

USP

Campus de São Carlos

**OBTENÇÃO DE UM EFLUENTE SINTÉTICO DO
PROCESSO DE BRANQUEAMENTO DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE**

Thiago José Momenti

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

OBTENÇÃO DE UM EFLUENTE SINTÉTICO DO PROCESSO
DE BRANQUEAMENTO DA INDÚSTRIA DE PAPEL E
CELULOSE

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 05/06/02

Ass.: *Amw*

Thiago José Momenti

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil – Área de Hidráulica e Saneamento.

DEDALUS - Acervo - EESC



31100036981

Orientador: Prof Dr. Eduardo Cleto Pires

São Carlos

2002



Class. TESE - EESC ✓
Cutt. 3813
Tombo T0154102
Sysno 1250592

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

M732o Momenti, Thiago José
Obtenção de um efluente sintético do processo de
branqueamento da indústria de papel e celulose /
Thiago José Momenti. -- São Carlos, 2002.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.
Área: Hidráulica e Saneamento
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Branqueamento. 2. Efluente sintético.
3. Organoclorados. 4. Celulose e papel. 5. Tratamento
biológico. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **THIAGO JOSÉ MOMENTI**

Dissertação defendida e julgada em 10-05-2002 perante a Comissão Julgadora:



Prof. Assoc. **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado



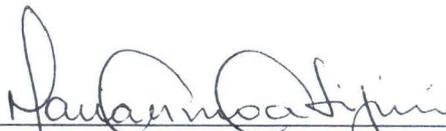
Prof. Dr. **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado



Dra. **VALÉRIA DEL NERY**
(Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia "André Tosello")

Aprovado



Prof. Assoc. **MARIA DO CARMO CALJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento)
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Ao Professor Dr. Eduardo Cleto Pires, pela oportunidade, orientação e confiança depositada.

Aos professores Dr. Marcelo Zaiat e Dra. Valéria Del Nery, membros da banca de defesa, pelas sugestões, comentários e correções para esse trabalho.

À Professora Dra. Maria Bernadete A. V. Silva, por todas as sugestões, ajuda e acompanhamento do trabalho.

Às técnicas do LPB: Profa. Elizabeth de Mattos Moraes, Maria Angela Talarico e Heloisa P. Gianotti, por toda a ajuda e ensinamentos.

À Marilu, por todos os ensinamentos, paciência e disposição a sempre ajudar.

À Empresa VCP – Votorantim Celulose e Papel, pelo fornecimento de materiais e informações necessárias à realização deste trabalho. Em especial à Luciana Nalim por toda a paciência e tempo dedicado a ajudar.

Ao Professor Jorge Colodette da Universidade Federal de Viçosa, por todas as informações e a realização das análises de AOX.

À técnica do Laboratório de Celulose – UFV, Maria do Carmo, por toda a cordialidade e acompanhamento na realização das análises de AOX.

Ao técnico do Laboratório de Saneamento do SHS-EESC-USP Julio, pela realização de análises.

Ao Professor Dr. Aprigio do Instituto de Química de São Carlos pelas sugestões iniciais e fornecimento de polpa celulósica para testes.

Aos funcionários do SHS- EESC-USP: Sá, Pavi, Rose, Flavia e Roberto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade e suporte.

Aos meus pais Ademir e Aurea, pelo apoio incondicional de sempre, e meu irmão Felício.

A todos os colegas do SHS que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

E a todos os meus amigos, pela paciência, apoio e força que me passaram.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1. Composição da madeira	9
3.2. O processo de polpação	11
3.3. O processo de branqueamento	14
3.4. Os efluentes do processo de branqueamento	18
3.5. O processo anaeróbio aplicado no tratamento dos efluentes do branqueamento	23
3.6. Síntese do efluente	27
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1. O Efluente Industrial – Processo de branqueamento da polpa celulósica de uma empresa real	29
4.2. O Efluente Sintético – Processo de branqueamento da polpa celulósica em laboratório	32

4.3. Caracterização dos efluentes	36
4.3.1. Análises de AOX	37
4.3.2. Análises de ácidos voláteis	40
4.3.2.1. Método cromatográfico	40
4.3.2.2. Método Titulométrico	41
4.4. Avaliação do comportamento dos efluentes nos reatores anaeróbios	42
4.4.1. Montagem dos reatores	42
4.4.2. Inoculação dos reatores	43
4.4.3. Monitoramento dos sistemas	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1. Caracterização dos efluentes	48
5.2. Inoculação dos reatores	51
5.3. Monitoramento dos sistemas	52
5.4. Exames de microscopia ótica	65
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
7. ANEXOS	73
7.1. ANEXO A	73
7.2. ANEXO B	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de branqueamento da indústria	31
Figura 2 – Comportamento do sistema de reatores operando com o Efluente Industrial - DQO	55
Figura 3 – Comportamento do sistema de reatores operando com o Efluente Sintético – DQO	56
Figura 4 – Comparação do comportamento dos sistemas de reatores – DQO	57
Figura 5. Ajuste cinético dos dados experimentais de DQO aplicando modelo cinético de primeira ordem com residual, para o Efluente Industrial.	58
Figura 6. Ajuste cinético dos dados experimentais de DQO aplicando modelo cinético de primeira ordem com residual, para o Efluente Sintético.	59
Figura 7 – Produção de gás metano (%) nos sistemas de reatores	61
Figura 8 – Comparação do comportamento dos sistemas de reatores - AOX	65
Figura 9. Morfologias observadas na amostra de lodo utilizado como inóculo dos reatores em batelada: (a) células semelhantes a <i>Methanosarcina</i> sp.; (b) bacilos, bacilos curvos e coco-bacilos; (c) bacilos retos, bacilo curvos, coco-bacilos e filamentos; (d) coco-bacilos.	66
Figura 10. Morfologias observadas nas amostras de lodo dos reatores em batelada sob microscopia óptica: (a) células semelhantes a <i>Methanosarcina</i> sp. no R ₁ ; (b) bacilos, bacilos curvos e coco-bacilos	67

no R₁; (c) bacilos retos no R₂; (d) bacilos retos, bacilo curvos e coco-bacilos no R₃; (e) bacilos curvos e células semelhantes a *Methanosaeta* sp. no R₃; (f) bacilos ovalados e filamentos no R₄.

Figura 11. Morfologias observadas nas amostras de lodo dos reatores em batelada sob microscopia óptica: (a) bacilos ovalados no R₅; (b) bacilos retos no R₆; (c) filamentos no R₆; (d) bacilos curvos, bacilos ovalados e filamentos no R₇; (e) bacilos retos e bacilos ovalados no R₈; (f) bacilos retos no R₈. 68

Figura 12. Morfologias observadas nas amostras de lodo dos reatores em batelada sob microscopia óptica: (a) bacilos retos no R₈; (b) bacilos ovalados no R₈. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições do branqueamento realizado no laboratório	35
Tabela 2 – Parâmetros para caracterização dos efluentes	38
Tabela 3 – Caracterização dos efluentes	49
Tabela 4 – Operação dos reatores operando com o Efluente Industrial	53
Tabela 5 – Operação dos reatores operando com o Efluente Sintético	54
Tabela 6 – Resultados das análises de AOX e eficiências de remoção durante o período de monitoramento dos sistemas de reatores	64

LISTA DE ABREVIATURAS

AOX	Adsorbable Organic Halogen (Halogênio organicamente adsorvido)
C	Estágio de Cloração no processo de branqueamento
D	Estágio de aplicação de Dióxido de Cloro no processo de branqueamento
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E	Estágio de Extração Alcalina no processo de branqueamento
EOP	Estágio de Extração Alcalina na presença de Oxigênio e Peróxido de Hidrogênio
LC₅₀	Concentração Letal para 50% de uma população
PA	Para Análise
Py-GC/MS	Pirólise seguida de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa
R	Reator
rpm	Rotação por minuto
STV	Sólitos Totais Voláteis
TCDD	2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-p-dioxina
TCDF	2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-p-furano
TCE	Tricloroetileno
TCF	Totally Chlorine Free (Totalmente Livre de Cloro)
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator Anaeróbico de Manta de Lodo de Fluxo Ascendente)
Z	Aplicação de Ozônio no processo de branqueamento

RESUMO

MOMENTI, T. J. (2002). Obtenção de um efluente sintético do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose. São Carlos, 2002. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

A necessidade de produção de papel por processos ambientalmente corretos é um grande desafio. A polpa celulósica branqueada gera um dos efluentes mais problemáticos e estudados atualmente. O tipo de efluente gerado na planta de branqueamento é mais importante que a quantidade gerada. O efeito da DBO no corpo receptor desse resíduo não é o principal problema, o problema está na geração dos compostos organoclorados, que estão dissolvidos nesse efluente. Muitas substâncias desse grupo são tóxicas e também podem ter efeitos carcinogênicos e mutagênicos. O estudo desse tipo de efluente em sistemas de tratamento biológicos é de extrema importância e é tema de diversos trabalhos científicos. Entretanto há algumas dificuldades relacionadas com a variabilidade de composição, a obtenção, o manuseio e o armazenamento de amostras desse tipo de efluente em laboratórios de pesquisa. O objetivo desse trabalho foi, portanto, obter um efluente sintético em escala laboratorial, sob condições controladas, que pudesse simular o comportamento de um efluente gerado em uma planta de branqueamento, quando em um sistema de tratamento biológico. Para isso, partiu-se de uma amostra de polpa celulósica não-branqueada e realizou-se a etapa de branqueamento no laboratório sob condições semelhantes às industriais, obtendo-se assim o efluente desejado, que foi chamado de Efluente Sintético. A comparação foi realizada através da caracterização físico-química deste efluente e de um efluente de uma planta industrial de branqueamento, chamado de Efluente Industrial. Reatores anaeróbios operando em batelada foram utilizados para a avaliação do comportamento destes efluentes no sistema de tratamento biológico. Observou-se que o comportamento de ambos os efluentes pôde ser considerado semelhante. A avaliação foi feita através do acompanhamento da produção de gás metano e eficiências de remoção de DQO e AOX.

Palavras-chave: branqueamento; efluente sintético; organoclorados; celulose e papel; tratamento biológico.

ABSTRACT

MOMENTI, T. J. (2002). *Obtainment of a synthetic effluent of the bleaching process in a pulp and paper mill*. São Carlos, 2002. Master's Sc Thesis – School of Engineering of São Carlos – University of São Paulo.

The necessity of producing paper by environmental friendly processes is a big challenge; bleached cellulose pulp produces one of the most problematic and studied kind of effluent nowadays. The kind of effluent produced in the bleaching mill is more important than the quantity of this effluent. The effect of the BOD of this effluent in the receiving water is not the main problem, the problem is on the generation of organochlorines compounds that are dissolved in this effluent. A lot of substances of this group are toxic and can show carcinogenic and mutagenic effects. The study of effluent in biologic systems of treatment is extremely important and is theme of a variety of scientific works. However, there are some difficulties related to the variability of composition, the obtainment, the handling and the storage of samples of this kind of effluent in a research laboratory. Therefore, the purpose of this work was to obtain a synthetic effluent in a laboratory scale, under controlled conditions, that could simulate the behavior of an effluent produced in a bleaching mill, when in a biological system of treatment. For this, it was used a sample of a unbleached cellulose pulp and it was done the stage of bleaching in the laboratory under similar conditions to the mill's, obtaining in this way the desired effluent, that was called Synthetic Effluent. It was done a comparison between this effluent and a bleaching mill effluent, that was called Industrial Effluent, by a physical and chemical characterization. It was used anaerobic batch reactors to make a evaluation of the behavior of these effluents in a biological system of treatment. It was observed that the behavior of both effluents can be considered similar. The evaluation was done by the observation of methane gas production and by the efficiencies of COD and AOX removal.

Keywords: bleaching; synthetic effluent; organochlorines; pulp and paper; biological treatment

1. INTRODUÇÃO

A fabricação de papel é uma tecnologia ampla e multidisciplinar que vem se expandindo consideravelmente nos últimos anos. Não há dúvidas que o papel continuará tendo um lugar de destaque no futuro por sua vital importância no desenvolvimento cultural da humanidade. A necessidade de produção deste produto por processos ambientalmente corretos é um desafio a todos que trabalham nesta área, buscando soluções com aplicações das ciências básicas, da engenharia e da economia de uma forma integrada e multidisciplinar (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Os produtores de polpa celulósica terão que continuar respondendo a três necessidades quanto a produção: proteção ambiental, qualidade da polpa e redução do custo de produção (CHOUDENS & LACHENAL, 1999).

Historicamente, a indústria de papel e celulose tem sido considerada um dos grandes consumidores de recursos naturais (madeira, água) e energia (combustíveis fósseis, eletricidade) e um significativo contribuinte das descargas de poluentes no meio ambiente (THOMPSON et al, 2001).

A produção do papel gera significativas quantidades de águas residuárias, aproximadamente 60 m³/ ton de papel produzido, mesmo quando se utiliza as mais modernas e eficientes técnicas operacionais (THOMPSON et al, 2001). Segundo SHIMP & OWENS (1993), uma típica indústria de celulose *kraft* que produz 1000

t/dia, pode despejar um montante equivalente ao esgoto doméstico de uma cidade de 120 mil habitantes.

A planta de branqueamento na indústria de papel e celulose é a principal fonte de poluição no processamento da polpa celulósica. Sistemas convencionais de branqueamento podem contribuir com 40% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), 25% dos sólidos suspensos e 70% da cor do efluente dessa planta (PIRES, 1988). Entretanto, o efeito da DBO no corpo receptor que o efluente é lançado não é o principal problema que esse tipo de efluente pode causar. Os compostos presentes neste efluente são cloretos inorgânicos; extrativos, como as resinas ácidas; e derivados clorados da lignina e dos carboidratos, constituintes da madeira, os chamados compostos organoclorados. Esses últimos são considerados tóxicos, de difícil caracterização e de massa molecular variável (CASEY, 1980).

Os limites de emissão desses compostos organoclorados são usualmente medidos em termos de halogêneos orgânicos adsorvíveis (adsorbable organic halogen – AOX), que é uma medida genérica de uma grande série de compostos orgânicos que possuem ligações com um ou mais átomos de halogênio (YETIS et al, 1997). No caso dos efluentes dos processos atuais de branqueamento, que utilizam cloro de alguma forma, as ligações dos compostos orgânicos sempre ocorrerão com o átomo de cloro, o que faz da medida de AOX, uma análise direta da quantidade de compostos organoclorados.

