose. De acordo com SOLOMON et al. (1996), compostos com valores de k_{ow} maiores que 1.000 (geralmente expressos como $\log k_{ow}$) são considerados bioacumulativos.

Os estudos realizados por KENNEDY et al. (1992), sugerem que a adsorção de clorofenóis por grânulos anaeróbios é mais complexa do que o coeficiente de partição entre 2 solventes, como água e etanol.

⁹ BALCH, W. E.; FOX, G.E.; MAGRUM, L. J.; WOESE, C. R.; WOLFE, R. S. (1979). Methanogens: reevaluation of a unique biological group. *Microbiol. Review.*, v. 43, p. 260.

TABELA 3.2 Grau de hidrofobicidade (K_{ow} e $\log K_{ow}$) de alguns compostos que podem estar presentes nos efluentes da fabricação da polpa de celulose com o uso do cloro (SOLOMON, et al. 1996).

Substância Química	$\log k_{ow}$	K_{ow}	Grau de hidrofobicidade
Catecol	0,88	7,60	Essencialmente não hidrófobo
Guaiacol	1,33	21,40	
Fenol	1,46	29,00	
Monoclorocatecóis	2,00	100	
Monocloroguaiacóis	2,15	141	
Monoclorofenóis	2,50	316	
Diclorofenóis	3,10	1.259	Levemente hidrófobo
Dicloroguaiacóis	3,20	1.586	
Triclorofenóis	3,70	5.012	
Tricloroguaiacóis	4,00	10.000	hidrófobo
Tetraclorocatecóis	4,20	15.849	
Tetraclorofenóis	4,50	31.623	
Tetracloroguaiacóis	4,60	39.811	
Pentaclorofenol	5,00	100.000	
2,3,7,8-TCDF	6,10	1.258.925	Muito
2,3,7,8-TCDD	6,80	6.309.573	hidrófobo

De acordo com DUFF et al. (1995), a manta de lodo de um reator UASB, age como uma coluna catalítica de cromatografia, com os clorofenóis sendo eluídos¹⁰ como função das condições de escoamento, concentração, capacidade de ligação e reatividade. Os mesmos autores estudaram a remoção de PCP em reatores UASB, utilizando fenol como fonte de carbono suplementar. De acordo com os autores, a bioissorção parece ter sido um mecanismo de remoção significativo durante os primeiros 20 a 30 dias de operação do reator, superior à

¹⁰ Eluição: é a dessorção por um fluxo de líquido ou de gás através de um adsorvente.

indução da atividade de descloração. A taxa de adsorção foi estimada ser da ordem de 0,75 μmol a 0,95 μmol de PCP/g SSV.h.

WU et al. (1993) demonstraram que a taxa de remoção biológica de PCP (5,5 mg/g de SSV a 9,2 mg/g de SSV) em um reator UASB foi muito maior do que a capacidade de adsorção (0,83 mg/g de SSV) quando a concentração de PCP no reator era de 0,50 mg/L.

3.3.3 DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA

A degradação biológica de compostos organoclorados pode ocorrer sob condições aeróbias e anaeróbias. O processo aeróbio utiliza oxigênio como aceptor de elétrons e o processo anaeróbio utiliza sulfato ou dióxido de carbono como aceptor de elétrons.

Segundo SPEECE (1996), os microrganismos metabolizam os contaminantes orgânicos e utilizam a energia obtida para duplicação e manutenção das células. O carbono presente nos contaminantes orgânicos é convertido a CO_2 sob condições aeróbias e a CO_2 e CH_4 sob condições anaeróbias. A maioria das biotransformações ocorre como função da concentração de biomassa e do tempo de contato. Uma taxa relativamente baixa de biodegradação, a qual caracteriza o tratamento de substâncias refratárias, pode ser compensada por altas concentrações de biomassa e/ou prolongados tempos de contato.

Segundo ZHANG & WIEGEL (1990), além dos diferentes aceptores de elétrons utilizados por microrganismos aeróbios e anaeróbios, há diferenças significativas entre a degradação de compostos fenólicos por esses processos. De acordo com os autores, uma única espécie aeróbia pode mineralizar totalmente compostos fenólicos clorados. Em contraste, a degradação de compostos fenólicos por processo anaeróbio, aparentemente requer mais de uma espécie de organismos.

De acordo com FIELD et al. (1987)¹¹ e ZITOMER & SPEECE (1993)¹² citados por DONLON (1996), a tecnologia anaeróbia parece ter uma capacidade

¹¹ FIELD, J. A. et al. (1987). The methanogenic toxicity and anaerobic degradability of potato starch wastewater phenolic amino acids. *Biol. Wastes*, v.21, p.37-54.

¹² ZITOMER, D. H. & SPEECE, R. E. (1993). Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, v.27, p.227-244.

degradativa superior para compostos aromáticos com grupos múltiplos cloro- e nitro- quando comparada aos sistemas aeróbios tradicionais.

Segundo STEIERT & CRAWFORD (1985), a degradação dos compostos aromáticos pelos microrganismos aeróbios requer a participação de enzimas oxigenases, que incorporam o oxigênio atmosférico aos seus substratos. Em ambientes aeróbios, o catabolismo dos clorofenóis com poucos átomos de cloro em suas estruturas (exemplo: mono e diclorofenóis), ocorre a abertura dos anéis aromáticos pelas bactérias, com uso das enzimas oxigenases, antes mesmo que os átomos de cloro sejam removidos. No caso de clorofenóis com maior quantidade de átomos de cloro, esses são geralmente removidos antes da clivagem do anel aromático.

O processo anaeróbio de degradação de clorofenóis é conhecido como desalogenação redutiva. Esse processo consiste basicamente em reações nas quais os átomos de cloro são substituídos por hidrogênio.

3.4 PROCESSO ANAERÓBIO

3.4.1 ASPECTOS GERAIS

O tratamento anaeróbio consiste na estabilização de matéria orgânica por processo biológico (na ausência de oxigênio livre) pela sua conversão a metano (CH_4) e produtos inorgânicos dentre os quais CO_2 e NH_3 . A formação de CH_4 é a etapa final do processo, pois o gás metano é pouco solúvel e pode ser removido fisicamente do meio.

De acordo com FORESTI (1994), os seguintes grupos específicos de microrganismos interagem na decomposição anaeróbia de matéria orgânica:

- ⇒ Bactérias hidrolíticas que fermentam moléculas orgânicas complexas, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos.
- ⇒ Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio, que catabolizam produtos da atividade do grupo anterior, tais como ácidos voláteis a hidrogênio e acetato.
- ⇒ Bactérias homoacetogênicas que fermentam compostos de um carbono a ácido acético.
- ⇒ metanoarqueas responsáveis pela formação de metano a partir de H_2 , CO_2 e acetato.

⇒ Bactérias redutoras de sulfato que utilizam sulfato como aceptor final de elétrons, considerando-se 2 grupos:

- Grupo 1: utilizam lactato, piruvato, formiato, etanol e alguns ácidos graxos, oxidando parcialmente substratos variados para produzir acetato.
- Grupo 2: oxidam ácidos graxos (C_1 - C_{14}) principalmente acetato a CO_2 .

As bactérias redutoras de sulfato são as responsáveis tanto pela produção, como pelo consumo de acetato.

⇒ Bactérias desnitrificantes que reduzem NO_3^- a N_2 (redução desassimilativa) ou a NH_3 (redução assimilativa).

A interação entre os quatro grupos de bactérias é essencial para a eficiência da digestão anaeróbia. Especialmente importante é a manutenção da baixa pressão parcial de H_2 . A oxidação de ácidos voláteis de cadeia longa a acetato por bactérias acetogênicas é termodinamicamente favorável somente para pressões parciais de H_2 abaixo de aproximadamente 10^{-4} atm (SPEECE, 1996).

De acordo com SPEECE (1996) e LETTINGA (1996) algumas vantagens do processo anaeróbio em relação ao processo aeróbio são:

- as taxas de carregamento orgânico podem ser de 5 a 10 vezes maiores do que para o processo aeróbio, diminuindo a área necessária para instalação;
- a taxa de síntese de biomassa é em torno de 5 % a 20 % em relação àquela produzida pelo processo aeróbio;
- os requerimentos de nutrientes são aproximadamente 5 % a 20 % em relação àqueles necessários ao processo aeróbio;
- a biomassa anaeróbia pode ser preservada por meses ou anos sem que ocorra séria deterioração em sua atividade;
- não é necessária nenhuma energia para aeração no processo anaeróbio, enquanto que para o aeróbio são gastos de 500 kwhr/1.000 kg DQO a 2.000 kwhr/1.000 kg DQO;
- a produção de metano pode ser de 12.000.000 BTU/1.000 kg DQO degradada;
- os sistemas de tratamento anaeróbios podem ser instalados com baixos custos, sendo aplicáveis a praticamente qualquer lugar e em qualquer escala.

Além disto, devido a menor produção de biomassa, os custos com disposição do resíduo são aproximadamente 10 % daqueles provenientes do processo aeróbio tratando o mesmo efluente. Deve-se considerar ainda que, no tratamento aeróbio, contaminantes orgânicos voláteis podem ser volatilizados durante a aeração antes de serem biodegradados, contribuindo para a poluição do ar. Entretanto, deve-se considerar que a produção de metano pode variar consideravelmente, em função do tipo de efluente e das características operacionais. Apesar das vantagens do tratamento anaeróbio para determinadas águas residuárias, cada situação deve ser cuidadosamente analisada, pois algumas vezes a biotecnologia aeróbia pode ser a melhor escolha (SPEECE, 1996).

3.4.2 APLICAÇÃO AOS EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE

De acordo com LEE et al. (1989), os principais agentes tóxicos ou inibitórios para sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes de indústria de papel e celulose incluem: sulfetos inorgânicos; oxidantes, incluindo peróxido de hidrogênio; ácidos orgânicos voláteis; metais pesados; compostos extraídos da madeira, incluindo resinas; aditivos orgânicos.

A redução de sulfatos pode tornar-se um fator significativo no desempenho e operação de sistemas de tratamento anaeróbio em efluentes de indústrias de papel e celulose. De acordo com LEE et al. (1989) e SPRINGER (1993), em processos anaeróbios nos quais o enxofre inorgânico é um constituinte do efluente, a bactéria redutora de sulfato, *Desulfovibrio*, é importante. As bactérias redutoras de sulfato usam sulfato e sulfeto como aceptor de elétrons produzindo sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono como produtos finais.

Segundo EIS et al. (1983)¹³ citados por DORICA & ELLIOTT (1994), o sulfeto presente em águas residuárias de indústrias de papel e celulose, pode inibir o processo anaeróbio, mas quando a adaptação ocorre, consegue-se uma operação estável do sistema.

De acordo com SIERRA-ALVAREZ (1990), as águas residuárias provenientes da TMP (polpação termomecânica) exerceram baixa toxicidade para

¹³EIS, B. J. et al. (1983) *Journal of Water Pollution Control Federation*, n.55, v. 11, p.1355.

as células metanogênicas e não causaram nenhuma inibição significativa para as concentrações esperadas nesses efluentes. Em contraste, o licor da polpação soda foi altamente inibitório à atividade das células metanogênicas. Tal fato indica que o contato da madeira com compostos alcalinos contribuiu significativamente para aumentar a toxicidade. Segundo o mesmo autor, a polpação em condições alcalinas solubiliza uma grande extensão de hemiceluloses, frações da lignina e resinas, que são bastante tóxicas para as metanoarqueas. A biodegradabilidade dos efluentes da polpação termomecânica foi alta devido a grande fração de carboidratos biodegradáveis presentes.

A degradação de lignina em ambientes anaeróbios é limitada aos derivados de baixo peso molecular. Pesquisas indicam que a capacidade para completa decomposição de lignina por microrganismos simples está limitada a certos tipos de fungos (BISARIA & GHOSE, 1981; PELLINEN et al., 1988; VENKATADRI & IRVINE, 1990). Esses fungos têm capacidade enzimática para promover reações oxidativas extracelulares não-específicas que despolimerizam a macromolécula de lignina.

Segundo SIERRA-ALVAREZ (1990), devido à limitada habilidade das bactérias anaeróbias 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.

KORTEKAAS et al. (1998a) analisaram o tratamento de efluentes de polpação termomecânica, em um reator UASB com volume de 0,15 L, utilizando como inóculo lodo granular proveniente de um reator tratando efluentes contendo amido. A remoção máxima de DQO obtida foi de 72 % para taxas de carregamento de 13 g DQO/L dia a 16 g DQO/L dia. De acordo com os autores, durante o tratamento anaeróbio, a remoção de lignina foi restrita à fração de baixo peso molecular.

GROVER et al. (1999) verificaram a degradação de licor negro diluído, em um reator anaeróbio com chicanas, com volume de 10 L, utilizando como inóculo lodo de um digestor municipal. Os ensaios foram inicialmente realizados em batelada e posteriormente em regime de escoamento contínuo. O inóculo foi adaptado ao licor negro por um período de 50 dias. Para taxas de carregamento

orgânico de 6 kg DQO/m³ dia, o reator tornou-se instável, diminuindo a produção de biogás e a porcentagem de metano no biogás. Além disto, ocorreu "arraste" (washout) da biomassa. De acordo com os autores, esse fato pode ser atribuído ao efeito tóxico do licor negro na metanogênese. Esse licor é tóxico ao tratamento anaeróbio em altas concentrações e necessita ser diluído a níveis sub-tóxicos, com efluentes gerados em outros estágios de processamento da fábrica.

Segundo PARKER et al. (1992), os efluentes do processo de branqueamento kraft são tão complexos que é difícil identificar as fontes individuais de inibição. De acordo com estudos dos mesmos autores, os efluentes do estágio de cloração foram substancialmente mais inibitórios em relação àqueles do estágio de extração cáustica. A inibição parece estar associada com a fração de baixo peso molecular dos compostos, os quais podem ser removidos por carvão ativado. A habilidade das células metanogênicas em adaptarem-se foi demonstrada em ensaios semi-contínuos, sendo que, a fase lag foi reduzida após exposição repetida a efluentes da planta de branqueamento.

De acordo com SPEECE (1996), efluentes provenientes do processo de branqueamento têm um efeito inibitório nas células metanogênicas, mas a presença de co-substratos orgânicos como etanol ou metanol demonstraram aumentar a taxa de remoção de AOX.

VIDAL et al. (1997) estudaram a biodegradabilidade e toxicidade de efluentes provenientes do branqueamento kraft em processos livres de cloro elementar (EFC) e processos totalmente livres de cloro (TCF). Os resultados mostraram que enquanto o TFC foi consideravelmente menos tóxico do que os efluentes do branqueamento com cloro, ainda apresentaram alta toxicidade. Tal fato indica que os organoclorados não são a única fonte de toxicidade nos efluentes do branqueamento.

Os principais tipos de reatores utilizados na indústria de papel e celulose são (SPRINGER, 1993):

- lagoa anaeróbia;
- processo anaeróbio de contato;
- UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket);
- filtro anaeróbio;
- anaeróbio de leito fluidizado;
- sistemas anaeróbios de duas fases.

O processo anaeróbio tem apresentado crescente interesse por parte das indústrias de papel e celulose e vem sendo utilizado como pré-tratamento, tratamento primário ou secundário. Segundo RINTALA & SIERRA (1991), o processo anaeróbio pode ser utilizado em conjunto com outros processos de tratamento para eliminar tóxicos orgânicos ou modificar esses compostos.

Segundo SIERRA-ALVAREZ (1990), as tecnologias de tratamento anaeróbio podem ser aplicadas com sucesso para reduzir a carga orgânica dos licores de polpação com soda se esses efluentes forem diluídos adequadamente. De acordo com o mesmo autor, a diluição irá prevenir a toxicidade metanogênica e favorecer as possíveis adaptações microbianas aos compostos inibitórios.

De acordo com DORICA & ELLIOTT (1994), o processo anaeróbio tem sido satisfatoriamente usado para o tratamento de efluentes com altas concentrações de DBO provenientes da polpação mecânica, do processamento secundário das fibras e condensado dos evaporadores. Entretanto, seu uso para o tratamento de efluentes da planta de branqueamento kraft tem sido limitado.

3.5 REATORES UASB

O reator de manta de lodo contém lodo anaeróbio que é mantido em suspensão pelo fluxo ascendente do afluente que atravessa o reator. O afluente é introduzido pelo fundo e é coletado no topo, após passar por um sistema de separação sólido/líquido/gás.

O funcionamento adequado do reator de manta de lodo depende da eficiência do dispositivo de separação de fases que retém os sólidos biológicos, retornando-os para a manta de lodo e conduzindo os efluentes líquidos e gasosos para seus respectivos compartimentos.

A concentração de sólidos biológicos varia com a altura, decrescendo da base até o topo do reator. Na parte inferior encontra-se uma suspensão densa de lodo, formando o leito de lodo e na camada acima se encontra a manta de lodo.

De acordo com SCHMIDT & AHRING (1996), o desenvolvimento de lodo granular é o fator principal para o sucesso da operação de reatores UASB. A vantagem destes reatores, quando comparados aos tratamentos anaeróbios tradicionais, é a habilidade em reter altas concentrações de biomassa, apesar da velocidade ascendente e da produção de biogás. Consequentemente, o reator

pode operar com tempos de detenção hidráulicos pequenos, pois o tempo de detenção do lodo é quase independente do tempo de detenção hidráulico. De acordo com os mesmos autores, muitos fatores influenciam o processo de granulação. Esses fatores podem ser intrínsecos à célula: sua constituição genética ou seu estágio no ciclo da célula. Outros fatores poderiam ser nutricionais ou relacionados ao "stress". A organização interna dos vários grupos de bactérias nos grânulos depende da composição da água residuária e das vias metabólicas dominantes nos grânulos.

SCHMIDT & AHRING (1996) descreveram o desenvolvimento de biofilme ou grânulo nas seguintes etapas:

- transporte de células para a superfície de um material inerte não colonizado ou outra célula (chamados a seguir de *substratum*);
- adsorção reversível ao *substratum* por meio de forças físico-químicas;
- aderência irreversível de células ao *substratum* por meio de apêndices e/ou polímeros microbianos ligando a célula ao *substratum* ;
- multiplicação das células e desenvolvimento dos grânulos.

Segundo FANG et al. (1994), as águas residuárias contendo carboidratos favorecem a estrutura dos grânulos em camadas, pois esses são degradados mais facilmente. Desta forma, os ácidos voláteis produzidos pelas bactérias acidogênicas difundem-se para o interior do grânulo, formando assim um gradiente de concentração. No caso de proteínas e aminoácidos, a acidogênese é um passo limitante, portanto, as outras bactérias têm que se encontrar mais uniformemente distribuídas ao redor do grânulo, ou seja, sua estrutura é mais uniforme.

De acordo com SCHMIDT & AHRING (1996), grânulos que crescem em substratos complexos são freqüentemente maiores do que grânulos que crescem em substratos mais simples. A formação dos grânulos também depende da produção de polímeros extracelulares, pois as bactérias dispersas são negativamente carregadas e há repulsão eletrostática entre as células. A produção dos polímeros pode mudar a carga superficial das bactérias, resultando em agregação das mesmas. A produção em excesso, entretanto, pode causar deteriorização dos flocos e, em consequência, ocorrer repulsão. A quantidade de polímeros produzidos é afetada pela composição da água residuária.

KOSARIC et al. (1990) verificaram as características de grânulos provenientes de um reator UASB tratando águas residuárias de indústrias de papel

e celulose. Os reatores foram alimentados com um meio sintético contendo ácidos voláteis. De acordo com os resultados obtidos, os grânulos podem mudar sua coloração e composição elementar com a variação das taxas de carregamento orgânico. Para baixas taxas de carregamento orgânico (0,65 g DQO/gSSV dia), os grânulos tornaram-se leves e ocorreu a formação de um "vazio" no núcleo, facilitando sua flotação. Para altas taxas de carregamento orgânico (1,6 g DQO/gSSV dia), raramente ocorreu esse fato. Provavelmente esse vazio está relacionado ao tamanho do grânulo, pois o substrato penetra até o centro por difusão, limitando assim o crescimento da população microbiana central. Além disso, de acordo com os autores as condições hidrodinâmicas também podem influenciar, pois quando os grânulos estão muito adensados pode ocorrer deficiência de nutrientes.

FANG et al. (1994) analisaram a estrutura microbiana e a atividade de três tipos de grânulos provenientes de reatores UASB tratando resíduos de indústrias de fabricação de sacarose, de bebidas e de glutamato monossódico. Os autores verificaram que a microestrutura do grânulo depende da natureza do substrato, do perfil de concentração dos substratos e metabólitos, como ácidos voláteis, acetato, hidrogênio, etc. dentro do grânulo. Esses perfis são dependentes das velocidades de degradação e da difusão dos substratos e metabólitos. Os grânulos provenientes das indústrias de sacarose e cerveja apresentaram uma estrutura em três camadas. Os grânulos da indústria de glutamato apresentaram uma estrutura mais uniforme. De acordo com os mesmos autores, tal fato poderia ser explicado pela diferença na velocidade de acidogênese do substrato, a qual deveria afetar o perfil de concentração do substrato e metabólitos no grânulo e, conseqüentemente, sua microestrutura.

Segundo TAY & YAN (1996), a concentração de substrato é considerada um parâmetro fundamental que afeta a operação de partida e o processo de granulação através da seleção e enriquecimento de diferentes espécies bacterianas. Como resultado, o processo de granulação e desenvolvimento dos grânulos pode ser significativamente diferente.

De acordo com GROTENHUIS et al. (1991), a estrutura em camadas parece ser limitada a grânulos tratando carboidratos solúveis, como sacarose, glicose e águas residuárias provenientes de indústrias de bebidas. Esses autores

não observaram estrutura em camadas para grânulos degradando substratos que não continham carboidratos.

TAY & YAN (1996) investigaram os efeitos das concentrações de substrato afluente no processo de granulação de quatro reatores UASB durante o período de partida. Os reatores foram alimentados com concentrações de 1.000 mg DQO/L, 2.000 mg DQO/L, 5.000 mg DQO/L e 10.000 mg DQO/L. Para as concentrações de 1.000 mg DQO/L a 5.000 mg DQO/L predominaram células relacionadas ao gênero *Methanothrix* e para a concentração de 10.000 mg DQO/L predominaram as relacionadas ao gênero *Methanosarcina* (os grânulos do tipo *thrix* apresentaram muito melhor sedimentabilidade e maior afinidade com o substrato). Os reatores UASB com grânulos do tipo *thrix* apresentaram maior eficiência e estabilidade.

BRUMMELER et al. (1985) compararam o desempenho de 2 reatores UASB operando com pH 6,0 e 7,5 respectivamente, utilizando acetato e propionato como fonte de carbono. Os autores concluíram que é possível operar um reator deste tipo em pH 6,0; entretanto o período de partida pode ser mais demorado. Para facilitar esse processo, pode ser utilizado um lodo previamente adaptado a baixas condições de pH.

De acordo com DRIESSEN & YSPEERT (1999) o reator UASB tem sido amplamente aplicado ao tratamento anaeróbio de efluentes industriais. A principal razão para o sucesso do conceito desse reator é sua relativa elevada capacidade de tratamento, comparado a outros sistemas, que permite o emprego de plantas de tratamento de efluentes compactas e econômicas.

Deve-se considerar que as vantagens e desvantagens atribuídas ao reator UASB, são genéricas, entretanto, deve-se avaliar as condições específicas em cada caso. Pode-se, por exemplo, realizar o tratamento de gases para evitar odores, construir um tanque de equalização no caso de cargas tóxicas e a partida depende de vários fatores, não sendo necessariamente lenta.

A literatura possui uma detalhada descrição sobre reatores UASB abrangendo os aspectos fundamentais do processo (bioquímica, microbiologia, granulação, hidrodinâmica, características físicas, químicas e biológicas do lodo, modelos matemáticos); condições operacionais e ambientais mais adequadas; aplicabilidade do processo; parâmetros de projeto e construção. Alguns trabalhos que abrangem tais aspectos são: BRUMMELER et al. (1985); FORESTI (1987,

1994); KRUMME & BOYD (1988); KOSARIC et al. (1990); GROTENHUIS et al. (1991); LETTINGA & HULSHOFF POL (1991); LETTINGA (1995, 1996); CAMPOS & ANDERSON (1992); HENDRIKSEN et al. (1992); TORRES (1992); PAULA Jr. (1992); AHRING et al. (1993); DEL NERY (1993); FANG et al. (1994); ANDRADE (1995); DUFF et al. (1995); VAN LIER et al. (1996); SCHMIDT & AHRING (1996); TAY & YAN (1996); OLIVEIRA (1997); OLIVA (1997); VALLEJOS (1997); CHERNICHARO et al. (1999).

3.6 DESALOGENAÇÃO REDUTIVA

De acordo com NICHOLSON et al. (1992); MOHN & KENNEDY (1992); MOHN & TIEDJE (1992); BASU et al. (1996) a biodegradação anaeróbia de clorofenóis ocorre por descloração redutiva, na qual os cloros são substituídos por hidrogênio. A degradação depende das características dos compostos de origem, do consórcio microbiano e de fatores ambientais. Esse processo é importante para o meio ambiente, pois os produtos metabólitos menos clorados, são geralmente menos tóxicos e são degradados mais facilmente por bactérias aeróbias do que os compostos altamente clorados. De acordo com os mesmos autores, o mecanismo de biotransformação varia conforme as características do consórcio microbiano. Consórcios de bactérias não adaptados removem preferencialmente cloros da posição orto- do grupo hidroxil. Consórcios adaptados podem seguir diferentes vias de biotransformações.

De acordo com MOHN & TIEDJE (1992), a descloração redutiva é o passo inicial para a degradação de compostos orgânicos halogenados em ambientes anaeróbios. O composto orgânico halogenado desempenha papel de aceptor de elétrons e um halogênio é permutado por um átomo de hidrogênio, com transferência de elétrons.

A adaptação denota o período de tempo durante a exposição inicial de microrganismos a um composto químico, no qual a velocidade de transformação do composto é muito baixa para ser mensurável. É determinada como o tempo

requerido para detectar pelo menos 10 % de perda da concentração inicial relativa ao controle (GIBSON & SUFLITA, 1990¹⁴ citados por DOONG & WU, 1996).

De acordo com SPEECE (1996), a adaptação é necessária quando a biomassa é exposta a um substrato que requer enzimas adicionais, vias metabólicas ou condições ambientais não encontradas previamente na fase de crescimento bacteriano. Segundo o mesmo autor, não há correlação entre as características de toxicidade de um composto orgânico em uma cultura não adaptada e em uma cultura adaptada.

A adaptação dos organismos em degradar um determinado composto pode ocorrer de duas maneiras (MEER et al.¹⁵ citados por LARIZATTI, 1997):

- ⇒ o composto é reconhecido como alimento e os genes necessários somente necessitam ser ativados - adaptação bioquímica;
- ⇒ o composto não é reconhecido e mudanças na informação genética são necessárias para alterar as enzimas ao novo substrato - adaptação genética.

De acordo com LARIZATTI (1997), os microrganismos realizam a desalogenação para obter algum tipo de vantagem, seja energética ou estrutural. Segundo SUFLITA & TOWNSEND (1995), muitas vezes a desalogenação redutiva não funciona como fonte de carbono para os microrganismos, mas pode fornecer energia para as células. Os microrganismos desalogenantes transferem elétrons, provavelmente, para uma série de transportadores intermediários, até o composto aromático halogenado. Esse processo pode estar acoplado à conservação de energia, com o composto halogenado atuando como aceptor final de elétrons. De acordo com os mesmos autores, a desalogenação redutiva pode ser uma forma de respiração anaeróbia, resultando em alguma vantagem energética para os microrganismos desalogenantes.

Segundo NEIDLEMAN & GEIGERT (1986)¹⁶ apud HÄGGBLOM & YOUNG (1990), o ambiente marinho é uma rica fonte de compostos halogenados

¹⁴ GIBSON, S. A. & SUFLITA, J. M. (1990). Anaerobic biodegradation of 2,4,5- trichlorophenoxyacetic acid in samples from a methanogenic aquifer: simulation by short-chain organic acids and alcohols. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.56, p.1825-1832.

¹⁵ MEER, J. R. et al. (1994). Genetic adaptation of microorganisms to environmental pollutants. *Eawag News*, v.35 E, p.8-15.

¹⁶ NEIDLEMAN, S. L.; GEIGERT, J. (1986). *Biohalogenation: principles, basic roles and applications*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, England.

produzidos biologicamente, sugerindo que as bactérias (aeróbias ou anaeróbias) capazes de desalogenação poderiam desenvolver-se nesse habitat.

De acordo com KING (1988), a degradação anaeróbia de halofenol e 2,4-dibromofenol, ocorreu naturalmente em sedimentos marinhos. HÄGGBLUM & YOUNG (1990, 1995) verificaram a degradação de clorofenóis em sedimentos de estuários em condições de redução de sulfato.

Sedimentos aquáticos de água doce e de estuários tem capacidade para degradar monoclorofenóis e monoclorobenzoatos, mas os sedimentos individuais variam consideravelmente na versatilidade biodegradativa (GENTHNER et al., 1989b).

Segundo PARKER et al. (1993), teoricamente, a natureza eletronegativa dos átomos de cloro incrementa o nível de oxidação de compostos orgânicos, tornando-os mais susceptíveis às reações de redução. Quanto mais átomos de cloro presentes na molécula orgânica, mais alto é o nível de oxidação e, portanto, maior é a tendência a redução. Esse comportamento tem sido observado durante a fermentação anaeróbia de vários compostos organoclorados. Portanto, de acordo com os autores, espera-se que as reações de descloração redutiva de compostos altamente clorados apresentem altas eficiências de remoção, enquanto que compostos pouco clorados, são pobremente removidos e acumulam-se durante o processo.

De acordo com DAMIANOVIC (1997), a hidrofobicidade de muitos compostos aromáticos afeta sua desalogenação biológica em função da não disponibilidade do composto aos microrganismos participantes do processo de desalogenação. Além disto, fenômenos como adsorção, volatilização, lixiviação, hidrólises químicas e fotólise podem afetar as concentrações do composto em fase aquosa e, portanto, suas taxas de degradação.

A seqüência de desalogenação pode ter muitas explicações, como: a desalogenação de congêneres mais halogenados pode ser termodinamicamente mais favorável, os congêneres mais halogenados podem inibir a desalogenação dos menos halogenados, organismos diferentes podem catalisar diferentes passos da desalogenação (MOHN & TIEDJE, 1992).

A Figura 3.3 mostra um esquema das vias de degradação de clorofenóis a fenóis de acordo com FLORA et al. (1994).

FIGURA 3.3 Modelo das vias de degradação de clorofenóis a fenol proposto por FLORA et al. (1994).

3.7 ESTUDOS SOBRE DESALOGENAÇÃO REDUTIVA EM REATORES ANAERÓBIOS DE BATELADA

BOYD & SHELTON (1984) investigaram a biodegradação anaeróbia de clorofenóis em lodo adaptado e não adaptado. O experimento com lodo não adaptado teve a duração de 6 semanas. Para o lodo não adaptado cada um dos isômeros de monoclorofenol foi degradado, sendo que as taxas de degradação foram na seguinte ordem: orto- > meta- > para-. O lodo adaptado apresentou em geral, vias de degradação distintas, em relação ao lodo não adaptado. O lodo adaptado foi alimentado com concentrações de clorofenóis de 20 µg/mL a 25 µg/mL por um período de 4 meses. O lodo adaptado a 2-clorofenol (2-CP) degradou 2-clorofenol e 4-clorofenol em taxas iguais. Entretanto, o lodo adaptado a 3-clorofenol degradou 4-clorofenol, mas não 2-clorofenol. O lodo adaptado a 4-clorofenol degradou os três isômeros de monoclorofenóis e 2,4-diclorofenol e 3,4-diclorofenol. De acordo com os autores, a população microbiana ativa nesse lodo parece ser uma mistura das populações presentes nos lodos adaptados ao 2-clorofenol e 3-clorofenol.

MIKESELL & BOYD (1986) estudaram a degradação de pentaclorofenol (PCP) utilizando lodos anaeróbios adaptados por 2 anos a monoclorofenóis. Os lodos foram adaptados da seguinte maneira: a monoclorofenóis individuais; a uma mistura de volumes iguais de lodo adaptado aos três monoclorofenóis individuais e lodo adaptado aos três isômeros de monoclorofenóis simultaneamente. No primeiro caso, houve acúmulo de diclorofenóis, triclorofenóis e tetraclorofenóis quando PCP foi adicionado, no segundo e terceiro casos PCP foi completamente desclorado. Os resultados mostraram que a descloração reductiva completa de PCP foi realizada pela atividade de três populações combinadas que degradam clorofenóis.

GENTHNER et al. (1989a) estudaram a degradação anaeróbia de monoclorofenóis e monoclorobenzoatos em sedimentos aquáticos sob quatro condições de enriquecimento: metanogênica, nitrato, sulfato e ácido sulfônico bromoetano (BESA), que é inibidor da metanogênese. A degradação dos compostos clorados foi observada mais freqüentemente nos enriquecimentos metanogênicos e nos com 1mM de BESA. Entretanto, a presença de 10 mM de BESA inibiu a degradação da maioria dos compostos testados. Os clorofenóis foram degradados mais rapidamente do que os clorobenzoatos. Para a classe de clorofenóis a ordem relativa de degradação foi orto- > meta- > para-, enquanto que para os clorobenzoatos foi meta- > orto- > para-.

GENTHNER et al. (1989b) verificaram a degradação 2-clorofenol, 3-clorofenol, 2-clorobenzoato e 3-clorobenzoato por quatro consórcios metanogênicos e a degradação de 3-clorobenzoato por um consórcio redutor de nitrato, provenientes de sedimentos aquáticos. No consórcio metanogênico, o anel aromático foi desclorado antes da mineralização e, após a desalogenação, fenol foi convertido a benzoato. Todos os consórcios metanogênicos degradaram fenol e benzoato. O consórcio com bactérias redutoras de nitrato degradou benzoato e 4-clorobenzoato na presença de KNO_3 , mas não na sua ausência. Ocorreu também a degradação aeróbia de benzoato, mas não de 3-clorobenzoato.