Atualmente, está ocorrendo uma grande preocupação sobre o possível impacto ambiental desses compostos organoclorados. Esses são freqüentemente resistentes à degradação na natureza, o que significa que os humanos e os animais estão expostos a esses compostos por longos períodos de tempo com conseqüências

prejudiciais. Alterações genéticas são um tipo dessas conseqüências, o que é muito preocupante, já que há um grande grau de correlação entre efeitos genéticos-mutagênicos e o desenvolvimento de câncer (KRINGSTAD et al, 1981).

Já é conhecido, através do teste de Ames, que efluentes dos processos de branqueamento são mutagênicos. Testes com animais superiores indicam que esses efluentes também contém compostos que são carcinogênicos (ROSA, 1997).

A tentativa de redução da poluição das águas pelos efluentes dos processos de branqueamento tem sido um impulso no desenvolvimento de novos processos de polpação e branqueamento (CHOUDENS & LACHENAL, 1999).

A identificação e caracterização dos compostos presentes nestes efluentes é de grande importância quando se pretende avaliar o impacto ambiental que este pode causar e adotar medidas para reduzir a poluição gerada. Este assunto tem-se tornado de enorme importância no desenvolvimento tecnológico das indústrias de papel e celulose em muitos países. Entretanto, essa caracterização é de extrema complexidade, já que os compostos identificados podem variar muito de uma amostra para outra.

Os efluentes contém misturas muito complexas de centenas de diferentes compostos. E ainda, mudanças no processo tecnológico de branqueamento ou de polpação, resultam na formação de diferentes tipos e quantidades de produtos (AET, 2000). Vários outros fatores influenciam na quantidade desses produtos no efluente, como a espécie de madeira, o grau de deslignificação, a lavagem da polpa não branqueada, etc. Conclui-se portanto, que este é um efluente que apresenta uma grande variabilidade de composição.

Os efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica, estão classificados entre os mais problemáticos no panorama ambiental. Por isso, são interesse de estudo de muitos projetos de pesquisa na área de Saneamento Ambiental.

O Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos vêm desenvolvendo inúmeros trabalhos, com temas envolvendo a problemática desses efluentes. Dentre os trabalhos já concluídos, pode-se citar resumidamente:

CARRHA (1991) estudou a remoção de cor de um efluente sintético, com altas concentrações de lignina, utilizando um método eletrolítico.

GUAGLIANONI (1993) também estudou a remoção eletrolítica de cor, porém utilizou efluentes da fase de extração cáustica do processo de branqueamento e efluentes simulados em laboratório.

BUZINNI (1995) prosseguiu neste estudo da remoção eletrolítica de cor em efluentes simulados de indústrias de papel e celulose. Neste trabalho confirmou-se que, o processo eletrolítico é viável tecnicamente para a remoção de cor dessas águas residuárias.

LIMA (1996) buscando uma maior eficiência no tratamento de efluentes de indústrias de papel, a possibilidade de reuso de água e a recuperação de parcela das fibras presentes nestes efluentes, operou uma unidade laboratorial e uma instalação piloto de flotação por ar dissolvido para a flotação seletiva de fibras de maior tamanho.

ROSA (1997) avaliou a mutagenicidade, através do ensaio de curta duração com *salmonella typhimurium* – teste de Ames, de efluentes de cinco fabricas de celulose. Concluiu que os efluentes das cinco fábricas eram potenciais geradores de

mutagenicidade, e que tanto seqüências que utilizavam apenas cloro como agente branqueador, como as que utilizavam substituição variada por dióxido de cloro, e as que eram totalmente livre de cloro (TCF), apresentaram atividade variada de efeito mutagênico.

NOLASCO (1998) avaliou a possibilidade de utilização de um sistema de tratamento de águas residuárias da indústria de celulose e papel, por um processo de lodos ativados com recirculação total de lodo excedente, após sua total desintegração. O processo proposto buscou uma alternativa às formas de tratamento de lodo existentes, através da redução da geração do lodo na própria estação de tratamento de efluentes.

GUAGLIONONI (1998) estudou a degradação anaeróbia de dois compostos organoclorados presentes nos efluentes do processo de branqueamento de uma indústria de papel e celulose: o tetraclorocatecol e o tetracloroguaicol. Concluiu que o processo anaeróbio pode ser empregado na degradação de compostos organoclorados, e que este sistema pode suportar concentrações elevadas desses compostos, muito superiores às concentrações encontradas normalmente em amostras de efluentes reais.

PIRONEL (1999) estudou a redução da carga orgânica e da geração de compostos organoclorados relacionados à substituição de cloro por dióxido de cloro nas seqüências de branqueamento da polpa celulósica, obtendo redução nos valores de cor real, DQO, AOX e toxicidade aguda nos filtrados dos estágios da cloração e extração alcalina da indústria Jari Celulose pela substituição gradativa do cloro pelo dióxido de cloro.

BUZZINI (2000) avaliou o desempenho de dois reatores UASB, em escala de bancada, tratando licor negro diluído enriquecido com nutrientes essenciais, numa primeira fase, simulando os efluentes de uma indústria de pasta celulósica não branqueada. E numa segunda fase, 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.

NALIM (2001) avaliou o desempenho da osmose reversa no tratamento final de efluentes da planta de branqueamento da pasta celulósica, para produzir água com qualidade industrial para reuso no processo, visando redução no consumo específico de água. O tratamento inicial foi realizado por um processo biológico (reator anaeróbio em batelada), seguido de um tratamento físico-químico (floculação e filtração). Concluiu que a qualidade do efluente final ficou próxima daquela requerida para preparo de produtos químicos na fabricação da polpa celulósica.

A variabilidade encontrada no efluente real, mencionada anteriormente, é um dos fatores complicadores no desenvolvimento dos projetos e estudos que utilizam o efluente real do processo de branqueamento como material de estudo. Além disso, a necessidade de obtenção de amostras reais desse tipo de efluente, geralmente gera problemas relacionados ao seu transporte, manuseio e armazenamento, devido a toxicidade desse efluente.

Nesse sentido, a obtenção de um efluente que pudesse ser sintetizado em laboratório, sob condições semelhantes às industriais, porém controladas, e que tivesse um comportamento semelhante ao efluente real quando submetido a um processo de tratamento biológico, seria muito importante para a realização e

continuidade de outros trabalhos de pesquisa fundamental, que pretendam utilizar esse tipo de efluente como substrato.

Com esse efluente, chamado então de “sintético”, pretende-se evitar ou diminuir os problemas encontrados no decorrer de pesquisas científicas, devido à variabilidade de composição, ao transporte, ao manuseio e ao armazenamento do efluente real.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é a obtenção de um efluente sintético do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica, simulando o processo industrial de obtenção, que tenha um comportamento semelhante a um efluente real desse mesmo tipo, quando submetido a um processo de tratamento biológico visando a redução da carga poluidora.

Pode-se dividir este objetivo em três etapas:

- Branqueamento de uma polpa celulósica em escala de laboratório, utilizando uma seqüência que constitui-se em D-E, semelhante à seqüência da planta industrial. Obtendo-se assim, o efluente desse processo;
- Caracterização do efluente obtido e de um efluente real do processo, fornecido pela indústria, através de análises de DQO, AOX, sólidos, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, cor, cloretos, fosfatos, nitrogênio e metais.
- Avaliação e comparação do comportamento desses efluentes, quando submetidos a um processo de tratamento biológico anaeróbio.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Composição da madeira

A madeira é a matéria-prima mais importante na produção da polpa química, usada na produção do papel e da celulose. Os principais componentes da madeira são a celulose, a hemicelulose, a lignina e os extrativos (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984).

O principal componente da madeira é a celulose, seguida pela hemicelulose e lignina em quantidades aproximadamente iguais. Pode haver grande variações nas proporções destes constituintes entre as espécies da madeira e mesmo entre as mesmas espécies, dependendo das condições de crescimento (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

A celulose é um polissacarídeo, composto por um grande número de unidades (cerca de 10.000) do monossacarídeo glicose. Na formação da molécula, acontecem reações sucessivas entre hidroxilas do carbono 1 de β -D-glicose, com hidroxilas do carbono 4 de outras β -D-glicoses dando origem a um polímero linear formado exclusivamente por unidades de β -D-glicose (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1988).

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares

(entre unidades de glicose de moléculas adjacentes), essas ligações são as responsáveis pela rigidez e pela formação da fibra vegetal (IPT, 1988).

Aproximadamente 40% da madeira é celulose (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984).

Ao contrário da celulose, que é um polímero com monômeros apenas de glicose, as hemiceluloses são constituídas de diferentes unidades de carboidratos, compreendendo uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular. Dependendo da espécie da planta, podem estar associadas à celulose ou à lignina. (SMOOK, 1992).

A lignina é essencialmente um polímero aromático. Ela tem funções de dar rigidez a fibra e agir como agente de ligação entre estas. É também a responsável pela coloração da fibra (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984). É um polímero com uma estrutura tridimensional muito complexa com grupos hidroxi-fenilpropano como unidades básicas. Pode ser quebrada em unidades menores tanto por mecanismos de reação ácidos quanto alcalinos (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Os extrativos são componentes da madeira que são solúveis em água ou em solventes orgânicos. Estão incluídos nessa categoria uma variedade de compostos: resinas ácidas, ácidos graxos, compostos terpenóides e álcoois. A quantidades destes na madeira dependerá da espécie, lugar de crescimento e idade da árvore (SMOOK, 1992).

3.2. O processo de polpação

Antes do processo de polpação, a madeira, que é a matéria-prima do processo, é mecanicamente descascada e cortada em cavacos. Esses cavacos de madeira são então separados por tamanho. O tratamento desses cavacos é chamado de processo de polpação e tem por objetivo separar as fibras da madeira, formando uma polpa (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

O processo de polpação antecede o processo de branqueamento da pasta celulósica.

Polpação é portanto, o processo na qual as ligações da estrutura da madeira são rompidas. Essa operação pode ser realizada mecanicamente, termicamente, quimicamente, ou por uma combinação desses processos.

O processo químico, que é o mais usual, consiste no cozimento dos cavacos em soluções aquosas com reagentes alcalinos, neutros ou ácidos, a altas temperaturas e pressões. O processo mais usado atualmente é fortemente alcalino e é chamado processo *Kraft*. Esse processo e suas variações é o processo dominante devido a sua aplicabilidade a qualquer material lignocelulósico, alta eficiência energética, tempo de cozimento relativamente curto e possibilidade de regeneração dos produtos químicos empregados. É o processo dominante atualmente para a produção de polpa branqueada e não-branqueada (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

O processo *Kraft* consiste no cozimento (160 - 180°C) da madeira, em um reator que pode ser em batelada ou contínuo, com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Durante o cozimento, a lignina é quebrada em

fragmentos pelos íons (OH⁻) e (HS⁻), presentes no licor de polpação (SMOOK, 1992).

O principal objetivo do processo de polpação é remover lignina a fim de facilitar a separação das fibras e melhorar as propriedades destas para a fabricação do papel (INSTITUTO DE PESQUISAS TÉCNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1988). As fibras de celulose separadas são o produto de interesse no processamento geral da madeira.

A aplicação do reagente alcalino em excesso no processo *Kraft* leva inevitavelmente à degradação dos carboidratos (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Os carboidratos presentes nas fibras, principalmente celulose e hemicelulose são então, quimicamente atacados e dissolvidos, assim como os fragmentos de lignina. Nesse processo, aproximadamente 80% de lignina, 50% de hemicelulose e 19% de celulose são dissolvidos (SMOOK, 1992).

Aproximadamente 90% dos extrativos presentes na madeira são removidos durante uma fase de extração, depois do cozimento (SMOOK, 1992). As resinas ácidas e os ácidos graxos são saponificados em condições alcalinas aos seus sabões de sódio correspondentes, os quais dissolvem-se rapidamente no licor de cozimento (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Os reagentes inorgânicos e o material orgânico dissolvido no processo são separados da polpa em múltiplos estágios de lavagem, que operam para atingir uma polpa limpa e um mínimo de diluição no licor efluente (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

A deslignificação que ocorre no processo de polpação reduz a viscosidade da polpa, já que neste também ocorre uma degradação de celulose. O processo deve então, ser controlado para que não haja perda de resistência física da polpa (SMOOK, 1992). Assim o processo de polpação deve ser encerrado num ponto em que ainda exista lignina residual nas fibras. Este residual será removido em um processo posterior ao processo de polpação, o processo de branqueamento.

O maior contribuinte para a coloração das espécies de madeira parece ser a lignina. Os carboidratos, celulose e hemicelulose, são quase incolores e suas contribuições para a coloração da madeira são desprezíveis (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

A polpa celulósica, especialmente a produzida pelo processo *Kraft*, é mais escura que a madeira original, apesar da grande quantidade de lignina já separada. As propriedades de absorção de luz da lignina residual aumentam durante o cozimento no processo (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Após a separação da polpa obtida, os efluentes do processo de polpação, que são chamados de licor negro, são evaporados, concentrados e então queimados para que ocorra uma recuperação da energia e dos reagentes químicos empregados no processo (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984).

Pode ocorrer de a água de condensação ser contaminada por substâncias do processo de recuperação química e também ocorrer vazamentos em bombas e tubulações dos digestores, evaporadores e unidades de recuperação. Também, indústrias de pequeno porte não realizam essa recuperação química devido aos custos elevados das unidades de incineração, assim o licor negro pode representar um

problema ambiental nesses casos (CASEY, 1980). Entretanto, esses efluentes não são geralmente de interesse de estudo e não serão considerados nesse trabalho.

3.3. O processo de branqueamento

A remoção da lignina residual do processo de polpação, a qual é responsável pela cor escura da polpa *Kraft*, ocorre através do processo de branqueamento realizado em múltiplos estágios. Esse processo de branqueamento pode ser considerado como uma continuação do processo de polpação. Usualmente, como já mencionado, não é possível remover a lignina no processo de polpação numa quantidade satisfatória para a alvura exigida da polpa, isto afetaria negativamente o rendimento e as propriedades físicas dessa polpa, pois haveria degradação da celulose. Portanto, o processo de branqueamento é necessário para remover a lignina remanescente (CASEY, 1980).

O processo de polpação e de branqueamento devem ser considerados como um único processo de deslignificação, que devem usar os tratamentos mais seletivos em uma combinação apropriada. Teoricamente, o cozimento deve ser parado quando começar a ser menos seletivo que o branqueamento (CHOUDENS & LACHENAL, 1999).

Antes do processo de branqueamento, geralmente é também realizado um processo chamado de pré-branqueamento, realizado geralmente com a aplicação de oxigênio à polpa. Esse procedimento também reduz a quantidade de lignina da polpa e portanto diminui a quantidade de produtos químicos necessários no estágio do branqueamento e a quantidade de subprodutos gerados neste estágio.

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida, isto é, torná-la mais clara, removendo lignina e outros compostos não desejáveis (IPT, 1988). Esse é um processo de purificação, na qual as propriedades ópticas das fibras são mudadas, pela remoção dos componentes capazes de absorver luz visível ou pela redução da capacidade destes componentes em absorver a luz (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Um único tratamento químico não pode eliminar completamente os grupos cromóforos, que são grupos que absorvem luz visível e produzem a coloração da polpa. O processo de branqueamento é então realizado em múltiplos estágios e em muitas combinações diferentes destes estágios, arranjados em uma seqüência. Um estágio oxidativo é seguido por um de lavagem, o qual é seguido por um de extração e lavagem, que é novamente seguido por outro estágio de oxidação. A seqüência de branqueamento pode variar dependendo da quantidade de lignina residual a ser removida da polpa, que também depende do tipo de madeira utilizada; influenciando, portanto, no número de estágios, seqüências curtas ou longas, e na quantidade e tipo de reagentes aplicados (ROSA, 1997).

O branqueamento também pode ser usado para ajustar a grau de polimerização da celulose e aumentar a quantidade de celulose pura na polpa (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

O primeiro processo de branqueamento de expressiva quantidade de fibras surgiu na Europa em meados do século XVIII. O processo consistia em submeter as fibras a uma exposição prolongada à luz solar, na presença de substâncias alcalinas (IPT, 1988).

No final do século XIX, o cloro e o hipoclorito tornaram-se disponíveis comercialmente, possibilitando o desenvolvimento do primeiro agente de branqueamento a ser usado em escala industrial, o hipoclorito de cálcio, também chamado de pó de branqueamento (CASEY, 1980).

Em 1930, cloro elementar foi aplicado comercialmente como um agente de branqueamento de polpas, e a partir desse ponto, o processo de branqueamento desenvolveu-se em múltiplos estágios com a utilização de diversos outros agentes (CASEY, 1980).

O cloro foi e ainda é, o produto químico mais utilizado nos processos de branqueamento, isso devido a apresentar grandes vantagens quanto ao custo e a eficiência. Mas seu uso está em declínio atualmente devido às preocupações sobre a formação de compostos organoclorados (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

O avanço seguinte ocorrido no processo foi a introdução do dióxido de cloro como agente branqueador, que tem várias vantagens em relação ao uso de cloro elementar.

Diversos outros agentes também estão sendo utilizados como uma alternativa para o processo, como o ozônio (CASEY, 1980).

Os estágios do processo são usualmente designados da seguinte maneira: Cloração com cloro elementar (C), Extração alcalina (E), Dióxido de Cloro (D), Extração alcalina na presença de peróxido de hidrogênio (EOP), além de outros menos comuns. Uma das seqüências mais simples e convencionais, e a pretendida nesse trabalho para produzir o efluente sintético, constitui-se em: D-E.

O dióxido de cloro é empregado como agente de oxidação, num processo chamado de oxidação da polpa, este porém, não tem efeito de descoloração, de fato

pode até aumentar a coloração da polpa. A principal função desta etapa é converter a lignina presente na polpa em compostos solúveis em água ou alcali. Uma extração alcalina é sempre exigida após esse processo de oxidação (CASEY, 1980).

Dióxido de cloro é um gás solúvel, que pode ser produzido até a 10 g/L em solução por absorção em água resfriada (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

O dióxido de cloro tem vantagens sobre os outros agentes de cloração, como o hipoclorito, por ser mais específico na sua reação e atacar principalmente a lignina e os compostos extrativos, ocorrendo menor degradação de celulose (CASEY, 1980).

Geralmente, quando o dióxido de cloro é usado, ele é aplicado em mais de um estágio do processo. O procedimento usual para obtenção de um melhor branqueamento é a aplicação de dióxido de cloro em dois estágios do processo, com um estágio de extração alcalina entre estes (CASEY, 1980).

A quantidade de dióxido de cloro que deve ser empregada dependerá do tipo de madeira, do tipo de pasta celulósica e o do teor de lignina da pasta não-branqueada. Geralmente utiliza-se de 1,5 a 0,5% em peso da polpa. O pH é um fator muito importante no emprego do dióxido de cloro. É importante ressaltar que o pH deve ser mantido sempre abaixo de 7 para minimizar a degradação da celulose. Para melhores resultados, o pH do primeiro estágio com dióxido de cloro deve ser próximo de 3,8. A temperatura média recomendada para qualquer estágio com dióxido é 70°C e o tempo de retenção não deve ultrapassar 3 horas (IPT, 1988).

A extração com alcali tem um efeito de neutralizar os ácidos ou grupos ácidos formados no estágio anterior. Muitos dos produtos formados no estágio anterior com dióxido de cloro não são solúveis em água, mas são em alcali. A lignina clorada contém uma grande quantidade de grupos ácidos, e estes são solúveis na sua forma

aniônica. Alguns dos compostos clorados são quebrados pelo alcali em compostos de menor massa molecular, que são mais solúveis no processo de extração (CASEY, 1980).

O alcali usualmente empregado na extração alcalina é o hidróxido de sódio, este é aplicado em proporções variadas, entretanto para uma extração posterior a um estágio de oxidação com dióxido de cloro, 0,5% em peso da polpa celulósica a ser tratada é a proporção recomendada (CASEY, 1980). O pH recomendado para esse estágio está na faixa de 10,8 a 12,2. Acima de 12,2 haverá perda de soda e abaixo de 10,8 não haverá soda suficiente para completar a extração. A temperatura recomendada é em torno de 60°C e o tempo de retenção é da ordem de 1 a 2 horas (IPT, 1988).

O efeito do tratamento alcalino pode ser melhorado com a adição de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio ou o hipoclorito. O peróxido de hidrogênio, no caso, também é um agente branqueador. O propósito de usá-lo no estágio da extração alcalina é aumentar o grau de branqueamento da polpa, sem adição de mais estágios de branqueamento (CASEY, 1980).

3.4. Os efluentes do processos de branqueamento

O tipo de efluente gerado na planta de branqueamento é mais importante que a quantidade gerada. O efeito da DBO no corpo receptor desse resíduo não é o principal problema, o problema está na geração dos compostos organoclorados, que são dissolvidos no estágio da extração alcalina. Muitas substâncias desse grupo são tóxicas e também podem ter efeitos carcinogênicos e mutagênicos (ROSA, 1997).

Vários são os efeitos diretos dos compostos organoclorados causados sobre o metabolismo aquático, como por exemplo: a contaminação de peixes comestíveis, a bioacumulação nos níveis tróficos, toxicidade aguda e crônica, a carcinogênese e a mutagenicidade (ROSA, 1997).

Os compostos organoclorados mencionados são geralmente produtos da reação da lignina residual da polpa com os agentes branqueadores aplicados no processo de branqueamento, através de uma reação onde ocorre uma adição eletrofílica do cloro ao anel aromático da lignina residual (AET, 2000).

A descoberta nos meados de 1980 do 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-p-dioxina (TCDD) e do seu furano análogo (TCDF) em efluentes de fábricas de polpa celulósica, que usavam significativas quantidades de cloro e hipoclorito em suas seqüências de branqueamento, levou à extensiva pesquisa sobre os efeitos de pequenas quantidades desses compostos na ecologia de corpos d'água receptores e sobre como reduzir ou eliminar a sua formação (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000). Foi mostrado em seguida, que a formação desses compostos poderia ser eliminada pela substituição do cloro pelo dióxido de cloro. É o que mostra WIEGAND; TACKER & MINER (1999) em seu trabalho de compilação de dados: dioxina não foi detectada acima dos mínimos analíticos em nenhuma de 119 amostras de efluentes desse tipo e furano foi detectado em apenas 7 das 119 amostras, ou seja aproximadamente 6% do total de amostras.

Entretanto, há outros compostos organoclorados que são formados no processo de branqueamento, inclusive com o uso do dióxido de cloro. Esses são medidos por parâmetros como o AOX (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

A formação de AOX decresce linearmente com a quantidade de cloro usado na oxidação da polpa, ou com o aumento do grau de substituição por dióxido de cloro (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000). E segundo YETIS et al (1997), dióxido de cloro também produz compostos organoclorados, mas apenas um quinto da quantidade produzida por cloro elementar.

A pré-deslignificação com oxigênio e/ou peróxido também reduz a formação de AOX drasticamente. O potencial poluidor dos efluentes do processo de branqueamento aumenta quanto menor for a deslignificação antes desse processo (GULLICHSEN & PAULAPURO, 2000).

Muitos estudos tem sido realizados para caracterizar os efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica e avaliar os seus possíveis efeitos biológicos.

Aproximadamente cem compostos organoclorados já foram identificados nos efluentes dos processos de branqueamento. A maioria (quase 60%) desses se encaixam em duas classes químicas: clorofenóis e hidrocarbonetos clorados. O restante entra em uma variedade de classes que incluem ácidos, aldeídos e cetonas (AET, 2000).

Segundo KRINGSTAD & LINDSTROM (1984) e ZINI (1993), os compostos fenólicos clorados, incluindo os clorofenóis, cloroguaicóis, clorocatecóis, clorosiringóis, clorosiringaldeídos e clorovanilinas foram identificados como sendo os principais organoclorados presentes nas águas residuárias da indústria de celulose e papel.

KRINGSTAD & LINDSTROM (1984) através de diversos estudos, separaram o efluente de branqueamento em duas partes: uma de alta massa molecular e outra de baixa massa molecular, através de métodos de filtração. Determinaram a

composição elementar dos compostos presentes por degradação oxidativa. Segundo esses estudos, do ponto de vista toxicológico, os compostos mais perigosos são aqueles de baixa massa molecular em função do seu potencial de penetração na membrana plasmática celular. Contudo, os compostos de alta massa molecular, apesar de sua baixa penetrabilidade na membrana plasmática, podem ser quebrados em compostos de baixa massa molecular por meios biológicos ou químicos.

KRINGSTAD & LINDSTROM (1984) ainda estimaram que ao redor de 30% dos compostos clorados gerados nos estágio da cloração e aproximadamente 5% dos gerados na extração alcalina são compostos de baixa massa molecular (< 1000 u)¹. Destes, apenas 10% no estágio de cloração e 35% do estágio da extração alcalina já foram identificados.

YETIS et al (1997) caracterizaram efluentes do processo de branqueamento com diversos graus de substituição de dióxido de cloro, determinando uma distribuição por massas moleculares dos constituintes através de uma filtração em gel. Determinaram que as massas moleculares dos compostos organoclorados formados no estágio de oxidação, aumentam com a substituição de cloro elementar por dióxido de cloro, enquanto que no estágio de extração, diminuem.

¹ Um u é chamado de um dalton e equivale a $1,687 \times 10^{-24}$ g (RUSSEL, 1994)

IONESCO & MORO (1989) realizaram a extração dos componentes químicos de uma amostra de efluente de branqueamento usando uma resina macroreticular de poliestireno XAD-4, e os compostos identificados quali e quantitativamente por análises de cromatografia gasosa capilar foram: fenol, guaiacol, catecol, 3,4-diclorocatecol, 3,4,5-tricloroguaiacol, 4,5,6-tricloroguaiacol, 3,4,5-triclorocatecol, pentaclorofenol, tetracloroguaiacol, triclorosiringol e tetraclorocatecol.

RISTOLAINEN et al (1999) descrevem o processo de caracterização de efluentes totalmente livres de cloro, porém fazem também a identificação da matéria orgânica remanescente nesse efluente: carboidratos e lignina. Foi determinada a proporção de massa entre esses dois constituintes através de pirólise analítica seguida de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (Py-GC/MS). Foi verificado que essa proporção depende muito do estágio do processo de branqueamento realizado. No caso de uma seqüência Z-EOP, a proporção dos derivados de carboidratos e lignina foram determinadas respectivamente como: 43,5 e 15% para o estágio Z e 39,5 e 17% para o estágio EOP.

Entre os extrativos também presentes nos efluentes, as resinas ácidas são os maiores constituintes e também contribuem para a toxicidade (CASEY, 1980).

PENG & ROBERTS (2000) identificaram e quantificaram oito resinas ácidas presentes nos efluentes de branqueamento. Estas foram extraídas em fase sólida (resina) com uma mistura de solventes previamente selecionada, e foram identificadas por cromatografia gasosa.

Porém, apesar da importância desses estudos, estes pouco contribuem para a obtenção de um efluente sintético do processo de branqueamento, devido às

dificuldades geralmente encontradas na determinação da composição do efluente real, que é muito complexa. Os compostos identificados podem variar muito de uma amostra para outra.

As substâncias presentes nos efluentes do processo de polpação não são normalmente investigadas, porque geralmente são recicladas nos processos de recuperação dos produtos químicos dentro da planta (AET, 2000).

3.5. O processo anaeróbio aplicado no tratamento dos efluentes do branqueamento

A presença dos compostos organoclorados neste tipo de efluente, e a observação da degradação lenta destes compostos sintéticos sob as condições da natureza, bem como os elevados custos e resultados discutíveis de outras tecnologias de tratamento, tem aumentado o interesse pelos processos biológicos para degradação desses compostos (GUAGLIANONI, 1998).

As principais formas de tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose têm sido por processos aeróbios, sendo o processo de lodos ativados o sistema predominante. NOLASCO (1998) verificou a remoção de compostos organoclorados de um efluente de branqueamento, utilizando esse sistema de tratamento, e obteve eficiências conforme esperada em outros dados da literatura: cerca de 85%.

ZINI (1993) e YIN et al (1994) também verificaram remoção de organoclorados pelo sistema de lodos ativados, através da análise do parâmetro AOX. Obtiveram eficiências de remoção de 85 e 50% respectivamente.

Entretanto o processo de lodos ativados (aeróbio), apresenta a desvantagem de produzir como subproduto o lodo, que é um material que requer tratamento adequado e a sua disposição final ainda não apresenta uma solução satisfatória.

Além disso, segundo LEUNBERGER et al, (1985), os processos aeróbios tradicionais, como os de lodos ativados, não se mostraram totalmente eficientes na degradação de compostos organoclorados.

A indústria de papel e celulose vem, portanto, investindo bastante na tecnologia de tratamento anaeróbio, sendo que este processo é favorecido pelas altas concentrações de matéria orgânica que os efluentes dessa indústria, geralmente apresentam.

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual populações bacterianas interagem estreitamente para promover a fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, da qual resulta, como principais produtos gasosos, o metano e o gás carbônico.

O conceito de um sistema de tratamento anaeróbio o apresenta como uma tecnologia de muitos benefícios. Por exemplo, este pode ser empregado com baixos custos de instalação ou operação; pouco ou nenhum uso de energia; energia na forma de biogás pode ser produzida; pode ser aplicado em praticamente qualquer lugar e em qualquer escala; espaços físicos necessários para montagem dos sistemas são relativamente pequenos, devido a possibilidade de operação com altas cargas; o volume de lodo gerado é significativamente menor que o produzido por sistemas aeróbios, além desse lodo ser bem estabilizado; os organismos anaeróbios são preservados por longos períodos de tempo, sem perder suas atividades ou sofrer

deterioração; pode ser combinado com métodos de pós-tratamento, etc. (LETTINGA, 1995).