BATTERSBY & WILSON (1989) analisaram (através do método desenvolvido por SHELTON & TIEDJE, 1989¹⁷) o potencial de degradação de 77 compostos orgânicos, sob condições metanogênicas, utilizando um lodo anaeróbio

¹⁷ SHELTON, D. R. & TIEDJE, J. M. (1984). General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Appl. Env. Microbiol.*, v.47, p.850-857.

digerido. Os compostos testados foram selecionados a partir de diferentes grupos químicos, incluindo fenóis, benzoatos, ésteres fitálicos ácidos, pesticidas, compostos com anéis homocíclicos e heterocíclicos, glicóis e benzenos mono-substituídos. De acordo com os resultados obtidos, em geral, a presença dos grupos cloro ou nitro inibiram a produção de gás, enquanto que os grupos carboxil e hidroxil facilitaram a biodegradação. A relação entre a posição de substituição e a suscetibilidade à degradação metanogênica mostrou-se dependente do composto.

KOHRING et al. (1989) estudaram a desalogenação redutiva de 2,4-DCP em sedimentos de água doce. Na ausência e presença de sulfato adicionado, 2,4-DCP foi estequiometricamente transformado em 4-CP após um período de adaptação. Nenhuma descloração foi observada abaixo de 18 °C e acima de 40 °C após 366 dias. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, na presença de sulfato adicionado, o período de adaptação para a transformação de 2,4-DCP a 4-CP foi maior do que sob condições metanogênicas. Nenhuma transformação adicional do produto 4-CP foi observada após 1 ano de experimento.

HÄGGBLOM & YOUNG (1990) estudaram a degradação de 2,4-DCP, 4-CP, 3-CP e 2-CP em condições de redução de sulfato, utilizando lodo proveniente de sedimentos de estuários. Os clorofenóis foram mineralizados sob condições sulfidogênicas e a oxidação do substrato foi acoplada à redução de sulfato. A degradação ocorreu na seguinte ordem: 4-CP > 3-CP > 2-CP, 2,4-DCP.

MOHN & KENNEDY (1992) verificaram a habilidade dos grânulos provenientes de um reator UASB para degradar 2,3,6-triclorofenol, 2,4,6-triclorofenol e 3,5-diclorofenol em reatores de batelada. Os resultados mostraram que os grânulos foram capazes somente de uma degradação parcial, via descloração redutiva, não sendo capazes de mineralizar os clorofenóis com substituintes meta- ou para-. Entretanto, de acordo com os autores, taxas muito baixas de mineralização podem não ter sido detectadas e a mineralização poderia ocorrer sob condições diferentes das utilizadas. A seleção de comunidades com atividades específicas de desalogenação observadas por esses autores é consistente com os resultados de estudos anteriores utilizando culturas em batelada (BOYD & SHELTON, 1984; MIKESELL & BOYD, 1986; GENTHNER et al., 1989b). De acordo com os mesmos autores, a seleção de comunidades capazes de descloração, mas não de mineralização de clorofenóis, sugerem que a descloração fornece uma vantagem seletiva aos microrganismos. Tal seleção

poderia ser baseada na habilidade dos organismos para obter energia da desalogenação redutiva para crescimento.

NICHOLSON et al. (1992) estudaram a remoção de PCP em reatores de batelada com volume de 2,5 L. Após 10 dias, foi observada uma conversão de 97 % de PCP a metabólitos, após um período "lag" de 5 dias. Após a adaptação do lodo por 6 meses, o período "lag" foi eliminado, as taxas de biotransformação foram mais rápidas e houve o desenvolvimento de uma via de biodegradação particular. O consórcio metanogênico exposto ao PCP por 10 dias desalogenou principalmente a posição orto-. De acordo com BOYD et al. (1983)¹⁸; WOODS et al. (1989)¹⁹ citados por NICHOLSON et al. (1992); BOYD & SHELTON (1984) e MIKESELL & BOYD (1985), essa preferência pela posição orto- é consistente com estudos anteriores. Entretanto, NICHOLSON et al. (1992) verificaram que a adaptação dos organismos ao PCP, durante um período de 6 meses, produziu um consórcio microbiano com capacidade de remover cloro das posições orto-, meta- e para- do PCP.

PERKINS et al. (1994) verificaram o efeito de doadores de elétrons e inibidores da metanogênese, na desalogenação redutiva de 2,4,6-TCP, utilizando lodo de um digestor municipal. Os autores, utilizaram hidrogênio, acetato e frutose como doadores de elétrons, ácido sulfônico bromoetano (BESA) e vancomicina como inibidores. A descloração redutiva ocorreu via 2,4-DCP e 4-CP. Os resultados mostraram que a via de degradação não foi afetada pelo doador de elétrons utilizado. A vancomicina inibiu a descloração em todos os casos,

mostrando que a atividade das metanogênicas foi requerida para descloração. Com hidrogênio e frutose, BESA teve pouco ou nenhum efeito na descloração, indicando que a atividade metanogênica não foi requerida. No caso do acetato, a desalogenação foi inibida, indicando uma forte relação sintrófica entre as metanogênicas acetotróficas e as desalogenantes.

DOONG & WU (1995) estudaram a biodegradação de tetracloreto de carbono em reatores de batelada utilizando diferentes substratos e elementos minerais. Glicose, acetato e ácido húmico foram usados como fonte de carbono e

¹⁸ BOYD, S. A. et al. (1983). Anaerobic biodegradation of phenolic compounds in digested sludge. *Appl. Env. Microbiol.*, v.46, p.50-54.

¹⁹ WOODS, S. L. et al. (1989) Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, p.62-68.

energia, íon ferro como agente redutor e nitrato como aceptor final de elétrons. O reator que recebeu 50 mg/L de acetato demonstrou melhor eficiência apresentando 48 % de remoção em 60 dias, enquanto foram observadas 35 % e 33 % de remoção de tetracloreto de carbono nos reatores que receberam 50 mg/L de glicose e ácido húmico respectivamente. A concentração microbiana na fase líquida diminuiu em 60 dias. Os microrganismos sobreviveram pelo consumo de seu próprio material celular ou de outras células mortas. A degradação de tetracloreto de carbono foi acoplada principalmente ao uso de energia endógena, e, portanto, não mostrou diferenças para os diferentes substratos. Aumentos significativos na taxa de remoção foram obtidos pela adição de glicose e acetato no 60º dia. A adição do íon ferroso no 60º dia reduziu o aumento da eficiência comparado aos casos nos quais somente o substrato auxiliar foi suplementado. Isto pode ser explicado porque a adição de Fe^{2+} provocou precipitação de FeS , liberando mols equivalentes de H^+ , o que diminuiu dramaticamente o pH. A adição de nitrato não provocou a inibição nem a estimulação da descloração redutiva. Entretanto, de acordo com os autores, pesquisas têm demonstrado que quando fortes aceptores de elétrons (nitrato, oxigênio) existem no sistema, o processo de descloração redutiva pode ser inibido.

DONLON et al. (1995) examinaram a relação entre a estrutura e toxicidade de 25 compostos aromáticos as metanogênicas acetoclásticas, não adaptadas. A toxicidade foi avaliada pela medida da produção de metano. Os autores observaram que a natureza e o grau das substituições aromáticas tem um profundo efeito na toxicidade dos compostos testados. Os compostos nitro-aromáticos foram, em média, acima de 500 vezes mais tóxicos do que suas aminas correspondentes. A toxicidade dos benzenos mono-substituídos aumentou na seguinte ordem: $\text{COOH} < \text{H} < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{NO}_2$.

SIERRA-ALVAREZ (1990) verificou o efeito inibitório de 34 compostos aromáticos na atividade das metanogênicas acetoclásticas. A toxicidade a benzenos mono-substituídos aumentou na seguinte ordem de substituição: $\text{COOH} < \text{SO}_3\text{H} < \text{H} < \text{OH} < \text{CH}_3 < \text{CHO} < \text{OCH}_3 < \text{Cl}$. Os resultados indicaram que a hidrofobicidade é também um fator importante na toxicidade de compostos aromáticos.

DOONG & WU (1996) verificaram o efeito da concentração de substrato (ácido acético) na biotransformação de tetracloreto de carbono (CT) e

1,1,1-tricloroetano (TCA) em reatores de batelada. A taxa de remoção de tetracloreto de carbono foi aumentada progressivamente com o aumento da concentração de substrato (0 mg/L para 30 mg/L). A cultura que recebeu 5 mg/L de ácido acético apresentou 99,9 % de remoção de tetracloreto de carbono em 15 dias, enquanto a mesma remoção foi observada em 6 dias quando a concentração de substrato foi de 30 mg/L. A cultura que não recebeu o substrato auxiliar também apresentou 99,9 % de remoção em 32 dias. Com a adição de substrato auxiliar, a remoção de 1,1,1-tricloroetano aumentou de 43 % para a concentração de substrato de 5 mg/L para 79 % com a concentração de 30 mg/L em 85 dias. O padrão de degradação do TCA nas culturas sem ácido acético foi consistente com o controle (branco), sugerindo que os microrganismos anaeróbios não têm capacidade de desalogenar TCA quando não há fontes de energia adequadas no ambiente. O CT apresentou uma velocidade de biotransformação maior do que o TCA e mostrou-se menos suscetível a mudanças de concentração do substrato.

De acordo com VOGEL et al. (1987)²⁰ citados por DOONG & WU (1996), a diferença de potencial redox entre esses dois compostos clorados pode ser utilizada para explicar essa discrepância. Compostos com alto potencial redox, como tetracloreto de carbono, podem atrair quantidades significativas de elétrons dos doadores de elétrons. Compostos com baixo potencial redox, como tricloroetano, não conseguem atividade de elétrons suficiente e uma alta concentração de substrato é necessária para a descloração redutiva.

BOLAÑOS ROJAS (1996) analisou o potencial de vários inóculos diferentes na degradação de PCP, utilizando reatores semi-contínuos, com volume de 2,5 L. Os resultados demonstraram que a adição de PCP não interferiu significativamente nos parâmetros de desempenho dos reatores, sendo que a eficiência média de remoção de DQO variou de 79 % a 83 % nos reatores que receberam PCP e foi de 79 % no reator de controle. O reator inoculado com lodo aeróbio e sedimento de rio próximo ao lançamento de indústria de papel e celulose, apresentou melhor capacidade de degradação de PCP, indicada pelo aparecimento de metabólitos menos clorados, mesmo em altas concentrações.

BASU et al. (1996) estudaram a desalogenação de 2-clorofenol (2-CP) em reatores de batelada utilizando lodo adaptado e não adaptado. Resultados desse

²⁰ VOGEL, T. M.,; CRIDDLE, C. S.; McCARTY, P. L. (1987). Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* v.21, p.722-736.

estudo mostraram claramente que a natureza do inóculo apresentou um efeito significativo no potencial de desalogenação. A velocidade global de desalogenação aumentou para o lodo adaptado com aumento da concentração de biomassa de inóculo de 10 % (vol/vol) para 25 % (vol/vol) e 50 % (vol/vol), mas esses aumentos não foram lineares. A atividade de descloração foi maior sob atmosfera de CO_2/N_2 comparada à de CO_2/H_2 . A redução na velocidade de desalogenação de 2-CP na presença de hidrogênio na fase gasosa é similar a observada por WIEGEL et al. (1990)²¹ citados por BASU et al. (1996) para o 4-CP. Por outro lado, MADSEN & AAMAND (1991)²² citados por BASU et al. (1996) foram capazes de mostrar uma estimulação geral da atividade de desalogenação de pentaclorofenol (PCP) na presença de hidrogênio.

Além disso, de acordo com os mesmos autores o extrato de levedura foi o doador de elétrons mais efetivo para a desalogenação de 2-CP. A presença de outros doadores como acetato, propionato e etanol também estimularam a atividade de desalogenação. As velocidades de desalogenação foram menores na ausência de doadores orgânicos de elétrons.

De acordo com MOHN & TIEDJE (1992) a adição de fontes de carbono auxiliares freqüentemente aumenta as taxas de descloração, seja pela ação de um doador de elétrons para a descloração, ou por servir como substrato de crescimento para a população microbiana.

JIN & BHATTACHARYA (1997) estudaram a toxicidade e biodegradação de quatro triclorofenóis (TCP), seis diclorofenóis (DCP) e três monoclorofenóis (CP) em sistemas anaeróbios enriquecidos com propionato. De acordo com os resultados obtidos os triclorofenóis foram os mais tóxicos. A maioria dos clorofenóis foi desclorada redutivamente a compostos menos clorados e/ou a fenol. A descloração na posição orto- foi observada mais freqüentemente. A toxicidade diminuiu na seguinte ordem: 2,4,5-TCP > 2,3,5-TCP > 2,4,6-TCP > 2,3,6-TCP > 2,3-DCP > 2,6-DCP, 3-CP, 4-CP, 2-CP, 2,5-DCP, 3,4-DCP, 3,5-DCP, 2,4-DCP. A remoção global ocorreu na seguinte ordem: 2,3,5-TCP > 2,3,6-TCP > 3,5-DCP > 2,4-DCP > 2-CP > 3,4-DCP > 2,3-DCP, 2,5-DCP > 3-CP > 2,4,5-TCP > 2,6-DCP > 2,4,6-TCP > 4-CP.

²¹ WIEGEL, J. et al. (1990). Degradation of 2,4 chlorophenol in anaerobic freshwater lake sediments. *Emerging Tech. in Hazardous Waste Treatment*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. n.422, chap. 8, p.119-141.

²² MADSEN, T. & AAMAND, J. (1991). Anaerobic transformation and toxicity of trichlorophenols in a stable enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* v.58, p.557-561.

UBEROI & BHATTACHARYA (1997) verificaram o efeito tóxico e a degradabilidade de três nitrofenóis (2-nitrofenol, 4-nitrofenol e 2,4-dinitrofenol) em sistemas anaeróbios enriquecidos com acetato e propionato. A toxicidade em ambos os sistemas diminuiu na seguinte ordem: 2,4-dinitrofenol < 4-nitrofenol < 2-nitrofenol. Foi também analisada a influência da concentração de sólidos suspensos voláteis (foram utilizadas concentrações de 500 mg/L, 1.000 mg/L e 1.500 mg/L). De acordo com os resultados obtidos, para maiores concentrações de biomassa os efeitos tóxicos foram menos severos e os nitrofenóis foram mais inibitórios nos sistemas que utilizaram acetato.

LARIZATTI (1997) estudou a degradação de pentaclorofenol (PCP) utilizando um consórcio metanogênico, previamente inibido quando exposto a concentrações de 10 mg/L de PCP. Os ensaios foram realizados com 5 mg PCP/gSSV utilizando-se reatores de 250 mL (ensaio 1) e 1.000 mL (ensaio 2). A eficiência de remoção de PCP no ensaio 1 variaram de 75 % a 99 % e no ensaio 2 entre 90 % e 97 %. Não houve predominância de tipos morfológicos, metanogênicos ou não, que pudessem ser relacionados como possíveis degradadores de PCP.

GUAGLIANONI (1998) estudou a degradação de efluentes do processo de branqueamento kraft em reatores anaeróbios semi-contínuos, utilizando-se o procedimento desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993). Os resultados mostraram que as relações entre as concentrações iniciais e finais de organoclorados foram aproximadamente constantes e independentes das concentrações aplicadas. Observou-se também que concentrações de 1.200 mg/L de tetraclorocatecol e 1.100 mg/L de tetracloroguaiacol não inibiram completamente os reatores.

OLIVEIRA (1998) analisou a degradação de PCP por lodo proveniente de um reator UASB, tratando vinhaça e operando sob condições termofílicas ($55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Etanol foi utilizado como solvente para o PCP. Aproximadamente 100 % do PCP foi removido na presença de ácidos orgânicos voláteis (ácido acético, propiônico e butírico) e em torno de 80 % quando foi utilizada glicose.

DOONG & CHANG (2000) verificaram a influência de doadores de elétrons e concentração de microrganismos na desalogenação de tetracloreto de carbono. Foram utilizados como substrato auxiliar várias concentrações de acetato e glicose. Os resultados obtidos demonstraram que o aumento da concentração de

microrganismos tem efeito mais significativo na biotransformação de tetracloreto de carbono do que o aumento da concentração de substrato. O efeito do substrato foi significativo somente em ensaios com baixa concentração de biomassa e diminuiu inversamente com o aumento da concentração microbiana. A glicose foi a melhor fonte de carbono e energia em relação ao acetato.

3.8 ESTUDOS SOBRE DESALOGENAÇÃO REDUTIVA EM REATORES ANAERÓBIOS CONTÍNUOS

KRUME & BOYD (1988) estudaram a descloração redutiva de clorofenóis (mono, tri e pentaclorofenol) em três biorreatores anaeróbios ascendentes, sendo que os reatores possuíam meio suporte na parte central (esferas de vidro). Os clorofenóis foram utilizados como única fonte de carbono e o lodo foi adaptado por 2 anos a esses compostos. A concentração de substrato variou de 30 mg/L a 150 mg/L e o tempo de retenção hidráulico de 2 a 10 dias, obtendo-se eficiências maiores que 90 %. Os reatores foram operados por 350, 400 e 190 dias respectivamente, demonstrando que a atividade de descloração pode ser mantida por grandes períodos de tempo, utilizando clorofenóis como única fonte de carbono e energia.

FLORA et al. (1994) estudaram a degradação de clorofenóis em um reator anaeróbio de leito fluidizado com carvão ativado granular (GAC). O reator foi alimentado com ácido acético, fenol, 2-clorofenol (2-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) e 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP). O reator respondeu satisfatoriamente às mudanças dos parâmetros operacionais e atingiu eficiências maiores que 98 % na remoção de DQO. Como os microrganismos encontravam-se aderidos ao GAC, pôde-se manter altos tempos de retenção, aumentando-se as taxas de degradação dos clorofenóis. De acordo com os autores, o metabólito 4-clorofenol (4-CP) apresentou difícil metabolização e quando foi interrompida a adição de carvão, esse metabólito causou toxicidade, pois a capacidade de adsorção diminuiu.

HENDRIKSEN et al. (1992) estudaram a descloração de pentaclorofenol em 2 reatores UASB com volume de 2 L. O TDH foi de 2 dias e a taxa de recirculação de 1:16. Em um dos reatores a concentração de PCP na fase inicial foi de 3,0 mg/L, depois foi aumentada para 4,5 mg/L. A concentração inicial de fenol era de 15,0 mg/L e posteriormente foi aumentada para 22,5 mg/L. Um dos reatores foi

alimentado com 0,9 mg/L de glicose. Foi observada remoção de 50 % e 99,8 % no reator de controle e no reator com glicose respectivamente entre os dias 277 e 353 de operação. Devido à instabilidade do reator de controle, a remoção de PCP variou consideravelmente com o tempo. Não foi observada nenhuma lavagem ou perda de atividade durante aproximadamente 1 ano de operação no reator alimentado com glicose e a estabilidade foi superior nesse reator. De acordo com os resultados obtidos os autores concluíram que a adição de glicose estimulou a descloração, estabilizou o processo e garantiu a presença de uma quantidade suficiente de biomassa ativa imobilizada, confirmando a viabilidade do reator UASB em remover compostos altamente recalcitrantes, utilizando-se lodo convencional granular.

WU et al. (1993) analisaram a degradação de pentaclorofenol (PCP) em um reator UASB, utilizando acetato, propionato, butirato e metanol como fonte de carbono. Os resultados obtidos mostraram que grânulos anaeróbios estáveis podem desenvolver-se na presença de compostos xenobióticos tóxicos como PCP, utilizando-se ácidos voláteis e metanol como co-substrato. Os grânulos adaptados a PCP por um período de 200 dias apresentaram maior tolerância a inibição causada por PCP em relação à produção de metano e degradação de acetato, propionato e butirato, comparado com grânulos anaeróbios não adaptados a PCP. A remoção de PCP foi maior do que 99 % para concentrações afluentes de 40 mg/L a 60 mg/L.

DUFF et al. (1995) operaram 3 reatores UASB, com volume de 6 L, tempo de detenção hidráulico (TDH) de 3 dias e DQO de 1.200 mg/L. O reator de controle foi alimentado com água residuária sintética contendo fenol e nunca foi exposto ao PCP. O reator 2 foi alimentado com fenol e PCP em concentrações fixas de 500 mg/L e 1 mg/L respectivamente. O reator 3 com 500 mg/L de fenol e concentrações crescentes de 1 mg/L a 3 mg/L de PCP. Os reatores apresentaram operação estável no intervalo de concentrações testados e após 70 dias de operação, produziram um efluente contendo 3 monoclorofenol (3-CP) como único produto estável da decomposição de PCP. O aumento da concentração de PCP no afluente (reator 3) produziu períodos transientes nos quais PCP foi detectado no efluente, entretanto esses picos não excederam 0,5 mg/L de PCP. De acordo com os mesmos autores a habilidade desse tipo de reator para degradar clorofenóis multisubstituídos pode ser aplicada para tratamento de efluentes do

branqueamento com cloro. Utilizando o mesmo inóculo, foi observado, em testes de batelada, a inibição da metanogênese entre 2,0 mg/L e 3,0 mg/L de PCP.

SUIDAN et al. (1996) verificaram a remoção de 2-CP em um reator anaeróbio de leite fluidificado com carvão ativado (GAC). Acetato e fenol foram utilizados como fonte de carbono. Através de um "pulso" na entrada do reator, observou-se que o GAC adsorveu a maior parte do fenol e do 2-CP, enquanto o acetato não foi adsorvido. Embora a substituição do carvão tenha sido realizada para manter a qualidade do efluente e minimizar os efeitos inibitórios do 2-CP, a fase posterior demonstrou que a substituição não foi necessária, pois a DQO afluente foi removida devido a biodegradação.

FANG & CHAN (1997) estudaram a degradação de fenol em 5 reatores UASB, com volume de 0,15 L, sendo que 2 reatores utilizaram benzoato, 2 utilizaram acetato e o outro propionato como substrato. Os autores observaram níveis diferentes de toxicidade a fenol para cada substrato utilizado: 1.050 mg/L a 1.600 mg/L para o benzoato, menor do que 850 mg/L para o propionato e de 1.100 mg/L a 1.700 mg/L para o acetato. Abaixo desses níveis, fenol não causou inibição da atividade dos biogrânulos, mas acima, a inibição foi próxima a 100 %. Os efeitos tóxicos não foram permanentes.

DAMIANOVIC (1997) estudou a degradação e a influência de pentaclorofenol (PCP) em 2 reatores anaeróbios horizontais de leite fixo (RAHLF). Foi utilizado como inóculo um lodo previamente exposto a PCP. Glicose, ácido fórmico e acético foram utilizados como fonte de carbono. Os reatores foram submetidos a taxas crescentes de aplicação do tóxico de 0,05 mg/L a 2,59 mg/L dia para R₁ e de 0,06 mg/L a 4,15 mg/L dia para R₂. De acordo com os resultados obtidos, os 2 reatores apresentaram habilidade em desalogenar quase completamente PCP em seus metabólitos. Análises de amostras do lodo imobilizado, retiradas ao longo dos reatores, indicaram que a adsorção de PCP e metabólitos foi desprezível, comparada às quantidades estudadas.

DROSTE et al. (1998) verificaram a degradação individual de 2,3,4-TCP, 2,3,5-TCP, 2,3,6-TCP, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP e 3,5-DCP em 6 reatores UASB, com volume de 6,1 L, utilizando um inóculo não adaptado. Utilizou-se sacarose e ácido acético como fonte de carbono. A biomassa foi capaz de degradar significativas quantidades de TCPs. Exceto para cargas tóxicas, todos os TCPs foram geralmente transformados em seus metabólitos. Para cargas tóxicas, a remoção de clorofenóis diminuiu e o desempenho do reator se deteriorou. De acordo com os

autores, a toxicidade a clorofenóis foi reversível. Os tempos de recuperação completa foram de 2 a 5 dias quando as concentrações afluentes foram reduzidas a zero. Os compostos mais tóxicos foram: 2,4,5-TCP > 2,3,5-TCP > 2,3,4-TCP.

VALLECILLO et al. (1999) avaliaram a degradação de 2,4,6-TCP em um reator anaeróbio de leito fluidificado, utilizando como inóculo um lodo não adaptado e ácido acético como substrato auxiliar. Eficiências de remoção em torno de 80 % de 2,4,6-TCP e 90 % de remoção de DQO foram obtidas para TDH de 2,5 dias e TCO de 0,60 g DQO/L dia. Os autores, observaram, em testes de batelada, que as taxas de degradação de 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 4-CP e fenol foram de 10 a 15 vezes maiores quando foi utilizada fonte de carbono auxiliar. No caso de PCP essa taxa foi em torno de 5 vezes maior.

Apesar do processo anaeróbio ser amplamente estudado, no caso do tratamento de efluentes contendo compostos organoclorados muitos aspectos ainda precisam ser elucidados. Verifica-se nos trabalhos que foram citados nesta revisão da literatura, que em sua maioria, os resultados são bastante específicos às condições testadas. No caso da remoção de compostos organoclorados, ainda é muito difícil generalizar os resultados e determinar quais as formas de otimizar o processo de tratamento. Como previamente discutido, a degradação depende de vários fatores que geralmente foram analisados pelos pesquisadores em condições de operação bastante específicas, dificultando a comparação e extrapolação de resultados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresentam-se os procedimentos experimentais e métodos analíticos empregados durante a pesquisa.

A etapa experimental foi dividida em duas fases:

- Fase I: avaliou-se o desempenho de dois reatores UASB em escala de bancada, operando em paralelo, tratando licor negro diluído, proveniente do setor de polpação de uma indústria integrada de papel e celulose, enriquecido com os nutrientes essenciais para o processo anaeróbio. Essa fase teve a duração de 479 dias e os reatores foram monitorados continuamente.
- Fase II: avaliou-se o desempenho dos reatores utilizados na Fase I, tratando o mesmo substrato e, a um dos reatores, foi adicionada uma mistura contendo cinco compostos organoclorados. Essa fase teve a duração de 156 dias.

O objetivo da Fase I foi realizar o tratamento de efluentes simulados de uma indústria de pasta celulósica não branqueada e da Fase II de efluentes simulados de uma indústria de pasta celulósica branqueada.

O licor negro como base para a composição do efluente sintético já foi empregado por outros pesquisadores e mostrou-se adequado para estudos em escala de bancada do tratamento de efluentes de indústrias integradas de celulose e papel ou apenas de pasta celulósica (SIERRA-ALVAREZ, 1990; SPRINGER, 1996; NOLASCO, 1998). Observa-se que, após cozimento e polpação, o licor negro remanescente na polpa é extraído por lavagem, compondo, então, os efluentes hídricos resultantes da produção de fibras celulósicas. Além disto, seria difícil

preparar outro substrato sintético para esse experimento, pois os efluentes hídricos dessas indústrias são misturas muito complexas, que contém inúmeros compostos químicos derivados da lignina, resinas e outros materiais provenientes da madeira. Até mesmo a composição do solo da floresta originária da matéria-prima provoca influência, embora em pequeno grau, na qualidade dos efluentes hídricos.

O licor negro, por conter os reagentes químicos utilizados no processo e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira, pode simular satisfatoriamente esse tipo de efluente. Adicionalmente, deve-se considerar que o licor negro concentrado é estéril e bastante estável quando armazenado abaixo de 10 °C. Sua carga orgânica elevada, com DQO acima de 170.000 mg/L, permite que a preparação do efluente sintético se dê com pequenas quantidades. Assim, uma única coleta foi suficiente para obtenção do licor negro necessário para todo o experimento e, desta forma, evitou-se a introdução de incertezas decorrentes das variações naturais e provocadas por alterações no processo industrial que são encontradas na qualidade dos efluentes das fábricas.

Os compostos organoclorados utilizados foram: 2-clorofenol (2-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,6-diclorofenol (2,6-DCP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) e tetraclorocatecol (TeCC). Essas substâncias foram selecionadas baseadas nos seguintes critérios:

- compostos que são gerados por indústrias que utilizam cloro e/ou dióxido de cloro no branqueamento da pasta celulósica;
- compostos considerados tóxicos e que fizessem parte da lista de substâncias prioritárias da EPA²³;
- compostos disponíveis comercialmente na época do estudo;
- compostos utilizados por NOLASCO (1998) para o tratamento em um reator aeróbio.

O desempenho dos reatores foi avaliado em função da remoção de matéria orgânica expressa em DQO, alcalinidade, ácidos voláteis, pH, composição do biogás, exames microbiológicos do lodo e na Fase II, além desses parâmetros, a concentração de organoclorados afluente e efluente.

²³ Com exceção do 2-CP todos os outros compostos fenólicos clorados estão dentro da lista descritos por FISHER *et al.* (1996), passíveis de serem regulamentados pela EPA. Obs: na lista o composto 4-CP é o representante dos monoclórofenóis.

4.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Foram utilizados 2 reatores do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), sendo que cada reator possuía um volume total de 10,5 L. As faces frontal e dorsal de cada reator eram de acrílico transparente e as faces laterais de aço inoxidável. A zona de entrada era constituída de um tronco de pirâmide com 5,0 cm de altura, provida de uma placa de aço inoxidável perfurada para a distribuição uniforme do afluente. O corpo do reator, que possuía a forma prismática com 45 cm de altura e seção quadrada de 12 cm de lado, é destinado ao desenvolvimento da manta de lodo.

O separador gás-sólido-líquido encontrava-se a 50 cm da entrada do reator, construído de aço inoxidável e com formato de um prisma com faces laterais cortadas e sobrepostas, com o objetivo de facilitar a separação dos gases. O reator possuía 6 pontos de amostragem ao longo de seu perfil partindo da base a 14 cm, 24 cm, 34 cm, 59 cm e 73 cm respectivamente. Os reatores empregados foram projetados e utilizados inicialmente na pesquisa realizada por DEL NERY (1987).

Os reatores foram mantidos em uma cabine climatizada para evitar possíveis interferências causadas por variações de temperatura. A temperatura foi mantida a $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante o decorrer do experimento. A cabine foi construída com um "sanduíche" madeira-isopor-madeira, com uma área de aproximadamente 4,20 m². Foi equipada com dois ventiladores médios e dois aquecedores elétricos com potência de 1.400 W, controlados por um termostato desenvolvido com o objetivo de manter a temperatura homogênea e constante. O termostato foi desenvolvido para controlar os aquecedores acionando automaticamente o sistema liga-desliga. Esse sistema de controle foi projetado e construído no Laboratório de Fenômenos de Transportes do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC.

Na Fase II o reator alimentado com os compostos organoclorados foi mantido em outra cabine de madeira, que possuía um sistema de exaustão de gases, localizada no interior da cabine climatizada. Esse procedimento foi necessário devido ao forte odor e alta toxicidade dos compostos organoclorados.

A alimentação dos reatores foi realizada por bombas dosadoras da marca Wallace & Tiernan, modelo Premia 75, com vazão máxima de 1,5 L/h. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram a montagem e o fluxograma do experimento. A Figura 4.3 mostra as dimensões dos reatores UASB utilizados.

FIGURA 4.1 Montagem experimental. (a) detalhe da cabine de proteção contra material volatilizado; (b) detalhe do reator UASB.

FIGURA 4.2 Fluxograma da montagem experimental.

FIGURA 4.3 Dimensões dos reatores UASB utilizados.

4.3 INÓCULO

Os 2 reatores foram inoculados com lodo proveniente de sedimentos marinhos coletado em região salobra, no encontro de água salgada com água doce na Bacia do Macuco, no município de Santos - S. P. Esse sedimento foi escolhido a partir de resultados de testes em batelada realizados por GUAGLIANONI (1998). Esse lodo foi misturado com lodo proveniente de um reator UASB tratando esgoto sanitário.

O lodo marinho foi escolhido devido ao grande potencial em degradar compostos organoclorados e o lodo do reator UASB devido à diversificada microbiota. O objetivo da mistura foi a obtenção de uma microbiota bastante diversificada que fosse capaz de adaptar-se ao efluente utilizado.

A quantidade de lodo adicionada em cada reator foi de 4,5 L, sendo 44 % de lodo marinho e 56 % de lodo proveniente do reator UASB.

4.4 SUBSTRATO

4.4.1 FASE I

A partida dos reatores foi iniciada com o efluente do processo de branqueamento kraft de indústrias de papel e celulose. Esse efluente foi utilizado inicialmente porque as bactérias provenientes do lodo marinho encontravam-se previamente adaptadas a ele. Foi utilizado 50 % do efluente e 50 % de meio basal Zinder (Tabela 4.1) conforme procedimento adotado por GUAGLIANONI (1998).

Após 2 semanas de operação, o efluente foi gradativamente substituído pelo licor negro, diluído na proporção adequada para manter a DQO constante (Tabela 4.2). A substituição foi lenta, de maneira a não provocar "choques" nos reatores.

As composições dos efluentes do processo de branqueamento kraft e do licor negro bruto encontram-se nas Tabelas 4.3 e 4.4 respectivamente. A Tabela 4.5 apresenta algumas características do efluente sintético empregado neste trabalho. A seguir detalha-se a preparação do efluente sintético.

TABELA 4.1 Composição do meio basal Zinder.

Componentes	Quantidade – q.s.p. 1.000 mL de água padrão Milli-Q
NH ₄ Cl	0,5 g
KH ₂ PO ₄	0,4 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,1 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,05 g
Solução de resazurina 0,1 %	1,0 mL
Solução traço de metais	10,0 mL

Fonte: Adaptado de Zinder e colaboradores (1984)²⁴ citados por VAZOLLER (1995).

TABELA 4.2 Etapas da substituição do efluente.