Num primeiro instante pode-se pensar que esses efluentes são muito tóxicos para serem tratados anaerobiamente, entretanto em muitos casos, esta toxicidade pode ser controlada (SPEECE, 1996). A aplicação dos processos anaeróbios em conjunto com outros processos de tratamento pode ser uma solução para eliminar os tóxicos orgânicos ou modificar esses compostos, de modo a promover a biodegradabilidade e eliminar os efeitos tóxicos.

Estudos recentes mostram que o tratamento anaeróbio pode remover até 86% dos organoclorados de baixa massa molecular ($< 1000 \text{ u}^1$) presentes nesses efluentes (SPEECE, 1996).

WIEGAND; TACKER & MINER (1999) que estudaram dados de 28 plantas, que operavam 40 seqüências diferentes de branqueamento, mostram que as taxas de remoção de AOX por sistemas de tratamento biológico variam de 29 a 71%. Entretanto mencionam que apenas uma quantidade limitada de informações está disponível sobre remoção de AOX em sistemas de tratamento de plantas que utilizam total substituição de Cl_2 por ClO_2 . Imagina-se que vários mecanismos contribuam para essa remoção, mas poucos mecanismos foram estudados de uma maneira a permitir conclusões acuradas sobre essas taxas de remoção de AOX.

Além da degradação desses tóxicos, o processo anaeróbio possibilita a estabilização de compostos orgânicos biodegradáveis, permitindo acoplar o tratamento de efluentes com a produção de energia (gás metano), podendo assim diminuir os custos operacionais e gerar algum retorno de investimento.

Considerando, portanto, que o processo anaeróbio é recomendado para o tratamento desse tipo de efluente, e que há a necessidade constante de estudos com esses efluentes, para o desenvolvimento de melhores tecnologias de tratamento, já foram realizados diversos estudos, aplicando a tecnologia anaeróbia, na tentativa de uma avaliação do comportamento desses efluentes. Estes estudos tiveram como principais objetivos, uma melhor compreensão do sistema de tratamento a ser empregado para esse tipo de efluente e do impacto que estes efluentes podem causar no meio ambiente, e também tentar obter um efluente sintético para estudos posteriores.

WANG et al. (1997) em experimentos com reatores em batelada, testaram a biodegradabilidade de efluentes de diversas seqüências de branqueamento. Os resultados mostraram que a seqüência de branqueamento e o ambiente de tratamento exercem forte efeito sobre a biodegradação. Mostrou também que uma seqüência de branqueamento que utiliza apenas dióxido de cloro e extração alcalina é a que apresenta a melhor biotratabilidade. Obteve eficiências de remoções de AOX de até 41,4% e remoções de DQO de até 46,7%, quando operando com um sistema de tratamento anaeróbio seguido de um aeróbio.

ALI & SREEKRISHNAN (2000) verificaram a eficiência de um tratamento anaeróbio para um efluente do processo de branqueamento de uma polpa celulósica proveniente de resíduo agrícola, visando reduções das quantidades de DQO e AOX. Obtiveram 27% de produção de metano no sistema, 31% de remoção de DQO e 73% de remoção de AOX.

BUZZINI (2000) tratando um efluente simulado com adição de organoclorados, obteve eficiência média de remoção de DQO de 82% em um reator

de controle e de 79% no reator de tratamento. Obteve também eficiências médias de remoção dos compostos organoclorados 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.

O aplicação do processo anaeróbio de tratamento neste trabalho, tem por objetivo apenas permitir uma comparação sobre o comportamento dos efluentes em estudo, quando estes são submetidos a um sistema de tratamento biológico. Não serão discutidos aspectos específicos do processo empregado.

3.6. Síntese do efluente

Nesse trabalho, a tentativa de se obter um efluente sintético em laboratório, visa obter um maior controle sobre a composição do efluente em questão, e dessa forma, um maior controle sobre o processo de tratamento em geral, importantes requisitos em projetos de pesquisa fundamental que utilizem esse tipo de efluente como substrato.

Pode-se citar alguns trabalhos, onde foi realizada a síntese de um efluente do processo de branqueamento, entre eles:

YETIS et al (1997) realizaram o processo de branqueamento com amostras de polpas não branqueadas. Estas foram inicialmente branqueadas com variadas proporções de substituição de dióxido de cloro (10, 50 e 90%) e posteriormente submetidas a uma extração oxidativa. Obtido os efluentes, estes foram submetidos a uma filtração com gel para que ocorresse uma distribuição de massas moleculares dos compostos organoclorados formados.

SHARMA et al (1997) geraram os efluentes dos estágios de cloração e extração alcalina sob condições controladas, através do branqueamento de uma polpa de bambu. Por cromatografia gasosa caracterizaram esses efluentes e detectaram fenóis clorados, catecóis, guaicóis, siringaldeidos, resinas ácidas e ácidos graxos não-clorados saturados e insaturados. Também detectaram as concentrações de vários compostos e compararam estas com os valores reportados de LC₅₀.

O'CONNOR et al (1994) prepararam efluentes do branqueamento em laboratório e os caracterizaram usando testes de toxicidade e análises químicas. Os efluentes foram preparados em vários níveis de substituição de cloro por dióxido de cloro, com polpas obtidas com e sem deslignificação por oxigênio e outros por processos de branqueamento sem o emprego de cloro (TCF). Foram utilizadas seis seqüências diferentes de branqueamento.

O'CONNOR & NELSON (1996) também prepararam um efluente no laboratório usando a seqüência de branqueamento D-EOP, e concluíram que estes efluentes tinham propriedades toxicológicas muito similares ao efluente da planta industrial. O que indicou que este efluente preparado no laboratório pode adequadamente simular os efeitos ambientais dos efluentes de uma planta de branqueamento industrial.

Esses trabalhos não fornecem resultados de caracterização dos efluentes obtidos, o que não permite que se faça uma comparação com o efluente pretendido nesse trabalho.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. O Efluente Industrial - Processo de branqueamento da polpa celulósica de uma empresa real.

As amostras de efluentes reais que foram utilizadas para comparação, foram fornecidas por uma indústria de papel e celulose localizada no estado de São Paulo.

O processo de polpação utilizado por esta empresa é o processo *Kraft*. Após esse processo, é realizado então, o processo de branqueamento da polpa celulósica obtida.

O processo de branqueamento realizado nesta planta consiste primeiramente de um pré-branqueamento, que tem como objetivo remover uma parcela da lignina residual do processo de cozimento (polpação). Esse procedimento utiliza duas aplicações de oxigênio com peróxido de hidrogênio, sendo que após cada etapa a massa passa por um filtro lavador. O material orgânico dissolvido nesse tratamento é enviado para o ciclo de recuperação química, onde a água é evaporada e a fase sólida é incinerada, gerando energia térmica.

Após o pré-branqueamento, essa polpa sofre um processo de depuração para remover impurezas de menor tamanho.

A coloração da polpa pré-branqueada e depurada ainda é levemente amarelada e não serve para a fabricação de papéis para imprimir e escrever com a

qualidade exigida pelo mercado. Esta coloração é devida ainda, à presença de lignina residual nas paredes das fibras.

O processo de branqueamento que tem como objetivo extrair gradativamente esta lignina residual, tornando as fibras mais brancas, utiliza reagentes químicos em etapas denominadas estágios.

A sequência de branqueamento da empresa é a seguinte: Z/D (Ozônio e dióxido de cloro), EOP (Extração alcalina na presença de oxigênio e peróxido de hidrogênio) e D (Dióxido de cloro). Entre cada um destes estágios há uma etapa de lavagem com filtros pressurizados.

A Figura 1 mostra um esquema do processo de branqueamento completo da indústria.

A polpa pré-branqueada, devidamente diluída (aproximadamente 10% de consistência²), é bombeada para os misturadores de ozônio e dióxido de cloro. Em seguida, a polpa é enviada a uma torre de retenção, permanecendo no seu interior o tempo suficiente para o consumo dos reagentes adicionados, isto é, cerca de 60 minutos. Neste estágio, a lignina existente nas paredes das fibras combina-se com cloro ativo, formando compostos cloro-lignina, que são solúveis em solução de hidróxido de sódio. Esse processo de branqueamento é chamado de ECF (Elemental Chlorine Free), isto é com ausência de cloro elementar.

² Consistência: concentração da polpa expressa em porcentagem, calculada como massa/volume

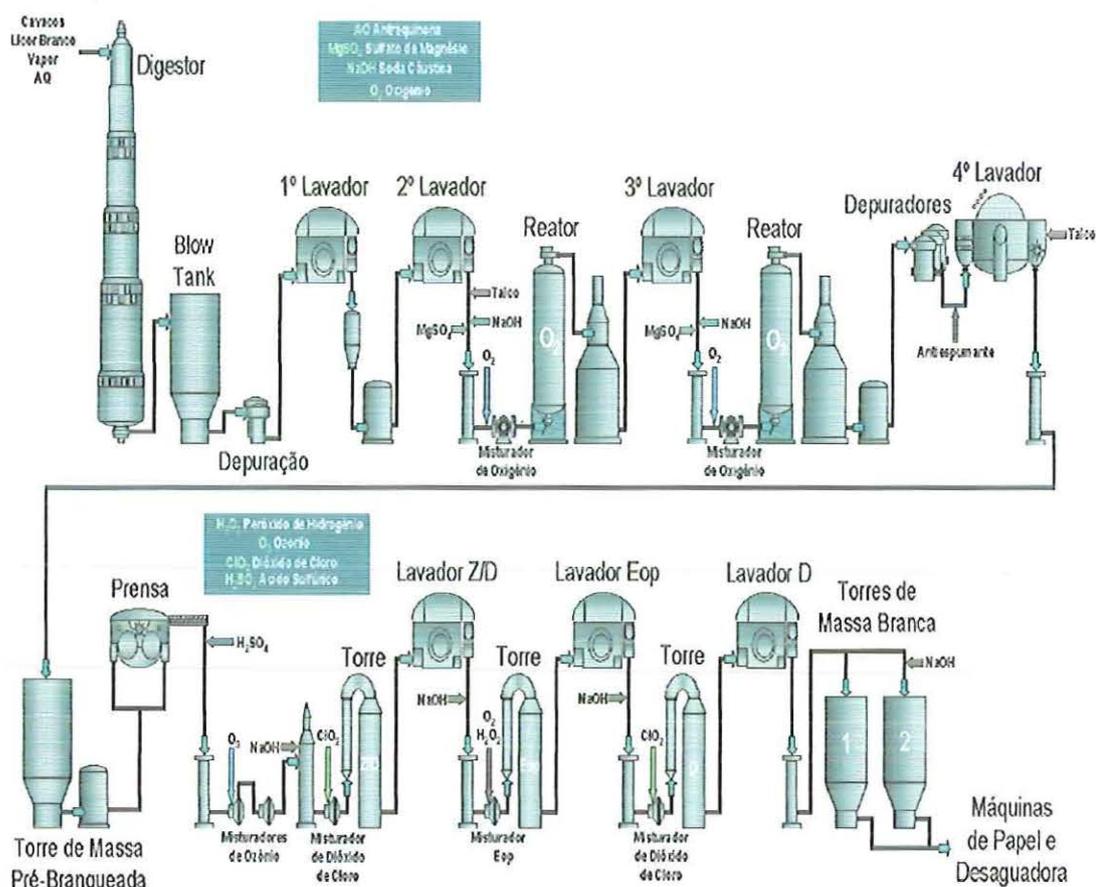


Figura 1 . Processo de branqueamento da indústria.

Da parte interior da torre, a polpa é bombeada para um lavador.

Um segundo estágio de branqueamento, que tem como objetivo dissolver e extrair da parede celular os compostos cloro-lignina formados no estágio Z/D, denomina-se extração alcalina. Neste estágio são adicionados hidróxido de sódio, oxigênio e peróxido de hidrogênio à massa celulósica. Depois de receber essa carga de insumos, a polpa segue para uma torre de retenção, na qual permanece por cerca de 40 min, sob temperatura de 75 a 90 °C. Terminado o tempo de extração, a polpa segue para a lavagem.

Em um último estágio, a porção residual de lignina reage com outra carga de dióxido de cloro, adicionada para continuar a formação dos compostos cloro-lignina.

A polpa, recebida do lavador do estágio anterior passa por um misturador onde recebe a carga de dióxido de cloro e segue para a torre de retenção, onde permanece por cerca de 2 horas a uma temperatura de de 75 °C a 80 °C.

Em seguida, a polpa é novamente lavada e enviada às torres de estocagem.

Os efluentes reais da planta de branqueamento utilizados neste trabalho foram coletados em dois pontos do processo, um após o primeiro processo de oxidação com ozônio e dióxido de cloro (Z/D), que é chamado de estágio ácido e outro após a extração alcalina (EOP), que é o estágio alcalino.

Foi preparada uma mistura desses efluentes, coletados nos dois pontos, na proporção de 60% do gerado no estágio ácido e 40% do gerado no estágio alcalino, que é aproximadamente a proporção desses efluentes gerada na planta, gerando assim um terceiro efluente. Essa mistura foi a amostra estudada e que será chamada a partir desse ponto de “Efluente Industrial”.

4.2. O Efluente Sintético – Processo de branqueamento da polpa celulósica no laboratório

Para realizar o branqueamento da polpa celulósica no laboratório, foi empregada uma polpa celulósica não branqueada também fornecida pela mesma empresa que forneceu os efluentes reais. A polpa não-branqueada já havia sido pré-branqueada e depurada pelo processo industrial de pré-branqueamento descrito anteriormente. Essa polpa seria a mesma que estaria pronta a entrar no processo de branqueamento da planta industrial e tinha uma umidade de aproximadamente 30%.

Para chegar-se ao procedimento do branqueamento realizado no laboratório, descrito a seguir, realizou-se muitas outras tentativas de realização do processo, que falharam, já que reagentes e equipamentos utilizados foram diferentes dos utilizados na indústria. Entretanto, estas tentativas serviram para que se estabelecesse as condições do processo de obtenção do Efluente Sintético. Algumas tentativas que falharam e alguns problemas encontrados no estabelecimento do procedimento de branqueamento estão descritas no ANEXO A.

O procedimento descrito a seguir indica a seqüência de processos realizados na obtenção do efluente que considerou-se ser o mais próximo do efluente obtido na indústria e que foi utilizado na continuidade do trabalho.