Semana	Branqueamento (%)	Licor negro diluído (%)
1	100	0
2	100	0
3	80	20
4	60	40
5	40	60
6	20	80
7	0	100

TABELA 4.3 Composição do efluente do branqueamento kraft.

Parâmetro	Extração alcalina	Extração ácida
pH	9,3	2,5
DQO (mg/L)	1.224	1.132
DBO (mg/L)	510	562
Cor	227	107
Condutividade	2.810	4.720

Fonte: Composição fornecida pela indústria de papel e celulose.

²⁴ ZINDER, S.H.; SOWERS, K.R.; FERRY, J.G. (1984). *Methanosarcina thermophila* sp. nov. a thermophilic, acetotrophic, methane-producing bacterium. *International Journal of Systematic Bacteriology*, v. 35, p. 522-523.

TABELA 4.4 Composição do licor negro bruto.

Parâmetro	Valor
pH	13,6
DQO (mg/L)	173.500
DBO (mg/L)	33.478
Nitrogênio total (mg/L)	0
Sulfeto (mg/L)	4.400
Carbono inorgânico (mg/L)	3.055
Carbono total (mg/L)	61.325
Carbono orgânico total (mg/L)	58.270
Zn (mg/L)	0,88
Pb (mg/L)	2,10
Cd (mg/L)	0,62
Ni (mg/L)	2,18
Fe (mg/L)	4,40
Mn (mg/L)	2,28
Cu (mg/L)	0,74
Cr (mg/L)	1,30

Fonte: Composição fornecida pela indústria de papel e celulose.

➤ **Preparação do efluente sintético**

O licor negro coletado em uma indústria integrada de papel e celulose, produzindo polpa kraft por processo sulfato, foi mantido durante todo o período de armazenamento sob refrigeração a 4 °C.

Para preparação do efluente sintético, aproximadamente 10,0 mL de licor negro era adicionado a dois litros de água e o pH era então ajustado com ácido acético para o valor de 7,0. Posteriormente, esse meio era diluído em água, no volume adequado para manter a DQO nos valores desejados e, então, adicionava-se extrato de levedura, cloreto de amônio, fosfato de sódio monobásico e etanol. Esses nutrientes foram utilizados para suprir as quantidades de nitrogênio e fósforo recomendados para o processo anaeróbio ($C:N \Rightarrow 20:1$ a $30:1$; $N:P \Rightarrow 5:1$ a $7:1$ de acordo com FORESTI, 1994). A Tabela 4.5 apresenta a composição do substrato utilizado.

Deve-se considerar que não foram adicionados todos os nutrientes específicos para o crescimento das bactérias anaeróbias, porque o objetivo do trabalho foi manter um efluente próximo ao real. Na prática não é viável oferecer todas as condições ótimas para o desenvolvimento das bactérias, pois os custos seriam maiores e a operação necessitaria de controle mais intenso para manter todos os parâmetros nas faixas ótimas.

A preparação do efluente era realizada diariamente no mesmo horário e em um único tanque na Fase I. Durante a Fase II, o substrato era dividido em dois tanques, pois a um deles eram adicionados os compostos organoclorados.

TABELA 4.5 Características do substrato utilizado.

Parâmetro	Valor
pH	6,8 - 7,2
DQO (mg/L)	1.400
DBO (mg/L)	800
nitrogênio total (mg/L)	33,2
sulfeto (mg/L)	8,8
fósforo (mg/L)	6,5

Inicialmente foi adicionado ao efluente, acetato de sódio, que foi posteriormente substituído por etanol. Essa substituição foi necessária porque nos meses iniciais de operação o efluente apresentou problemas de aumento de pH após o preparo. Verificou-se que esse aumento provavelmente foi provocado pelo acetato de sódio que foi utilizado inicialmente. Após 4 meses de operação o acetato foi substituído por etanol e assim o pH tornou-se estável. O etanol foi utilizado como fonte de carbono auxiliar com objetivo de solubilizar os compostos organoclorados.

Outro fator que deve ser considerado é que como o pH do licor negro bruto é muito alto (Tabela 4.4) para o processo anaeróbio, utilizou-se inicialmente ácido sulfúrico para que seu valor atingisse a faixa de operação mais adequada. Entretanto, por esse ácido ser bastante forte, poderiam ocorrer reações secundárias com o efluente, alterando assim a composição inicial do mesmo. Posteriormente, o ácido sulfúrico foi substituído por ácido acético, que é um ácido mais fraco, acarretando menos reações secundárias.

Nesta etapa experimental os dois reatores foram alimentados com o efluente descrito na Tabela 4.5. Além disto, analisou-se a degradação do afluente ao reator

para garantir a eficiência de remoção real. Analisou-se a degradação através de DQO durante um período de 72 h.

4.4.2 FASE II

Nesta etapa um dos reatores foi alimentado com o substrato descrito anteriormente (controle) e o outro recebeu além desse substrato, uma mistura de compostos clorados selecionados para fornecer a concentração desejada de organoclorados. A Tabela 4.6 apresenta a descrição dos compostos utilizados. Todos os produtos foram fornecidos pela Sigma – Aldrich.

TABELA 4.6 Compostos organoclorados utilizados.

Nome do composto*	Fórmula	Peso Molecular
2-clorofenol (99 %)	C_6H_5OCl	128,56
2,4-diclorofenol (99 %)	$C_6H_4OCl_2$	163,00
2,6-diclorofenol (99 %)	$C_6H_4OCl_2$	163,00
2,4,6-triclorofenol (98 %)	$C_6H_3OCl_3$	197,45
tetraclorocatecol (98 %)	$C_6H_2O_2Cl_4$	247,89

* Entre parêntesis encontra-se a pureza do produto, conforme informações do fornecedor.

➤ Preparação da solução estoque de organoclorados

Cada um dos organoclorados era pesado (exceto o 2-clorofenol, que é líquido) em balança analítica, em seguida, eram adicionadas as quantidades estipuladas de etanol, misturando-os em conjunto em um balão volumétrico. O 2-CP foi dosado com o auxílio de uma micropipeta. Essa solução estoque foi mantida sob refrigeração a 4 °C em um frasco de vidro bem vedado e revestido externamente com papel alumínio. A solução estoque foi utilizada no decorrer do experimento e, posteriormente, preparou-se outra solução utilizando-se o mesmo procedimento.

As alíquotas de solução estoque eram adicionadas ao substrato de acordo com a concentração desejada, entretanto, a concentração total de etanol foi mantida constante em ambos os reatores durante o experimento.

4.5 OPERAÇÃO DOS REATORES

4.5.1 FASE I

Iniciou-se a operação com o efluente descrito na Tabela 4.5, com uma DQO média de 800 mg/L. Após 5 meses de operação a DQO média foi aumentada para 1.200 mg/L e, posteriormente, após 2 meses para 1.400 mg/L. O tempo de detenção hidráulico inicial foi de 48 h. Quando os reatores tornaram-se estáveis, diminuiu-se o tempo de detenção gradativamente para 24 h (Tabela 4.7).

TABELA 4.7 Taxas de carregamento hidráulico, orgânico e tempo de detenção.

Dias	TCH (m ³ /dia m ³)	TCO (kg DQO/dia m ³)	TDH (h)
0 a 56	0,50	0,40	48
57 a 84	0,50	0,60	48
85 a 126	0,50	0,70	48
127 a 146	0,60	0,84	40
147 a 168	0,75	1,00	32
169 a 189	1,00	1,40	24
190 a 195	0,75	1,00	32
196 a 635	0,60	0,84	40

TCH: taxa de carregamento hidráulico; TCO: taxa carregamento orgânico; TDH: tempo de detenção hidráulico.

As mudanças na carga orgânica e tempo de detenção hidráulico foram realizadas em função da resposta dos reatores às eficiências de remoção de DQO e aos demais parâmetros analisados.

Os tanques de alimentação eram lavados antes do preparo do substrato para evitar contaminação ou acúmulo de sólidos. As mangueiras de silicone eram limpas uma ou duas vezes por semana, evitando-se assim entupimentos e variações nas vazões. A substituição das mangueiras foi realizada quando necessário no decorrer do experimento. As vazões eram freqüentemente aferidas para garantir uma alimentação estável e constante.

As análises físico-químicas para o monitoramento dos reatores e a freqüência para sua realização encontram-se na Tabela 4.8.

TABELA 4.8 Análises para o monitoramento dos reatores.

Parâmetro	Local de coleta	Frequência	Método
Temperatura	Ambiente	Diária	Leitura direta
pH	Afluente e efluente	Diária	Potenciométrico
Alcalinidade	Efluente	2X semana	Titulométrico (descrita em 4.6.1)
Ácidos voláteis	Efluente	2X semana	Titulométrico (descrita em 4.6.1)
DQO	Afluente e efluente	3X semana	Espectrofotométrico (descrita em 4.6.1)
Composição dos Gases	Saída de gás	3X semana	CG (descrita em 4.6.2.1)
Exame microbiológico do lodo	Lodo	3 meses	Metodologia descrita 4.6.5
Concentração de organoclorados*	Afluente e efluente	2X semana	CG (descrita em 4.6.2.2)

* realizada somente na Fase II.

4.5.2 FASE II

Nesta etapa a DQO média afluente aos reatores foi mantida em torno de 1.400 mg/L. Aumentou-se gradativamente na entrada do reator 2, ao longo do período compreendido nessa fase, a concentração dos compostos organoclorados, seguindo-se a progressão apresentada na Tabela 4.9. O reator 1 foi alimentado com o mesmo substrato utilizado na Fase I, sem adição dos compostos organoclorados.

No início da Fase II foram utilizadas concentrações de 0,50 mg/L de cada composto individual, totalizando 2,50 mg/L de compostos fenólicos clorados. Após 97 dias do início da Fase II a concentração individual de cada composto foi de 3,00 mg/L, totalizando 15,00 mg/L. Essa concentração foi mantida constante até o final do experimento.

Nesta pesquisa, utilizou-se a concentração máxima de organoclorados de 15,00 mg/L, um valor representativo de efluentes de indústrias de pasta celulósica branqueada. A concentração em efluentes do estágio de branqueamento, geralmente é superior a esse valor, entretanto, o efluente final encontra-se diluído e as concentrações na entrada da E.T.E. freqüentemente são menores. ROSA (1997) analisou a concentração de AOX em efluentes de 5 fábricas de papel e celulose

que utilizaram diferentes seqüências de branqueamento. A concentração de AOX no 1º estágio de branqueamento variou de 233,60 mg/L a 17,80 mg/L e na entrada da E.T.E. de 66,30 mg/L a 0,19 mg/L, dependendo da indústria e das condições de operação.

As análises físico-químicas e a freqüência de sua realização para o monitoramento dos reatores foram análogas às descritas na Fase I. Durante a Fase II foram realizadas também análises cromatográficas para monitoramento da variação da concentração de organoclorados no afluente e efluente ao reator. Foi realizado um exame de microscopia eletrônica de varredura no lodo dos dois reatores para verificar a influência dos compostos organoclorados no desenvolvimento da microbiota anaeróbia.

TABELA 4.9 Aumento da concentração de compostos organoclorados no reator.

Dias	2-CP (mg/L)	2,4-DCP (mg/L)	2,6-DCP (mg/L)	2,4,6-TCP (mg/L)	TeCC (mg/L)	Total (mg/L)
1 a 29	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	2,50
30 a 47	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	3,75
48 a 61	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	5,00
62 a 75	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	7,50
76 a 85	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	10,00
86 a 96	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	12,50
97 a 156	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	15,00

4.6 ANÁLISES REALIZADAS PARA MONITORAMENTO DOS REATORES

4.6.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As determinações de DQO (Demanda Química de Oxigênio) foram realizadas pelo método do refluxo fechado, um método colorimétrico, descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995 (Método 5220 D). Utilizou-se os procedimentos e kits da Hach (Hach Company, EUA). A eficiência de remoção de DQO foi calculada da seguinte forma (equação 4.1):

$$\% \frac{\text{eficiência de}}{\text{remoção de DQO}} = \frac{\text{DQO afluente} - \text{DQO efluente}}{\text{DQO afluente}} \quad (4.1)$$

O potencial hidrogeniônico (pH) foi monitorado pelo método potenciométrico, utilizando-se um medidor de pH digital marca Corning, modelo 320.

As concentrações de ácidos voláteis e alcalinidade foram determinadas através de métodos titulométricos. Os ácidos voláteis totais (AVT) foram analisados de acordo com metodologia descrita por DILALLO & ALBERTSON (1961). As determinações de alcalinidade a bicarbonato foram realizadas de acordo com o método descrito por RIPLEY et al. (1986). As concentrações de ácidos voláteis totais estão expressas como mg de ácido acético (Hac)/L e as concentrações de alcalinidade a bicarbonato em mg CaCO₃/L. Todas as análises físico-químicas foram realizadas em duplicata.

4.6.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

4.6.2.1 ANÁLISE DO BIOGÁS

O gás metano produzido pelo metabolismo anaeróbio foi monitorado através de cromatografia gasosa. Inicialmente foi utilizado um cromatógrafo HP 5890 e devido a problemas de disponibilidade do equipamento, as análises do biogás passaram a ser realizadas no cromatógrafo Gow Mac.

Foram, portanto, utilizados dois cromatógrafos diferentes: um Gow Mac equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Porapak Q (2 m X ¼" – 80 a 100 mesh) e um HP5890 com detector de ionização de chama (FID) e coluna Porapak Q (2 m X ¼" – 80 a 100 mesh).

As condições de operação do cromatógrafo Gow Mac foram:

- Vazão do gás de arraste (H₂): 60 mL/min
 - Temperatura do detector: 80 °C
 - Temperatura do injetor: 70 °C
 - Temperatura do forno: 50 °C
 - Volume de injeção: 0,50 mL

As condições de operação do cromatógrafo HP 5890 foram:

- Vazão dos gases:

- Gás de arraste: nitrogênio (N₂): 30 mL/min
- hidrogênio (H₂): 30 mL/min
- ar sintético: 300 mL/s
- Temperatura do detector: 150 °C
- Temperatura do injetor: 130 °C
- Temperatura do forno: 130 °C
- Volume de injeção: 0,50 mL

4.6.2.2 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

Para a determinação de diclorofenol, triclorofenol e tetraclorocatecol foi utilizado um cromatógrafo a gás HP5890 série II, equipado com detector de captura de elétrons (ECD) e coluna capilar SPB-5 (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm; Supelco).

Como gás de arraste utilizou-se hidrogênio, à vazão de 4 mL/min, e nitrogênio como gás auxiliar, à vazão de 30 mL/min. As análises foram baseadas na técnica desenvolvida por DAMIANOVIC (1997) para o PCP e seus metabólitos. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC pelos técnicos responsáveis por essa atividade.

As amostras coletadas (afluente e efluente) foram mantidas em frascos lacrados, envoltos em papel alumínio, congeladas em freezer até a análise.

A uma alíquota de 6 mL de amostra foram adicionados 900 mg de NaCl para diminuir a solubilidade do composto orgânico na fase aquosa e facilitar a separação de fases. A amostra era então acidificada através da adição de 2 gotas de solução concentrada de H₂SO₄, garantindo assim, que os compostos organoclorados ficassem na forma ácida (covalente) e, portanto, solúvel em solvente orgânico. Utilizou-se n-hexano grau HPLC como solvente extrator.

As misturas foram agitadas por 1 minuto, à velocidade máxima em agitador Vortex e centrifugadas por 1 min a 3.000 r.p.m., para efetivar a separação entre as fases orgânica e aquosa.

Após a extração, 1,0 mL da fase orgânica límpida foi transferida para balões volumétricos de 2 mL, aos quais adicionava-se 1,0 mL de solução etérea de diazometano, preparada de acordo com CASEY (1990).

Os tubos foram mantidos fechados por 40 minutos, à temperatura ambiente. Então as soluções foram evaporadas sob fluxo de nitrogênio, até o volume de

1,0 mL. Alíquotas de 1,0 µl foram injetadas no cromatógrafo. As amostras foram analisadas em duplicata.

O diazometano foi utilizado para derivatização dos compostos clorados e seus metabólitos em éteres metílicos, tornando-os mais voláteis. Para a preparação do diazometano foi utilizado o composto Diazald (Sigma–Aldrich) N-metil-N-nitroso-para-tolueno sulfonamida ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$).

As condições de temperatura utilizadas foram:

- Temperatura do injetor: 280 °C
- Temperatura do detector: 300 °C
- Temperatura do forno: 90 °C (0 min) – 200 °C (2 min), 6° C/min

Os tempos de retenção para cada substância, nessas condições, foram os seguintes:

- 2,4-diclorofenol: 8,20 minutos
- 2,6-diclorofenol: 6,56 minutos
- 2,4,6-triclorofenol: 9,11 minutos
- tetraclorocatecol: 16,9 minutos
- 2,6-dibromofenol (padrão interno): 9,98 minutos

Os resultados obtidos foram expressos em mg/L. Para isto, foram preparadas curvas de calibração para cada substância individualmente. As curvas de calibração foram obtidas utilizando-se os fatores de resposta de cada substância (área substância/área do padrão interno, 2,6-dibromofenol) em função da concentração injetada expressa em mg/L. As curvas de calibração e um cromatograma típico são apresentados no ANEXO A.

É importante salientar que o limite de detecção para o 2,4-DCP, 2,6-DCP e TeCC foi de 0,02 mg/L e para o 2,4,6-TCP foi de 0,002 mg/L.

Concentrações encontradas abaixo desses valores foram consideradas como traço.

O 2-clorofenol foi analisado separadamente em um cromatógrafo HP 6890, equipado com detector de ionização de chama, pois essa substância não foi detectada pelo detector de captura de elétrons nas condições acima citadas. Foi utilizada uma coluna HP INNOWAX (30m X 0,25 mm X 0,25 µm). A metodologia utilizada foi desenvolvida pelos técnicos responsáveis pela cromatografia do Laboratório de Processos Biológicos.

A uma amostra de 2,0 mL foi adicionado aproximadamente 1,0 g de NaCl para diminuir a solubilidade do composto orgânico na fase aquosa e facilitar a separação de fases. Como padrão interno utilizou-se uma solução de ácido crotônico (700 mg/L). A amostra era então acidificada através da adição de 0,5 mL de solução de H₂SO₄ (1M). Posteriormente adicionava-se 0,6 mL de éter etílico.

As misturas foram agitadas e, posteriormente, centrifugadas para efetivar a separação da fração orgânica da aquosa.

Após a extração, alíquotas de 1,0 µL da fração orgânica foram injetadas no cromatógrafo. As amostras foram analisadas em duplicata.

As condições de operação utilizadas foram:

- Temperatura do injetor: 250 °C; razão de split: 1:20
- Temperatura do detector: 300 °C
- Temperatura do forno: 100 °C (3 min) – 180 °C (5 min), 5 °C/min
- Fluxo de gás de arraste na coluna (H₂): 2,0 mL/min

O tempo de retenção para o 2-clorofenol foi de: 15,7 minutos

A curva de calibração foi preparada de maneira análoga à dos demais compostos organoclorados. O limite de detecção para o 2-clorofenol foi de 0,002 mg/L. Concentrações encontradas abaixo desse valor foram consideradas como traço.

4.6.3 TESTE DE DEGRADAÇÃO DO SUBSTRATO

Analisou-se a degradação natural do substrato no reservatório afluyente com o objetivo de garantir a eficiência real de remoção de DQO.

Preparou-se o substrato conforme descrito no item 4.4.1 e foram realizadas análises de DQO imediatamente após o preparo. Foram realizadas análises de DQO, em triplicata, após 12 h, 24 h, 48 h e 72 h.

O reservatório contendo o substrato foi mantido na temperatura de operação dos reatores.

4.6.4 TESTE DE ADSORÇÃO NO LODO

A determinação dos compostos organoclorados no lodo do reator teve como objetivo avaliar a capacidade de acúmulo e degradação de tais substâncias.

Foram retiradas amostras do lodo após os 156 dias de operação com os compostos organoclorados. As amostras foram centrifugadas por aproximadamente 10 minutos e o sobrenadante descartado. Adicionou-se então água destilada e centrifugou-se novamente descartando o sobrenadante.

Em seguida, adicionou-se 3 mL de solução alcalina de NaOH 0,1 M. As amostras foram agitadas e permaneceram em contato com a solução de NaOH por aproximadamente 2 h. A amostra foi transferida para outro frasco e realizou-se o procedimento descrito no item 4.6.2.2 para análise dos compostos organoclorados.

As análises foram realizadas em triplicata.

4.6.5 EXAMES MICROBIOLÓGICOS DO LODO

O desenvolvimento do consórcio microbiano foi monitorado através de análises de microscopia ótica de luz comum e por contraste de fase. Após 134 dias de operação com os compostos clorados foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura. As análises das amostras por microscopia ótica comum, de contraste de fase e fluorescência foram realizadas em um aparelho marca Olympus modelo BH2.

Para a realização de microscopia ótica foi utilizada uma técnica de preparação de lâminas em que uma solução 2 % de ágar liquefeito era disposto na superfície da lâmina e, após solidificação, a alíquota da amostra era derramada sobre uma superfície gelatinosa, e uma lamínula colocada sobre a amostra a ser analisada. Essa técnica descrita pela DSM²⁵ citada por VAZOLLER (1995) possibilitava que o excesso de água fosse absorvido pela gelatina, melhorando a qualidade da observação e realização de fotografias.

As análises sob microscopia de fluorescência, empregando-se uma lâmpada ultravioleta, eram feitas rapidamente colocando-se diretamente na lâmina alíquotas do meio cultivado e cobrindo-as com lamínula. As observações realizadas através de microscopia ótica foram realizadas com o seguinte aumento: ocular 10, objetiva 100 e zoom 1,25.

As análises das amostras através de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um aparelho da marca Zeiss, modelo DSM-960 em 20 KV e

²⁵ DSM – DEUTSCHE SAMMLUNG VON MIKROORGANISMEN UND ZELLKULTUREN GMBH-DSM (1991). Curso: Scientific services of culture collections – The DSM experience. Fundação Tropical de Pesquisas "André Tosello", Campinas, SP.

fotografadas com um vídeo processador de cópias Mitsubishi, com chapa fotográfica Fuji CK 100 s.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras eram submetidas a um tratamento prévio antes da observação. Inicialmente, as amostras eram fixadas em solução de glutaraldeído (Sigma-Aldrich) 2,5 % em tampão fosfato 0,1 M (pH 7,3) por um período de 5 horas, à temperatura de 4° C. Após fixação, as amostras eram submetidas a lavagem em tampão fosfato gelado 0,1 M (pH 7,3) por 10 minutos. Repetiu-se essa lavagem por mais duas vezes. A seguir, o material foi desidratado em uma série gradativa de alcoóis em diversas concentrações vol/vol (50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 % e 100 %), permanecendo cerca de 10 minutos em cada concentração. Repetiu-se a desidratação em álcool 100 % mais duas vezes.

Desidratadas, as amostras eram secas com HMDS (hexametildisilano). Para isto, adicionou-se o HMDS (menos de 0,5 mL) ao material por 30 segundos, duas vezes seguidas. O HMDS foi rapidamente retirado e as amostras foram secas a temperatura ambiente por 10 minutos. Depois de secas, as amostras foram coladas utilizando-se esmalte incolor para unhas, em suportes específicos de alumínio. Posteriormente, as amostras foram recobertas por uma camada de ouro (99,99 %), em um metalizador.

A metodologia descrita foi desenvolvida por NATION (1983) e modificada por ARAÚJO (1995). Nessas referências podem ser encontrados os detalhes dos procedimentos aqui resumidos. Nas análises realizadas através de microscopia eletrônica de varredura o aumento variou de 1.000X a 5.000X.

Os exames das morfologias dos microrganismos e sua relação com os gêneros metanogênicos basearam-se nas informações contidas em BERGEY'S (1988).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o período experimental, que foi dividido em duas fases: Fase I e Fase II. A Fase I correspondeu ao período de operação dos reatores, tratando licor negro diluído, enriquecido com nutrientes essenciais (Tabela 4.5). A Fase II correspondeu ao período de introdução da mistura, contendo cinco compostos organoclorados (Tabela 4.6) a um dos reatores.

Para facilitar a apresentação e visualização dos resultados, a Fase I foi dividida em 4 etapas. A Etapa 1 correspondeu ao período de partida dos reatores e adaptação do consórcio anaeróbio ao efluente utilizado. Na Etapa 2, aumentou-se a taxa de carregamento orgânico (TCO) e, posteriormente, a taxa de carregamento hidráulico (TCH), avaliando-se assim as taxas mais adequadas ao tratamento. A partir da escolha das taxas de carregamento (Etapa 2), as TCO e TCH foram mantidas constantes na Etapa 3. O principal objetivo da Etapa 3 foi manter as condições de operação constantes, verificar o desempenho e estabilidade dos reatores por um período de tempo longo antes da introdução dos compostos organoclorados. A Etapa 4 não foi planejada, entretanto, devido a problemas com o termostato, ocorreu um choque térmico na cabine climatizada. O choque térmico acarretou acidificação dos reatores e, então, foi necessário adiar a introdução dos compostos organoclorados. Após a recuperação dos reatores, iniciou-se a Fase II, com a introdução gradativa dos compostos organoclorados. Conforme descrito no Capítulo 4, a Fase I teve a duração de 479 dias e a Fase II de 156 dias, totalizando 635 dias de operação contínua dos reatores.

As mudanças nas condições experimentais foram realizadas em função do desempenho dos reatores ao efluente utilizado. Deve-se considerar que o licor negro é considerado tóxico às células metanogênicas e o período de partida e estabilização dos reatores foi mais lento do que o esperado. Além disso, apesar da porcentagem de metano no biogás estabilizar-se após determinado período de operação, a produção de gás foi relativamente baixa durante o experimento.

Na prática, não foi possível medir a vazão de gás produzida, pois as tentativas de medir pequenos volumes foram imprecisas. Monitorou-se, então, a porcentagem de metano no biogás durante todo o experimento e, quando essa porcentagem tornou-se constante, considerou-se que os reatores estavam estáveis em relação a esse parâmetro.

Deve-se salientar que os pontos experimentais dos gráficos apresentados nas Fases I e II foram unidos por linhas somente para facilitar a visualização do comportamento da curva. Não foram realizadas medições intermediárias, nem efetuados ajustes nas curvas, não havendo, portanto, garantia de que os valores intermediários entre dois pontos consecutivos possam ser obtidos por interpolação de valores.

No decorrer da discussão dos resultados, são citadas referências bibliográficas eventualmente não citadas na revisão da literatura. Essas referências não foram consideradas importantes para a pesquisa como um todo, somente alguns resultados específicos foram utilizados para comparação e discussão.

Em alguns casos, no decorrer deste capítulo, foram utilizados os valores médios dos parâmetros monitorados, seguidos do desvio padrão. Nesse caso, considerou-se que 68,26 % dos pontos medidos estão compreendidos no intervalo citado. Os valores dos parâmetros monitorados na fase experimental encontram-se no Anexo B.

5.1.1 TESTE DE DEGRADAÇÃO DO SUBSTRATO

Com o objetivo de garantir a eficiência real de remoção de DQO dos reatores, analisou-se a degradação natural do substrato no reservatório afluente (descrito no item 4.6.3). Para tal, verificou-se a degradação através de análises de DQO durante um período de 72 h após o preparo. A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos.

TABELA 5.1 Análise da degradação do substrato utilizado.

Período (h)	DQO (mg/L)
0	1.442
12	1.432
24	1.400
48	1.385
72	1.370

Pode-se verificar através dos resultados obtidos (Tabela 5.1), que a degradação natural observada após 48 h da preparação do substrato foi de 4 % e após 72 h não ultrapassou 5 %. Assim, pode-se garantir que a degradação do substrato no reservatório afluente não foi superior a 5 %.

5.2 FASE I

Esta fase teve como principal objetivo colocar os reatores 1 (R1) e 2 (R2) em condições de operação estáveis, semelhantes e verificar seu desempenho durante um período longo de operação contínua. Os dois reatores utilizaram o mesmo substrato nesta fase e as condições de operação foram exatamente as mesmas durante 479 dias de operação contínua. Entende-se por condições estáveis quando os reatores apresentaram valores de remoção de DQO e demais parâmetros monitorados com mesma magnitude e com pequena variação de um dia para outro.

5.2.1 ETAPA 1

Esta etapa correspondeu ao período de partida dos reatores e adaptação do consórcio anaeróbio ao efluente utilizado. As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam a variação da DQO, eficiência de remoção de DQO, pH, taxa de carregamento orgânico (TCO) e hidráulico (TCH), alcalinidade, ácidos voláteis e concentração de metano (CH_4) no biogás entre os dias 1º e 126º.

A partir do 43º dia de operação, o efluente inicial foi totalmente substituído pelo licor negro diluído, e a DQO de entrada foi mantida constante até o 56º dia (Figura 5.1a).

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 5.1 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 1^o e 126^o.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 5.2 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 1º e 126º.

Entre os dias 1º e 56º, a DQO média na entrada dos reatores foi mantida em (799±8) mg/L e na saída diminuiu gradativamente, como pode ser observado na Figura 5.1(a). A eficiência de remoção de DQO aumentou significativamente nesse período (Figura 5.1b). A eficiência no reator 1 aumentou de 40 % para 87 % e no reator 2 de 39 % para 86 %. O pH na entrada (Figura 5.1c) manteve-se entre 6,9 e 7,5. O pH na saída manteve-se entre 8,3 e 8,5 (R1) e entre 8,3 e 8,6 (R2).

Durante o período inicial de operação (dias 1º a 56º), a taxa de carregamento hidráulico (TCH) foi mantida constante em torno de 0,50 m³/dia m³ e a taxa de carregamento orgânico (TCO) foi mantida em 0,40 kg DQO/dia m³ (Figura 5.1d). A alcalinidade nos reatores oscilou entre 585 mg/L e 675 mg/L (Figura 5.2a). A concentração média de ácidos voláteis no R1 foi de (76±2) mg/L e no R2 de (73±3) mg/L (Figura 5.2b).

A concentração de metano no biogás aumentou nos reatores 1 e 2, entretanto, manteve-se bastante instável, como pode ser observado na Figura 5.2(c). No caso do R2, a variação na concentração foi mais significativa (2,7 µmol/mL a 23,8 µmol/mL) do que no R1 (2,8 µmol/mL a 13,4 µmol/mL). Apesar da maior oscilação da concentração no reator 2, a concentração de metano foi mais elevada nesse reator.

A partir do 57º dia de operação, aumentou-se gradativamente a DQO de entrada (Figura 5.1a). Entre os dias 57º e 84º, manteve-se a TCH constante e aumentou-se gradativamente a TCO (Figura 5.1d). A DQO média na entrada nesse período foi de (1.199±7) mg/L. A DQO média na saída do reator 1 foi de (174±10) mg/L e do reator 2 foi de (183±21) mg/L. A eficiência média de remoção no R1 manteve-se em torno de (85±1) % e no R2 em (85±2) % (Figura 5.1b).

Pode-se verificar (Figura 5.1a) que a DQO na saída manteve-se estável independente da DQO na entrada. Apesar do aumento da DQO na entrada (em torno de 50 %), a eficiência média de remoção aumentou consideravelmente em relação aos dias 1º e 56º. O pH na entrada manteve-se entre 6,9 e 7,2. O pH na saída aumentou, sendo que os valores máximos e mínimos nos reatores foram de 9,0 e 8,6 (Figura 5.1c).

A alcalinidade manteve-se entre 630 mg/L e 675 mg/L (R1) e entre 608 mg/L e 675 mg/L (R2), com tendência a estabilidade (Figura 5.2a). A concentração de ácidos voláteis no R1 diminuiu ligeiramente de 80 mg/L para 74 mg/L e no R2 de 76 mg/L para 74 mg/L (Figura 5.2b). A concentração de metano no biogás

continuou bastante instável (Figura 5.2c), oscilando no R1 entre 7,7 $\mu\text{mol/mL}$ e 24,6 $\mu\text{mol/mL}$ e no R2 entre 4,9 $\mu\text{mol/mL}$ e 17,9 $\mu\text{mol/mL}$.

Entre os dias 85º e 126º, aumentou-se a DQO de entrada para 1.400 mg/L e consequentemente a TCO, mantendo-se a TCH constante (Figuras 5.1a e 5.1d). A eficiência de remoção de DQO no reator 1 manteve-se entre 84 % e 90 % e no reator 2 entre 84 % e 92 % (Figura 5.1b). O pH na saída manteve-se entre 8,8 e 9,2 nos dois reatores, como pode ser observado na Figura 5.1(c).

A alcalinidade no R1 aumentou de 675 mg/L para 720 mg/L e no R2 de 630 mg/L para 720 mg/L (Figura 5.2a). A concentração de ácidos voláteis no R1 diminuiu de 74 mg/L para 65 mg/L e no R2 de 71 mg/L para 65 mg/L (Figura 5.2b). A concentração de metano no biogás aumentou significativamente (Figura 5.2c), passando de 9,2 $\mu\text{mol/mL}$ para 37,8 $\mu\text{mol/mL}$ no reator 1 e de 8,1 $\mu\text{mol/mL}$ para 35,0 $\mu\text{mol/mL}$ no reator 2.

A Tabela 5.2 apresenta os valores médios dos parâmetros monitorados entre os dias 57º e 126º. Não foi considerado o período entre os dias 1º e 56º para o cálculo dos valores médios, pois esse período correspondeu à partida dos reatores. Analisando-se a Etapa 1 de maneira global, manteve-se a TCH constante em torno de 0,50 $\text{m}^3/\text{dia m}^3$ e variou-se a taxa de carregamento orgânico (TCO) de 0,40 a 0,70 kg DQO/dia m^3 (Figura 5.1d).