As etapas realizadas no laboratório para o branqueamento dessa polpa foram: uma etapa que utilizou dióxido de cloro (D), como agente oxidante, seguido de uma etapa de extração alcalina (E) com hidróxido de sódio. Essa foi a seqüência escolhida devido as possibilidades encontradas no laboratório de pesquisa e pela semelhança com a seqüência usada na indústria fornecedora das amostras de efluentes e polpa não-branqueada.

Os demais reagentes utilizados no processo de branqueamento da planta industrial têm como objetivo melhorar a alvura da polpa, o que não fez parte do objetivo do branqueamento realizado no laboratório, que foi apenas a geração dos efluentes do processo.

Pretendeu-se que o processo de branqueamento fosse o mais semelhante possível com o processo realizado nesta indústria.

A preparação do reagente dióxido de cloro não pode ser realizada no próprio laboratório com o gerador de ClO_2 do Laboratório de Saneamento da Escola de

Engenharia de São Carlos, devido à incapacidade deste aparelho em produzir o dióxido de cloro na concentração desejada e recomendada para que ocorresse o branqueamento da polpa celulósica. Foi então, fornecida pela indústria, uma solução de dióxido de cloro na concentração usada no processo da planta, que é de aproximadamente 8 g/L.

O processo foi realizado em panela de aço-inox da marca Tramontina com 6L de capacidade, esta foi suportada sobre uma chapa aquecedora, com controle de temperatura. Foi aplicado também um agitador mecânico para que ocorresse a mistura do reagentes aplicados com a polpa.

A polpa entrava no processo diluída na concentração de 10%, levando em consideração a sua umidade já existente.

A determinação da umidade da polpa celulósica foi realizada em triplicata, secando-se amostras de polpa em uma estufa a 100°C. Determinou-se que a umidade da polpa estudada era de aproximadamente 32%.

A concentração do dióxido de cloro aplicado, conforme recomendado pela indústria, era de aproximadamente 10 Kg de ClO_2 / ton de polpa, valor que tem uma relação com a quantidade de cloro ativo recomendada: 25 Kg de cloro ativo/ ton de polpa. Essa relação é obtida pelos potenciais de oxido-redução do Cl_2 e do ClO_2 .

A concentração da solução de ClO_2 era determinada no momento da sua utilização, já que a concentração de uma solução de dióxido de cloro tem um decaimento com o tempo, após a sua produção.

A determinação foi realizada através do método DPD colorimétrico – 4500- ClO_2 D., conforme descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995) 19.ed.

Do resultado obtido na leitura da concentração (5,66 g/L) e da quantidade de polpa utilizada (400 g), calculou-se o volume de solução de ClO_2 necessário (480 mL) e a quantidade de água complementar (2240 mL) para que se obtivesse a diluição de 10% da polpa e 2720 mL de solução.

A polpa não-branqueada era então, misturada com a solução de ClO_2 na panela-reator, que era mantida sob agitação e temperatura controlada pelo tempo determinado.

As condições de aplicação dos reagentes, como pH, temperatura e tempo de reação do processo, foram recomendados pela indústria e estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições do branqueamento realizado no laboratório

Estágio	pH	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)
Ácido (ClO_2)	2,5	65	60
Alcalino (NaOH)	11,3	90	45

Após o primeiro estágio com dióxido de cloro, a polpa era filtrada em uma peneira e pesada para que fosse possível determinar a umidade desta após o processo. Assim na adição de água no estágio posterior, o de extração alcalina, era possível manter a diluição da polpa em 10%.

Novamente, a polpa e o reagente do estágio de extração alcalina (NaOH) eram misturados na panela-reator, que era mantida sob agitação e temperatura controlada por um tempo determinado (Tabela 1).

A aplicação da solução de NaOH era feita objetivando-se manter a diluição da polpa em 10% e aumentar o pH do meio a um valor superior a 11.

Após o estágio de extração alcalina, a polpa era novamente filtrada em uma peneira.

Foram gerados, dessa forma, dois efluentes no processo realizado no laboratório, como na planta industrial: um após o processo de oxidação com dióxido de cloro e outro após a extração alcalina. Também foi preparada uma mistura entre estes dois efluentes na mesma proporção que a do Efluente Industrial mencionada anteriormente (60:40%), para gerar uma terceira amostra. Essa mistura dos dois efluentes gerados no laboratório conforme o procedimento descrito acima foi chamada de “Efluente Sintético”.

No ANEXO B foi descrito um resumo do procedimento experimental de branqueamento realizado no laboratório, dividido em etapas e direcionado a ajudar no trabalho de quem pretender repetir a síntese, usando os mesmos reagentes ou outros que julgarem mais coerentes.

4.3. Caracterização dos efluentes

Após a obtenção da polpa branqueada no laboratório e, portanto, dos efluentes desejados, na tentativa definitiva, realizou-se uma caracterização físico-química da mistura destes efluentes (o Efluente Sintético e o Efluente Industrial), através de análises de rotina do laboratório, entre elas: medidas de matéria orgânica (DQO), sólidos, cor, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, além de análises de cloretos, fosfatos, nitrogênio, metais e AOX.

Todos os parâmetros mencionados anteriormente, exceto o AOX e os ácidos voláteis, foram analisados conforme descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19.ed). A Tabela 2 indica os parâmetros que foram analisados, o título do método utilizado para as análises e as referências desses métodos de análise.

4.3.1. Análises de AOX

As análises de AOX foram realizadas no Laboratório de Celulose do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

Essa análise constitui-se em fazer os compostos orgânicos contendo átomos de cloro ligados covalentemente adsorverem em carvão ativado granular; lavar a amostra adsorvida com solução de nitrato de sódio, para retirada do material inorgânico contendo íons cloreto; realizar a combustão da amostra a aproximadamente 1000°C, onde os átomos de cloro ligados ao material orgânico serão convertidos a HCl; e determinar o HCl produzido por uma titulação microcoulométrica, utilizando um eletrodo de prata. Os resultados são reportados em mg Cl/L.

Tabela 2. Parâmetros para caracterização do efluente.

Parâmetro	Método	Referência
Cor	Espectrofotométrico	2120.C*
Alcalinidade	Titulométrico	2320.B*
Ácidos Voláteis	Titulométrico Cromatográfico	DILALLO & ALBERTSON (1961)
Sólidos	Gravimétrico	2540*
Metais	Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama	3110*
pH	Potenciométrico	4500-H ⁺ .B*
Cl ⁻ (cloretos)	Automated Ferricyanide Method	4500-Cl*
NTK (Nitrogênio Total Kjeldhal)		4500-N*
PO ₄ ²⁻ (fosfato)	Colorimétrico do ácido ascórbico	4500-P.F*
AOX (Adsorbable Organic Halogen)		SCAN Standard – W9:89
DQO filtrada (Demanda Química de Oxigênio)	Colorimétrico com refluxo fechado	5220.D*

*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (1995). 19.ed.

Para a realização das análises de AOX, as amostras foram primeiramente filtradas em uma membrana HA Millipore de éster de celulose, com poros de 0,45µm

e 47 mm de diâmetro. As amostras foram então diluídas a 5% da concentração inicial, para que as concentrações estivessem na faixa de determinação do aparelho.

O preparo da amostra constituiu-se em adicionar em um frasco erlenmeyer de 500 mL com tampa de vidro: 10 mL de amostra previamente diluída, 5 mL de solução de nitrato de sódio 17 g/L, 1 mL de solução de ácido nítrico 7% e água deionizada para completar um volume de 100 mL. Então foi adicionado 50 mg de carvão ativado (activated carbon AOX batch – 0,5µg/50mg, mesh: 200-270) e as amostras foram colocadas sob agitação de 200 rpm por um período de 60 minutos, num agitador mecânico de mesa.

Também foram preparados três frascos sem a amostra de efluente, para servir como branco para as análises, nestes adicionou-se apenas a solução de nitrato de sódio, o ácido nítrico, água deionizada e o carvão ativado. O procedimento de análise foi o mesmo para essas amostras.

As amostras foram então filtradas em um filtro de quartzo (frit quartz) em um aparelho de filtração a vácuo com gás inerte N₂ – Euroglass EFU1000. Após essa filtração, lavou-se o filtrado com uma solução de nitrato de sódio 10% para lavagem, utilizando novamente o aparelho de filtração à vácuo.

Após filtradas, as amostras foram inseridas no aparelho de determinação de AOX e queimadas a uma temperatura média de 1000°C. Usou-se um analisador Euroglass de determinação de AOX – ECS1600 e o procedimento para determinação baseou-se na norma SCAN Standard – W 9:89.

4.3.2. Análise de ácidos voláteis

4.3.2.1. Método cromatográfico

Os ácidos voláteis foram determinados pelo método de cromatografia gasosa segundo metodologia empregada no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC – USP. Foram realizadas análises das duas amostras dos efluentes (Efluente Sintético e Industrial). E o resultado foi apresentado como a soma de todos os ácidos voláteis determinados.

As amostras para injeção no cromatografo foram preparadas (extraídas) da seguinte forma: adição de 2mL de amostra, 1g de cloreto de sódio (NaCl) PA, 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1mol/L, 100 mL de solução de ácido crotônico (padrão interno) 700 mg/L e 0,6 mL de éter etílico purificado e gelado.

As amostras foram então agitadas em um agitador de tubos (Vortex) durante 1 min e então centrifugadas a 3000 rpm. Foram colocadas em um freezer juntamente com a seringa que seria usada na injeção.

Como ocorre uma separação de fases nesta extração, injetou-se 1 μ L da fase orgânica da amostra.

Para esta análise utilizou-se um cromatografo HP 6890 com detector de ionização de chama e coluna HP-INNOWAX 30m x 0,25mm x 0,25 μ m. A razão de *split* foi 1:20 (*split ratio* = 20).

O fluxo do gás de arraste (hidrogênio – H_2) foi de 2mL/min. A temperatura de injeção foi de 250°C e a do forno foi 100°C (3min)→ 180°C (5min) a 5°C/min.

A chama do forno era constituída de ar sintético, nitrogênio e hidrogênio com fluxos de 300, 33 e 30 mL/min, respectivamente.

4.3.2.2. Método titulométrico

Além das análises de ácidos voláteis por cromatografia gasosa, realizou-se análises pelo método titulométrico. Esses foram determinados para as duas amostras de efluentes (Efluente Sintético e Industrial).

O método de análise foi desenvolvido por DILALLO & ALBERTSON (1961) e é uma continuação do método de determinação de alcalinidade.

Utilizou-se um pHmetro Corning pH meter 430 calibrado para realizar-se as titulações potenciométricas.

Filtrou-se 50 mL das amostras dos efluentes, em membrana de porosidade igual a 1,2 μ m;

Titulou-se as amostras com solução de ácido sulfúrico padronizada até pH igual a 5,75, anotou-se o volume de ácido utilizado e continuou-se a titulação até pH igual a 4,3, anotou-se novamente o volume de ácido utilizado. O volume total de ácido utilizado nessa titulação com ácido sulfúrico serve para determinar-se a alcalinidade da amostra.

Para determinar os ácidos voláteis seguiu-se com o procedimento, fazendo com que o pH da amostra diminua até um valor de 2,99.

Então ferveu-se as amostras por 3 minutos para que ocorresse eliminação de CO₂.

Em seguida aumentou-se o pH da amostra até 4, utilizando uma solução de hidróxido de sódio padronizada e titulou-se a amostra com essa mesma solução de hidróxido até um pH igual a 7.

Anotou-se o volume de hidróxido de sódio utilizado nesta titulação. E utilizando a fórmula, calculou-se a quantidade de ácidos voláteis presentes nas amostras.

O método mostra o resultado em mg/L de ácido acético.

$$\text{mg/L HAc} = \frac{VN60000}{V_a}, \text{ onde } V = \text{volume gasto de NaOH,}$$

N = normalidade do NaOH,

V_a = volume da amostra (50mL)

4.4. Avaliação do comportamento dos efluentes nos reatores anaeróbios

Feita a caracterização prévia dos dois efluentes, submeteu-se as amostras a um processo de tratamento biológico, nesse caso, reatores anaeróbios operando em batelada. Esse tratamento foi realizado objetivando uma comparação dos comportamentos desses efluentes quando submetidos a um tratamento anaeróbio.

4.4.1. Montagem dos reatores

Frascos de Duran de 1L com tampas de borracha foram utilizados como reatores.



Devido a diferença nos valores de pH das amostras dos efluentes, estas foram neutralizadas antes dos procedimentos de inoculação, com soluções de hidróxido de sódio ou ácido acético.

Todos os frascos-reatores foram numerados de 01 a 12.

Montou-se dois sistemas de seis reatores cada, operando em pares. Cada sistema operou com um tipo de efluente: os frascos numerados como R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ e R₆ foram alimentados com o Efluente Industrial e os frascos numerados como R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ e R₁₂ foram alimentados com o Efluente Sintético.

Os frascos-reatores foram então posicionados em uma incubadora com agitação. A temperatura foi selecionada para 30°C ± 1°C e a agitação para 150 rpm. Essas são condições usualmente aplicadas para obtenção de melhores resultados. A rotação de 150 rpm é sugerida por permitir a mistura desejada, sem que haja a formação de vórtices nos reatores. Com isso foi possível manter as mesmas condições ambientais de operação para todos os reatores.

4.4.2. Inoculação dos reatores

Os reatores foram inoculados com lodo anaeróbio granulado proveniente de um reator UASB de um abatedouro de aves (Avícola Dacar Ltda), localizado na cidade de Tietê-SP. Esse lodo foi escolhido como inóculo por já estar operando com uma alta eficiência e grande estabilidade a algum tempo.

Foram feitos exames de microscopia óptica de contraste de fase de uma amostra desse lodo utilizado como inóculo, para verificar a presença da diversidade

de microrganismos necessários para que ocorresse a degradação anaeróbia e indicasse portanto, que o inóculo era apropriado.

Utilizou-se uma gota do lodo sobre uma lâmina de vidro, que foi coberta com uma lamínula.

Essa lâmina foi examinada por microscopia de contraste de fase. E a epifluorescência foi verificada utilizando luz ultravioleta conectada a um microscópio Olympus BX-60.

As imagens foram captadas utilizando uma câmera Optronix acoplada ao *software* Image Pro Plus.

Foram determinados os sólidos totais voláteis (STV) do lodo utilizado como inóculo. A determinação foi realizada após ter sido feita uma homogeneização da amostra de lodo, não foi coletada uma amostra do lodo decantado. A concentração de STV foi de 9,2 g/L.

FATIBELLO (2000) que estudou a degradação anaeróbia de TCE (tricloroetileno), que é um dos organoclorados mais comum em águas subterrâneas e superficiais, com dois tipos de inóculos, obtendo remoções médias desse composto de 79 a 86%, recomenda que a inoculação para degradação anaeróbia na presença de tóxicos seja na proporção de 5mg TCE (tricloroetileno)/g STV do lodo.