Apesar do aumento da DQO de entrada (Figura 5.1a), a eficiência de remoção aumentou e manteve-se relativamente estável (Figura 5.1b). A eficiência de remoção média nessa etapa, após o período de partida foi de (86 ± 2) % no R1 e de (86 ± 3) % no R2. O reator 1 atingiu remoção de 90 % e o reator 2 de 92 % (Tabela 5.2). O pH na saída dos reatores aumentou, apesar do pH na entrada ter sido mantido entre 6,8 e 7,2 (Tabela 5.2). A alcalinidade no reator 1 oscilou entre 720 mg/L e 630 mg/L e no reator 2 entre 720 mg/L e 608 mg/L, com ligeira tendência de aumento (Tabela 5.2).

A concentração de ácidos voláteis apresentou pequena diminuição no mesmo período (Figura 5.2b). A concentração média no R1 foi de (72 ± 5) mg/L e no R2 foi de (70 ± 4) mg/L (Tabela 5.2). A produção de metano foi bastante instável, os valores máximos e mínimos foram significativamente distintos, como pode ser verificado na Tabela 5.2. A produção média de metano aumentou significativamente entre os dias 85º e 126º.

TABELA 5.2 Valores médios monitorados entre os dias 57^o e 126^o (Fase I).

Parâmetro	Reator 1		Reator 2	
	n = 30		n = 30	
DQO _{entrada} (mg/L)	x _m = 1.319 S _{n-1} = 100	max = 1.410 min = 1.187	x _m = 1.310 S _{n-1} = 100	max = 1.410 min = 1.187
	n = 30		n = 30	
DQO _{saída} (mg/L)	x _m = 183 S _{n-1} = 25	max = 228 min = 137	x _m = 177 S _{n-1} = 29	max = 224 min = 112
	n = 30		n = 30	
Eficiência remoção DQO (%)	x _m = 86 S _{n-1} = 2	max = 90 min = 84	x _m = 86 S _{n-1} = 3	max = 92 min = 83
	n = 30		n = 30	
pH _{entrada}	max = 7,2 min = 6,8		max = 7,2 min = 6,8	
	n = 30		n = 30	
pH _{saída}	max = 9,2 min = 8,6		max = 9,2 min = 8,6	
	n = 20		n = 20	
Alcalinidade (mg/L)	x _m = 692 S _{n-1} = 28	max = 720 min = 630	x _m = 678 S _{n-1} = 37	max = 720 min = 608
	n = 20		n = 20	
Ácidos voláteis (mg/L)	x _m = 72 S _{n-1} = 5	max = 80 min = 65	x _m = 70 S _{n-1} = 4	max = 76 min = 65
	n = 30		n = 30	
Concentração de metano (μmol/mL)	x _m = 20,0 S _{n-1} = 9,6	max = 37,8 min = 7,7	x _m = 20,3 S _{n-1} = 8,1	max = 35,0 min = 4,9

X_m: média; S_{n-1}: desvio padrão; max e min: valores máximo e mínimo no período; número de observações.

5.2.1.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 1

A Figura 5.3 apresenta as correlações entre os valores de remoção de DQO, concentração de metano no biogás, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis nos reatores 1 e 2 entre os dias 1^o e 126^o.

FIGURA 5.3 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 1: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis.

As eficiências de remoção de DQO nos reatores 1 e 2 apresentaram boa correlação (Figura 5.3a), demonstrando que os reatores comportaram-se de maneira semelhante em relação a este parâmetro. O intervalo de variação da eficiência foi semelhante nos R1 (40 % a 90 %) e R2 (39 % a 90 %).

Para a concentração de metano a correlação entre os reatores não foi tão satisfatória. A Figura 5.3(b) mostra que ambos reatores apresentaram a mesma tendência, porém os valores da concentração de metano no reator 2, em geral, foram superiores às do reator 1. Apesar da correlação não ter sido elevada, o intervalo de variação da concentração nos R1 (2,8 μmol/mL a 37,8 μmol/mL) e R2 (2,7 μmol/mL a 35,0 μmol/mL) não foi significativamente diferente.

A alcalinidade e a concentração de ácidos voláteis apresentaram praticamente o mesmo comportamento (Figuras 5.3c,d). Na maioria dos casos os valores obtidos no reator 1 foram superiores aos obtidos no reator 2. Entretanto, o intervalo de variação nos dois reatores foi o mesmo para a alcalinidade (R1, R2: 585 mg/L a 720 mg/L) e concentração de ácidos voláteis (R1, R2: 65 mg/L a 78 mg/L).

5.2.2 ETAPA 2

Esta etapa correspondeu ao período de escolha das taxas de carregamento hidráulico, para o substrato empregado, que permitissem o melhor funcionamento dos reatores, considerando-se os diversos aspectos operacionais e de desempenho.

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam a variação da DQO, eficiência de remoção de DQO, pH, taxa de carregamento orgânico (TCO) e hidráulico (TCH), alcalinidade, ácidos voláteis e concentração de CH₄ no biogás entre os dias 127^o e 195^o.

A partir do 127^o dia de operação, manteve-se a DQO de entrada constante em torno de 1.400 mg/L (Figura 5.4a) e diminuiu-se o tempo de detenção hidráulico (TDH) dos reatores. As variações nas taxas de carregamento hidráulico (TCH) e orgânico (TCO) podem ser observadas na Figura 5.4(d).

Durante os dias 127^o e 147^o foram mantidas constantes as TCH e TCO em torno de 0,60 m³/dia m³ e 0,84 kg DQO/dia m³ respectivamente.

A eficiência de remoção de DQO diminuiu (Figura 5.4b), mesmo mantendo-se a DQO de entrada constante (Figura 5.4a). A remoção no reator 1 diminuiu de 90 % para 79 % e no reator 2 de 90 % para 81 %. O pH na saída diminuiu (Figura 5.4c) nos dois reatores de 9,2 para 9,0.

A alcalinidade média nos reatores manteve-se em (727±12) mg/L (Figura 5.5a). A concentração média de ácidos voláteis no reator 1 foi de (67±2) mg/L e no reator 2 de (64±1) mg/L (Figura 5.5b). A concentração de metano no biogás tornou-se mais estável como pode ser observado na Figura 5.5(c). No reator 1, a concentração oscilou entre 34,3 µmol/mL e 37,6 µmol/mL e no reator 2 manteve-se mais estável, sendo que a média foi (35,0±0,5) µmol/mL.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 5.4 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 127º e 195º.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 5.5 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 127º e 195º.

No período entre os dias 148^o e 168^o, as TCH e TCO foram aumentadas para 0,75 m³/dia m³ e 1,00 kg DQO/dia m³ respectivamente (Figura 5.4d). A eficiência média de remoção de DQO no R1 foi de (77±1) % e no R2 de (78±1) % (Figura 5.4b). O pH na saída diminuiu de 9,0 para 8,5 nos dois reatores (Figura 5.4b).

A alcalinidade apresentou ligeira tendência de diminuição, de 720 mg/L para 675 mg/L nos R1 e R2, como pode ser verificado na Figura 5.5(a). A concentração média de ácidos voláteis nos dois reatores foi de (68±2) mg/L (Figura 5.5b). A concentração de metano no biogás aumentou, mantendo-se entre 34,1 µmol/mL e 39,5 µmol/mL (R1) e entre 34,9 µmol/mL e 38,8 µmol/mL (R2).

Durante os dias 169^o e 189^o as TCH e TCO foram aumentadas para 1,00 m³/dia m³ e 1,40 kg DQO/dia m³ respectivamente (Figura 5.4d).

A DQO média na saída do reator 1 foi de (333±21) mg/L e do reator 2 de (338±11) mg/L. A eficiência média de remoção de DQO foi de (76±1) % nos dois reatores. A remoção de DQO no reator 1 manteve-se entre 75 % e 79 % e no reator 2 entre 75 % e 77 % (Figura 5.4b). O pH na entrada manteve-se entre 6,9 e 7,1. O pH na saída dos reatores manteve-se entre 8,4 e 8,6 (Figura 5.4c).

A alcalinidade média no reator 1 foi de (679±9) mg/L e no reator 2 oscilou entre 675 mg/L e 720 mg/L (Figura 5.5a). A concentração média de ácidos voláteis foi de (72±2) mg/L nos dois reatores, com pequena tendência de aumento (Figura 5.5b). A produção de metano no reator 1 oscilou entre 34,5 µmol/mL e 38,8 µmol/mL e no reator 2 entre 34,7 µmol/mL e 38,9 µmol/mL (Figura 5.5c).

A partir destes resultados, pode-se verificar uma diminuição de aproximadamente 10 % na eficiência média de remoção de DQO, em relação aos dias 85^o e 126^o, para o reator 1 e uma diminuição de 12 % para o reator 2. Tal fato pode ser atribuído ao aumento das taxas de carregamento.

Dependendo das condições finais exigidas para o tratamento, a eficiência de 77 % pode ser bastante satisfatória, considerando que o licor negro possui componentes bastante tóxicos ao consórcio metanogênico.

Os resultados obtidos no presente estudo também foram observados por GROVER et al. (1999), em cujos experimentos o aumento da carga orgânica

resultou em diminuição da eficiência de remoção de DQO. De acordo com os autores citados, aumentando-se as taxas de carregamento, aumenta-se a concentração de ligninas (presentes no licor negro) e a maior concentração pode inibir o consórcio anaeróbio.

Observa-se ainda que, normalmente, o tratamento anaeróbio seria seguido de pós-tratamento em uma ETE industrial. Assim, a eficiência obtida no presente estudo, pode ser considerada satisfatória. Deve-se considerar ainda que, apesar do aumento da DQO na saída, os reatores mantiveram-se estáveis.

Para melhor avaliação do alcance dos resultados obtidos é importante que sejam lembrados alguns aspectos relativos à toxicidade de efluentes de indústria de pasta celulósica, suas causas e efeitos.

Os compostos resultantes da polpação da madeira para fabricação de pasta celulósica, branqueada ou não, são derivados da lignina, taninos e resinas constituintes da madeira. Esses compostos são altamente tóxicos para as metanoarqueas, conforme relato de diversos autores (SIERRA-ALVAREZ, 1990; KOVACS & VOSS, 1992; RINTALA & LEPISTÖ, 1992; LIVER & HALL, 1996; KORTEKAAS et al. 1998a,b).

Águas residuárias provenientes da polpação soda, são menos biodegradáveis e causam maior inibição às metanoarqueas, quando comparadas àquelas derivadas da polpação termomecânica. Essa toxicidade do licor de polpação soda quando comparado aos efluentes da polpação termomecânica, demonstra que o contato da madeira com alcali aumenta a toxicidade de seus derivados (SIERRA-ALVAREZ, 1990).

A toxicidade aquática gerada por efluentes da polpação termomecânica é atribuída principalmente às resinas ácidas (KOVACS & VOSS, 1992). Os compostos resinosos, os quais são desprendidos das fibras, sob condições de polpação alcalina, são importantes constituintes da fração apolar do licor negro. A fração de resinas da madeira tem demonstrado ser altamente inibitória às metanoarqueas (SIERRA-ALVAREZ, 1990).

Segundo KORTEKAAS et al. (1998b), os licores alcalinos da polpação são problemáticos para o tratamento anaeróbio, devido a sua toxicidade às metanoarqueas e a sua grande fração de lignina inerte.

Os resultados obtidos com a variação das taxas de carregamento hidráulico e orgânico permitiram concluir que a TCH de $0,60 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$ e a TCO de $0,84 \text{ Kg DQO}/\text{dia m}^3$ forneciam desempenho mais seguro para o prosseguimento do trabalho (introdução dos compostos organoclorados). Portanto, a partir do 190º dia de operação as taxas foram mantidas constantes nesses valores como pode ser verificado na Figura 5.4(d).

Entre os dias 190º e 195º, a eficiência média de remoção de DQO manteve-se em $(77 \pm 2) \%$ nos dois reatores. A DQO média na saída foi de $(320 \pm 28) \text{ mg/L}$ (R1) e de $(321 \pm 26) \text{ mg/L}$ (R2). A alcalinidade média foi de $(687 \pm 16) \text{ mg/L}$ (R1) e 675 mg/L (R2), enquanto a concentração média de ácidos voláteis manteve-se em $(75 \pm 1) \text{ mg/L}$ nos reatores 1 e 2.

A Tabela 5.3 apresenta os valores médios dos parâmetros monitorados entre os dias 127º e 195º. Analisando-se a Etapa 2 de maneira global, diminuiu-se o tempo de detenção hidráulico e, portanto, foram aumentadas as TCO e TCH (Figura 5.4 d).

A eficiência média de remoção de DQO (Tabela 5.3) foi maior em relação à Etapa 1 (sem considerar o período de partida), entretanto, a eficiência mínima diminuiu consideravelmente com o aumento das taxas de carregamento (Tabelas 5.2 e 5.3). O pH na saída diminuiu e estabilizou-se (Figura 5.4c), mantendo-se entre 8,4 e 9,2 (R1, R2).

A alcalinidade nos reatores oscilou entre 675 mg/L e 743 mg/L , sendo que os valores máximos e mínimos foram superiores aos da Etapa 1 (Tabela 5.2). A concentração média de ácidos voláteis no reator 1 foi de $(69 \pm 3) \text{ mg/L}$ e no reator 2 de $(69 \pm 4) \text{ mg/L}$ (Tabela 5.3). Os valores médios da concentração de ácidos foram próximos aos obtidos na Etapa 1 (Tabela 5.2).

A concentração de metano no biogás começou a estabilizar-se (Figura 5.5c), os valores máximos e mínimos podem ser observados na Tabela 5.3. Estes valores foram superiores aos obtidos na Etapa 1 (Tabela 5.2).

TABELA 5.3 Valores médios monitorados entre os dias 127º e 195º (Fase I).

Parâmetro	Reator 1		Reator 2	
	n = 30		n = 30	
DQO _{entrada} (mg/L)	X _m = 1.399 S _{n-1} = 6	max = 1.411 min = 1.390	X _m = 1.399 S _{n-1} = 6	max = 1.411 min = 1.390
DQO _{saída} (mg/L)	X _m = 288 S _{n-1} = 65	max = 352 min = 140	X _m = 284 S _{n-1} = 68	max = 353 min = 139
Eficiência remoção DQO (%)	X _m = 79 S _{n-1} = 5	max = 90 min = 75	X _m = 80 S _{n-1} = 5	max = 90 min = 75
pH _{entrada}		n = 30 max = 7,1 min = 6,8		n = 30 max = 7,1 min = 6,8
pH _{saída}		n = 30 max = 9,2 min = 8,4		n = 30 max = 9,2 min = 8,4
Alcalinidade (mg/L)	X _m = 700 S _{n-1} = 23	n = 20 max = 743 min = 675	X _m = 703 S _{n-1} = 23	n = 20 max = 743 min = 675
Ácidos voláteis (mg/L)	X _m = 69 S _{n-1} = 3	n = 20 max = 76 min = 65	X _m = 69 S _{n-1} = 4	n = 20 max = 76 min = 63
Concentração de metano (μmol/mL)	X _m = 36,3 S _{n-1} = 1,8	n = 30 max = 38,5 min = 34,0	X _m = 36,5 S _{n-1} = 1,7	n = 30 max = 39,7 min = 34,3

X_m: média; S_{n-1}: desvio padrão; max e min: valores máximo e mínimo no período; n: número de observações.

5.2.2.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 2

A Figura 5.6 apresenta as correlações entre os valores de remoção de DQO, concentração de metano no biogás, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis nos reatores 1 e 2 entre os dias 127º e 195º.

FIGURA 5.6 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 2: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis.

As eficiências de remoção de DQO nos reatores 1 e 2 apresentaram boa correlação (Figura 5.6a), demonstrando que ambos reatores comportaram-se de maneira semelhante em relação a esse parâmetro. O intervalo de variação foi o mesmo nos reatores 1 e 2 (75 % a 90 %).

As correlações entre os valores da concentração de metano no biogás e alcalinidade foram muito baixas. Tal fato, demonstra apenas uma tendência de um reator comportar-se diferente do outro em relação a esses parâmetros (Figura 5.6b,c). A Figura 5.6(c) mostra que os reatores apresentaram a mesma tendência, sendo que o intervalo de variação da alcalinidade foi o mesmo nos R1 e R2 (675 mg/L a 743 mg/L). No caso da concentração de metano, o intervalo de

variação não foi significativamente diferente no R1 (34,0 $\mu\text{mol/mL}$ a 38,5 $\mu\text{mol/mL}$) e no R2 (34,3 $\mu\text{mol/mL}$ a 39,70 $\mu\text{mol/mL}$).

A correlação entre os valores da concentração de ácidos voláteis indica um comportamento semelhante dos reatores com relação a esse parâmetro. A Figura 5.6(d) demonstra que ambos apresentaram a mesma tendência. O intervalo de variação da concentração de ácidos voláteis foi semelhante no R1 (65 mg/L a 75 mg/L) e no R2 (63 mg/L a 76 mg/L).

5.2.3 ETAPA 3

Nesta etapa foram mantidas as condições de operação constantes e foram analisados o desempenho e a estabilidade dos reatores nessas condições antes da introdução dos compostos organoclorados.

As Figura 5.7 e 5.8 apresentam a variação da DQO, eficiência de remoção de DQO, pH, taxa de carregamento orgânico (TCO) e hidráulico (TCH), alcalinidade, ácidos voláteis e concentração de CH_4 no biogás entre os dias 196º e 434º.

A partir do 196º dia foram mantidas as TCH e TCO constantes (Figura 5.7d), em torno de 0,60 $\text{m}^3/\text{dia m}^3$ e 0,84 Kg DQO/dia m^3 respectivamente. No período entre os dias 196º e 240º, a eficiência média de remoção de DQO no R1 foi de (81 $\pm$ 2) % e no reator 2 de (80 $\pm$ 2) % (Figura 5.7b). A DQO na saída (Figura 5.7a) manteve-se entre 225 mg/L e 295 mg/L (R1) e entre 208 mg/L e 325 mg/L (R2).

O pH na entrada dos reatores manteve-se entre 6,8 e 7,1 e na saída entre 8,3 e 8,5 (Figura 5.7c). A alcalinidade oscilou entre 630 mg/L e 698 mg/L (R1) e entre 608 mg/L e 675 mg/L (R2), como pode ser observado na Figura 5.8(a). A concentração média de ácidos voláteis no reator 1 foi de (75 $\pm$ 1) mg/L e no reator 2 de (77 $\pm$ 1) mg/L (Figura 5.8b). A concentração de metano no biogás do reator 1 oscilou entre 36,6 $\mu\text{mol/mL}$ e 41,1 $\mu\text{mol/mL}$ e no reator 2 entre 36,4 $\mu\text{mol/mL}$ e 41,4 $\mu\text{mol/mL}$ (Figura 5.8c).

Entre os dias 241º e 312º, a eficiência média de remoção de DQO nos reatores aumentou para (84 $\pm$ 1) % (Figura 5.7b). A DQO média na saída do R1 foi de (224 $\pm$ 14) mg/L e do R2 de (229 $\pm$ 13) mg/L (Figura 5.7a). O pH na entrada foi mantido entre 6,8 e 7,1. O pH na saída (Figura 5.7c) manteve-se entre 8,2 e 8,4 (R1) e entre 8,2 e 8,3 (R2).

FIGURA 5.7 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 196^o e 434^o.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 5.8 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 196^o e 434^o.

A alcalinidade no reator 1 oscilou entre 653 mg/L e 540 mg/L e no reator 2 entre 653 mg/L e 563 mg/L, com leve tendência de diminuição nesse período (Figura 5.8a). A concentração média de ácidos voláteis manteve-se praticamente constante em torno de (76 ± 2) mg/L nos dois reatores (Figura 5.8b). A concentração de metano no biogás estabilizou-se a partir do 253º dia de operação, o valor médio obtido no reator 1 foi de $(36,7 \pm 1,2)$ $\mu\text{mol/mL}$ e no reator 2 de $(36,8 \pm 1,3)$ $\mu\text{mol/mL}$ (Figura 5.8c).

No período entre os dias 313º e 434º, a eficiência média de remoção de DQO no reator 1 aumentou para (86 ± 2) % e no reator 2 para (88 ± 1) %. A DQO na saída (Figura 5.7a) manteve-se entre 153 mg/L e 238 mg/L (R1) e entre 126 mg/L e 196 mg/L (R2).

Deve-se considerar que foram mantidas as mesmas condições de operação (TCH e TCO) a partir do dia 196º, ou seja, este aumento da eficiência de remoção foi ocasionado pelo próprio metabolismo anaeróbio. Pode-se verificar, portanto, que os reatores apresentaram capacidade de recuperação após mudanças na taxa de carregamento.

Segundo DORICA & ELLIOTT (1994), nos efluentes de indústrias de papel e celulose, a toxicidade dos componentes presentes no efluente é uma consideração importante. Entretanto, a adaptação do lodo diminui substancialmente o grau de inibição. De acordo com SPEECE (1996), o fator "chave" para um tratamento estável e eficiente de efluente contendo elevada toxicidade é fornecer um adequado fator de segurança biológico ao sistema, ou seja um alto tempo de retenção celular. Segundo o mesmo autor, com a adaptação adequada, a concentração de certos tóxicos pode ser até 10 vezes maior em um ambiente adaptado.

No mesmo período (dias 313º a 434º), o pH na entrada dos reatores foi mantido entre 6,9 e 7,1. O pH na saída manteve-se entre 8,1 e 8,3. A alcalinidade nos reatores oscilou (Figura 5.8a) entre 540 mg/L e 675 mg/L, com pequena tendência de aumento. A concentração média de ácidos voláteis nos R1 e R2 foi de (76 ± 2) mg/L (Figura 5.8b). A concentração média de metano no biogás manteve-se constante no reator 1 em torno de $(36,6 \pm 0,4)$ $\mu\text{mol/mL}$ e no reator 2 em torno de $(36,7 \pm 0,3)$ $\mu\text{mol/mL}$ (Figura 5.8c).

A Tabela 5.4 apresenta os valores médios dos parâmetros monitorados entre os dias 196º e 434º. Analisando-se a Etapa 3 de maneira global, manteve-se

as TCH e TCO constantes (Figura 5.7d) em torno de $0,60 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$ e $0,84 \text{ Kg DQO}/\text{dia m}^3$ respectivamente.

TABELA 5.4 Valores médios monitorados entre os dias 196º e 434º (Fase I).

Parâmetro	Reator 1		Reator 2	
	n = 100		n = 100	
DQO _{entrada} (mg/L)	$x_m = 1.399$ $S_{n-1} = 9$	max = 1.420 min = 1.378	$x_m = 1.399$ $S_{n-1} = 9$	max = 1.420 min = 1.378
DQO _{saída} (mg/L)	$x_m = 214$ $S_{n-1} = 33$	max = 295 min = 153	$x_m = 206$ $S_{n-1} = 46$	max = 323 min = 126
Eficiência remoção DQO (%)	$x_m = 85$ $S_{n-1} = 2$	max = 89 min = 79	$x_m = 85$ $S_{n-1} = 3$	max = 91 min = 77
pH _{entrada}		n = 100 max = 7,1 min = 6,8		n = 100 max = 7,1 min = 6,8
pH _{saída}		n = 100 max = 8,5 min = 8,1		n = 100 max = 8,5 min = 8,1
Alcalinidade (mg/L)	$x_m = 619$ $S_{n-1} = 32$	n = 68 max = 698 min = 540	$x_m = 621$ $S_{n-1} = 33$	n = 68 max = 675 min = 540
Ácidos voláteis (mg/L)	$x_m = 76$ $S_{n-1} = 2$	n = 68 max = 80 min = 74	$x_m = 76$ $S_{n-1} = 2$	n = 68 max = 78 min = 74
Concentração de metano ($\mu\text{mol/mL}$)	$x_m = 37,0$ $S_{n-1} = 1,1$	n = 100 max = 41,1 min = 35,8	$x_m = 36,9$ $S_{n-1} = 1,1$	n = 100 max = 41,4 min = 36,0

x_m : média; S_{n-1} : desvio padrão; max e min: valores máximo e mínimo no período; n: número de observações.

A DQO na saída diminuiu (Figura 5.7a), a eficiência de remoção aumentou e manteve-se relativamente estável. Os valores máximos e mínimos de eficiência de remoção de DQO foram significativamente distintos (Tabela 5.4). Pode-se verificar

que, apesar da queda na eficiência, com a variação das taxas de carregamento, os reatores apresentaram capacidade de recuperação. A eficiência média de remoção de DQO aumentou em relação à Etapa 2 (Tabela 5.3).

O pH na saída diminuiu (Figura 5.7c) e tornou-se praticamente estável. Os valores máximos e mínimos oscilaram entre 8,5 e 8,1. A alcalinidade média no reator 1 foi de (619 ± 32) mg/L e no reator 2 de (621 ± 33) mg/L. Os valores máximos e mínimos podem ser observados na Tabela 5.4. A alcalinidade média diminuiu em relação à Etapa 2 (Tabela 5.3).

A concentração média de ácidos voláteis nos reatores foi de (76 ± 2) mg/L e manteve-se relativamente estável nessa etapa (Figura 5.7b). Comparando-se com a Etapa 2, a concentração média de ácidos voláteis aumentou ligeiramente (Tabelas 5.3 e 5.4). A concentração de metano no biogás oscilou entre $41,1 \mu\text{mol/mL}$ e $35,8 \mu\text{mol/mL}$ (R1) e entre $41,4 \mu\text{mol/mL}$ e $36,1 \mu\text{mol/mL}$ (R2), como pode ser verificado na Tabela 5.4. A produção média de metano foi praticamente a mesma nos dois reatores. A concentração de metano no biogás manteve-se estável em relação à Etapa 2.

5.2.3.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE a Etapa 3

A Figura 5.9 apresenta as correlações entre os valores de remoção de DQO, concentração de metano no biogás, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis nos reatores 1 e 2 entre os dias 196º e 434º.

As eficiências de remoção de DQO nos reatores 1 e 2 não apresentaram uma correlação tão elevada nessa etapa em relação às anteriores (Figura 5.9a). No entanto, a tendência é a mesma, sendo que a eficiência de remoção manteve-se na mesma faixa nos R1 (79 % a 89 %) e R2 (77 % a 91 %).

A correlação entre a concentração de metano no biogás foi razoável, os reatores apresentaram comportamento semelhante em relação a esse parâmetro (Figura 5.9b). O intervalo de variação foi praticamente o mesmo nos R1 ($35,8 \mu\text{mol/mL}$ a $41,1 \mu\text{mol/mL}$) e R2 ($36,0 \mu\text{mol/mL}$ a $41,4 \mu\text{mol/mL}$).

Os valores de alcalinidade obtidos nos reatores 1 e 2 não apresentaram boa correlação (Figura 5.9c). Deve-se considerar, que os reatores apresentaram a mesma tendência, sendo que o intervalo de variação foi ligeiramente superior no R1 (540 mg/L a 698 mg/L) em relação ao R2 (540 mg/L a 675 mg/L).

Os valores da concentração de ácidos voláteis nos reatores 1 e 2 não apresentaram nenhuma correlação (Figura 5.9d). Entretanto, a concentração de ácidos manteve-se na mesma faixa nos R1 (74 mg/L a 80 mg/L) e R2 (74 mg/L a 78 mg/L).

FIGURA 5.9 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 3: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis.

5.2.4 ETAPA 4

Esta etapa não foi planejada, entretanto, devido a problemas com o termostato da cabine climatizada, a temperatura ambiente mantida a $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$, aumentou para $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$, mantendo-se nesse patamar por aproximadamente 6 h, acarretando um choque térmico nos reatores no 435º dia de operação.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam a variação da DQO, eficiência de remoção de DQO, pH, taxa de carregamento orgânico (TCO) e hidráulico (TCH), alcalinidade, ácidos voláteis, concentração de CH_4 no biogás entre os dias 435º e 479º.

Pode-se verificar (Figura 5.10c) que o pH na saída dos reatores diminuiu consideravelmente no 435º dia, principalmente no caso do reator 1. O pH na saída do reator 1 diminuiu para 4,7 e do reator 2 para 5,7, acarretando assim diminuição da eficiência de remoção de DQO (Figura 5.10b). Tal fato pode ser explicado pelo choque térmico ocorrido. Após o choque, ocorreu acidificação dos reatores, ou seja, provavelmente a alta temperatura inibiu as metanoarqueas.

De acordo com SPEECE (1996), a conversão de acetato a metano é mais dependente da temperatura do que a formação de acetato. Tal fato, pode ser explicado porque o metabolismo das células acidogênicas é menos sensível à temperatura do que das células metanogênicas. Segundo o mesmo autor, a sensibilidade à temperatura aumenta com o aumento da taxa de carregamento.

O efeito do choque térmico depende de fatores como: elevação da temperatura aplicada, tempo de exposição e composição bacteriana do lodo. Para temperaturas que excedem o valor máximo de crescimento, a taxa de decaimento excede a taxa de crescimento das bactérias, resultando em uma diminuição da atividade do lodo e, conseqüentemente, na capacidade de remoção do reator (VISSER et al., 1993).

Para recuperar o sistema adicionou-se solução de bicarbonato de sódio para favorecer o aumento do pH e, conseqüentemente, fornecer condições para recuperação da atividade das metanoarqueas, pois o intervalo ótimo de pH recomendado deve estar entre 6,5 a 8,2. Deve-se considerar ainda que, o aumento da temperatura pode provocar alterações na velocidade do metabolismo das bactérias, afetar a solubilidade dos substratos e, portanto, a disponibilidade de nutrientes no meio. O parâmetro cinético diretamente afetado pela temperatura é a velocidade específica de utilização do substrato.

A adição de bicarbonato de sódio foi mantida durante 7 dias para garantir a alcalinidade necessária e, em seguida, o pH na saída aumentou gradativamente (Figura 5.10c). Entretanto, os reatores permaneceram instáveis em relação à remoção de DQO, como pode ser verificado na Figura 5.10(b).

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 5.10 Variação: (a) DQO, (b) eficiência, (c) pH e (d) taxa de carregamento orgânico e hidráulico entre os dias 435º e 479º.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 5.11 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis e (c) produção de metano entre os dias 435^o e 479^o.

Entre os dias 435^o e 479^o a eficiência de remoção de DQO no reator 1 diminuiu para 25 % imediatamente após o choque térmico. O reator 2 apresentou queda na eficiência após alguns dias, sendo que a eficiência mínima obtida foi de 72 % (Figura 5.10b). Pode-se verificar que, apesar da instabilidade, o consórcio anaeróbio recuperou-se e o reator 1 atingiu eficiência de 75 % e o reator 2 de 87 %.

A DQO na saída do reator 1 foi de 1.053 mg/L e do reator 2 de 196 mg/L no 436^o dia de operação. A partir do 443^o dia, a DQO na saída do reator 1 começou a diminuir, ao contrário do que ocorreu no reator 2, pois a DQO aumentou para 392 mg/L (Figura 5.10a). A seguir, a DQO diminuiu gradativamente nos dois reatores. No 478^o dia de operação, a DQO no R1 foi de 350 mg/L e no R2 de 280 mg/L, com tendência à estabilidade.

O pH na saída aumentou imediatamente devido à adição de bicarbonato de sódio (Figura 5.10c). Entretanto, a alcalinidade e a concentração de ácidos voláteis mantiveram-se instáveis (Figuras 5.11a,b).

A alcalinidade aumentou gradativamente de 90 mg/L para 495 mg/L (R1) e de 90 mg/L para 450 mg/L (R2). Até o 459^o dia, a alcalinidade no reator 1 foi menor do que no reator 2, entretanto, a partir do 463^o dia esse comportamento se inverteu. A concentração de ácidos voláteis no R1 diminuiu de 199 mg/L para 104 mg/L e no R2 de 173 mg/L para 91 mg/L. A concentração de ácidos voláteis apresentou maior oscilação e sempre foi superior no reator 1 em relação ao reator 2 (Figura 5.11b). Alguns relatos da literatura confirmam os resultados do presente estudo, nos quais a elevação da temperatura resultou em diminuição da eficiência de remoção.

LESCURE et al. (1988)²⁶ apud VISSER et al. (1993) observaram que um reator anaeróbio em escala real, operando a 36 °C, exposto à temperatura de 50 °C por 7 h, apresentou diminuição na eficiência de remoção de DQO de 85 % para 45 %.

VISSER et al. (1993) estudaram o efeito de choques térmicos em um reator UASB, com volume de 5,75 L, operando à temperatura de 30 °C, utilizando acetato, butirado, propionato e sulfato como substratos. De acordo com os autores, um choque térmico de 45 °C, por um período de 8 a 9 h, não afetou o desempenho do reator. Para a temperatura de 55 °C, ocorreu séria queda na eficiência de remoção de DQO e na produção de metano, o pH efluente caiu de 7,8 para 7,2. Para um

²⁶LESCURE, J. P.; DELANNOY, D.; VERRIER, D.; ALBGNAC, G. (1988). Consequence of a thermal accident on the microbial activity of an industrial anaerobic filter. In: *Poster Papers Fifth Int. Symp. on Anaerobic Digestion*, Bologna, Italy, 22-26, May 1988, p.211-214.

choque de 65 °C, a eficiência de remoção de DQO diminuiu drasticamente e a produção de metano diminuiu para zero, sendo que o pH efluente caiu de 7,8 para 6,7. Além disso, de acordo com os resultados obtidos pelos autores, a taxa de recuperação, após o choque térmico, foi controlada pela taxa de crescimento bacteriano e a metanogênese foi mais sensível do que a redução de sulfato.

Entre os dias 435^o e 479^o, a concentração de metano no biogás do reator 1 oscilou significativamente (Figura 5.11c). O reator 2 apresentou pequena diminuição da concentração de metano logo após o choque térmico, mas manteve-se estável a seguir. O reator 1 apresentou, imediatamente, queda significativa na concentração e recuperou-se mais lentamente.

A concentração de metano no biogás do R1 aumentou gradativamente de 15,6 µmol/mL para 36,9 µmol/mL e do R2 de 34,0 µmol/mL para 36,7 µmol/mL (Figura 5.11c). Deve-se considerar, entretanto, que os reatores foram submetidos às mesmas condições de choque e apresentaram desempenhos diferentes.

Pode-se verificar que nesse período a alcalinidade aumentou gradativamente (Figura 5.11a). Tal fato, ocorreu inicialmente devido à adição de bicarbonato e, posteriormente, o sistema recuperou o equilíbrio. Consequentemente, a concentração de ácidos voláteis diminuiu (Figura 5.11 b) e tornou-se praticamente estável.

Apesar do pH na saída estar na faixa adequada de operação, a recuperação da eficiência de remoção de DQO foi mais lenta (Figura 5.10b). Provavelmente, com a inibição da metanogênese, os ácidos ficaram acumulados no sistema. Portanto, para que a DQO na saída diminuísse, as metanoarqueas deveriam consumir os ácidos presentes no meio e produzir metano, reequilibrando as relações entre a microbiota presente no sistema.

Deve-se considerar ainda que, apesar dos dois reatores estarem operando em condições idênticas, o reator 1 apresentou queda na eficiência de remoção de DQO bem mais significativa do que o reator 2. Além disso, o reator 2 demorou alguns dias para apresentar queda na eficiência, que no caso do reator 1 foi imediata (Figura 5.10b). Os valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros monitorados nos reatores encontram-se na Tabela 5.5. Pode-se verificar que a média nessa etapa não é representativa na maioria dos casos, pois os parâmetros oscilaram significativamente.

TABELA 5.5 Valores médios monitorados entre os dias 435º e 479º (Fase I).

Parâmetro	Reator 1		Reator 2	
	n = 20		n = 20	
DQO _{entrada} (mg/L)	$x_m = 1.401$ $S_{n-1} = 5$	max = 1.410 min = 1.390	$x_m = 1.401$ $S_{n-1} = 5$	max = 1.410 min = 1.390
DQO _{saída} (mg/L)	$x_m = 551$ $S_{n-1} = 230$	max = 1.055 min = 350	$x_m = 280$ $S_{n-1} = 60$	max = 392 min = 182
Eficiência remoção DQO (%)	$x_m = 61$ $S_{n-1} = 16$	max = 75 min = 25	$x_m = 80$ $S_{n-1} = 4$	max = 87 min = 72
pH _{entrada}		n = 20 max = 7,5 min = 6,9		n = 20 max = 7,5 min = 6,9
pH _{saída}		n = 20 max = 7,4 min = 4,7		n = 20 max = 7,7 min = 5,7
Alcalinidade (mg/L)	$x_m = 294$ $S_{n-1} = 178$	n = 13 max = 540 min = 90	$x_m = 301$ $S_{n-1} = 134$	n = 13 max = 450 min = 90
Ácidos voláteis (mg/L)	$x_m = 139$ $S_{n-1} = 33$	n = 13 max = 199 min = 104	$x_m = 113$ $S_{n-1} = 30$	n = 13 max = 173 min = 87
Concentração de metano ($\mu\text{mol/mL}$)	$x_m = 26,7$ $S_{n-1} = 6,3$	n = 20 max = 36,9 min = 15,6	$x_m = 35,5$ $S_{n-1} = 0,7$	n = 20 max = 36,7 min = 34,0

X_m : média; S_{n-1} : desvio padrão; max e min: valores máximo e mínimo no período; n: número de observações.

5.2.4.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A ETAPA 4

A Figura 5.12 apresenta as correlações entre os valores de remoção de DQO, concentração de metano no biogás, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis nos reatores 1 e 2 entre os dias 435º e 479º.

FIGURA 5.12 Correlações entre R1 e R2 na Etapa 4: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis.

As eficiências de remoção de DQO nos reatores 1 e 2 não apresentaram correlação nessa etapa (Figura 5.12a), demonstrando que os reatores comportaram-se de maneira distinta em relação a esse parâmetro após o choque térmico. Esse comportamento não era esperado, pois os reatores utilizavam o mesmo substrato, operavam nas mesmas condições e foram submetidos a mesma elevação de temperatura. O intervalo de variação desse parâmetro foi significativamente diferente nos R1 (25 % a 75 %) e R2 (72 % a 87 %).

As concentrações de metano no biogás dos reatores 1 e 2 não apresentaram correlação (Figura 5.12b), comportando-se de maneira semelhante a eficiência de remoção de DQO. O intervalo de variação da concentração de metano

foi significativamente diferente nos R1 (15,6 $\mu\text{mol/mL}$ a 36,9 $\mu\text{mol/mL}$) e R2 (34,0 $\mu\text{mol/mL}$ a 36,7 $\mu\text{mol/mL}$).

Os valores de alcalinidade nos reatores 1 e 2 apresentaram boa correlação (Figura 5.12c). Em geral, os valores obtidos no reator 2 foram superiores aos obtidos no reator 1, sendo que o intervalo de variação do R1 (90 mg/L a 540 mg/L) foi superior ao do reator 2 (90 mg/L a 450 mg/L).

Os valores da concentração de ácidos voláteis também apresentaram boa correlação (Figura 5.12d). A concentração de ácidos voláteis no reator 1 foi superior à concentração no reator 2. O intervalo de variação desse parâmetro foi diferente nos R1 (104 mg/L a 199 mg/L) e R2 (87 mg/L a 173 mg/L).

Após choque térmico acidental, apesar dos reatores utilizarem o mesmo substrato e operarem nas mesmas condições, apresentaram comportamento distinto, em relação a remoção de DQO e concentração de metano, indicando que provavelmente os microrganismos utilizaram vias de degradação distintas para as mesmas condições de operação.

5.3 FASE II

A partir do 480º dia de operação iniciou-se a introdução dos compostos organoclorados ao afluente do reator 2, de acordo com o item 4.4.2. Para facilitar a apresentação dos resultados iniciou-se a contagem dos dias novamente, ou seja, o dia 480º de operação corresponde ao 1º dia da Fase II.

As taxas de carregamento hidráulico (TCH) e orgânico (TCO) foram mantidas constantes em torno de 0,60 $\text{m}^3/\text{dia m}^3$ e 0,84 kg DQO/dia m^3 respectivamente. A DQO na entrada foi mantida constante em torno de 1.400 mg/L. A concentração máxima utilizada de cada composto organoclorado foi de 3,00 mg/L, totalizando, portanto, 15,00 mg/L.

Deve-se salientar que não foi necessário realizar nenhuma alteração no afluente para manter a DQO de entrada em torno de 1.400 mg/L no reator 2, pois as concentrações de organoclorados utilizadas não provocaram aumento significativo da DQO.

5.3.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

A Tabela 5.6 apresenta a comparação entre os valores das concentrações médias dos compostos organoclorados calculados²⁷ e aqueles obtidos experimentalmente por cromatografia gasosa.

Através dos resultados obtidos na Tabela 5.6, verifica-se que as concentrações calculadas dos compostos 2-CP, 2,4-DCP, 2,6-DCP e 2,4,6-TCP foram muito próximas às encontradas nas análises cromatográficas das amostras afluentes ao reator. Porém, esta concordância de valores não foi encontrada em relação ao composto TeCC.

A diferença máxima média entre o valor calculado e experimental da concentração de 2-CP na entrada foi de 0,6 % para a concentração de 1,00 mg/L. As diferenças entre os valores calculados e experimentais foram próximas, mesmo com o aumento da concentração (Tabela 5.7).

No caso do 2,6-DCP a diferença máxima entre os valores calculados e os experimentais foi de 4,1 % para a concentração de 1,00 mg/L. Para o 2,4 DCP as maiores diferença foram de 6,0 % no caso da concentração de 1,00 mg/L e de 5,5 % para a concentração de 0,75 mg/L. Para o 2,4,6-TCP a maior diferença entre o valor calculado e o experimental foi em torno de 4,8 % para a concentração de 0,50 mg/L.

No caso do tetraclorocatecol essas diferenças foram bastante significativas (Tabela 5.6). As diferenças entre os valores calculados e experimentais mantiveram-se entre 22,2 % e 46,6 %. A principal causa dessas diferenças é a suscetibilidade do tetraclorocatecol a oxidantes brandos (certamente presentes no substrato utilizado),²⁸ com formação de tetraclorobenzoquinona (equação 5.1), não reativa ao diazometano utilizado na reação de metilação dos compostos (equação 5.2).

²⁷ Termo utilizado para designar a quantidade calculada estequiometricamente e utilizada para a preparação das soluções de organoclorados nas concentrações desejadas.

²⁸ Comunicação pessoal com a Prof. Elizabeth de Mattos Moraes, Laboratório de Processos Biológicos, SHS-EESC-USP.

TABELA 5.6 Valores das concentrações de organoclorados na entrada do reator 2.

Composto	Concentração calculada (mg/L)	Conc. obtida por cromatografia (mg/L)*	Diferença Relativa (%)
2-CP	0,50	0,501	+ 0,2
	0,75	0,751	+ 0,1
	1,00	1,006	+ 0,6
	1,50	1,494	- 0,4
	2,00	2,006	+ 0,3
	2,50	2,502	+ 0,1
	3,00	2,991	- 0,3
2,6-DCP	0,50	0,502	+ 0,4
	0,75	0,743	- 0,9
	1,00	0,959	- 4,1
	1,50	1,481	- 1,3
	2,00	1,998	- 0,1
	2,50	2,524	+ 1,0
	3,00	2,888	- 0,04
2,4-DCP	0,50	0,481	- 3,8
	0,75	0,709	- 5,5
	1,00	0,940	- 6,0
	1,50	1,462	- 2,5
	2,00	1,996	- 0,2
	2,50	2,498	- 0,1
	3,00	2,917	- 2,8
2,4,6-TCP	0,50	0,524	+ 4,8
	0,75	0,723	- 3,6
	1,00	1,010	+ 1,0
	1,50	1,466	- 2,3
	2,00	1,966	- 1,7
	2,50	2,581	+ 3,2
	3,00	3,040	+ 1,3
TeCC	0,50	0,278	- 44,4
	0,75	0,563	- 24,9
	1,00	0,779	- 22,1
	1,50	0,908	- 39,5
	2,00	1,109	- 44,5
	2,50	1,335	- 46,6
	3,00	2,073	- 30,9

*: Valores médios obtidos pelas análises cromatográficas em cada período.

Apesar do tetraclorocatecol ser oxidado, os átomos de cloro do anel aromático são mantidos. A tetraclorobenzoquinona é um composto com baixa pressão de vapor ($P_v = 290^\circ\text{C}$), não passível de ser analisada pelas condições cromatográficas utilizadas.

O cálculo da eficiência de remoção de organoclorados foi baseado nos resultados das análises cromatográficas de amostras afluentes e efluentes.

5.3.2 ANÁLISE GLOBAL DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam a variação da DQO, eficiência de remoção de DQO, concentração total de organoclorados, eficiência de remoção de compostos organoclorados, alcalinidade, concentração de ácidos voláteis, concentração de CH_4 e pH entre os dias 1º e 156º da Fase II.

Entre os dias 1º e 29º, manteve-se a concentração total (calculada) de organoclorados em 2,50 mg/L. Nesse período a DQO na saída do reator 1 diminuiu de 350 mg/L para 224 mg/L e do reator 2 de 281 mg/L para 222 mg/L (Figura 5.13a). A eficiência de remoção de DQO aumentou de 75 % para 85 % (R1) e de 79 % para 85 % (R2), como pode ser observado na Figura 5.13(b).

FIGURA 5.13 Variação: (a) DQO, (b) eficiência de remoção de DQO, (c) concentração total de organoclorados e (d) remoção de organoclorados entre os dias 1^o e 156^o.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 5.14 Variação: (a) alcalinidade, (b) concentração de ácidos voláteis, (c) produção de metano e (d) pH entre os dias 1º e 156º.

A concentração total média de organoclorados na entrada do reator 2 foi de $(2,286 \pm 0,109)$ mg/L. Na saída, a concentração apresentou 2 picos de 0,529 mg/L (3º dia) e de 0,648 mg/L (9º dia), diminuindo para 0,057 mg/L no 27º dia de operação (Figura 5.13c). A eficiência de remoção de organoclorados aumentou de 70,9 % para 99,0 % (Figura 5.13d). A alcalinidade nos reatores oscilou entre 450 mg/L e 540 mg/L (Figura 5.14a). A concentração de ácidos voláteis foi menor no reator 2 e apresentou pequena tendência a queda em ambos reatores como pode ser observado na Figura 5.14(b). A concentração média no R1 foi de (104 ± 3) mg/L e no R2 foi de (89 ± 2) mg/L.

A concentração de metano no biogás do reator 1 aumentou de 33,5 $\mu\text{mol/mL}$ para 36,4 $\mu\text{mol/mL}$ e no reator 2 manteve-se praticamente constante em torno de $(36,2 \pm 0,2)$ $\mu\text{mol/mL}$ (Figura 5.14c). O pH na saída do reator 1 manteve-se entre 7,0 e 7,2 e do reator 2 entre 7,1 e 7,4 (Figura 5.14d).

A partir do 30º de operação, aumentou-se a concentração total (calculada) de organoclorados de 2,50 mg/L para 3,75 mg/L e manteve-se essa concentração até o 47º dia. A DQO na saída aumentou de 195 mg/L para 252 mg/L (R1) e de 203 mg/L para 333 mg/L (R2) no mesmo período (Figura 5.13a). A eficiência de remoção de DQO (Figura 5.13b) diminuiu de 86 % para 82 % (R1) e de 86 % para 76 % (R2). A concentração total média de organoclorados na entrada foi de $(3,496 \pm 0,087)$ mg/L e na saída apresentou ligeira tendência de aumento de 0,041 mg/L para 0,070 mg/L (Figura 5.13c). A eficiência de remoção de organoclorados manteve-se entre 97,9 % e 98,8 % (Figura 5.13d). A alcalinidade no reator 1 oscilou entre 495 mg/L e 563 mg/L e no reator 2 entre 495 mg/L e 585 mg/L (Figura 5.14a). A concentração de ácidos voláteis diminuiu de 99 mg/L para 93 mg/L (R1) e de 91 mg/L para 87 mg/L (R2), como pode ser observado na Figura 5.14(b). A concentração de metano no biogás manteve-se estável, sendo que a concentração média nos reatores foi de $(36,4 \pm 0,01)$ $\mu\text{mol/mL}$ (Figura 5.14c). O pH na entrada do R1 foi mantido entre 6,9 e 7,1 e no R2 entre 7,0 e 7,1. O pH na saída do reator 1 oscilou entre 7,0 e 7,3 e do reator 2 aumentou de 7,2 para 7,4 (Figura 5.14d).

Entre os dias 48º e 61º, aumentou-se a concentração total (calculada) de organoclorados para 5,00 mg/L. Nesse período a DQO média na saída do R1 manteve-se em (247 ± 7) mg/L e do reator 2 diminuiu de 347 mg/L para 291 mg/L (Figura 5.13a). A eficiência média de remoção de DQO no reator 1 foi de (82 ± 1) %

e no reator 2 oscilou entre 75 % e 79 % (Figura 5.13b). A concentração total média de organoclorados na entrada do reator 2 foi de $(4,695 \pm 0,175)$ mg/L e na saída foi de $(0,087 \pm 0,009)$ mg/L (Figura 5.13c). A eficiência média de remoção de organoclorados foi de $(98,1 \pm 0,2)$ mg/L (Figura 5.13d). A alcalinidade no R1 oscilou entre 450 mg/L e 495 mg/L e no R2 entre 540 mg/L e 630 mg/L (Figura 5.14a). A concentração de ácidos voláteis no reator 1 variou de 87 mg/L a 91 mg/L e no reator 2 de 82 mg/L a 87 mg/L (Figura 5.14b). A concentração de metano no biogás dos reatores 1 e 2 manteve-se estável, sendo que a concentração média foi de $(36,4 \pm 0,01)$ $\mu\text{mol/mL}$, como pode ser observado na Figura 5.14(c). Verifica-se que o aumento da concentração de compostos organoclorados não influenciou significativamente a concentração média de metano no biogás, pois a média manteve-se estável em relação aos períodos anteriores e em relação ao reator 1 (sem organoclorados). O pH na entrada do reator 1 manteve-se entre 7,0 e 7,1 e do reator 2 entre 6,9 e 7,0. O pH na saída manteve-se entre 7,1 e 7,2 (R1) e entre 7,2 e 7,4 (R2), como pode ser verificado na Figura 5.14(d).

A partir do 62º dia de operação, aumentou-se a concentração total (calculada) de organoclorados de 5,00 mg/L para 7,50 mg/L e esta foi mantida até o 75º dia. A DQO média na saída do reator 1 foi de (237 ± 13) mg/L e do reator 2 oscilou entre 291 mg/L e 350 mg/L (Figura 5.13a). A eficiência média de remoção de DQO no reator 1 manteve-se em (83 ± 1) % e no reator 2 diminuiu para 75 % e, posteriormente, aumentou para 79 % (Figura 5.13b). A concentração total média de organoclorados na entrada do reator 2 foi de $(6,812 \pm 0,009)$ mg/L e na saída foi de $(0,083 \pm 0,005)$ mg/L (Figura 5.13c). A eficiência média de remoção de organoclorados foi de $(98,8 \pm 0,1)$ % (Figura 5.13d). A alcalinidade aumentou de 495 mg/L para 540 mg/L (R1) e de 563 mg/L para 585 mg/L (R2), como pode ser verificado na Figura 5.14(a). A concentração de ácidos voláteis no reator 1 oscilou entre 87 mg/L e 91 mg/L e no reator 2 entre 82 mg/L e 87 mg/L (Figura 5.14b). A concentração de metano no biogás manteve-se estável, sendo que a média nos reatores foi de $(36,4 \pm 0,01)$ $\mu\text{mol/mL}$ (Figura 5.14c). O pH na entrada do reator 1 foi mantido entre 6,9 e 7,1 e do reator 2 entre 6,9 e 7,0. O pH na saída do reator 1 manteve-se entre 7,0 e 7,1 e do reator 2 entre 7,3 e 7,4 (Figura 5.14d).

Entre os dias 76º e 85º de operação, a concentração total (calculada) de organoclorados foi aumentada para 10,00 mg/L. A DQO média na saída do reator 1 manteve-se em (254 ± 9) mg/L e do reator 2 diminuiu de 295 mg/L para 236 mg/L (Figura 5.13a). A eficiência média de remoção de DQO no reator 1 foi de

(82±0,5) % e no reator 2 aumentou de 79 % para 83 % (Figura 5.13b). A concentração total média de organoclorados na entrada do reator 2 foi de (9,074±0,009) mg/L e na saída manteve-se entre 0,093 mg/L e 0,129 mg/L (Figura 5.13c). A eficiência média de remoção de organoclorados foi de (98,7±0,2) % (Figura 5.13d). A alcalinidade diminuiu e, posteriormente, aumentou nos dois reatores, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 540 mg/L e 495 mg/L (R1) e de 585 mg/L e 563 mg/L (R2), como pode ser observado na Figura 5.14(a). A concentração média de ácidos voláteis no reator 1 foi de (92±1) mg/L e no reator 2 foi de 82 mg/L (Figura 5.14b). A concentração média de metano no reator 1, manteve-se em (36,4±0,004) µmol/mL e no reator 2 em (36,4±0,01) µmol/mL, ou seja, foi a mesma e manteve-se constante em relação aos dias anteriores (Figura 5.14c). O pH na entrada dos reatores manteve-se entre 7,0 e 7,1. O pH na saída do reator 1 manteve-se entre 6,8 e 7,1 e do reator 2 entre 7,0 e 7,3 (Figura 5.14d).

A partir do 86º dia de operação, aumentou-se a concentração total (calculada) de organoclorados de 10,00 mg/L para 12,50 mg/L, mantendo-se esta concentração até o 96º dia. A DQO média na saída do reator 1 foi de (254±8) mg/L e do reator 2 de (230±10) mg/L (Figura 5.13a). A eficiência média de remoção de DQO no R1 foi de (82±1) % e no R2 de (84±1) % (Figura 5.13b). A concentração total média de organoclorados na entrada do reator 2 foi de (11,440±0,092) mg/L e na saída oscilou entre 0,076 mg/L e 0,110 mg/L (Figura 5.13c). A eficiência média de remoção de organoclorados foi de (99,1±0,1) % (Figura 5.13d). A alcalinidade no reator 1 manteve-se entre 540 mg/L e 563 mg/L e no reator 2 entre 585 mg/L e 608 mg/L (Figura 5.14a). A concentração média de ácidos voláteis no R1 foi de (92±1) mg/L e no R2 de 82 mg/L (Figura 5.14b). A concentração média de metano no biogás dos reatores foi de (36,4±0,01) µmol/mL (Figura 5.14c). O pH na entrada dos reatores manteve-se entre 6,9 e 7,1. O pH na saída do reator 1 manteve-se entre 7,1 e 7,2 e do reator 2 entre 7,2 e 7,4 (Figura 5.14d).

A partir do 97º dia de operação, aumentou-se a concentração total (calculada) de organoclorados para 15,00 mg/L e esta concentração foi mantida constante até o dia 156º. Entre os dias 97º e 156º a DQO na saída do reator 1 manteve-se entre 230 mg/L e 350 mg/L e no reator 2 entre 224 mg/L e 412 mg/L (Figura 5.13a). A eficiência de remoção de DQO no R1 manteve-se entre 75 % e 84 % e no R2 entre 71 % e 84 % (Figura 5.13b). Apesar da concentração de organoclorados ter sido mantida constante no reator 2, a eficiência de remoção de DQO diminuiu inicialmente, aumentou em seguida e manteve-se no mesmo

patamar do reator 1. Após alguns dias, a eficiência diminuiu novamente e apresentou tendência à estabilidade. Considerando-se a toxicidade dos compostos utilizados, a diferença nos valores mínimos de eficiência de remoção de DQO obtidos (75 % para o R1 e 71 % para o R2) entre os dias 97^o e 156^o não foi significativa. A concentração total média de organoclorados na entrada do reator 2 foi de $(13,909 \pm 0,194)$ mg/L. A concentração na saída oscilou entre 0,043 mg/L e 0,148 mg/L e, a partir, do 139^o dia diminuiu para 0,051 mg/L com tendência a estabilidade (Figura 5.13c). A eficiência média de remoção de organoclorados foi de $(99,3 \pm 0,2)$ % (Figura 5.13d). A alcalinidade nos reatores oscilou entre 540 mg/L e 630 mg/L (Figura 5.14a), com leve tendência de aumento. A concentração de ácidos voláteis no R1 manteve-se entre 87 mg/L e 95 mg/L e no R2 entre 79 mg/L e 84 mg/L (Figura 5.10b), sendo que a concentração no reator 2 foi inferior a do reator 1. A concentração média de metano no biogás do reator 1 foi de $(36,1 \pm 0,1)$ μ mol/mL e no reator 2 de $(36,0 \pm 0,2)$ μ mol/mL (Figura 5.14c). O pH na entrada do reator 1 manteve-se entre 7,0 e 7,2 e do reator 2 entre 6,9 e 7,2. O pH na saída do R1 manteve-se entre 7,0 e 7,2 e do R2 entre 7,2 e 7,4 (Figura 5.14d).

A Tabela 5.7 apresenta os valores médios dos parâmetros monitorados entre os dias 1^o e 156^o (Fase II). Analisando-se a Fase II de maneira global, verifica-se (Tabela 5.7) que a DQO na saída do reator 2, variou mais significativamente do que no reator 1, uma ocorrência esperada em razão do reator 2 estar recebendo os compostos organoclorados.

A eficiência média de remoção de DQO nos reatores 1 e 2, durante os 156 dias de operação, não foi significativamente diferente (em torno de 3 %). A eficiência média mínima durante esse período foi em torno de 4 % inferior no caso do reator 2. Esse resultado pode ser considerado bastante satisfatório, considerando-se que o inóculo não tinha sido previamente exposto a tais compostos. Os resultados obtidos por HENDRIKSEN et al. (1992) demonstraram que grânulos nunca expostos a compostos xenobióticos apresentaram potencial para degradar PCP.

Entretanto, de acordo com KRUMME & BOYD (1988), para lodos adaptados o período "lag" decresce, a velocidade de descloração diminui, as vias de degradação podem ser distintas e a diversidade de substratos que podem ser degradados aumenta. BASU et al. (1996) verificaram que a taxa de desalogenação global aumentou para lodos adaptados com o aumento da concentração do inóculo, entretanto, esse aumento não foi linear.

TABELA 5.7 Valores médios monitorados entre os dias 1º e 156º (Fase II).

Parâmetro	Reator 1		Reator 2	
	n = 67		n = 67	
DQO _{entrada} (mg/L)	$x_m = 1.397$ $S_{n-1} = 9$	max = 1.410 min = 1.380	$X_m = 1.402$ $S_{n-1} = 9$	max = 1.420 min = 1.390
DQO _{saída} (mg/L)	$x_m = 258$ $S_{n-1} = 32$	max = 350 min = 195	$X_m = 296$ $S_{n-1} = 62$	max = 412 min = 203
Eficiência remoção DQO (%)	$x_m = 82$ $S_{n-1} = 2$	max = 86 min = 75	$X_m = 79$ $S_{n-1} = 4$	max = 86 min = 71
pH _{entrada}		n = 67 max = 7,2 min = 6,9		n = 67 max = 7,2 min = 6,9
pH _{saída}		n = 67 max = 7,3 min = 6,8		n = 67 max = 7,4 min = 7,0
Alcalinidade (mg/L)	$x_m = 545$ $S_{n-1} = 53$	n = 45 max = 630 min = 450	$X_m = 571$ $S_{n-1} = 49$	m = 45 max = 630 min = 450
Ácidos voláteis (mg/L)	$x_m = 94$ $S_{n-1} = 6$	n = 45 max = 108 min = 87	$x_m = 84$ $S_{n-1} = 3$	m = 45 max = 91 min = 79
Concentração de metano ($\mu\text{mol/mL}$)	$x_m = 36,0$ $S_{n-1} = 0,7$	n = 67 max = 36,4 min = 33,5	$x_m = 36,2$ $S_{n-1} = 0,2$	n = 67 max = 36,5 min = 35,6

X_m : média; S_{n-1} : desvio padrão; max e min: valores máximo e mínimo no período; n: número de observações.

Deve-se considerar, que a maioria dos trabalhos foram realizados em condições bastante específicas, o que dificulta a generalização dos resultados obtidos.

O pH na entrada dos reatores manteve-se no mesmo intervalo (6,9-7,2). O pH na saída do reator 2 manteve-se ligeiramente superior ao do reator 1 (Tabela 5.7). Os valores máximos e mínimos de alcalinidade foram iguais nos dois reatores,

entretanto, a alcalinidade média no reator 2 foi aproximadamente 5 % superior a do reator 1. A concentração de ácidos voláteis no reator 1 foi mais instável. A concentração média no reator 1 foi em torno de 10 % superior a do reator 2 (Tabela 5.7).

A concentração média de metano no biogás manteve-se estável nos dois reatores, mesmo com o aumento da concentração de organoclorados no reator 2. A adição dos compostos utilizados, nas condições estudadas, não inibiu a metanogênese, pois os valores médios nos dois reatores foram praticamente iguais. De acordo com HENDRIKSEN et al. (1992), a adição de substrato auxiliar no processo de descloração redutiva pode influenciar a produção de metano. Os resultados obtidos pelos autores citados, demonstraram que a porcentagem de metano no reator contendo glicose foi 30 % a 60 %, comparada com 10 % a 30 % no reator sem adição de substrato auxiliar.

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que a adição de 15,00 mg/L dos compostos organoclorados utilizados, nas condições estudadas, não afetou significativamente a eficiência de remoção de DQO, o pH, a concentração de ácidos voláteis, alcalinidade e composição do biogás. Esses resultados confirmam os obtidos por DAMIANOVIC (1997) em reatores RAHLF, utilizando concentrações de PCP de 0,20 mg/L a 8,00 mg/L.

5.3.2.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS R1 E R2 DURANTE A FASE II

A Figura 5.15 apresenta as correlações entre os valores de remoção de DQO, concentração de metano no biogás, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis nos reatores 1 e 2 entre os dias 1^o e 156^o (Fase II).

Os valores de eficiência de remoção de DQO (Figura 5.15a) e concentração de metano no biogás (Figura 5.15b) não apresentaram correlação entre R1 e R2. Entretanto, a variação desses parâmetros manteve-se na mesma faixa nos dois reatores. A eficiência de remoção de DQO no reator 1 manteve-se entre 75 % a 86 % e no reator 2 entre 71 % a 86 %. O intervalo de variação da concentração de metano foi praticamente o mesmo nos R1 (33,5 $\mu\text{mol/mL}$ a 36,4 $\mu\text{mol/mL}$) e R2 (35,6 $\mu\text{mol/mL}$ a 36,5 $\mu\text{mol/mL}$).

As correlações obtidas para alcalinidade e concentração de ácidos voláteis também não foram elevadas (Figura 5.15c, d). Deve-se considerar, entretanto, que

os reatores apresentaram a mesma tendência. Os valores da concentração de ácidos voláteis no reator 1 foram superiores aos do reator 2. A alcalinidade nos R1 e R2 manteve-se no mesmo intervalo (450 mg/L a 630 mg/L). O intervalo de variação da concentração de ácidos no R1 foi de 87 mg/L a 108 mg/L e no R2 de 79 mg/L a 91 mg/L.

FIGURA 5.15 Correlações entre R1 e R2 na Fase II: (a) eficiência de remoção de DQO, (b) concentração de metano no biogás, (c) alcalinidade e (d) concentração de ácidos voláteis.

Apesar dos reatores apresentarem remoções de DQO da mesma ordem de grandeza, o comportamento em relação à remoção de DQO, concentração de metano no biogás, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis, foi diferente nos dois reatores, indicando que, possivelmente os microrganismos utilizaram vias de degradação distintas para as mesmas condições de operação. Deve-se ressaltar,

entretanto, que nessa fase, o reator 2 recebeu a adição dos compostos organoclorados, que provavelmente influenciaram as vias metabólicas de degradação.

5.3.3 ANÁLISE INDIVIDUAL DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

A Figura 5.16 apresenta a variação da concentração de 2-clorofenol (2-CP) durante a Fase II. Deve-se salientar que, a concentração “zero” nas Figuras significa abaixo do limite de detecção da curva de calibração (item 4.6.2.2).

FIGURA 5.16 Variação da concentração de 2-clorofenol na entrada e saída do reator 2.

Apesar do aumento gradativo da concentração de 2-CP na entrada do reator 2 de 0,50 mg/L para 3,00 mg/L, a presença desse composto não foi detectada na saída no decorrer do experimento. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, considerando-se que o inóculo não tinha sido previamente exposto a 2-CP. De acordo com BASU et al. (1996), em um experimento com lodo adaptado por um período de um ano, houve imediata ou rápida taxa de biotransformação de 2-CP. Entretanto, de acordo com os autores, a habilidade para degradar 2-CP variou consideravelmente com a fonte e quantidade de inóculo. Os resultados obtidos pelos autores, demonstraram um período “lag” variando de 97 dias, no caso de lodo proveniente de um digestor anaeróbio e em torno de 250 dias para

sedimentos ou biomassa provenientes de uma lagoa e um biorreator anaeróbio tratando efluentes de uma fábrica de polpa kraft branqueada.

Os resultados obtidos pelos autores citados não eram esperados, pois o período "lag" deveria ser menor para o lodo de fábrica, considerando que os efluentes de branqueamento kraft geralmente contêm compostos organoclorados e, portanto, a biomassa deveria estar adaptada.

A Figura 5.17 apresenta a variação da concentração de 2,6-diclorofenol (2,6-DCP) durante a Fase II. O 2,6-DCP foi detectado na saída do reator 2 entre os dias 3º e 13º (Figura 5.17). A concentração máxima (0,325 mg/L) obtida na saída, no decorrer dos 156 dias de operação, foi detectada no 9º dia de operação, sendo que a concentração de entrada foi de 0,481 mg/L.

Apesar do aumento da concentração de entrada de 0,50 mg/L para 2,00 mg/L, entre os dias 16º e 79º, a presença de 2,6-DCP não foi detectada na saída do reator 2 neste período.

FIGURA 5.17 Variação da concentração de 2,6-diclorofenol na entrada e saída do reator 2.

No período entre os dias 83º e 90º, a presença de 2,6-DCP foi verificada na saída do reator, entretanto, a concentração máxima foi de 0,020 mg/L, sendo que a concentração na entrada foi de 2,482 mg/L. Pode-se verificar que, a eficiência de remoção de 2,6-DCP neste período foi de 99,2 %.

Entre os dias 93º e 100º, 2,6-DCP não foi detectado na saída do reator 2, como pode ser observado na Figura 5.17. Entre os dias 104º e 107º, a concentração máxima de 2,6-DCP na saída foi de 0,014 mg/L.

A partir do 111º dia de operação, não foi observada a presença de 2,6-DCP na saída do reator 2 (Figura 5.17).

De acordo com os resultados obtidos por JIN & BHATTACHARYA (1997), 2,6-DCP foi removido lentamente em culturas enriquecidas com propionato, ocorrendo acumulação de 2-CP. No caso do presente estudo, não foi detectada a presença de nenhum monoclorofenol na saída do reator. Entretanto, deve-se considerar que utilizou-se etanol e outros organoclorados em adição a 2-CP, acarretando provavelmente vias de degradação distintas.

A Figura 5.18 apresenta a variação da concentração de 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) durante a Fase II. A presença de 2,4-DCP foi detectada na saída do reator 2 entre os dias 3º e 13º. A concentração máxima observada durante os 156 dias de operação foi de 0,203 mg/L no 3º dia (Figura 5.18), portanto a eficiência mínima de remoção foi de 62,7 %.

FIGURA 5.18 Variação da concentração de 2,4-diclorofenol na entrada e saída do reator 2.

Apesar do aumento da concentração de entrada, 2,4-DCP não foi detectado na saída do reator 2 a partir do 16º dia de operação (Figura 5.18).