Sendo o TCE um composto tóxico, essa proporção foi também usada a princípio, para o caso dos compostos tóxicos serem os organoclorados medidos na forma de AOX, presentes nas amostras de efluentes desse trabalho.

Considerou-se que as amostras de efluente tinham aproximadamente uma concentração de AOX de 20mg/L, já que as análises de AOX tiveram que ser realizadas no final da parte experimental do trabalho, na UFV.

Foi determinada portanto para obedecer a proporção recomendada, que a proporção volumétrica de inóculo e efluente a ser utilizada seria 10:90%, respectivamente. Sendo portanto, 450 mL de efluente e 50 mL de lodo como inóculo. O *head-space* nos reatores foi de 50% do volume total do reator (1L).

Primeiramente o lodo foi peneirado para que se desfizessem os grânulos, permitindo dessa forma, um melhor contato entre as células dos microrganismos e a água residuária. Então transferiu-se 50 mL desse lodo peneirado, que foram medidos em uma proveta de 100 mL, para os frascos-reatores com o auxílio dos 450 mL de efluente.

Foi fluxionado nitrogênio (N₂, 100%) nos reatores durante 20 minutos, e estes foram então lacrados com a tampa de butila e a tampa plástica do frasco para que fossem mantidas as condições de anaerobiose do meio.

4.4.3. Monitoramento dos sistemas

O monitoramento dos sistemas foi realizado basicamente através de determinações da produção de biogás, em específico a porcentagem de gás metano (CH₄), no *head-space* de todos os reatores.

Para esse monitoramento foi utilizado um cromatógrafo gasoso Gow Mac series 150 com um detector de condutividade térmica de 150 mA e temperatura de 70°C. Nesse cromatógrafo utilizou-se uma coluna Porapak Q de 2m x ¼” – 80-100 mesh, operando a uma temperatura de 50°C; utilizando como gás de arraste o hidrogênio (H₂), com fluxo de 60 mL/min.

O aparato descrito acima separa os gases da amostra gasosa na coluna e determina a área efetiva dos mesmos no cromatograma. Com essa área é possível determinar a porcentagem de gás metano no biogás produzido no sistema.

As análises de biogás no cromatógrafo foram realizadas a pressão atmosférica, para isso foi necessário que se fizesse uma purga com uma agulha nas tampas dos frascos antes da coleta da amostra de gás, que foi realizada com uma seringa “gas tight” com trava de 1,0 mL.

A temperatura de injeção no cromatógrafo foi de 50°C, temperatura igual à da coluna cromatográfica. Foram injetadas alíquotas de 1 mL de amostra gasosa, proveniente do *head-space* dos reatores.

As análises iniciaram-se no dia posterior à inoculação dos reatores e prosseguiram por 47 dias, esse foi o tempo que o sistema levou para mostrar um decaimento na produção de metano e foi considerado portanto, o ponto final do experimento.

Durante os 47 dias de monitoramento dos sistemas, foram escolhidos 6 dias (pontos) em que os frascos foram abertos após a análise da porcentagem de gás metano. Os dias escolhidos para a abertura dos frascos foram depois de 5, 12, 14, 19, 28 e 47 dias de operação. Essa escolha foi feita conforme mudanças mais pronunciadas observadas no acompanhamento da produção de gás metano, cujas medidas foram realizada quase que diariamente.

Após a abertura dos frascos nos dias especificados, as amostras contidas nos reatores foram centrifugadas por 30 minutos para facilitar um posterior processo de filtração. As amostras eram então posteriormente filtradas com aparato para filtração à vácuo em papel de filtro com porosidade de 1,2 μm .

Uma pequena amostra do lodo filtrado das amostras foi separada e armazenada para uma posterior análise microscópica. Para o armazenamento lavou-se um frasco de vidro de 30 mL com solução sulfocrômica, e depois de seco fluxionou-se gás nitrogênio neste frasco. As amostras de lodo foram armazenadas em um refrigerador.

Com essas amostras de lodo foram realizadas análises de microscopia óptica como descritas anteriormente.

Com os filtrados das soluções, os efluentes tratados, foram realizadas análises para caracterização destes efluentes e avaliação da eficiência do sistema de tratamento. As análises realizadas foram DQO, pH, alcalinidade, ácidos voláteis e AOX. Foi possível, dessa forma, acompanhar o equilíbrio do sistema e verificar a eficiência desses reatores no tratamento dos efluentes, isto é na remoção de DQO e AOX.

Para a realização das análises de AOX, foram armazenados cerca de 250 mL de amostra. Estas amostras foram acidificadas a pH igual a 2,0 com ácido nítrico e congeladas. As determinações de AOX foram realizadas conforme descrito anteriormente.

Com os dados de eficiências de remoção de DQO e AOX, e produção de gás metano, foi possível fazer-se uma comparação do comportamento dos efluentes obtidos no laboratório com os da planta de branqueamento real, frente a um processo de tratamento biológico empregado, nesse caso, reatores anaeróbios operando em batelada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos efluentes

A Tabela 3 mostra os resultados da caracterização das amostras do Efluente Industrial e do Efluente Sintético.

A diferença dos valores de pH encontrados nos dois tipos de efluentes, 5,06 para o Efluente Industrial e 12,28 para o Efluente Sintético, foi provavelmente devida a um excesso de soda (NaOH) usado no estágio de extração alcalina do processo de branqueamento realizado no laboratório na obtenção do Efluente Sintético. Como a recomendação da quantidade de soda a ser utilizada era apenas no sentido de manter o processo a um pH superior a 11, a quantidade aplicada pode ter sido maior que a necessária para que ocorresse a extração alcalina, porém sem prejudicar o processo. Acredita-se também que esta diferença nos valores de pH não foi prejudicial à comparação dos efluentes nos reatores anaeróbios, já que estes foram neutralizados antes de entrarem no processo de tratamento biológico.

A diferença nos valores encontrados para o parâmetro alcalinidade dos efluentes também deve ser devida a esse mesmo excesso de solução de hidróxido de sódio aplicado no processo de extração alcalina do branqueamento realizado no laboratório.

Tabela 3. Caracterização dos efluentes.

Parâmetro	Efluente Industrial	Efluente Sintético
pH	5,06	12,28
DQO _{filtrada} (mg/L)	866	649
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	215,8	452,8
Ácidos Voláteis (titulométrico) (mg HAc/L)	195,0	105,9
Ácidos Voláteis (cromatográfico) (mg/L)	10,17	9,22
Sólidos Totais (g/L)	3,987	3,421
Totais Fixos STF	2,112	1,995
Totais Voláteis STV	1,875	1,426
Suspensos Totais SST	0,688	0,209
Suspensos Fixos SSF	0,042	0,009
Suspensos Voláteis SSV	0,646	0,200
Dissolvidos Totais SDT	3,220	3,270
Dissolvidos Fixos SDF	2,146	1,906
Dissolvidos Voláteis SDV	1,074	1,364
Cor verdadeira (uCoPt)	234	362
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	352,5	192,5
Fosfatos (mg P/L)	1,7	0,066
Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK) (mg N/L)	1,07	ausente
AOX (mg/L)	23,003	9,567
Metais (mg/L): Ferro	0,58	3,66
Manganês	0,49	0,26
Cobre	0,01	0,05
Cromo	0,06	1,05
Níquel	-	0,47

Os ácidos observados pela análise titulométrica de ácidos voláteis, não devem ser realmente ácidos voláteis, o que foi observado através das análises das amostras por cromatografia gasosa, que indicaram valores muito menores que os detectados pelo método titulométrico. Esses ácidos, detectados pelo método titulométrico, devem ser provavelmente outros ácidos orgânicos, de cadeias mais longas, como os ácidos húmicos por exemplo.

Os parâmetros DQO, sólidos, cor e cloretos acredita-se estarem na mesma ordem de grandeza, possíveis portanto, de serem comparados. Pode-se verificar que as quantidades dos sólidos dos efluentes são muito semelhantes.

Sobre os parâmetros fosfatos, nitrogênio e traços de metais, acredita-se que as concentrações são muito pequenas e não devem causar efeitos no processo anaeróbio utilizado para comparação. As pequenas diferenças observadas podem ser provenientes dos reagentes utilizados nos processos de branqueamento, principalmente a soda cáustica. No branqueamento realizado no laboratório utilizou-se hidróxido de sódio de qualidade PA como agente desse estágio de extração alcalina, que contém quantidades muito menores de impurezas que a soda cáustica utilizada na planta industrial. Além disso, a presença de uma quantidade maior de alguns metais no Efluente Sintético, tais como o ferro, o cromo e o níquel, pode ser devida a uma pequena corrosão, que ocorreu no reator de aço inox durante a obtenção dessa amostra de efluente.

O aço inox é geralmente composto de ferro, níquel e cromo em diversas composições (COSTA E SILVA & MEI, 1988), e o reator foi uma panela de aço inox da marca Tramontina, podendo este aço inox ser de qualidade apenas para uso

doméstico. Acredita-se entretanto, que esta diferença nas concentrações de metais não foi significativa para o desenvolvimento do trabalho comparativo.

Quanto ao parâmetro AOX, acredita-se que a diferença nos resultados, 23,003 mgCl/L para o Efluente Industrial e 9,567 mgCl/L para o Efluente Sintético, seja devido a uma menor eficiência da oxidação realizada no laboratório com a utilização do dióxido de cloro, quando comparado com o processo industrial. É na etapa de oxidação do processo que os compostos organoclorados são formados. Por esse mesmo motivo pode-se explicar a diferença nos resultados de DQO encontrados para as duas amostras de efluentes.

5.2. Inoculação dos reatores

Considerando as concentrações de AOX nos efluentes como aproximadamente 20 mg/L, produziu-se então uma inoculação na proporção de aproximadamente 2,3mg AOX / g STV, que é inferior a proporção recomendada por FATIBELLO (2000) de 5mg tóxico / g STV.

Pode-se considerar então, que a proporção volumétrica de inóculo:efluente (10: 90%) utilizada nos reatores foi satisfatória, como indicará os resultados de degradação do AOX.

Para os reatores numerados como R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ e R₆, que operaram com o Efluente Industrial, as condições iniciais de operação, logo após o momento da inoculação foram:

$$\text{pH} = 7,5;$$

$$\text{DQO} = 866 \text{ mg/L};$$

Para os reatores numerados como R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ e R₁₂ que operaram com o Efluente Sintético, as condições iniciais de operação, logo após o momento da inoculação foram:

$$\text{pH} = 7,5;$$

$$\text{DQO} = 649 \text{ mg/L};$$

5.3. Monitoramento dos sistemas

Os resultados obtidos para eficiência de remoção de DQO, produção de gás metano, pH, alcalinidade e ácidos voláteis, no monitoramento dos sistemas operando com o Efluente Industrial e o Efluente Sintético durante os 47 dias de operação estão mostrados nas Tabelas 4 e 5 respectivamente.

Pelos resultados obtidos pode-se perceber que ocorreu uma remoção de DQO dos efluentes, essa remoção ocorreu praticamente durante os quinze primeiros dias de operação dos sistemas. A partir desse ponto pode-se considerar que não houve uma posterior degradação, sendo que os resultados de DQO não tiveram mais mudanças significativas, mantendo-se aproximadamente constantes durante o restante do período de monitoramento. Considerando portanto, um valor médio para as remoções no período constante, obteve-se 46,8 e 63,1% para o Efluente Industrial e o Efluente Sintético, respectivamente.

Tabela 4 . Operação dos reatores operando com o Efluente Industrial.

Dias	Reator	DQO	E _{remoção}	pH	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Ácidos Voláteis (mg HAc/L)	% metano
		filtrada (mg/L)	de DQO (%)				
1	R1						2,43708
4	R1						13,9921
5	R1	664	21,8	8,04	783,5	63,9	14,7547
7	R2						18,0874
12	R2	431	49,2	8,08	926,1	74,9	21,5225
14	R3	422	50,3	7,96	997,4	72,7	20,8514
19	R4	483	43,1	8,25	1083,1	66,6	22,8456
26	R5						24,1259
28	R5	465	45,2	8,17	1222,8	68,3	24,0967
34	R6						25,6363
39	R6						26,4934
41	R6						26,3402
43	R6						26,8081
46	R6						25,7987
47	R6	501	40,9	8,20	1432,6	64,3	24,8370

Tabela 5. Operação dos reatores operando com o Efluente Sintético.

Dias	Reator	DQO filtrada (mg/L)	E _{remoção} de DQO (%)	pH	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Ácidos Voláteis (mg HOAc/L)	% metano
1	R7						14,7164
4	R7						33,0561
5	R7	433	33,3	8,57	1414,34	52,3	33,4966
7	R8						34,3171
12	R8	224	65,5	8,09	1474,4	44,1	36,2689
14	R9	181	72,1	8,06	1533,9	44,7	36,8276
19	R10	242	62,7	8,25	1502,9	45,4	38,5673
26	R11						37,0911
28	R11	271	58,2	8,14	1631,7	57,1	37,9021
34	R12						38,1836
39	R12						39,5672
41	R12						39,9394
43	R12						39,9146
46	R12						39,0742
47	R12	280	56,8	8,14	1737,1	61,5	38,6649

Pela porcentagem de gás metano produzido pelos sistemas, reatores operando com o Efluente Industrial obtiveram uma média de produção de gás metano de aproximadamente 24,5% e o sistema operando com o Efluente Sintético, 37,1%.

Pode-se também considerar que a conversão da matéria orgânica em metano ocorreu em sua maioria nos quinze primeiros dias de operação dos sistemas.

Pode-se observar melhor o comportamento dos sistemas de tratamento para os dois tipos de efluentes, através dos seus gráficos de comportamento.

As Figuras 2 e 3 mostram a remoção de DQO contra o tempo e a eficiência dessa remoção contra o tempo. Sendo que a Figura 2 mostra o gráfico para o sistema operando com o Efluente Industrial, e a Figura 3 mostra o gráfico para o sistema operando com o Efluente Sintético.