De acordo com os resultados obtidos por HÄGGBLÖM & YOUNG (1990), em culturas sulfidogênicas provenientes de um reator anaeróbio de leite fluidificado, 2,4-DCP foi desclorado a 4-CP, o qual persistiu, enquanto que 2,6-DCP foi sequencialmente desclorado inicialmente a 2-CP e então a fenol. Deve-se salientar ainda que, os experimentos foram realizados em batelada e utilizou-se propionato como substrato auxiliar. NING et al. (1998) estudaram a cinética de degradação de

ácido acético na presença de 2,4-DCP, em reatores de batelada, utilizando grânulos adaptados por um período de 9 meses. Os resultados demonstraram que o efeito do ácido acético na remoção de 2,4-DCP foi mínimo. De acordo com os mesmos autores, 4-CP foi o principal produto dos testes de descloração de 2,4-DCP.

A Figura 5.19 apresenta a variação da concentração de 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) durante a Fase II. O 2,4,6-TCP foi detectado na saída do reator 2 entre os dias 3º e 13º, como pode ser verificado na Figura 5.19. A concentração máxima de 2,4,6-TCP na saída durante os 156 dias de operação foi de 0,145 mg/L no 9º dia, a eficiência mínima de remoção foi de 71,6 %. A partir do 16º dia de operação, 2,4,6-TCP não foi detectado na saída do reator 2 (Figura 5.19).

FIGURA 5.19 Variação da concentração de 2,4,6-triclorofenol na entrada e saída do reator 2.

KRUMME & BOYD (1988) verificaram que ocorreu mínima ou nenhuma biodegradação de 2,4,6-TCP ou PCP, em um reator contendo lodo adaptado a monoclórofenóis por aproximadamente um ano. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, aproximadamente 65 % a 75 % desses compostos foram detectados no efluente, entretanto, no caso de 3,4,5-TCP ocorreu degradação (28 % foi detectado no efluente). Deve-se salientar que, o reator utilizado foi um UASB contendo material suporte, os clorofenóis foram adicionados individualmente e não foi utilizada fonte de carbono auxiliar. No caso da pesquisa aqui reportada, os organoclorados foram adicionados simultaneamente ao reator e utilizou-se etanol como fonte de carbono auxiliar, o que pode ter contribuído para que os

microrganismos utilizassem outras vias de degradação. Além disso, o lodo utilizado não foi previamente adaptado a nenhum clorofenol.

De acordo com FLORA et al. (1994), embora 2,4-DCP e 2,4,6-TCP possam ser rapidamente biodegradados em culturas adaptadas, estudos mostram que os microrganismos têm dificuldade em metabolizar o subproduto 4-CP. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que, 4-CP produzido da degradação de 2,4,6-TCP e 2,4-DCP, não foi metabolizado pelo sistema e os níveis desse subproduto foram controlados com o auxílio de carvão ativado.

JIN & BHATTACHARYA (1997) demonstraram que o cloro da posição orto-de 2,4,6-TCP foi removido seqüencialmente para produzir 2,4-DCP e 4-CP. Esses resultados foram consistentes com as vias de degradação observadas por FLORA et al. (1994) e por KOHRING et al. (1989) para o 2,4-DCP, que foi desclorado em condições de redução de sulfato. Apesar de KOHRING et al. (1989) e JIN & BHATTACHARYA (1997) utilizarem reatores de batelada e FLORA et al. (1994) utilizarem reator contínuo, o subproduto 4-CP foi persistente em todos os casos. Deve-se considerar, entretanto, que as condições de operação e substratos utilizados foram diferentes.

A Figura 5.20 apresenta a variação da concentração de tetraclorocatecol (TeCC) durante a Fase II. A presença de tetraclorocatecol só não foi detectada na saída entre os dias 1º e 3º de operação, como pode ser observado na Figura 5.20. Entre os dias 1º e 29º a concentração máxima obtida na saída do reator foi de 0,057 mg/L e a eficiência mínima de remoção foi de 77,5 %.

Apesar do aumento da concentração de entrada de 0,50 mg/L para 0,75 mg/L, a eficiência mínima de remoção aumentou para 86,7 % entre os dias 30º e 47º. A concentração de TeCC na saída do reator no mesmo período oscilou entre 0,041 mg/L e 0,073 mg/L (Figura 5.20).

Entre os dias 48º e 61º, a concentração de TeCC na saída do reator 2 manteve-se entre 0,081 mg/L e 0,101 mg/L. A eficiência mínima de remoção foi então de 86,8 %, ou seja, praticamente constante em relação ao período anterior, mesmo aumentando-se a concentração de entrada (Figura 5.20).

No período entre os dias 62º e 75º, aumentou-se a concentração de entrada para 1,50 mg/L. A concentração de TeCC detectada na saída variou de 0,076 mg/L a 0,086 mg/L. A eficiência mínima de remoção no período aumentou para 90,4 %.

Entre os dias 76^o e 85^o a concentração de tetraclorocatecol detectada na saída do reator 2 variou entre 0,093 mg/L e 0,129 mg/L (Figura 5.20) e a eficiência mínima de remoção foi de 88,4 %.

Apesar do aumento da concentração de entrada de 2,00 mg/L para 2,50 mg/L entre os dias 86^o e 96^o, a eficiência mínima de remoção aumentou para 93,2 %. A concentração máxima verificada na saída do reator nesse período foi de 0,090 mg/L e a mínima foi de 0,073 mg/L (Figura 5.20).

FIGURA 5.20 Variação da concentração de tetraclorocatecol na entrada e saída do reator 2.

No período entre os dias 97^o e 156^o, a concentração de TeCC na saída oscilou entre 0,043 mg/L e 0,148 mg/L, sendo que a eficiência de remoção mínima foi de 92,6 % e a máxima de 97,9 %.

A Tabela 5.8 apresenta os valores médios obtidos nas análises cromatográficas durante os 156 dias de operação (Fase II).

Pode-se verificar na Tabela 5.8 que durante os dias iniciais de operação (1^o a 29^o), a concentração média de cada composto organoclorado na saída do reator foi relativamente baixa e a menor eficiência de remoção ocorreu para o 2,6-DCP (76,0 %).

Nos períodos 2, 3 e 4 o único composto detectado na saída do reator foi o tetraclorocatecol (Tabela 5.8), apesar do aumento das concentrações de entrada de 0,75 mg/L para 1,50 mg/L.

No período 5 (dias 76^o a 85^o), foram detectados na saída do reator 2,6-diclorofenol e tetraclorocatecol, entretanto, as eficiências de remoção médias foram de 99,9 % e 89,8 % respectivamente.

TABELA 5.8 Valores médios obtidos nas análises cromatográficas.

Composto	Período (dias)	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)	Eficiência (%)
2-CP	1 (1 a 29)	0,501±0,003	n/d	> 99,6 *
	2 (30 a 47)	0,751±0,005	n/d	> 99,7 *
	3 (48 a 61)	1,006±0,012	n/d	> 99,8 *
	4 (62 a 75)	1,494±0,011	n/d	> 99,9 *
	5 (76 a 85)	2,006±0,012	n/d	> 99,9 *
	6 (86 a 96)	2,502±0,007	n/d	> 99,9 *
	7 (97 a 156)	2,991±0,051	n/d	> 99,9 *
2,6-DCP	1 (1 a 29)	0,502±0,037	0,126±0,148	76,0
	2 (30 a 47)	0,743±0,018	n/d	> 97,3 *
	3 (48 a 61)	0,959±0,049	n/d	> 97,9 *
	4 (62 a 75)	1,481±0,004	n/d	> 98,6 *
	5 (76 a 85)	1,998±0,018	0,002±0,004	99,9
	6 (86 a 96)	2,524±0,045	0,012±0,011	99,5
	7 (97 a 156)	2,888±0,053	0,001±0,004	99,9
2,4-DCP	1 (1 a 29)	0,481±0,043	0,072±0,083	85,7
	2 (30 a 47)	0,709±0,011	n/d	> 97,2 *
	3 (48 a 61)	0,940±0,048	n/d	> 97,9 *
	4 (62 a 75)	1,462±0,027	n/d	> 98,6 *
	5 (76 a 85)	1,996±0,023	n/d	> 99,0 *
	6 (86 a 96)	2,498±0,027	n/d	> 99,2 *
	7 (97 a 156)	2,917±0,089	n/d	> 99,3 *
2,4,6-TCP	1 (1 a 29)	0,524±0,036	0,034±0,053	93,6
	2 (30 a 47)	0,723±0,020	n/d	> 99,7 *
	3 (48 a 61)	1,010±0,023	n/d	> 99,8 *
	4 (62 a 75)	1,466±0,023	n/d	> 99,9 *
	5 (76 a 85)	1,966±0,047	n/d	> 99,9 *
	6 (86 a 96)	2,581±0,088	n/d	> 99,9 *
	7 (97 a 156)	3,040±0,067	n/d	> 99,9 *
TeCC	1 (1 a 29)	0,278±0,018	0,025±0,022	92,0
	2 (30 a 47)	0,563±0,052	0,057±0,014	89,9
	3 (48 a 61)	0,779±0,057	0,087±0,009	88,8
	4 (62 a 75)	0,908±0,006	0,083±0,004	90,9
	5 (76 a 85)	1,109±0,003	0,113±0,018	89,8
	6 (86 a 96)	1,335±0,006	0,080±0,009	94,0
	7 (97 a 156)	2,073±0,047	0,088±0,030	95,7

n/d: não detectado; abaixo do limite de detecção: 0,002 mg/L para o 2-CP e 2,4,6-TCP; 2,4-DCP, 0,020 mg/L para o 2,6-DCP e TeCC Valores médios ± desvio padrão.

*: Composto não detectado na saída, eficiência foi baseada no limite de detecção.

Entre os dias 86^o e 96^o (período 6), foram detectados novamente 2,6-diclorofenol e tetraclorocatecol na saída, conforme pode ser verificado na Tabela 5.8.

No período 7 (dias 97^o a 156^o), a eficiência média de remoção de organoclorados manteve-se em 99,9 % para o 2,6-DCP e 95,7 % para o TeCC, apesar do aumento da concentração de entrada (Tabela 5.8). JIN & BHATTACHARYA (1997) verificaram que a remoção global de alguns clorofenóis por um consórcio anaeróbio enriquecido com propionato ocorreu na seguinte ordem: 2,4-DCP > 2-CP > 2,6-DCP > 2,4,6-TCP. No caso dos resultados obtidos no presente estudo, a ordem de remoção foi: 2-CP > 2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 2,6-DCP.

O 2,4,6-TCP foi mais recalcitrante na cultura enriquecida com propionato, ao contrário do que ocorreu nesta pesquisa. Deve-se considerar, entretanto, que os autores citados estudaram a degradação individual de cada composto em reatores de batelada. No caso da pesquisa aqui descrita, os compostos foram adicionados simultaneamente a um reator contínuo. Outro fator que pode influenciar a desalogenação redutiva é a presença de substratos auxiliares (HENDRIKSEN et al., 1992; DOONG & WU, 1995; BASU et al., 1996; DOONG & WU, 1996; SPEECE, 1996; CHENG et al., 1998).

No caso de diclorofenóis, os resultados obtidos foram coerentes com os obtidos por JIN & BHATTACHARYA (1997), pois 2,6-DCP foi mais recalcitrante do que 2,4-DCP.

O tetraclorocatecol foi o composto mais persistente em relação aos organoclorados utilizados (Tabela 5.8). Entretanto, a remoção média de TeCC foi superior a 88,0 % durante o experimento, o que pode ser considerado um resultado bastante satisfatório.

Outro fator que deve ser analisado é a remoção dos compostos organoclorados por adsorção na biomassa. No caso do experimento, através da metodologia descrita no item 4.6.4, não foi possível detectar a presença dos compostos na biomassa anaeróbia.

Provavelmente, a quantidade de organoclorados adsorvida ao lodo não foi significativa durante os 156 dias de operação. Caso ocorresse adsorção elevada, a quantidade total utilizada no experimento causaria inibição do consórcio anaeróbio. Além disso, de acordo com inúmeros estudos de biossorção de clorofenóis, após um determinado período de contato, o sistema entra em equilíbrio. No caso da

pesquisa aqui reportada, no período inicial de operação, 2,4-DCP, 2,6 DCP e 2,4,6-TCP apresentaram picos na saída do reator, indicando que provavelmente não foram adsorvidos na biomassa em quantidade significativa. A concentração de TeCC aumentou na saída após alguns dias e o único composto não detectado na saída foi 2-CP. Entretanto, de acordo com vários autores, os compostos organoclorados menos clorados apresentam menor capacidade de adsorção.

Além disso, nos reatores UASB utilizados não ocorreu produção elevada nem perda suficiente de lodo, para provocar a eliminação dos organoclorados por essa via. Provavelmente, se a remoção fosse devido à adsorção, a biomassa estaria saturada com a concentração total utilizada e a eficiência de remoção teria diminuído consideravelmente.

Os resultados obtidos por DUFF et al. (1995), mostraram que a bioadsorção foi um mecanismo significativo de remoção de PCP durante os primeiros 20 a 30 dias de operação do reator. Entretanto, de acordo com os mesmos autores, conforme a biomassa tornou-se saturada, o regime permanente foi atingido entre a adsorção e o PCP livre solúvel.

KENNEDY et al. (1992) avaliaram a bioadsorção de monoclórofenóis, diclorórofenóis, triclorórofenóis e PCP em biomassa granular anaeróbia proveniente de reator UASB. Os autores observaram que as condições de equilíbrio foram atingidas em menos de 2 h. Para a maior parte dos monoclórofenóis, diclorórofenóis e triclorórofenóis, as capacidades de adsorção foram da mesma ordem de grandeza. O 2-CP foi exceção, pois sua capacidade de bioadsorção foi muito baixa e o PCP teve a maior capacidade de adsorção dos compostos testados.

YAN & ALLEN (1994) observaram que o equilíbrio de bioadsorção foi observado após 30 minutos de contato e a remoção de organoclorados de alto peso molecular foi independente da viabilidade da célula. KENNEDY & PHAM (1995) demonstraram que o equilíbrio entre PCP e lodo anaeróbio granular e disperso foi observado após 3 h.

Os resultados da bioadsorção de 2,4-DCP em grânulos anaeróbios demonstrou que o tempo requerido para o equilíbrio foi de 2 h a 5 h (NING, et al. 1996). DROSTE et al. (1998) observaram que a adsorção não foi um mecanismo importante na remoção de clórofenóis pois sempre foi inferior a 5 %.

FYTIANOS et al. (2000), confirmaram os resultados dos autores citados, de que adsorção não foi um mecanismo significativo na remoção de 2,4-DCP. Os autores, utilizaram quatro inóculos diferentes, sendo que todos os experimentos atingiram equilíbrio após 20 h de contato.

Pode-se verificar que, apesar dos trabalhos citados terem sido desenvolvidos em condições bastante específicas, dificultando a comparação e extrapolação dos resultados, o mecanismo de adsorção não foi significativo em nenhum dos casos citados.

5.3.4 RESUMO COMPARATIVO COM A LITERATURA

As Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os resumos de alguns trabalhos citados na literatura e do presente estudo. Pode-se verificar a grande diversidade de condições experimentais utilizadas pelos autores, dificultando assim a comparação dos resultados e extrapolação de dados.

Um fator que dificulta a comparação dos resultados é a configuração do reator. De acordo com HENDRIKSEN et al. (1992), experimentos realizados com reatores de filme fixo, demonstraram que as taxas de descloração por volume de reator por dia, foram consideravelmente menores do que as taxas observadas em reatores UASB. Deve-se considerar que, as condições de operação dos reatores foram similares, exceto a fonte de inóculo.

As condições dinâmicas existentes no sistema influenciam as taxas de transferência de massa, podem provocar a formação de "caminhos preferenciais" e regiões de "zona-morta". Tais fatores, influenciam o desenvolvimento da comunidade anaeróbia e, possivelmente, provocam alterações no processo de remoção dos compostos organoclorados. Conforme discutido anteriormente, a composição do substrato, a fonte e adaptação do inóculo, a adição individual ou combinada dos compostos organoclorados entre outros fatores pode acarretar diferenças nas vias de degradação do consórcio metanogênico.

A comparação e generalização dos resultados devem portanto ser realizada com extrema cautela.

TABELA 5.9 Resumo de alguns trabalhos citados: KRUMME & BOYD (1988); HENDRIKSEN et al. (1992); WU et al. (1993).

Parâmetro	KRUMME & BOYD (1988)	HENDRIKSEN et al. (1992)	WU et al. (1993)
Reator	UASB com material suporte	UASB	UASB
	V = 1 L	V = 2 L; T = 37 °C	V = 325 mL; T = 28 °C
Fonte de C (co-substrato)	Nenhuma	Controle: nenhuma Glicose (0,9 g/L)	Acetato, propionato, butirato e metanol
Compostos utilizado	CPs (30 mg/L a 150 mg/L) 2,4,6-TCP (22,6 mg/L) 3,4,5-TCP (4,5 mg/L) PCP (3,2 mg/L a 8,0 mg/L) - adição individual	PCP (3,0 mg/L a 4,5 mg/L) Fenol	PCP (0 mg/L a 60 mg/L)
Fonte de inóculo	Esgoto doméstico adaptado a CPs	Lodo granular de enriquecimento utilizando glicose	Grânulos que degradam ácidos voláteis + Grânulos adaptados a PCP
TDH	2 a 10 dias	2 a 3 dias	0,45 a 0,625 dias
Efluente (remoção)	CPs (65,8 % a 95,2 %) 2,4,6-TCP (23,2 %) 3,4,5-TCP (71,52 %) PCP (35,2 %)	Controle: 32 % a 77 % de PCP Glicose: 99 % de PCP	PCP (98 % a 99 %)

TABELA 5.10 Resumo de alguns trabalhos citados: FLORA et al. (1994); DUFF et al. (1995); JIN & BHATTACHARYA (1997).

Parâmetro	FLORA et al. (1994)	DUFF et al. (1995)	JIN & BHATTACHARYA (1997)
Reator	Leito fluidificado c/ carvão ativado granular V = 11 L; T = 35 °C	UASB V = 6 L; T = 35 °C	Batelada V = 150 mL; T = 35 °C
Fonte de C (co-substrato)	Ácido acético	Fenol	Propionato
Compostos utilizados	Fenol (1.000 mg/L a 3.000 mg/L) 2-CP (1.200 mg/L) 2,4-DCP (600 mg/L) 2,4,6-TCP (150 mg/L) - adição simultânea	PCP (1 mg/L a 3 mg/L)	2,3,5-TCP; 2,3,6-TCP; 2,4,5-TCP; 2,4,6-TCP; 2,6-DCP; 2,5-DCP; 2,4-DCP; 3,5-DCP; 3,4-DCP; 2,3-DCP; 2-CP; 3-CP; 4-CP - adição separada de TCP/DCP/CP
Fonte de inóculo	Não relatada	Não relatada	Não relatada
TDH	Não relatado	3 a 6 dias	Não relatado
Efluente (remoção)	4-CP foi persistente	3-CP foi persistente	Ordem de remoção: 2,3,5-TCP > 2,3,6-TCP; 3,5-DCP > 2,4-DCP > 2-CP > 3,4-DCP; 2,3-DCP; 2,5-DCP > 3-CP > 2,4,5-TCP > 2,6-DCP > 2,4,6-TCP > 4-CP

TABELA 5.11 Resumo de alguns trabalhos citados: DROSTE et al.; VALLECILLO et al.; Presente estudo.

Parâmetro	DROSTE et al. (1998)	VALLECILLO et al. (1999)	Presente estudo
Reator	UASB V = 6,1 L; T = 35 °C	Reator anaeróbio de leito fluidificado V = 2,5 L; T = 35 °C	UASB V = 10,5 L; T = (30 ± 3) °C
Fonte de C (co-substrato)	Sacarose e ácido acético	Ácido acético	Etanol
Compostos utilizados	2,3,4-TCP 2,3,5-TCP 2,3,6-TCP 2,4,5-TCP 2,4,6-TCP; 3,5-DCP - adição individual	TCP (25 ppm a 100 ppm)	2-CP (0,5 mg/L a 3,0 mg/L) 2,6-DCP (0,5 mg/L a 3,0 mg/L) 2,4-DCP (0,5 mg/L a 3,0 mg/L) 2,4,6-TCP (0,5 mg/L a 3,0 mg/L) TeCC (0,5 mg/L a 3,0 mg/L) - adição simultânea
Fonte de inóculo	Grânulos anaeróbios não adaptados	Lodo anaeróbio de planta de tratamento de efluentes de indústria de açúcar	Lodo marinho + Lodo granular UASB (esgoto doméstico)
TDH	1 a 3 dias	1,25 a 2,5 dias	1,67 dias
Efluente (remoção)	2,3,4-TCP (58 % a 100 %) 2,3,5-TCP (66 % a 100 %) 2,3,6-TCP (38 % a 100 %) 2,4,5-TCP (8 % a 100 %) 2,4,6-TCP (24 % a 79 %) 3,5-DCP (57 % a 88 %)	TCP (80 %)	2-CP (acima de 99,9 %) 2,6-DCP (76 % a acima 99,9 %) 2,4-DCP (85,7 % a acima 99,9 %) 2,4,6-TCP (93,6 % a acima 99,9 %) TeCC (88,8 % a 95,7 %)

5.4 DESEMPENHO GLOBAL DURANTE 635 DIAS DE OPERAÇÃO

As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam a variação da DQO de entrada e saída, eficiência de remoção de DQO e taxa de carregamento hidráulico (TCH) durante os 635 dias de operação. Verifica-se que nas Etapas 1, 2 e 3 o desempenho dos reatores foi semelhante. Durante o período de partida (dias 1º a 56º), a eficiência de remoção de DQO aumentou significativamente nos dois reatores e, posteriormente, aumentou mais lentamente até o final da Etapa 1 (Figura 5.22).

Com o aumento da TCH de $0,50 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$ para $1,00 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$, a eficiência de remoção de DQO no reator 1, diminuiu em torno de 10 % e no reator 2 em torno de 12 %. Com a diminuição da TCH para $0,60 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$, a eficiência de remoção aumentou e apresentou tendência à estabilidade. Na Etapa 4 (choque térmico), o reator 1 apresentou aumento da DQO na saída bem mais significativo do que o reator 2 e, conseqüentemente, queda na eficiência de remoção.

FIGURA 5.21 Variação da DQO de entrada e saída dos reatores durante as Fases I e II.

Na Fase II, a DQO na saída do reator 2 apresentou maiores oscilações do que no reator 1. A eficiência média de remoção de DQO foi em torno de 3 % menor no reator contendo os compostos organoclorados (R2) em relação ao reator 1.

Considerando-se a toxicidade dos compostos utilizados, essa diferença não foi significativa.

FIGURA 5.22 Variação da eficiência de remoção de DQO e taxa de carregamento hidráulico (TCH) durante as Fases I e II.

A Figura 5.23 apresenta a variação do pH na entrada e saída dos reatores durante os 635 dias de operação. Verifica-se que a diferença entre os valores do pH de entrada e saída alterou-se significativamente no decorrer do experimento.

Na Etapa 1, ocorreu aumento do pH na saída dos reatores, ocasionado provavelmente pelo acetato de sódio utilizado inicialmente na preparação do substrato (descrito no item 4.4.1). Após a substituição do acetato de sódio por etanol, o pH na saída diminuiu e estabilizou-se (Etapas 2 e 3). Na Etapa 4, após o choque térmico, o pH do reator 1 diminuiu para 4,7 e do reator 2 para 5,7. Após o choque térmico, o pH na saída dos reatores manteve-se próximo ao pH de entrada até o final do experimento.

A Figura 5.24 apresenta a variação da concentração de metano no biogás dos reatores durante os 635 dias de operação. Nota-se que na Etapa 1 a concentração de metano oscilou significativamente e aumentou nos dois reatores. A partir da Etapa 2, as oscilações foram menores e na Etapa 3 a concentração de metano tornou-se estável.

O choque térmico (Etapa 4) influenciou significativamente a concentração de metano no reator 1, entretanto, o reator 2 apresentou apenas ligeira diminuição da concentração. Na Fase II, a concentração de metano no biogás manteve-se estável

e praticamente igual nos dois reatores, demonstrando que os compostos organoclorados não influenciaram significativamente este parâmetro.

FIGURA 5.23 Variação do pH de entrada e saída dos reatores nas Fases I e II.

A Figura 5.25 apresenta a variação da alcalinidade nos reatores durante os 635 dias de operação. Verifica-se que na Etapa 1, a alcalinidade aumentou, apresentando comportamento semelhante ao pH na saída dos reatores (Figura 5.23). Na Etapa 2 a alcalinidade diminuiu. Apesar do pH de saída manter-se relativamente estável na Etapa 3, a alcalinidade diminuiu e aumentou novamente. Analogamente ao pH, a alcalinidade diminuiu consideravelmente na Etapa 4. Na Fase II a alcalinidade apresentou tendência de aumento, sendo que os valores obtidos no R2 foram superiores aos no R1 na maioria dos casos.

A Figura 5.26 apresenta a variação da concentração de ácidos voláteis nos reatores durante os 635 dias de operação. A concentração de ácidos voláteis diminuiu ligeiramente na Etapa 1 e aumentou na Etapa 2. Essas alterações foram coerentes com o comportamento da alcalinidade. Na Etapa 3, a concentração de ácidos voláteis manteve-se relativamente estável, apesar das oscilações da alcalinidade. Após o choque térmico (Etapa 4), a concentração de ácidos voláteis aumentou significativamente, pois o pH diminuiu e a alcalinidade do sistema foi consumida. Na Fase II a concentração de ácidos voláteis manteve-se relativamente estável no R2 e diminuiu ligeiramente no R1. Apesar da adição dos compostos organoclorados, a concentração de ácidos voláteis no reator 2 foi inferior a do reator 1.

FIGURA 5.24 Variação da concentração de CH_4 nas Fases I e II.

FIGURA 5.25 Variação da alcalinidade durante as Fases I e II.

FIGURA 5.26 Variação da concentração de ácidos voláteis durante as Fases I e II.

5.5 EXAMES MICROBIOLÓGICOS DO LODO

Os exames microbiológicos do lodo foram realizados com a finalidade de acompanhar o desenvolvimento da microbiota responsável pela degradação dos compostos testados. Deve-se ressaltar, que para estudo específico dos microrganismos envolvidos no processo, seria necessário um acompanhamento mais detalhado e a realização de exames específicos, que não eram os principais objetivos do trabalho apresentado.

5.5.1 FASE I

As análises microbiológicas do lodo foram realizadas conforme procedimento descrito no item 4.6.5. O inóculo utilizado nos reatores 1 e 2 foi uma mistura de 2 lodos diferentes (conforme descrito no item 4.3). O exame microscópico do inóculo mostrou a presença de morfologias celulares diversificadas, com predominância de cocos e bacilos de dimensões variadas (Figura 5.27a), células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes relacionados ao grupo metanogênico (Figura 5.27b).

Deve-se salientar, que o lodo marinho e o lodo proveniente do reator UASB tratando esgoto sanitário, utilizados como inóculo, não foram previamente adaptados a compostos organoclorados. O lodo marinho possuía aspecto floculento e o lodo proveniente do reator UASB era granulado.

Após 85 dias de operação dos reatores (Etapa 1), observou-se a presença de cocos, bacilos delgados e poucos bacilos fluorescentes (metanogênicos). Verificou-se também a presença de células relacionadas ao gênero metanogênico *Methanosaeta* sp. (Figura 5.28a) e de cocos fluorescentes (metanogênicos), como pode ser observado na Figura 5.28b. No 85º dia, o efluente utilizado inicialmente já havia sido totalmente substituído pelo licor negro diluído. Apesar de ter sido observada a presença de células relacionadas ao grupo metanogênico, a concentração de metano no biogás oscilou consideravelmente na Etapa 1.

No dia 163º de operação (Etapa 2), verificou-se a presença de células em formato de bacilos curvos não fluorescentes semelhantes às bactérias redutoras de sulfato (Figura 5.29a) e células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes relacionados ao grupo metanogênico (Figura 5.29b).

FIGURA 5.27 Exame microscópico do inóculo dos reatores: (a) células em formato de cocos e bacilos, microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b) células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes, microscopia de fluorescência (aumento 1.240X).

FIGURA 5.28 Exame microscópico do lodo após 85 dias de operação: (a) células relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp., microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b) células em formato de cocos metanogênicos, microscopia de fluorescência (aumento 1240X).

FIGURA 5.29 Exame microscópico do lodo após 163 dias de operação: (a) células em formato de bacilos curvos relacionados às bactérias redutoras de sulfato, microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b) células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes, microscopia de fluorescência (aumento 1.240X).

Deve-se destacar, a predominância de bacilos curvos semelhantes às bactérias redutoras de sulfato. Tais bactérias, anaeróbias estritas, são consideradas como um grupo muito versátil, capazes de utilizar uma imensa variedade de substratos (RINZEMA, 1988). Essas bactérias caracterizam-se principalmente, por utilizarem como aceptor de elétrons, sulfatos e outros compostos reduzidos do enxofre durante a respiração anaeróbia (PFENNING, et al. 1981). Em algumas espécies, o metabolismo pode ser fermentativo (BERGEY, 1988).

Talvez o aumento das taxas de carregamento orgânico e hidráulico (Etapa 2), tenha favorecido as bactérias redutoras de sulfato, que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, H_2 e acetato. Deve-se considerar que, o licor negro possui sulfeto e com o aumento das TCO e TCH, a concentração desse composto também aumentou. Além do sulfeto, o licor negro possui componentes derivados da lignina, taninos, resinas constituintes da madeira entre outros compostos altamente tóxicos às metanoarqueas. A concentração de metano no biogás aumentou na Etapa 2 em relação à Etapa 1.

O exame microscópico do lodo no 255º dia de operação (Etapa 3), indicou a presença de várias morfologias de bacilos, de filamentos não fluorescentes agrupados, relacionados ao gênero *Methanosaeta* sp. (Figura 5.30a) e células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. (Figura 5.30b). Verificou-se ainda a presença de bacilos fluorescentes. No 255º dia, as TCH e TCO foram mantidas constantes. A concentração de metano no biogás, estabilizou-se a partir do 253º dia de operação, indicando possível adaptação das metanoarqueas ao substrato utilizado. Na Etapa 3 observou-se menor frequência de bactérias relacionadas às redutoras de sulfato, em relação à Etapa 2.

No 396º dia de operação (Etapa 3), observou-se a presença de filamentos não fluorescentes relacionados ao gênero *Methanosaeta* sp. (Figura 5.31a), células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes (Figura 5.31b,c), células em formato de sarcinas fluorescentes relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. (Figura 5.31d). As morfologias celulares observadas nesse dia, foram semelhantes ao 255º dia. A concentração de metano no biogás manteve-se estável.

No 470º dia de operação (Etapa 4), as morfologias predominantes nos reatores foram semelhantes às descritas no 396º dia de operação.

FIGURA 5.30 Exame microscópico do lodo após 255 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. e bacilos, microscopia de contraste de fase (aumento de 1.240X); (b) células em formato de sarcinas, relacionados ao gênero *Methanosarcina* sp., microscopia de contraste de fase (aumento de 1.240X).

FIGURA 5.31 Exame microscópico do lodo após 396 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp., microscopia de contraste de fase (aumento 1.240X); (b,c) células em formato de cocobacilos e bacilos fluorescentes, microscopia de fluorescência (aumento 1.240X); (d) células em formato de sarcinas fluorescentes, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp., microscopia de fluorescência (aumento 1.240 X).

5.5.2 FASE II

Após 86 dias de operação com a introdução dos compostos organoclorados, verificou-se a presença de morfologias análogas às descritas no dia 396º. Observou-se entretanto, que no reator 2 (alimentado com os compostos organoclorados), a frequência de células fluorescentes relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. e de bacilos fluorescentes (metanogênicos) foi menor do que no reator 1 (sem adição de organoclorados).

Após 134 dias de operação com os compostos organoclorados, foram realizados exames de microscopia de varredura nos reatores 1 (controle) e 2 (organoclorados).

O lodo do reator 2 apresentou menor diversidade e morfologias celulares menos íntegras, quando comparado ao reator 1. Verificou-se no reator 1, a presença de bacilos com variadas dimensões (Figura 5.32), células relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. (Figura 5.33a) e *Methanosaeta* sp. (Figura 5.33b). A frequência dos bacilos permaneceu praticamente a mesma nos dois reatores.

A frequência de células relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. foi menor no reator que recebeu os compostos organoclorados do que a frequência daquelas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. Apesar da menor frequência dessas células no reator 2, as relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp., mantiveram-se mais íntegras do que as relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. presentes no mesmo reator (Figura 5.34a). As células relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. no reator 2 apresentaram estruturas morfológicas “mais estressadas” do que no reator 1 (Figura 5.34b).

É interessante salientar que em sistemas de biodigestão anaeróbia, quando ácido acético está presente no meio, a *Methanosarcina* sp. e a *Methanosaeta* sp. competem por esse substrato. Se a concentração de acetato é baixa, a *Methanosaeta* sp. prevalece, enquanto a *Methanosarcina* sp. predomina quando a concentração é alta. Este comportamento pode ser explicado considerando a significativa diferença entre a afinidade por substrato (indicada pelo coeficiente K_s) apresentada por esses microrganismos em relação ao acetato (BRUMMELER et al., 1985; SPEECE, 1996).

Deve-se considerar ainda que a *Methanosarcina* sp., ao contrário da *Methanosaeta* sp., tem a capacidade de utilizar vários substratos e, portanto, seu

FIGURA 5.32 Exame microscópico do lodo do reator 1 após 134 dias: (a) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp., células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. e bacilos, microscopia de varredura.

(a)

(b)

FIGURA 5.33 Exame microscópico do lodo do reator 1 após 134 dias: (a) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp.;(b) células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp.

(a)

(b)

FIGURA 5.34 Exame microscópico do lodo do reator 2 após 134 dias: (a) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp.; (b) células relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp.

papel em reatores anaeróbios pode não ser somente baseado no metabolismo do acetato (SCHMIDT & AHRING, 1996). FORSTER (1992) reportou que a razão entre *Methanosarcina* e *Methanosaeta* não foi correlacionada com a concentração de acetato em um reator UASB, indicando que outros fatores podem influenciar a seleção, como concentração de nutrientes, micronutrientes e carga hidráulica.

No presente trabalho, não foi possível correlacionar a predominância desses tipos morfológicos com a concentração de ácidos nos reatores. Para tal, seria necessário o acompanhamento da concentração de ácidos voláteis pelo método cromatográfico.

WU et al. (1993) estudaram a remoção de PCP (utilizando metanol) em um reator UASB. Estes autores verificaram a presença de células semelhantes ao gênero *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp., mas não relataram um gênero específico relacionado à degradação de PCP.

LARIZZATI (1997) observou a predominância de células do gênero *Methanosarcina* sp. em reatores de batelada tratando PCP e utilizando metanol como solvente. O autor não relacionou algum gênero específico à degradação de PCP e nem relacionou o metanol como doador de elétrons para a desalogenação redutiva.

OLIVEIRA (1998) verificou a predominância de células relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. na degradação de PCP, utilizando etanol e ácidos voláteis como substrato.

Alguns relatos de desalogenação redutiva (MOHN & KENNEDY, 1992; HENDRIKSEN et al., 1992) citam que a bactéria redutora de sulfato, *Desulfomonile tiedje*, é responsável por este processo, entretanto, os autores citados não observaram sua presença nos meios estudados.

Outras pesquisas relacionadas à degradação de compostos clorados não apresentaram correlação entre espécies específicas responsáveis por este processo (NICHOLSON et al., 1992; BASU et al., 1996). Embora existam estudos a respeito do processo de desalogenação redutiva, ainda são necessárias várias pesquisas para um melhor entendimento dos mecanismos intrínsecos de interação microbiana e identificação de espécies específicas relacionadas à degradação de tais compostos. No presente estudo, não foi observada nenhuma morfologia celular específica que pudesse estar relacionada à degradação dos compostos testados.

Outro fator que pode influenciar o processo de desalogenação redutiva é a presença de substratos auxiliares, como etanol ou metanol. No presente trabalho, não foi possível estabelecer se o etanol foi utilizado como doador de elétrons no processo de desalogenação redutiva.

No 156º dia de operação com os compostos organoclorados, verificou-se que os tipos morfológicos presentes nos reatores 1 e 2 foram semelhantes. Os resultados obtidos pelas análises de microscopia ótica de contraste de fase e fluorescência confirmaram os resultados obtidos pela microscopia de varredura discutidos anteriormente.

Verificou-se no reator 1, a presença de células filamentosas não fluorescentes relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. (Figura 5.35a), células relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. (Figura 5.35b), bacilos curvos não fluorescentes semelhantes às bactérias redutoras de sulfato (Figura 5.35c) e bacilos fluorescentes (Figura 5.35d).

Observou-se no reator 2, a presença de células filamentosas não fluorescentes relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp. (Figura 5.36a), células relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. (Figura 5.36b), bacilos fluorescentes (Figura 5.36c) e bacilos de variadas dimensões (Figura 5.36d) no reator 2.

Deve-se ressaltar, que o lodo manteve-se flocculento até o final do experimento, mesmo após as mudanças ocorridas no reator. Embora o inóculo não tenha sido previamente exposto a compostos xenobióticos, apresentou potencial de degradação dos compostos organoclorados adicionados ao reator, confirmando os resultados obtidos por HENDRIKSEN et al. (1992) para o PCP. Deve-se salientar ainda, que não foram adicionados ao substrato, vitaminas e micronutrientes, foram supridas apenas fontes de nitrogênio e fósforo.

Apesar do aumento da concentração de compostos organoclorados no reator 2, a concentração de metano no biogás manteve-se estável e similar ao reator 1 (controle). Estes resultados demonstraram que as metanoarqueas não foram inibidas pelos compostos testados, nas condições estudadas.

Não foram identificadas as possíveis vias metabólicas do processo biológico anaeróbio de desalogenação redutiva no presente estudo, entretanto a concentração total de 15,00 mg/L dos compostos organoclorados utilizados, nas condições estudadas, não inibiram significativamente a atividade do consórcio anaeróbio presente no reator.

FIGURA 5.35 Exame microbiológico do lodo do reator 1 após 156 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp.; (b) células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp.; (c) bacilos curvos não fluorescentes semelhantes às bactérias redutoras de sulfato; (d) bacilos fluorescentes de variadas dimensões, microscopia de contraste de fase e fluorescência (aumento 1.240X).

FIGURA 5.36 Exame microbiológico do lodo do reator 2 após 156 dias de operação: (a) células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp.; (b) células em formato de sarcina, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp.; (c) bacilos fluorescentes; (d) bacilos de variadas dimensões, microscopia de contraste de fase e fluorescência (aumento 1.240X).

6. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de 2 reatores UASB no tratamento de efluentes de indústrias integradas de papel e celulose. Inicialmente simulou-se o efluente de uma indústria de celulose não branqueada. Posteriormente comparou-se o desempenho de um reator utilizando este efluente (R1) com outro reator (R2) utilizando o efluente simulado de uma indústria de celulose branqueada.

Com base nos resultados obtidos em um período de 635 dias de operação contínua dos reatores, pode-se concluir que:

➤ **METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAR OS ORGANOCLORADOS:**

- Os métodos analíticos utilizados para quantificar o 2-CP, 2,4-DCP, 2,6-DCP e 2,4,6-TCP foram bastante satisfatórios. A diferença máxima obtida entre o valor calculado e o analisado por cromatografia foi de 6,0 % para o 2,4-DCP.
- A diferença entre o valor teórico e o obtido por cromatografia para o TeCC foi bastante significativa, atingindo 46,6 %. Essa diferença explica-se provavelmente pela suscetibilidade deste composto ao processo de oxidação branda.

➤ **FASE I: OPERAÇÃO DOS REATORES SEM ADIÇÃO DE ORGANOCLORADOS:**

- O período de partida teve a duração de 56 dias. A eficiência de remoção de DQO aumentou de 40 % para 84 % (R1) e de 39 % para 83 % (R2). A concentração de metano no biogás oscilou significativamente com tendência de aumento.

- O aumento da TCO de 0,40 kg DQO/dia m³ para 0,70 kg DQO/dia m³ não provocou diminuição da eficiência de remoção de DQO nos reatores. O aumento da TCH de 0,50 m³/dia m³ para 1,00 m³/dia m³, provocou diminuição de aproximadamente 10 % na eficiência média de remoção de DQO no reator 1 e em torno de 12 % no reator 2. O consórcio anaeróbio apresentou boa capacidade de recuperação após mudanças na TCH. Mantendo-se as TCH e TCO em 0,60 m³/dia m³ e 0,84 kg DQO/dia m³, respectivamente, a eficiência de remoção aumentou gradativamente e apresentou tendência a estabilizar-se em torno de 85 % nos dois reatores.
- A eficiência de remoção de DQO e a concentração de metano no biogás do reator 1 diminuíram significativamente, após choque térmico acidental, enquanto no reator 2 esta queda foi bem menos significativa. Apesar do consórcio anaeróbio presente nos reatores terem apresentado comportamento distinto após o choque térmico, os dois reatores recuperaram a estabilidade.

➤ **FASE II: OPERAÇÃO COM A ADIÇÃO DE ORGANOCLORADOS:**

- O aumento da concentração total de compostos organoclorados de 2,50 mg/L para 15,00 mg/L, nas condições estudadas, não influenciou significativamente o desempenho do reator em relação à remoção de DQO, pH, concentração de ácidos voláteis, alcalinidade e composição do biogás. A eficiência média de remoção de DQO foi de 82 % no R1 e de 79 % no R2.
- Apesar da eficiência de DQO diminuir com o aumento da concentração de organoclorados, o reator manteve-se estável quanto à remoção de tais compostos. A eficiência de remoção de DQO oscilou mais no reator 2 do que no reator 1.
- O 2-CP não foi detectado na saída do reator durante os 156 dias de operação. A concentração máxima de 2,6-DCP na saída foi de 0,325 mg/L no 9º dia de operação. A concentração máxima de 2,4-DCP na saída foi de 0,203 mg/L obtida no 3º dia de operação. A concentração máxima de 2,4,6-TCP na saída foi de 0,145 mg/L no 9º dia de operação. A concentração máxima de TeCC na saída foi de 0,148 mg/L, entretanto, esse foi o único composto detectado continuamente.

- A remoção global dos compostos organoclorados utilizados ocorreu na seguinte ordem: 2-CP > 2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 2,6-DCP > TeCC. As eficiências médias de remoção durante os 156 dias de operação foram de: 99,9 % para o 2-CP, 97,5 % para o 2,4-DCP, 95,8 % para o 2,6-DCP, 98,9 % para o 2,4,6-TCP e 92,8 % para o TeCC.
- Apesar do inóculo não ter sido previamente adaptado aos compostos organoclorados, o consórcio anaeróbio demonstrou capacidade em degradar os compostos testados, confirmando o potencial do processo anaeróbio em degradar compostos recalcitrantes.
- Uma avaliação através de balanço de massa, indicou que provavelmente a quantidade de organoclorados adsorvida ao lodo, não foi significativa durante os 156 dias de operação. Assim, o principal mecanismo de remoção foi devido ao metabolismo microbiano.

➤ EXAMES MICROBIOLÓGICOS:

- Os exames microbiológicos do lodo durante a Fase I, demonstraram alterações consideráveis nas morfologias celulares presentes. As morfologias predominantes após TCH e TCO serem mantidas constantes, foram células filamentosas relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp., células em formato de sarcinas, relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp., bacilos de variadas morfologias e bacilos fluorescentes.
- Os exames microbiológicos no lodo do reator 2 (Fase II), demonstraram menor diversidade de morfologias celulares e morfologias menos íntegras quando comparadas ao reator 1. A frequência de células relacionadas ao gênero *Methanosarcina* sp. foi menor no reator que recebeu os organoclorados em relação à frequência das células relacionadas ao gênero *Methanosaeta* sp.
- Não foi observada nenhuma morfologia celular específica que pudesse estar relacionada a degradação dos compostos testados.

➤ **PROCESSO GLOBAL:**

- No período anterior ao choque térmico, o metabolismo anaeróbio gerou alcalinidade, elevando o pH na saída. Após acidificação dos reatores, resultante do choque térmico, os valores de pH afluente e efluente mantiveram-se praticamente iguais. Tal fato, mostrou que os reatores tornaram-se mais suscetíveis às alterações no pH afluente, diminuindo sua capacidade tampão.
- Apesar do licor negro ser considerado potencialmente tóxico às metanoarqueas e não terem sido adicionados todos os micronutrientes e vitaminas recomendados ao processo anaeróbio, os reatores atingiram eficiência máxima de remoção de DQO de 90 % (R1) e de 92 % (R2). As eficiências mínimas foram obtidas após o choque térmico, atingindo 25 % (R1) e 72 % (R2).
- Devido a baixa produção de biomassa anaeróbia não foi necessário realizar descarte de lodo durante os 635 dias de operação contínua, o que na prática pode significar uma economia bastante razoável em relação à disposição de resíduos sólidos gerados pelos sistemas de tratamento de efluentes. Os reatores UASB apresentaram fácil operação, baixo custo de operação e manutenção e boa estabilidade.

7. RECOMENDAÇÕES

Com a finalidade de dar continuidade ao presente estudo, sugere-se:

- Verificar a influência de substratos auxiliares como etanol na remoção dos compostos organoclorados e no desenvolvimento da microbiota anaeróbia.
- Operar os reatores por um período de tempo maior com os compostos organoclorados e verificar a adaptação da microbiota anaeróbia e o desempenho do reator.
- Comparar o desempenho de um inóculo adaptado e outro não adaptado (provenientes da mesma fonte) na remoção dos compostos organoclorados, utilizando as mesmas condições de operação.
- Estudar as vias metabólicas de degradação dos compostos individuais e verificar se ocorre diferença quando esses são adicionados simultaneamente ao reator.
- Estudar o tratamento de efluentes de indústria de celulose em um reator anaeróbio em escala piloto.
- Verificar a concentração máxima de organoclorados tolerável em reatores UASB e a capacidade de recuperação do consórcio anaeróbio após inibição.
- Estudar especificamente a microbiota anaeróbia durante degradação dos compostos testados e identificar os microrganismos envolvidos no processo de desalogenação redutiva.
- Comparar o desempenho de um reator UASB e um RAHLF no tratamento de efluentes contendo organoclorados operando em condições similares.

ANEXO A

***CURVAS DE CALIBRAÇÃO
DOS ORGANOCLORADOS
CROMATOGRAMA TÍPICO***

FIGURA A.1 Curva de calibração para o 2,4-DCP.

FIGURA A.2 Curva de calibração para o 2,6-DCP.

FIGURA A.3 Curva de calibração para o 2,4,6-TCP.

FIGURA A.4 Curva de calibração para o TeCC.

FIGURA A.5 Cromatograma típico para análise dos compostos organoclorados.

ANEXO B

***VALORES DOS PARÂMETROS
MONITORADOS DURANTE A ETAPA
EXPERIMENTAL***

TABELA A.1 Valores de DQO, pH e concentração de metano obtidos na Fase I

dias	DQO entrada (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	pH entrada	pH saída 1	pH saída 2	Conc. metano 1 ($\mu\text{mol/mL}$)	Conc. metano 2 ($\mu\text{mol/mL}$)
3	804	482	490	7,50	8,40	8,40	5,03	5,09
5	796	429	437	7,50	8,30	8,40	2,76	2,72
8	810	435	435	7,20	8,40	8,40	6,64	6,75
10	802	417	417	7,20	8,30	8,30	7,75	7,87
12	790	396	372	7,20	8,40	8,40	9,41	10,87
15	803	409	385	7,10	8,50	8,30	9,41	6,73
17	798	399	399	7,20	8,40	8,40	7,34	14,82
19	799	391	391	7,00	8,40	8,30	4,70	18,12
22	800	384	376	7,20	8,50	8,30	7,75	21,06
24	787	369	358	7,10	8,30	8,40	4,83	11,82
26	803	369	369	7,00	8,30	8,30	4,59	23,80
29	812	346	322	7,00	8,40	8,30	5,03	19,06
31	800	320	280	7,00	8,50	8,50	4,29	13,55
33	795	294	286	7,20	8,50	8,40	6,64	23,73
36	780	257	265	7,00	8,50	8,40	7,75	23,29
38	797	231	263	7,10	8,30	8,50	9,41	23,82
40	803	224	232	7,20	8,40	8,50	9,41	6,73
43	817	120	112	6,90	8,30	8,30	7,34	14,82
45	795	103	111	7,10	8,40	8,40	4,70	18,12
47	801	112	112	7,00	8,40	8,30	12,21	21,06
50	806	128	120	7,00	8,40	8,50	4,83	11,82
52	798	119	143	7,00	8,50	8,60	4,59	23,80
54	790	111	119	7,00	8,50	8,60	13,44	16,90
57	1194	178	202	6,90	8,60	8,60	16,64	16,26
59	1203	168	192	7,10	8,60	8,60	13,86	16,25
61	1205	159	184	6,90	8,60	8,60	14,98	15,71
64	1197	179	203	7,00	8,70	8,70	14,36	15,15
66	1200	191	203	7,00	8,60	8,60	24,64	17,93
68	1210	169	206	7,10	8,70	8,70	15,02	16,87
71	1203	180	192	7,20	8,80	8,80	9,00	4,91
73	1195	177	166	7,20	8,90	8,90	9,62	16,44
75	1190	179	179	7,00	8,80	8,80	9,81	16,60
78	1200	184	172	7,00	9,00	9,00	10,30	16,72
80	1203	168	156	7,10	8,80	8,80	7,67	16,98
82	1187	154	142	7,10	8,80	8,80	9,81	16,44
85	1390	212	198	7,20	8,90	8,90	9,19	16,30
87	1400	223	211	7,10	8,90	8,90	10,24	15,39
89	1400	196	182	7,00	8,80	8,80	10,15	8,08
92	1410	228	185	6,90	8,90	8,90	14,58	8,44
94	1406	224	210	6,90	9,00	9,00	15,94	9,05
96	1397	221	193	7,00	9,00	9,00	19,48	20,03
99	1390	222	209	7,00	9,10	9,10	24,66	24,67
101	1401	195	224	7,00	9,00	9,00	30,83	20,49
103	1400	209	195	7,10	9,00	9,00	29,70	26,22
106	1396	192	178	7,20	9,00	9,00	26,34	26,47
108	1390	181	153	7,20	9,10	9,10	27,60	27,40
110	1410	169	169	7,10	9,00	9,00	28,55	30,36
113	1403	174	146	6,80	9,00	9,00	29,40	29,94
115	1400	140	112	6,80	8,90	8,90	30,32	30,08

TABELA A.1 Valores de DQO, pH e concentração de metano obtidos na Fase I (continuação)

dias	DQO entrada (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	pH entrada	pH saída 1	pH saída 2	Conc. metano 1 ($\mu\text{mol/mL}$)	Conc. metano 2 ($\mu\text{mol/mL}$)
117	1400	154	126	6,90	8,90	8,90	32,81	30,49
120	1397	173	144	7,00	9,10	9,10	33,60	32,42
122	1390	152	152	6,90	9,20	9,20	34,23	31,73
124	1406	137	123	6,80	9,10	9,10	37,83	34,99
127	1401	182	168	6,90	9,10	9,10	35,52	34,46
129	1392	181	167	6,80	9,00	9,00	34,90	34,30
131	1411	182	168	6,80	9,00	9,00	37,56	34,90
134	1398	172	172	6,90	9,10	9,20	35,52	34,89
136	1390	140	152	6,80	9,20	9,10	36,14	35,27
138	1400	153	139	6,90	9,20	9,20	35,22	35,46
141	1400	280	238	7,00	9,00	9,10	34,98	34,88
143	1410	294	252	6,90	9,10	9,00	34,28	35,52
145	1403	266	266	6,90	9,00	9,10	34,48	35,59
148	1398	294	294	7,00	9,00	9,00	34,30	34,90
150	1390	311	297	7,00	8,90	8,90	35,21	35,39
152	1400	322	294	7,00	8,80	8,80	35,40	35,90
155	1405	309	322	6,90	8,80	8,80	34,07	38,45
157	1400	322	308	7,10	8,60	8,70	35,84	38,49
159	1396	342	342	7,10	8,70	8,70	39,52	38,80
162	1390	320	320	7,10	8,60	8,60	38,63	38,37
164	1400	321	321	7,00	8,40	8,40	39,51	38,62
166	1398	307	307	6,90	8,60	8,60	39,43	38,38
169	1400	304	347	6,90	8,50	8,50	38,62	37,81
171	1400	294	322	7,00	8,50	8,50	38,76	38,86
173	1390	323	337	7,00	8,60	8,50	38,31	38,93
176	1390	348	320	7,10	8,50	8,60	34,94	34,69
178	1400	340	339	7,10	8,40	8,50	35,52	35,52
180	1410	338	353	7,10	8,40	8,40	35,45	35,03
183	1400	350	350	7,00	8,50	8,40	34,48	35,34
185	1406	352	337	6,90	8,50	8,50	38,25	38,38
187	1403	346	332	6,90	8,50	8,50	38,62	38,00
190	1400	349	349	6,90	8,40	8,50	35,46	39,70
192	1395	293	307	7,00	8,40	8,40	35,47	36,01
194	1390	317	303	7,00	8,50	8,40	36,01	35,67
196	1405	295	323	7,00	8,50	8,50	37,05	36,61
199	1380	289	289	7,00	8,40	8,50	37,84	36,91
201	1415	283	283	6,90	8,40	8,50	37,84	38,38
204	1400	266	280	7,10	8,50	8,50	37,94	37,73
206	1390	250	292	7,10	8,50	8,40	37,93	37,85
208	1420	239	268	7,00	8,50	8,40	36,82	36,39
211	1406	281	295	7,00	8,50	8,50	37,48	36,94
213	1400	294	294	6,90	8,40	8,40	38,16	36,91
215	1394	264	292	6,90	8,50	8,40	36,60	37,48
218	1406	267	267	7,00	8,40	8,50	37,70	36,48
220	1380	250	208	7,00	8,40	8,40	38,40	36,94
222	1404	238	238	7,00	8,40	8,40	41,11	41,42
225	1390	250	250	7,10	8,40	8,40	40,64	38,85
227	1400	238	266	7,10	8,40	8,40	39,87	39,95

TABELA A.1 Valores de DQO, pH e concentração de metano obtidos na Fase I (continuação)

dias	DQO entrada (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	pH entrada	pH saída 1	pH saída 2	Conc. metano 1 ($\mu\text{mol/mL}$)	Conc. metano 2 ($\mu\text{mol/mL}$)
229	1410	225	239	7,00	8,40	8,40	39,20	38,85
232	1403	252	280	6,90	8,30	8,30	38,61	39,75
234	1400	294	280	6,90	8,30	8,40	37,83	38,85
236	1397	251	279	6,80	8,30	8,30	37,84	37,73
239	1400	252	266	6,90	8,40	8,30	39,95	38,52
241	1396	237	237	7,00	8,40	8,30	39,86	39,65
243	1404	224	252	7,00	8,30	8,30	38,85	38,52
246	1420	224	238	7,00	8,20	8,20	39,74	38,97
248	1400	210	224	6,80	8,20	8,30	37,84	38,89
250	1400	238	252	7,00	8,30	8,20	39,74	40,86
253	1378	224	238	6,90	8,20	8,20	36,20	36,19
255	1400	210	224	7,10	8,20	8,30	36,21	36,20
257	1395	209	209	6,90	8,20	8,20	36,21	36,21
260	1392	208	236	6,90	8,20	8,30	36,22	36,20
262	1403	196	252	7,00	8,30	8,20	36,23	36,18
264	1405	224	224	7,10	8,30	8,20	36,22	36,22
267	1408	211	239	7,00	8,20	8,20	36,23	36,20
269	1394	223	209	7,00	8,20	8,20	36,22	36,22
271	1398	195	223	7,00	8,20	8,20	36,23	36,21
274	1402	224	238	7,00	8,30	8,30	36,22	36,20
276	1398	195	237	7,00	8,20	8,30	36,24	36,20
281	1390	210	238	7,00	8,30	8,20	36,22	36,21
283	1400	238	238	6,90	8,20	8,20	36,19	36,19
288	1395	236	235	7,00	8,20	8,30	36,30	36,20
290	1393	236	236	7,00	8,20	8,30	35,84	36,22
292	1407	239	211	7,10	8,20	8,20	36,13	36,22
295	1412	240	226	6,90	8,30	8,20	36,15	36,22
297	1400	215	220	6,90	8,20	8,20	36,23	36,22
299	1397	209	223	6,90	8,20	8,30	36,14	36,24
302	1400	238	210	7,00	8,30	8,20	36,15	36,22
304	1400	235	227	7,00	8,30	8,20	36,16	36,26
306	1396	237	237	7,00	8,30	8,20	36,24	36,24
309	1402	224	210	6,90	8,20	8,20	36,09	36,26
311	1405	220	206	6,90	8,20	8,30	36,11	36,26
313	1400	196	182	7,00	8,20	8,20	36,13	36,26
316	1380	196	154	7,00	8,20	8,30	36,09	36,26
318	1400	200	160	7,00	8,20	8,20	36,11	36,26
320	1400	224	126	7,00	8,30	8,30	36,11	36,26
323	1405	238	168	6,90	8,30	8,30	36,08	36,25
325	1410	236	170	6,90	8,30	8,20	36,12	36,24
327	1400	238	168	7,00	8,20	8,20	36,14	36,27
330	1380	196	168	7,10	8,30	8,20	36,13	36,26
332	1400	199	172	7,00	8,20	8,30	36,15	36,26
334	1394	167	139	7,00	8,30	8,30	36,20	36,27
337	1410	197	155	7,00	8,20	8,20	36,20	36,27
339	1400	197	170	7,00	8,20	8,20	36,19	36,26
341	1400	196	182	7,00	8,20	8,30	36,19	36,24
344	1420	196	182	7,00	8,20	8,20	36,24	36,25

TABELA A.1 Valores de DQO, pH e concentração de metano obtidos na Fase I (continuação)

dias	DQO entrada (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	pH entrada	pH saída 1	pH saída 2	Conc. metano 1 ($\mu\text{mol/mL}$)	Conc. metano 2 ($\mu\text{mol/mL}$)
346	1400	175	180	7,00	8,30	8,20	36,30	36,26
348	1400	168	154	7,00	8,20	8,30	36,27	36,24
351	1392	153	195	6,90	8,30	8,20	36,27	36,25
353	1405	182	196	6,90	8,20	8,20	36,28	36,25
355	1380	178	190	6,90	8,20	8,20	35,94	36,03
358	1380	168	168	7,00	8,30	8,20	36,82	36,81
360	1400	167	165	7,10	8,20	8,30	36,80	36,83
362	1404	168	140	7,00	8,20	8,30	36,83	36,93
365	1397	181	167	7,00	8,30	8,20	36,83	36,91
367	1390	180	163	7,00	8,30	8,20	36,83	36,86
369	1400	182	196	7,10	8,20	8,20	36,84	36,86
372	1420	196	196	7,00	8,20	8,30	36,83	36,86
374	1410	180	194	6,90	8,20	8,20	36,87	36,88
376	1380	168	196	7,00	8,30	8,20	36,93	36,90
379	1398	167	182	7,10	8,30	8,20	36,93	36,92
381	1400	165	180	7,10	8,20	8,20	36,94	36,90
383	1400	168	154	6,90	8,20	8,30	36,93	36,91
386	1380	168	140	7,00	8,20	8,30	36,93	36,91
388	1400	170	148	7,00	8,30	8,20	36,93	36,93
390	1400	196	168	7,00	8,30	8,30	36,91	36,93
393	1380	166	167	7,10	8,20	8,30	36,92	36,91
395	1390	200	165	7,10	8,20	8,30	36,90	36,91
397	1406	210	168	7,10	8,20	8,20	36,92	36,91
400	1402	238	140	7,00	8,20	8,20	36,93	36,91
402	1400	230	140	6,90	8,20	8,20	36,95	36,92
404	1420	170	142	6,90	8,30	8,30	36,97	36,94
407	1408	211	168	7,00	8,20	8,10	36,86	36,91
409	1400	207	163	7,00	8,30	8,20	36,88	36,91
411	1400	196	168	7,10	8,30	8,20	36,86	36,91
414	1395	209	167	7,00	8,30	8,20	36,86	36,91
416	1390	200	164	7,00	8,20	8,20	36,87	36,91
418	1380	193	166	6,90	8,30	8,30	36,86	36,91
421	1400	210	182	6,90	8,10	8,30	36,86	36,91
423	1410	204	180	7,00	8,20	8,30	36,86	36,91
425	1390	195	181	7,00	8,20	8,30	36,85	36,91
428	1400	196	182	7,10	8,30	8,20	36,87	36,91
430	1400	198	180	7,00	8,20	8,20	36,87	36,91
432	1405	196	181	7,00	8,20	8,30	36,87	36,91
435	1405	1053	196	7,00	4,70	5,70	36,87	36,72
437	1400	1055	190	7,10	4,70	5,70	15,60	36,72
439	1400	1050	182	7,50	4,70	6,80	16,55	33,96
442	1400	644	392	7,00	7,00	7,40	17,49	34,17
444	1410	600	387	7,00	7,00	7,20	18,42	34,97
446	1400	476	322	7,00	7,00	7,20	20,24	35,22
449	1403	435	224	7,10	7,00	7,50	20,71	35,15
451	1390	476	220	6,90	7,00	7,50	27,64	35,20
453	1400	546	224	6,90	7,00	7,40	27,53	35,24
456	1397	517	293	7,00	7,40	7,30	27,66	35,33

TABELA A.1 Valores de DQO, pH e concentração de metano obtidos na Fase I (continuação)

dias	DQO entrada (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	pH entrada	pH saída 1	pH saída 2	Conc. metano 1 ($\mu\text{mol/mL}$)	Conc. metano 2 ($\mu\text{mol/mL}$)
458	1400	510	296	6,90	7,20	7,30	27,82	35,35
460	1400	462	322	7,00	7,20	7,70	28,27	35,38
463	1400	406	322	7,00	7,10	7,50	29,05	35,38
465	1410	400	327	7,00	7,10	7,40	29,88	35,39
467	1407	403	320	6,90	7,00	7,40	30,60	35,43
470	1403	478	280	7,00	7,10	7,30	30,37	35,79
472	1390	450	277	7,10	7,10	7,30	31,66	35,84
474	1400	350	280	6,90	7,00	7,30	31,76	36,05
477	1403	350	280	7,20	7,30	7,50	33,08	36,07
479	1400	350	275	7,00	7,20	7,40	33,29	36,12

TABELA A.2 Valores da concentração de ácidos voláteis e alcalinidade na Fase I.

dias	Conc. Ácidos voláteis 1 (mg/L)	Conc. Ácidos voláteis 2 (mg/L)	Alcalinidade 1 (mg/L)	Alcalinidade 2 (mg/L)
4	74	69	585	608
8	74	69	608	585
11	78	71	630	630
15	78	69	630	608
18	76	71	653	630
22	78	74	630	630
25	74	74	630	585
29	74	74	630	630
32	74	74	630	675
36	78	76	630	630
39	78	78	653	653
43	78	76	653	630
46	76	74	653	630
50	74	74	630	608
53	76	74	675	585
57	78	74	630	608
60	80	76	675	630
64	78	76	653	630
67	78	76	675	675
71	78	74	675	675
74	74	74	675	675
78	74	74	675	675
81	74	74	675	675
85	74	71	675	675
88	71	71	675	630
92	74	69	675	630
95	69	69	720	698
99	69	69	720	675
102	69	67	720	698
106	71	67	720	720
109	67	67	720	720
113	67	65	720	720
116	65	65	720	720
120	67	65	720	720
123	67	65	720	720
127	65	65	720	720
130	65	63	743	743
134	65	65	720	743
137	69	65	743	720
141	69	65	720	720
144	69	65	720	720
148	69	65	720	698
151	65	67	698	698
155	67	67	698	720
158	69	69	698	698
162	69	69	698	698
165	69	71	675	675
169	69	71	675	675

TABELA A.2 Valores da concentração de ácidos voláteis e alcalinidade na Fase I. (continuação)

dias	Conc. Ácidos voláteis 1 (mg/L)	Conc. Ácidos voláteis 2 (mg/L)	Alcalinidade 1 (mg/L)	Alcalinidade 2 (mg/L)
172	71	71	675	720
176	71	74	675	720
179	71	71	675	675
183	74	74	675	698
186	74	74	698	675
190	74	74	698	675
193	76	76	675	675
197	76	74	698	675
200	78	78	675	675
204	76	76	675	675
207	76	78	630	630
211	78	78	630	653
214	74	78	630	630
218	74	76	653	630
221	74	76	630	630
225	76	76	630	630
228	74	78	630	608
232	76	78	630	608
235	74	76	653	675
239	74	78	653	653
242	74	76	630	653
246	74	76	630	630
249	78	76	630	608
253	76	78	630	630
256	76	78	653	653
260	78	78	653	653
263	78	78	630	630
267	78	78	630	630
270	78	78	585	608
274	78	78	585	585
277	78	76	608	608
281	78	76	608	585
284	76	78	585	585
288	76	78	608	585
291	74	74	585	585
295	76	74	585	585
298	78	78	540	563
302	78	74	563	563
305	78	74	585	585
309	78	74	585	608
312	74	74	608	608
316	74	74	585	608
319	74	76	540	540
323	76	76	585	563
326	76	78	585	585
330	76	78	585	585
333	78	78	585	585
337	76	78	585	608

TABELA A.2 Valores da concentração de ácidos voláteis e alcalinidade na Fase I. (continuação)

dias	Conc. Ácidos voláteis 1 (mg/L)	Conc. Ácidos voláteis 2 (mg/L)	Alcalinidade 1 (mg/L)	Alcalinidade 2 (mg/L)
340	74	74	630	585
344	74	74	630	585
347	80	74	630	630
351	78	74	630	608
354	80	74	585	585
358	80	74	585	585
361	78	74	608	630
365	78	74	585	630
368	78	78	653	630
372	76	78	653	608
375	76	74	675	675
379	78	78	675	653
382	80	74	630	630
386	78	76	630	630
389	76	76	585	630
393	76	78	608	653
396	74	78	608	630
400	74	78	630	653
403	78	74	630	608
407	76	76	630	608
410	74	76	675	630
414	76	76	653	630
417	74	74	630	675
421	74	74	630	675
424	74	78	608	653
428	74	76	630	675
431	74	76	630	675
435	199	173	90	90
438	195	164	90	135
442	173	151	90	135
445	130	117	135	180
449	151	112	135	225
452	130	108	225	270
456	151	99	270	360
459	121	95	360	405
463	130	95	405	360
466	108	87	495	405
470	108	87	495	450
473	104	91	540	450
477	104	91	495	450

TABELA A.3 Valores de DQO e concentração de metano obtidos na Fase II.