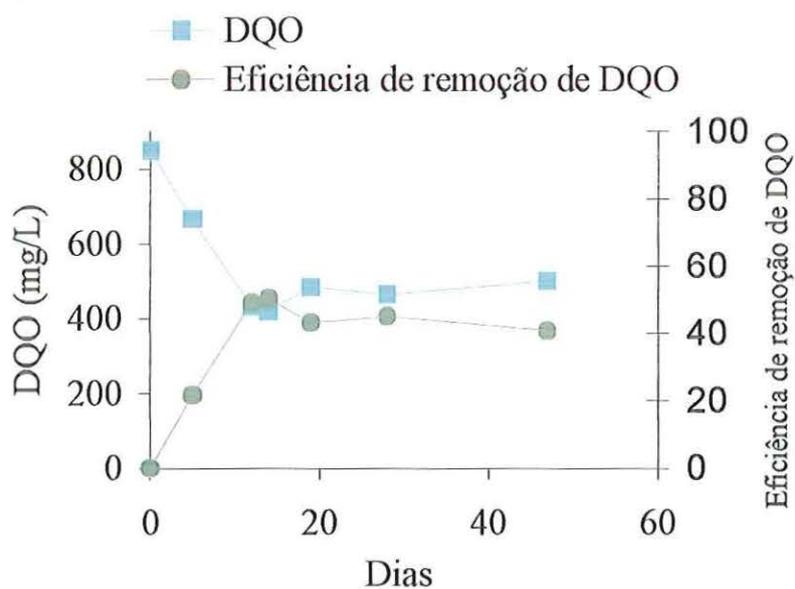


Figura 2. Comportamento do sistema operando com o Efluente Industrial – DQO

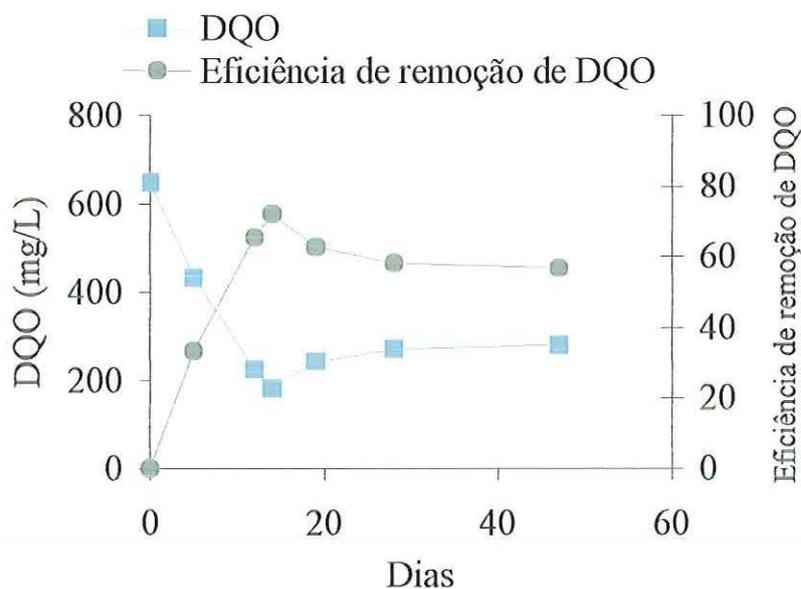


Figura 3. Comportamento do sistema operando com o Efluente Sintético – DQO

A Figura 4. mostra uma comparação do comportamento de ambos os sistemas de reatores. Pode-se perceber pelas tendências das curvas, que apesar de os sistemas terem partido de concentrações de DQO diferentes, 866mg/L para o Efluente Industrial e 649mg/L para o Efluente Sintético, o comportamento foi semelhante quanto a remoção de DQO e eficiência dessa remoção.

Para melhor observar que o comportamento quanto a remoção de DQO foi semelhante para ambos os reatores, verificou-se a diferença dos valores obtidos desse parâmetro em todos os pontos, para os dois efluentes. O resultado pode ser observado na Figura 4. Observa-se que a curva obtida da diferença dos valores foi praticamente constante, o que indica uma diferença constante entre os valores de DQO nos efluentes.

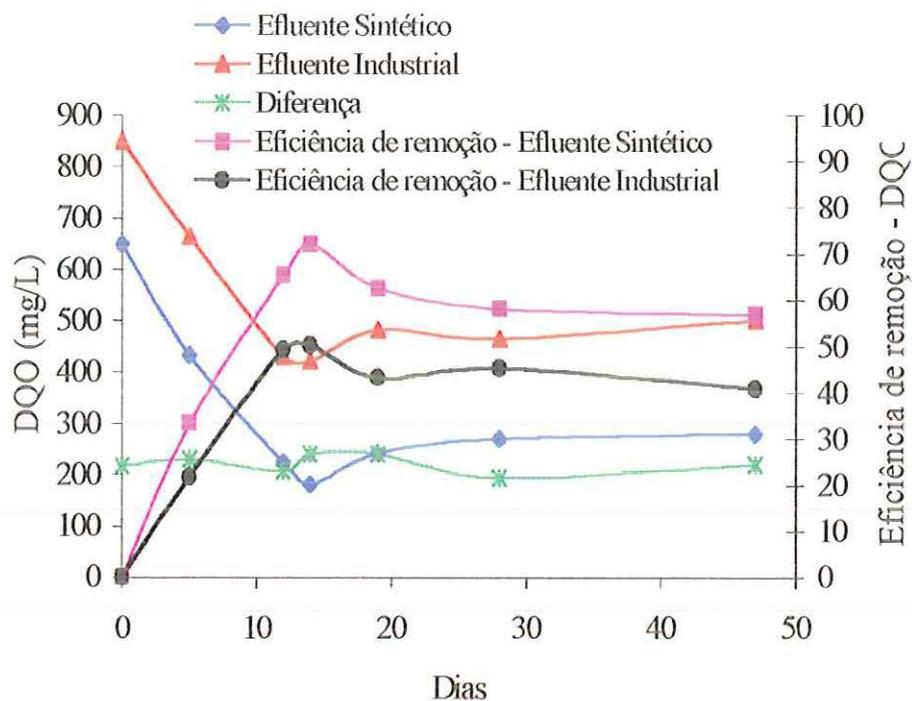


Figura 4. Comparação do comportamento dos sistemas de reatores – DQO

Foi realizado também um ajuste dos dados experimentais de DQO, aplicando-se um modelo cinético de primeira ordem com residual para sistemas em batelada com volume constante (LEVENSPIEL, 2000).

A partir do balanço de massa desses sistemas, a seguinte formulação permite que se obtenha a equação do ajuste cinético:

$$\frac{-dC}{dt} = k(C - C_R)$$

$$\int_{C_0}^{C_f} \frac{dC}{C - C_R} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln(C - C_R) - \ln(C_0 - C_R) = -kt$$

$$\frac{(C - C_R)}{(C_0 - C_R)} = e^{-kt}$$

Dessa forma foi obtida a equação: $C = C_R + (C_0 - C_R) e^{-kt}$

Onde: C = concentração de DQO no efluente (mg/L);

C_R = concentração de DQO residual (mg/L);

C_0 = concentração de DQO inicial (mg/L);

k = constante cinética de primeira ordem (dia^{-1});

t = tempo de monitoramento (dias).

O ajuste cinético dos dados experimentais forneceu a constante cinética de primeira ordem (k) para o processo de remoção de DQO para os dois sistemas de reatores estudados.

As Figuras 5 e 6 mostram o ajuste cinético de primeira ordem com residual para os dados experimentais, assim como os valores da constante cinética de primeira ordem obtidos.

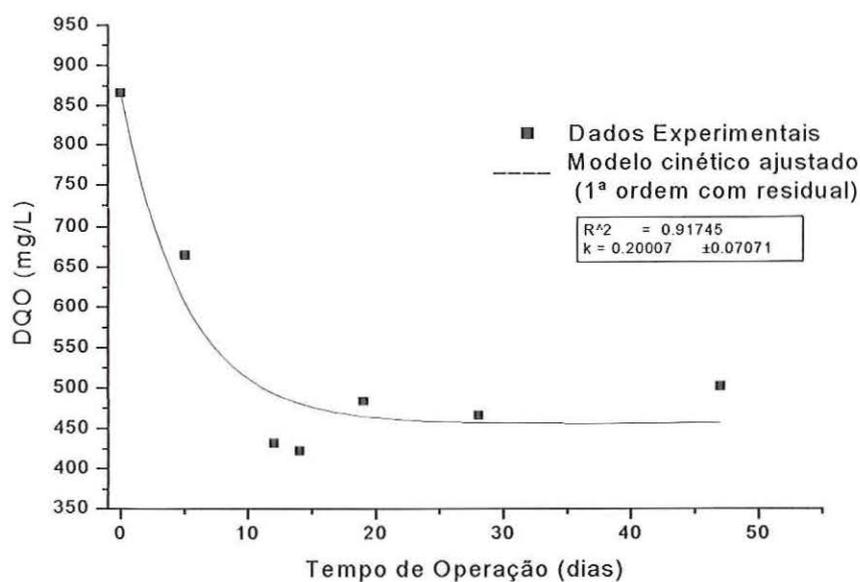


Figura 5. Ajuste cinético dos dados experimentais de DQO aplicando modelo cinético de primeira ordem com residual, para o Efluente Industrial.

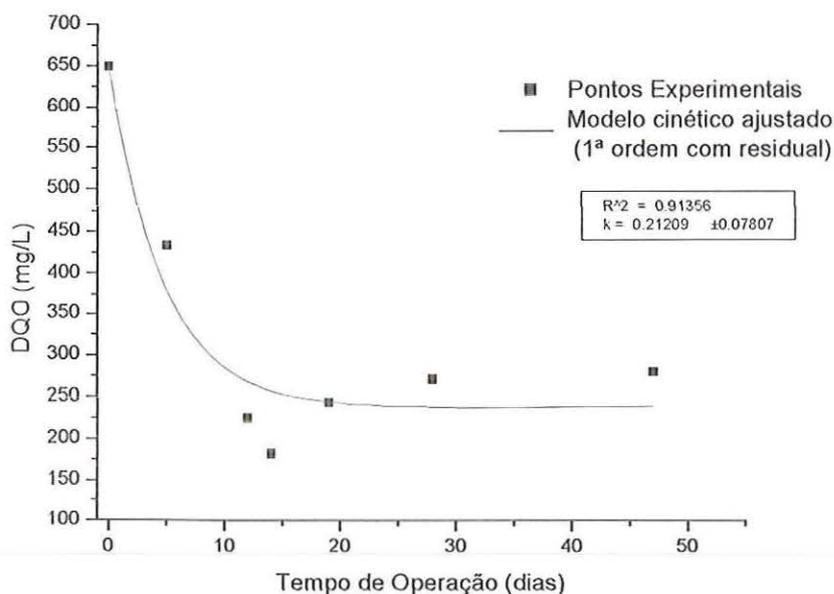


Figura 6. Ajuste cinético dos dados experimentais de DQO aplicando modelo cinético de primeira ordem com residual, para o Efluente Sintético.

A DQO inicial utilizada no modelo de ajuste foi fixada nos valores de 866 mg/L para o Efluente Industrial e 649 mg/L para o Efluente Sintético

As constantes cinéticas de primeira ordem (k) determinadas pelo ajuste foram $k = 0,200 \pm 0,07 \text{ dia}^{-1}$ para o Efluente Industrial e $k = 0,212 \pm 0,07 \text{ dia}^{-1}$ para o Efluente Sintético.

Os valores das constantes cinéticas muito próximos confirma que o comportamento de ambos os efluentes, quanto a remoção de DQO, foi semelhante. Pode-se ainda dizer que o sistema alimentado com o Efluente Sintético apresentou uma eficiência sensivelmente maior ($k = 0,212 \pm 0,07 \text{ dia}^{-1}$), quando comparado com o sistema alimentado com o Efluente Industrial ($k = 0,200 \pm 0,07 \text{ dia}^{-1}$).

Pode-se dizer também que o modelo cinético utilizado representou de forma satisfatória os dados experimentais, com coeficientes de correlação iguais a 91,7% para o Efluente Industrial e 91,3% para o Efluente Sintético.

Pode-se observar a produção de gás metano dos sistemas na Figura 7. Da mesma forma que o comportamento observado quanto à DQO, observa-se pela figura que a produção desse gás nos sistemas de tratamento seguiu um comportamento semelhante para ambos os efluentes, mesmo obtendo-se proporções máximas de gás metano diferentes. Essa diferença foi devida provavelmente à diferença de concentração de compostos tóxicos, como nas concentrações de AOX observadas nos efluentes. Segundo SPEECE (1996), os efluentes provenientes do processo de branqueamento têm um efeito inibitório nas células metanogênicas, devido principalmente a presença desses compostos organoclorados

BATTERSBY & WILSON (1989) também analisaram o potencial de degradação de 77 compostos orgânicos, sob condições metanogênicas, utilizando um lodo anaeróbio digerido e verificaram através dos resultados obtidos, que em geral, a presença do grupo cloro inibe a produção de gás metano.

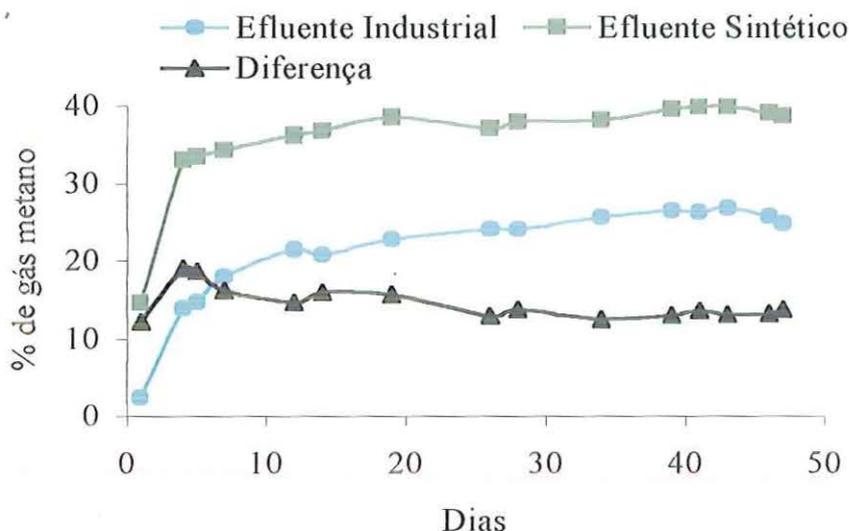


Figura 7. Produção de gás metano metano (%) dos sistemas de reatores.

Da mesma forma, para observar-se que o comportamento quanto a produção de gás metano, foi semelhante para ambos os reatores, verificou-se a diferença desse parâmetro para os dois efluentes. O resultado pode ser observado na Figura 7 na curva intitulada “Diferença”.

Observa-se que a curva obtida foi praticamente constantes, o que indica uma diferença constante entre os valores desse parâmetro nos efluentes, e comprova que o comportamento dos sistemas foi semelhante.