dias	DQO entrada 1 (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO entrada 2 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	Conc. metano 1 ($\mu\text{mol/mL}$)	Conc. metano 2 ($\mu\text{mol/mL}$)
2	1400	350	1405	281	33,55	36,07
5	1400	350	1390	291	33,96	36,06
7	1390	333	1400	280	33,97	36,06
9	1380	331	1410	282	34,16	36,08
12	1400	308	1405	295	34,88	36,07
14	1410	282	1400	259	34,89	36,09
16	1390	291	1390	226	34,88	36,26
19	1400	280	1410	205	34,97	36,37
21	1410	239	1400	227	35,17	36,37
23	1400	210	1410	228	35,20	36,39
26	1390	222	1390	222	36,26	36,38
28	1405	224	1390	222	36,35	36,38
30	1390	195	1400	203	36,37	36,39
33	1380	221	1420	234	36,36	36,38
35	1400	238	1410	240	36,36	36,38
37	1390	232	1400	229	36,36	36,38
40	1405	243	1400	256	36,36	36,37
42	1390	236	1390	264	36,36	36,37
44	1400	252	1405	306	36,37	36,37
47	1390	236	1400	333	36,38	36,37
49	1380	248	1410	314	36,35	36,37
51	1400	252	1400	347	36,35	36,36
54	1400	252	1420	341	36,36	36,37
56	1410	240	1410	324	36,36	36,37
58	1390	236	1390	291	36,36	36,38
61	1400	252	1400	312	36,36	36,38
63	1400	252	1400	322	36,36	36,37
65	1400	252	1400	336	36,36	36,37
68	1390	236	1410	350	36,37	36,35
70	1380	221	1390	291	36,38	36,38
72	1400	224	1400	294	36,38	36,39
75	1410	240	1405	309	36,38	36,39
77	1380	248	1405	295	36,38	36,39
79	1405	267	1410	258	36,37	36,41
82	1390	250	1400	252	36,37	36,41
84	1400	252	1390	236	36,37	36,41
86	1390	257	1390	215	36,37	36,46
89	1400	252	1400	238	36,37	36,43
91	1400	252	1400	238	36,37	36,43
93	1405	245	1400	224	36,38	36,44
96	1400	266	1390	236	36,37	36,45
98	1380	276	1400	224	36,37	36,45
100	1390	264	1390	292	36,41	36,35
103	1390	250	1390	359	36,29	35,96
105	1400	266	1410	352	36,31	35,57
107	1405	266	1400	308	35,72	35,70
110	1410	254	1410	296	36,03	35,79
112	1390	243	1410	245	36,06	35,88
114	1400	252	1400	252	36,13	36,09

TABELA A.3 Valores de DQO e concentração de metano obtidos na Fase II.
(continuação)

dias	DQO entrada 1 (mg/L)	DQO saída 1 (mg/L)	DQO entrada 2 (mg/L)	DQO saída 2 (mg/L)	Conc. metano 1 (μ mol/mL)	Conc. metano 2 (μ mol/mL)
117	1405	242	1390	236	36,22	36,21
119	1400	241	1420	239	36,24	36,28
121	1390	250	1400	249	36,13	36,09
124	1406	246	1403	231	36,22	36,29
126	1380	276	1410	381	35,99	35,95
128	1380	269	1420	383	36,04	35,94
131	1390	278	1420	412	36,03	35,92
133	1400	308	1400	406	36,01	35,92
135	1410	310	1410	409	36,03	35,93
138	1400	350	1390	367	35,99	35,99
140	1410	280	1407	380	36,02	35,93
142	1400	238	1392	389	36,21	35,94
145	1408	230	1400	383	36,28	35,94
147	1400	242	1390	390	36,21	35,93
149	1390	245	1410	381	36,20	35,93
152	1380	240	1406	380	36,21	35,94
154	1405	244	1393	387	36,21	35,94
156	1407	238	1400	378	36,21	35,95

TABELA A.4 Valores de pH monitorados durante a Fase II.

dias	pH entrada 1	pH saída 1	pH entrada 2	pH saída 2
2	7,10	7,10	7,00	7,40
5	7,00	7,20	7,00	7,40
7	7,00	7,10	7,00	7,40
9	7,00	7,20	7,00	7,30
12	7,10	7,10	7,10	7,20
14	7,00	7,10	7,00	7,30
16	7,10	7,10	7,00	7,20
19	7,00	7,10	6,90	7,10
21	7,10	7,00	7,00	7,10
23	7,00	7,00	7,00	7,20
26	6,90	7,00	7,10	7,30
28	7,00	7,10	7,10	7,20
30	7,00	7,00	7,10	7,20
33	7,10	7,00	7,00	7,30
35	7,00	7,00	7,00	7,40
37	7,00	7,10	7,00	7,40
40	6,90	7,10	7,00	7,40
42	6,90	7,30	7,10	7,40
44	7,00	7,20	7,00	7,40
47	7,00	7,10	7,00	7,40
49	7,00	7,10	6,90	7,40
51	7,10	7,10	7,00	7,40
54	7,00	7,20	7,00	7,40
56	7,00	7,10	6,90	7,40
58	7,10	7,10	7,00	7,20
61	7,10	7,10	6,90	7,30
63	7,10	7,10	6,90	7,30
65	7,00	7,00	7,00	7,30
68	7,00	7,00	7,00	7,30
70	7,00	7,00	7,00	7,40
72	6,90	7,00	7,00	7,30
75	7,00	7,10	6,90	7,40
77	7,00	7,10	7,00	7,30
79	7,10	6,80	7,10	7,00
82	7,00	7,10	7,00	7,20
84	7,00	7,10	7,00	7,30
86	7,00	7,20	7,00	7,20
89	7,10	7,10	7,10	7,40
91	7,10	7,20	6,90	7,40
93	7,00	7,10	7,10	7,30
96	6,90	7,20	7,00	7,40
98	7,00	7,20	7,00	7,30
100	7,10	7,20	6,90	7,30
103	7,00	7,20	7,00	7,30
105	7,20	7,20	7,10	7,30
107	7,00	7,10	7,10	7,30
110	7,00	7,10	7,00	7,20
112	7,10	7,20	7,00	7,30
114	7,00	7,20	7,00	7,30
117	7,00	7,10	7,10	7,30

TABELA A.4 Valores de pH monitorados durante a Fase II.
(continuação)

dias	pH entrada 1	pH saída 1	pH entrada 2	pH saída 2
119	7,10	7,20	7,00	7,40
121	7,10	7,20	7,10	7,40
124	7,00	7,20	7,00	7,30
126	7,00	7,10	7,00	7,40
128	7,00	7,20	7,20	7,30
131	7,10	7,20	7,00	7,30
133	7,20	7,10	7,00	7,30
135	7,10	7,20	7,00	7,30
138	7,00	7,20	7,10	7,40
140	7,00	7,10	7,00	7,40
142	7,00	7,00	7,00	7,30
145	7,00	7,10	7,00	7,30
147	7,00	7,20	7,10	7,30
149	7,00	7,20	7,10	7,30
152	7,10	7,10	7,00	7,30
154	7,00	7,10	7,00	7,30
156	7,10	7,10	7,00	7,40

TABELA A.5 Valores da concentração de ácidos voláteis e alcalinidade na Fase II.

dias	Conc. Ácidos voláteis 1 (mg/L)	Conc. Ácidos voláteis 2 (mg/L)	Alcalinidade 1 (mg/L)	Alcalinidade 2 (mg/L)
1	108	91	450	450
5	108	91	450	450
8	106	87	495	540
12	104	87	495	495
15	102	91	540	495
19	104	91	495	495
22	99	87	495	540
26	102	87	540	495
29	102	87	540	540
33	99	91	495	495
36	97	91	563	585
40	97	87	540	540
43	93	87	518	585
47	93	87	540	540
50	91	82	450	630
54	91	82	495	585
57	87	82	495	585
61	91	87	495	540
64	87	82	495	563
68	87	82	495	563
71	91	87	540	585
75	87	82	540	585
78	91	82	495	563
82	91	82	495	563
85	93	82	540	585
89	91	82	540	585
92	93	82	563	608
96	91	82	540	585
99	87	84	585	585
103	87	84	540	608
106	91	82	585	540
110	91	80	563	563
113	95	80	585	608
117	95	80	585	585
120	91	82	608	630
124	91	82	585	608
127	91	82	630	608
131	87	80	630	630
134	91	80	585	630
138	91	80	608	630
141	91	79	630	608
145	91	80	630	630
148	95	80	608	630
152	91	82	630	630
155	91	82	630	630

TABELA A.6 Valores das concentrações de 2,6-DCP, 2,4-DCP e 2-CP obtidas no reator 2.

dias	entrada 2,6-DCP (mg/L)	saída 2,6-DCP (mg/L)	entrada 2,4-DCP (mg/L)	saída 2,4-DCP (mg/L)	entrada 2-CP (mg/L)	saída 2-CP (mg/L)
1	0,552	0	0,544	0	0,508	0
3	0,556	0,301	0,545	0,203	0,501	0
6	0,560	0,267	0,548	0,106	0,503	0
9	0,481	0,325	0,454	0,166	0,506	0
13	0,500	0,115	0,475	0,101	0,500	0
16	0,493	0	0,480	0	0,499	0
20	0,496	0	0,464	0	0,496	0
23	0,464	0	0,433	0	0,500	0
27	0,468	0	0,449	0	0,502	0
30	0,720	0	0,698	0	0,752	0
34	0,767	0	0,723	0	0,758	0
37	0,741	0	0,705	0	0,750	0
41	0,753	0	0,717	0	0,745	0
44	0,733	0	0,701	0	0,751	0
48	1,023	0	1,010	0	1,023	0
51	0,911	0	0,923	0	0,998	0
55	0,934	0	0,927	0	0,999	0
58	0,969	0	0,900	0	1,004	0
62	1,481	0	1,426	0	1,500	0
65	1,487	0	1,456	0	1,501	0
69	1,480	0	1,485	0	1,498	0
72	1,478	0	1,482	0	1,478	0
76	1,984	0	1,980	0	1,997	0
79	1,992	0	1,985	0	2,001	0
83	2,019	0,00713	2,022	0	2,019	0
86	2,518	0,0172	2,474	0	2,510	0
90	2,482	0,0197	2,493	0	2,495	0
93	2,571	0	2,528	0	2,502	0
97	2,920	0	3,078	0	2,961	0
100	2,860	0	3,099	0	3,003	0
104	2,970	0,01456	3,058	0	3,012	0
107	2,940	0,00988	2,922	0	2,982	0
111	2,820	0	2,900	0	3,005	0
114	2,980	0	3,012	0	2,991	0
118	2,802	0	2,852	0	2,802	0
121	2,830	0	2,856	0	3,017	0
125	2,858	0	2,802	0	3,006	0
128	2,830	0	2,837	0	3,008	0
132	2,890	0	2,857	0	3,010	0
135	2,851	0	2,802	0	3,060	0
139	2,870	0	2,880	0	3,000	0
142	2,890	0	2,895	0	3,002	0
146	2,875	0	2,901	0	2,997	0
149	2,921	0	2,909	0	2,988	0
153	2,936	0	2,920	0	2,989	0
156	2,948	0	2,930	0	3,003	0

TABELA A.7 Valores das concentrações de 2,4,6-TCP e TeCC obtidas no reator 2.

dias	entrada 2,4,6-TCP (mg/L)	saída 2,4,6-TCP (mg/L)	entrada TeCC (mg/L)	saída TeCC (mg/L)
1	0,525	0	0,282	0
3	0,555	0,0254	0,275	0
6	0,593	0,0848	0,252	0
9	0,510	0,145	0,279	0,0129
13	0,503	0,0195	0,281	0,020
16	0,528	0	0,308	0,0239
20	0,528	0	0,285	0,0275
23	0,491	0	0,286	0,0574
27	0,486	0	0,255	0,0574
30	0,708	0	0,497	0,0414
34	0,747	0	0,579	0,0432
37	0,750	0	0,640	0,0572
41	0,710	0	0,553	0,0692
44	0,734	0	0,547	0,0727
48	1,032	0	0,863	0,0845
51	0,979	0	0,754	0,0807
55	1,010	0	0,735	0,082
58	1,021	0	0,765	0,101
62	1,493	0	0,901	0,0864
65	1,461	0	0,914	0,0849
69	1,439	0	0,906	0,0761
72	1,473	0	0,910	0,0837
76	1,967	0	1,105	0,0928
79	1,918	0	1,112	0,129
83	2,012	0	1,109	0,118
86	2,493	0	1,341	0,0727
90	2,670	0	1,334	0,0901
93	2,581	0	1,329	0,0761
97	3,013	0	2,134	0,108
100	3,098	0	2,108	0,0934
104	3,132	0	2,105	0,1074
107	3,140	0	2,002	0,1134
111	2,906	0	2,124	0,1008
114	3,114	0	2,050	0,0825
118	3,012	0	2,056	0,111
121	2,920	0	2,109	0,0776
125	3,056	0	2,045	0,120
128	3,006	0	2,032	0,116
132	3,058	0	2,012	0,148
135	3,101	0	2,087	0,100
139	3,012	0	2,120	0,0511
142	3,004	0	2,080	0,0609
146	3,015	0	2,007	0,0432
149	2,987	0	2,005	0,0595
153	3,110	0	2,130	0,0448
156	3,030	0	2,109	0,056

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABTCP, Comissão de Efluentes (1993). Organoclorados em fábricas de celulose. *O Papel*, p.40-46.
- AHRING, B. K.; SCHMIDT, J. E.; WINTHER-NIELSEN, M.; MACARIO, A. J. L.; de MACARIO, E. C. (1993). Effect of medium composition and sludge removal on the production, composition, and architecture of thermophilic (55°C) acetate-utilizing granules from an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Applied and Environmental Microbiology*, v.59, n.8, p.2538-2545.
- ANDRADE, M. A. N. (1995). *Procedimentos para simulação físicas de reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB), visando o estudo de seu comportamento hidrodinâmico*. São Carlos. 146 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ARAÚJO, J. C. (1995). *Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético*. São Carlos. 158 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ARCHIBALD, F. & ROY-ARCAND, L. (1995). Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. *Water Research*, v.29, n.2, p.661-669.
- BASU, S. K.; OLSZKIEWICZ, J. A.; SPARLING, R. (1996). Dehalogenation of 2-chlorophenol (2-CP) in anaerobic batch cultures. *Water Research*, v.30, n.2, p.315-322.
- BATTERSBY, N. S. & WILSON, V. (1989). Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v.55, n.2, p.433-439.
- BERGEY'S MANUAL OF SYSTEMATIC BACTERIOLOGY (1988). *Archaeobacteria*. 1ª ed. (Eds.) J. T. Stanley, M.P. Bryant, N. Pfennig, J. G. Holf. Baltimore, Williams & Wilkins, v.3.
- BIERMANN, C. J. (1993). *Essentials of pulping and papermaking*. Academic Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers. 472p.
- BISARIA, V. S.; GHOSE, T. K. (1981). Biodegradation of cellulosic materials: substrates, microorganisms, enzymes and products. *Enzyme Microbiology Technology*, v.3, p.90-104.

- BOLAÑOS ROJAS, M. L. (1996). *Estudo comparativo da capacidade de inóculos de diferentes fontes para degradar PCP sob condições anaeróbias*. São Carlos. 139p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BOYD, S. A.; SHELTON, D. R. (1984). Anaerobic biodegradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v.47, n.2, p.272-277.
- BRUMMELER, E.; POL, L. W. H.; DOLFING, J.; LETTINGA, G.; ZEHNDER, A. J. B. (1985). Methanogenesis in a upflow anaerobic sludge blanket reactor at pH 6 on an acetate-propionate mixture. *Applied and Environmental Microbiology*, v.49, n.6, p.1472-1477.
- CAMPOS, C. M. M.; ANDERSON, G. K. (1992). The effect of the liquid upflow velocity and the substrate concentration on the start-up and steady-state periods of lab-scale UASB reactors. *Water Science Tech.*, v.25, n.7, p.41-50.
- CASEY, M. (1990). *Advanced Practical Chemistry*. Ed. Blackie Brished & Chapman Hall. New York.
- CHENG, J.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. (1998). Anaerobic biotransformation of 2,4-dinitrotoluene with ethanol, methanol, acetic acid and hydrogen as primary substrates. *Water Research*, v.32, n.10, p.2921-2930.
- CHERNICHARO, C. A. L.; VAN HAANDEL, A.; AISSE, M. M.; CAVALCANTI, P. F. F. (1999). Reatores anaeróbios de manta de lodo. In: TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS POR PROCESSO ANAERÓBIO E DISPOSIÇÃO CONTROLADA NO SOLO. Rio de Janeiro, ABES (projeto PROSAB), cap.7, p.155-198.
- DAMIANOVIC, M. H. R. Z. (1997). *Degradação de pentaclorofenol (PCP) em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF)*. São Carlos. 176p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DEL NERY, V. (1987). *Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo*. São Carlos. 187p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DEL NERY, V. (1993). *Digestão anaeróbia em duas fases com culturas mistas acidogênicas e metanogênicas imobilizadas separadamente em gel agar*. São Carlos. 320p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal W.P.C.F.*, v.33, p.356-365.
- DONLON, B. A.; RAZO - FLORES, E.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. (1995). Toxicity of N - substituted aromatics to acetoclastic methanogenic activity in granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v.61, n.11, p.3889-3893.
- DONLON, B. A.; RAZO - FLORES, E.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. (1996). Continuous detoxification, transformation e degradation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology & Bioengineering*, v.51, n.4, p.439-449.

- DOONG, R.; WU, S. (1995). Enhanced biodegradation of carbon tetrachloride by the supplement of substrate and mineral ions under anaerobic conditions. *Water Environmental Research*, v.67, n.3, p.276-281.
- DOONG, R.; WU, S. (1996). Effect of substrate concentration on the biotransformation of carbon tetrachloride and 1,1,1-trichloroethane under anaerobic condition. *Water Research*, v.30, n.3, p.577-586.
- DOONG, R.; CHANG, S. (2000). Relationship between electron donor and microorganism on the dechlorination of carbon tetrachlorine by an anaerobic enrichment culture. *Chemosphere*, v.40, p.1427-1433.
- DORICA, J.; ELLIOTT, A. (1994). Contribution of non-biological mechanisms to AOX reduction attained in anaerobic treatment of bleached Kraft effluents. *TAPPI International Environmental Conference Proceedings*, p.157-165.
- DRIESSEN, W.; YSPEERT, P. (1999). Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in the agro-industry. *Water Science Technology*, v.40, n.8, p.221-228.
- DROSTE, R. L.; KENNEDY, K. J.; LU, J.; LENTZ, M. (1998). Removal of chlorinated phenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Science Technology*, v.38, n.8-9, p.359-367.
- DUFF, S. J. B.; KENNEDY, K. J.; BRADY, A. J. (1995). Treatment of dilute phenol/PCP wastewaters using the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Water Research*, v.29, n.2, p.645-651.
- EPA, United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA) (1995). Pt. 136, App. A, METHOD 625 – 40 CFR Ch.I, Washington, D. C., EUA, p.821-848.
- FANG, H. H. P.; CHUI, H. K.; LI, Y. Y. (1994). Microbial structure and activity of UASB granules treating different wastewaters. *Water Science Tech.*, v.30, n.12, p.87-96.
- FANG, H. H. P.; CHAN, O. (1997). Toxicity of phenol towards anaerobic biogranules. *Water Research*, v.31, n.9, p.2229-2242.
- FISHER, R. P.; BARTON, D. A.; WIEGAND, P. S. (1996). An assesement of the significance of chlorinated phenolic compounds from bleached kraft pulp mills. In: SERVOS, M. R.; MUNKITTRICK, K. R.; CAREY, J. H. VAN DER KRAAK, G. J. (eds.), Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.107-117.
- FLORA, J. R. V.; SUIDAN, M. T.; WUELLNER, A. M.; BOYER, T. K. (1994). Anaerobic treatment of a simulated high-strength industrial wastewater containing chlorophenols. *Water Environmental Research*, v.66, n.1, p.21 - 31.
- FORESTI, E. (1987). *Efeitos da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta lodo*. São Carlos. 147p. Tese (Livre-Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FORESTI, E. (1994). Notas de aula da disciplina Processos anaeróbios de tratamento de despejos.

- FORSTER, C. F. (1992). Anaerobic upflow sludge blanket reactors: aspects of their microbiology and their chemistry. *J. Biotechnology*, v.17, p.221-232.
- FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; KOKKALIS, E. (2000). Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere*, v.40, p.3-6.
- GUAGLIANONI, L. G.; PIRES, E.C. (1993). Processo eletrolítico para remoção de cor dos efluentes de uma unidade de branqueamento. In: ANAIS 26^o CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, São Paulo.
- GUAGLIANONI, L. G. (1998). *A remoção de compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol contidos em efluentes da indústria de papel e celulose*. São Carlos. 136p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- GENTHNER, B. R. S.; PRICE II, W. A.; PRITCHARD, P. H.(a) (1989). Anaerobic degradation of chloroaromatic compounds in aquatic sediments under a variety of enrichment conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, v.55, n.6, p.1466-1471.
- GENTHNER, B. R. S.; PRICE II, W. A.; PRITCHARD, P. H.(b) (1989). Characterization of anaerobic dechlorinating consortia derived from aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, v.55, n.6, p.1472-1476.
- GROVER, R.; MARWAHA, S. S. KENNEDY, J. F. (1999). Studies on the use of an anaerobic baffled reactor for the continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors. *Process Biochemistry*, v.34, p.653-657.
- GROTENHUIS, J. T. C.; KISSEL, J.; PLUGGE, C. M.; STAMS, A. J. M.; ZEHNDER, A. J. B. (1991). Role of substrate concentration in particle size distribution of methanogenic granular sludge in UASB reactors. *Water Research*, v.25, n.1, p.21-27.
- HÄGGBLOM, M. M.; YOUNG, L. Y. (1990). Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction. *Applied and Environmental Microbiology*, v.56, n.11, p.3255-3260.
- HÄGGBLOM, M. M.; YOUNG, L. Y. (1995). Anaerobic degradation of halogenated phenols by sulfate-reducing consortia. *Applied and Environmental Microbiology*, v.61, n.4, p.1546-1550.
- HENDRIKSEN, H. V.; LARSEN, S.; AHRING, B. K. (1992). Influence of a supplemental carbon source on anaerobic dechlorination of pentachlorophenol in granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v.58, n.1, p.365-370.
- JIN, P.; BHATTACHARYA, S. K. (1997). Toxicity and biodegradation of chlorophenols in anaerobic propionate enrichment culture. *Water Environment Research*, v.69, n.5, p.938-947.
- KENNEDY, K. J.; LU, J.; MOHN, W. W. (1992). Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge. *Water Research*, v.26, n.8, p.1085-1092.
- KENNEDY, K. J.; PHAM, T. T. (1995). Effect of anaerobic sludge source and condition on biosorption of PCP. *Water Research*, v.29, n.10, p.2360-2366.

- KING, G. M. (1988). Dehalogenation in marine sediments containing natural sources of halophenols. *Applied and Environmental Microbiology*, v.54, p.3079-3085.
- KOHRING, G.; ZHANG, X.; WIEGEL, J. (1989). Anaerobic dechlorination of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments in the presence of sulfate. *Applied and Environmental Microbiology*, v.55, n.10, p.2735-2737.
- KORTEKAAS, S.; WIJNGAARDE, R. R.; KLOMP, J.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. (1998a). Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater. *Water Research*, v.32, n.11, p.3362-3370.
- KORTEKAAS, S.; VIDAL, G.; YAN-LING, H.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. (1998). Anaerobic-aerobic treatment of toxic pulping black liquor with upfront effluente recirculation. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.86, n.1, p.97-110.
- KOSARIC, N.; BLASZCZYK, R.; ORPHAN, L.; VALLADARES, J. (1990). The characteristics of granules from Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors. *Water Research*, v.24, n.12, p.1473-1477.
- KOVACS T. G.; VOSS, R. H. (1992). Biological and chemical characterization of newsprint/specialty mill effluents. *Water Research*, v.26, p.771-780.
- KRUMME, M. L.; BOYD, S. A. (1988). Redutive dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors. *Water Research*, v.22, n.2, p.171-177.
- LARIZATTI, S. F. (1997). *Avaliação da degradação anaeróbia de pentaclorofenol por consórcios metanogênicos enriquecidos*. São Carlos. 138p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LEE, J. W.; PETERSON, D. L.; STICKNEY, A. R. (1989). Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters. *TAPPI International Environmental Conference Proceedings*, p.473-496.
- LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L. W. (1991). UASB-process design for various types of wastewater. *Water Science Tech.*, v.24, n.8, p.87-107.
- LETTINGA, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, v.67, p.3-28.
- LETTINGA, G. (1996). Sustainable integrated biological wastewater treatment. *Water Sci. Tech.*, v.33, p.85-98.
- LIVER, S. F.; HALL, E. R. (1996). Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass-I. Degradation by non-acclimated inocula. *Water Research*, v.30, n.3, p.663-671.
- MANILAL, V. B.; HARIDAS, A.; ALEXANDER, R.; SURENDER, G. D. (1992). Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products. *Water Research*, v.26, n.8, p.1035-1038.
- MANSILLA, H. D.; MATURANA, G.; VILLASEÑOR, J.; BAEZA, J.; FREER, J. (1993). Photocatalyzed decolorization of black liquor. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM – EUCEPA. Paris, p.181-184.

- MIKESELL, M. D.; BOYD, S. (1986). Complete reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol by anaerobic microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, v.52, n.4, p.861-865.
- MOHN, W. W.; KENNEDY, K. J. (1992). Limited degradation of chlorophenols by anaerobic sludge granules. *Applied and Environmental Microbiology*, v.58, n.7, p.2131-2136.
- MOHN, W. W.; TIEDJE, J. M. (1992). Microbial reductive dehalogenation. *Microbiological Reviews*, v.56, n.3, p.482-507.
- NATION, J. L. (1983). A new method using hexamethyldisilane for preparation of soft tissues for scanning electron microscopy. *Strain Technology*, v.58, p.347-351.
- NICHOLSON, D. K.; WOODS, S. L.; ISTOK, J. D.; PEEK, D. C. (1992). Reductive dechlorination of chlorophenol - acclimated methanogenic consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, v.58, n.7, p.2280-2286.
- NING, Z.; KENNEDY, K. J.; FERNANDES, L. (1996). Biosorption of 2,4-dichlorophenol by live and chemically inactivated anaerobic granules. *Water Research*, v.30, n.9, p.2039-2044.
- NING, Z.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J.; (1998). Anaerobic degradation kinetics of acetic acid in the presence of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). *Water Science Technology*, v.38, n.8-9, p.333-340.
- NOLASCO, M. A. (1998). *Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel*. São Carlos. 176p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OLIVA, H. V. (1997). *Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) protótipo: desempenho e respostas dinâmicas às sobrecargas hidráulicas*. São Carlos. 218p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, R. A. (1997). *Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura*. São Carlos. 342p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, S. S. (1998). *Avaliação do potencial de um lodo termófilo na biodegradação do composto pentaclorofenol (PCP)*. São Carlos. 130p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PARKER, W. J.; HALL, E. R.; FARQUHAR, G. J.; CORNACCHIO, L. A. (1992). Inhibitory effects of kraft bleachery effluents on methanogenic consortia. *Water Research*, v.26, n.7, p.955-961.
- PARKER, W. J.; HALL, E. R.; FARQUHAR, G. J. (1993). Evaluation of dechlorination mechanisms during anaerobic fermentation of bleached kraft mill effluent. *Water Research*, v.27, n.8, p.1269-1273.

- PAULA Jr., D. R. (1992). *Toxicidade em reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB): efeitos do aumento progressivo na concentração inicial de sulfeto*. São Carlos. 154p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PELLINEN, J.; JOYCE, T. W.; CHANG, H. (1988). Dechlorination of high-molecular-weight chlorolignin by the white-rot fungus *P. chrysosporium*. *Tappi Journal*, September, p.191-194.
- PERKINS, P. S.; KOMISAR, S. J.; PUHAKKA, J. A.; FERGUSON, J. F. (1994). Effects of electron donors and inhibitors on reductive dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol. *Water Research*, v.28, n.10, p.2101-2107.
- PFENNING, N.; WIDDEL, F.; TRUPER, H. G. (1981). The dissimilatory sulfate reducing bacteria. In: THE PROCARYOTES. Berlin, Heidelberg, New York: SPRINGER – Verlag, cap.74, p.926-940.
- RINTALA, J.; LEPISTÖ, S. (1992). Anaerobic treatment of thermo-mechanical pulping whitewater at 35-70 °C. *Water Research*, v.26, p. 1297-1305.
- RINTALA, J. A.; SIERRA, A. R. (1991). Recent developments in the anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters. In: *TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS*, p.777-785.
- RINZEMA, A. (1988). Anaerobic treatment of wastewater with high concentration of lipids or sulfate. Thesis (Doutorado) - Netherlands: Wageningen. Agricultural University.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal W.P.C.F.*, v.58, p.406-411.
- ROSA, J. (1993). Formação e natureza dos organoclorados em fábricas de celulose, sua quantificação analítica expressa na formação de AOX e consequências ambientais oriundas do seu lançamento. Trabalho apresentado na disciplina Fundamentos de Toxicologia Ambiental, EESC, USP.
- ROSA, J. (1997). *Avaliação mutagênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com Salmonella Typhimurium-teste de Ames*. São Carlos. 214p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SMOOK, G. A. (1992). *Handbook for pulp and paper technologists*. Second edition. Angus Wilde Publications Inc. Vancouver, 419p.
- SPENGEL, D. B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D. F.; SMITH, M.; BODIEN, D. G. (1994). A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant and treatment-system samples at eight mills. *TAPPI Journal*, v.77, n.11, p.155-166.
- SCHMIDT, J. E. & AHRING, B. K. (1996). Review granular sludge formation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors. *Biotechnology & Bioengineering*, v.49, n.3, p.229 - 246.

- SIERRA-ALVAREZ, R. (1990). The role of natural wood constituents on the anaerobic treatability of forest industry wastewaters. Tese (Doutorado) - Wageningen, Netherlands, 128p.
- SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. ARCHAE PRESS, 416p.
- SPRINGER, A. M. (1993). *Industrial environmental control: pulp and paper industry*. 2 ed. Atlanta, TAPPI PRESS.
- SPRINGER, A. M.; DIETRICH-VELAZQUEZ, G.; HIGBY, C. M.; DIGIACOMO, D. (1996). Feasibility study of sludge lysis and recycle in the activated-sludge process. *TAPPI Journal*, v.79, n.5, p.162-170.
- SOLOMON, K.; BERGMAN, H.; HUGGET, R.; MACKAY, D.; MCKAGUE, B. A (1993). Review and assessment of the ecological risks associated with the use of chlorine dioxide for the bleaching of pulp. *Science Review Panel*.
- SOLOMON, K.; BERGMAN, H.; HUGGETT, R.; MCKAGUE, B.; MACKAY, D. (1996). A review and assessment of the ecological risks associated with the use of chlorine dioxide for the bleaching of pulp. *Pulp & Paper Canada*, v.97, n.10.
- SONNENBERG, B.; WIMER, P.; ARD, A. (1995). Transformations of wastewater during biological treatment. In: TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS, p.219-231.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1995). American Public Health Association (APHA), 19th ed., Washington, DC, EUA.
- STEIERT, J. G.; CRAWFORD, R. L. (1985). Microbial degradation of chlorinated phenols. *Trends in Biotechnology*, n.3, v.12, p.300-305.
- SUFLITA, J. M.; TOWNSEND, G. T. (1995). The microbial ecology and physiology and aryl dehalogenation reactions and implications for bioremediation: microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals. CERNIGLIA, C. E. & YOUNG, L. Y., (Eds.), Wiley-Liss. New York. p.243-268.
- SUIDAN, M. T.; FLORA, J. R. V.; BOYER, T. K.; WUELLNER, A. M.; NARAYANAN, B. (1996). Anaerobic dechlorination using a fluidized-bed gas reactor. *Water Research*, v.30, n.1, p.160-170.
- TAY, J. & YAN, Y. (1996). Influence of substrate concentration on microbial selection and granulation during start-up of upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Environment Research*, v.68, n.7, p.1140-1150.
- TORRES, p. (1992). *Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgoto sanitário*. São Carlos. 203p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- TSEZOS, M.; BELL, J. P. (1989). Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. *Water research*, v.23, n.5, p.561-568.
- UBEROI, V.; BHATTACHARYA, S. K. (1997). Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems. *Water Environment Research*, v.69, n.2, p.146-156.
- VALLECILLO, A.; GARCIA-ENCINA, P. A.; PEÑA, M. (1999). Anaerobic biodegradability and toxicity of chlorophenols. *Water Science Technology*, v.40, n.8, p.161-168.
- VALLEJOS, M. E. H. (1997). *Operação e monitoramento do desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), tratando esgotos sanitários*. São Carlos. 1997, 114p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VAN LIER, J. B.; GROENEVELD, N.; LETTINGA, G. (1996). Development of thermophilic methanogenic sludge in compartmentalized Upflow Reactors. *Biotechnology & Bioengineering*, v.50, n.2, p.115-124.
- VAZOLLER, R. F. (1995). *Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, operado com vinhaça sob condições termofílicas*. São Carlos. 259p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VENKATADRI, R. & IRVINE, R. L. (1990). Effect of agitation on ligninase activity and ligninase production by *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, v.56, n.9, p.2684-2691.
- VIDAL, G.; SOTO, M.; FIELD, J.; MÉNDEZ-PAMPÍN; LEMA, J. M. (1997). Anaerobic biodegradability and toxicity of wastewaters from chlorine and total chlorine-free bleaching of eucalyptus kraft pulps. *Water Research*, v.31, n.10, p.2487-2494.
- VISSER, A.; GAO, Y.; LETTINGA, G. (1993). Effects of short-term temperature increases on the mesophilic anaerobic breakdown of sulfate containing synthetic wastewater. *Water Research*, v.27, n.4, p.541-550.
- WU, W.; BHATNAGAR, L.; ZEIKUS, J. G. (1993). Performance of anaerobic granules for degradation of pentachlorophenol. *Applied and Environmental Microbiology*, v.59, n.2, p.389-397.
- YAN, G.; ALLEN, D. G. (1994). Biosorption of high molecular weight organochlorines in pulp mill effluent. *Water Research*, v.28, n.9, p.1933-1941.
- YOUNG, J. C.; TABAK, H. H. (1993). Multilevel protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic treatment processes. *Water Environmental Research*, v.65, n.1, p.34-45.
- ZHANG, X.; WIEGEL, J. (1990). Sequential anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, v.56, n.4, p.1119-1127.