Quanto ao parâmetro alcalinidade, pode-se dizer que ambos os sistemas produziram uma alcalinidade, o que foi observado por um constante aumento nos resultados das análises realizadas (Tabelas 4 e 5). É também observado pelos resultados de pH das amostras, que apesar de estar ocorrendo uma produção de ácidos voláteis e CO_2 , tendendo ao abaixamento do pH do meio, este parâmetro manteve-se constante durante todo o período de monitoramento dos sistemas. Verifica-se, portanto, que essa alcalinidade produzida tamponou o meio. Porém, essa

alcalinidade produzida deve ter sido gerada por cátions geradores de alcalinidade, como os íons de nitrogênio amoniacal provenientes da degradação de proteínas, pelo processo chamado de desnitrificação (CAMPOS, 1999). Como os efluentes estudados não possuíam fontes de nitrogênio suficientes para que isso ocorresse, acredita-se que esses cátions foram gerados a partir da própria respiração endógena dos microrganismos presentes nos sistemas, isto é, a hidrólise das células dos microrganismos.

Com a escassez de substratos facilmente disponíveis, como no caso deste tipo de efluente, os microrganismos passam a buscar outras fontes de matéria orgânica. O principal substrato diretamente disponível é o próprio protoplasma celular, do qual as células passam a fazer uso (SPERLING, 1996). Ou até mesmo a toxicidade do efluente pode causar a morte desses microrganismos.

O aumento da alcalinidade nos sistemas pode então, ter sido resultante da ocorrência da respiração endógena dos microrganismos.

Outra hipótese para a diferença nos valores de alcalinidade encontrados no decorrer do monitoramento dos sistemas, seria um desequilíbrio ocorrido durante a purga realizada nos reatores, antes do procedimento de determinação de gás metano, para que as análises fossem realizadas a pressão atmosférica. O CO₂ atmosférico influencia na alcalinidade do meio.

Quanto aos resultados das análises de AOX, os valores de eficiência de remoção desse parâmetro durante o período de monitoramento estão na Tabela 6.

A amostra de Efluente Sintético coletada no 12º dia de monitoramento foi perdida acidentalmente durante o processo de preservação (congelamento) realizado antes das análises.

Com esses resultados pode-se observar que ocorreu uma grande remoção de AOX pelo sistema de tratamento biológico empregado. As eficiências médias de remoção para o Efluente Industrial e o Efluente Sintético foram respectivamente 87,6 e 81,3 %, de modo que, pode-se concluir que apesar de os sistemas partirem de concentrações de AOX diferentes, o índice de remoção foi muito semelhante.

GUAGLIANONI (1998) estudando a degradação de organoclorados presentes em efluentes do processo de branqueamento kraft, mostrou que as relações entre as concentrações iniciais e finais desses compostos foram aproximadamente constantes e independentes das concentrações aplicadas.

Pode-se pensar que uma parcela dessa remoção de AOX é devida a bioadsorção, isto é, acumulação de moléculas de AOX na biomassa microbiana através de eventos de adsorção ou absorção. YAN³ *apud* NOLASCO (1998) concluiu que 30 a 70% do AOX pode adsorver à biomassa. Porém a bioadsorção não pode ser considerada como a principal rota de remoção de AOX. Segundo o autor, o mecanismo de sorção precede a biodegradação, que é definitivamente o responsável pela fração maior de remoção de AOX.

A Figura 8 mostra o comportamento dos sistemas de tratamento quanto a remoção de AOX contra o tempo. Neste mesmo gráfico é possível observar uma comparação deste comportamento para os dois efluentes. É fácil observar que o comportamento dos sistemas de tratamento empregados foi muito semelhante quanto a remoção de AOX.

³ YAN, G. P. (1992). *The role of biosorption in removing high molecular weight organochlorines in bleached kraft pulp mill effluent*. Canada. Master's Sc. Thesis – University of Toronto

Tabela 6. Resultados das análises de AOX e eficiências de remoção durante o período de monitoramento dos sistemas.

Dias	AOX (mgCl/L)	Eficiência de remoção (%)	AOX (mgCl/L)	Eficiência de remoção (%)
	Efluente Industrial		Efluente Sintético	
0	23,003	-	9,567	-
5	3,525	84,7	2,244	76,5
12	2,372	89,7	-	-
14	2,867	87,5	1,739	81,8
19	3,200	86,0	1,995	79,1
28	2,572	88,8	1,486	84,5
47	2,580	88,8	1,464	84,7

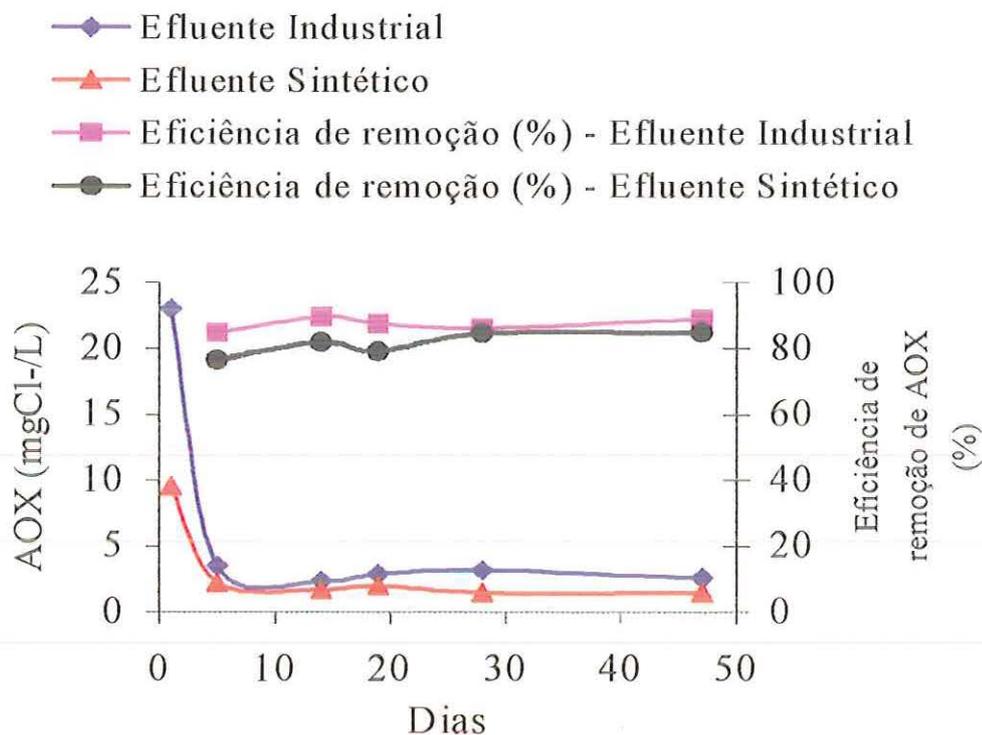


Figura 8. Comparação do comportamento dos sistemas de reatores - AOX

5.4. Exames de microscopia óptica

Nas análises de microscopia óptica de contraste de fase para a amostra de lodo granulado usado como inóculo foram observados: bacilos curvos, bacilos retos, coco-bacilos e filamentos. Entre as arqueas metanogênicas, foram observadas principalmente bacilos fluorescentes, células semelhantes a *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp. Esse resultado indicou que o lodo foi apropriado para ser utilizado como inóculo nos reatores, já que possuía os microrganismos necessários para que ocorresse a degradação anaeróbia do substrato. A Figura 9 mostra algumas fotos obtidas do exame do inóculo.

Essas mesmas morfologias foram observadas nas amostras dos reatores em batelada (Figuras 10,11 e 12).

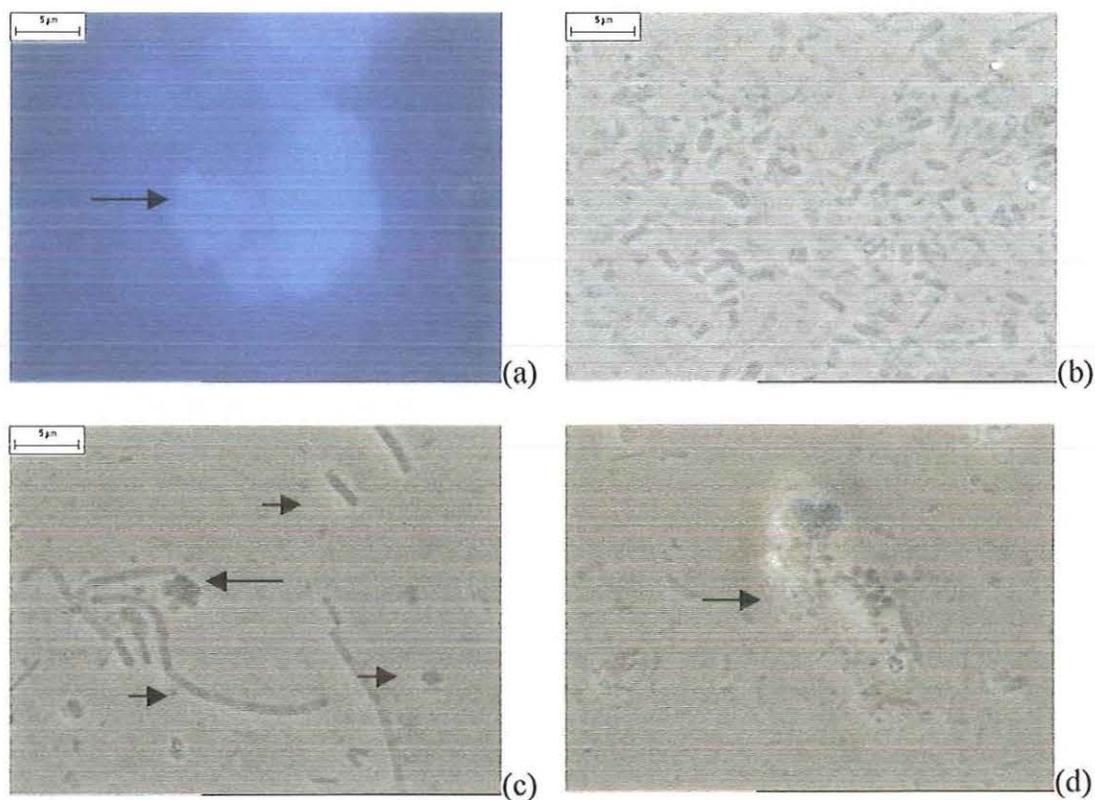


Figura 9. Morfologias observadas na amostra de lodo utilizado como inóculo dos reatores em batelada: (a) célula semelhante a *Methanosarcina* sp.; (b) bacilos, bacilos curvos e coco- bacilos; (c) bacilos retos, bacilo curvos, coco-bacilos e filamentos; (d) coco-bacilos.

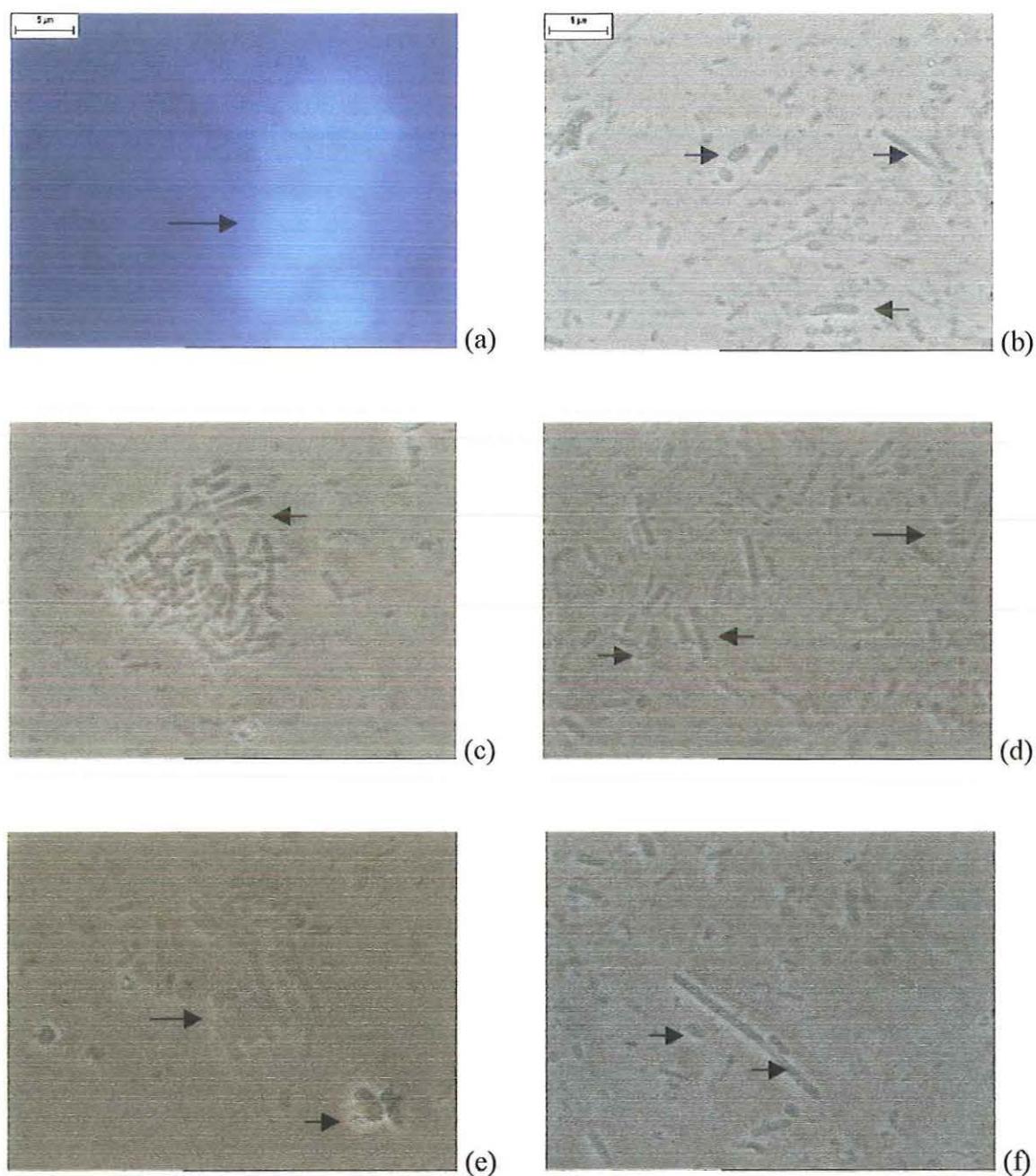


Figura 10. Morfologias observadas nas amostras de lodo dos reatores em batelada sob microscopia óptica: (a) células semelhantes a *Methanosarcina* sp. no R₁; (b) bacilos, bacilos curvos e coco-bacilos no R₁; (c) bacilos retos no R₂; (d) bacilos retos, bacilo curvos e coco-bacilos no R₃; (e) bacilos curvos e células semelhantes a *Methanosaeta* sp. no R₃; (f) bacilos ovalados e filamentos no R₄.

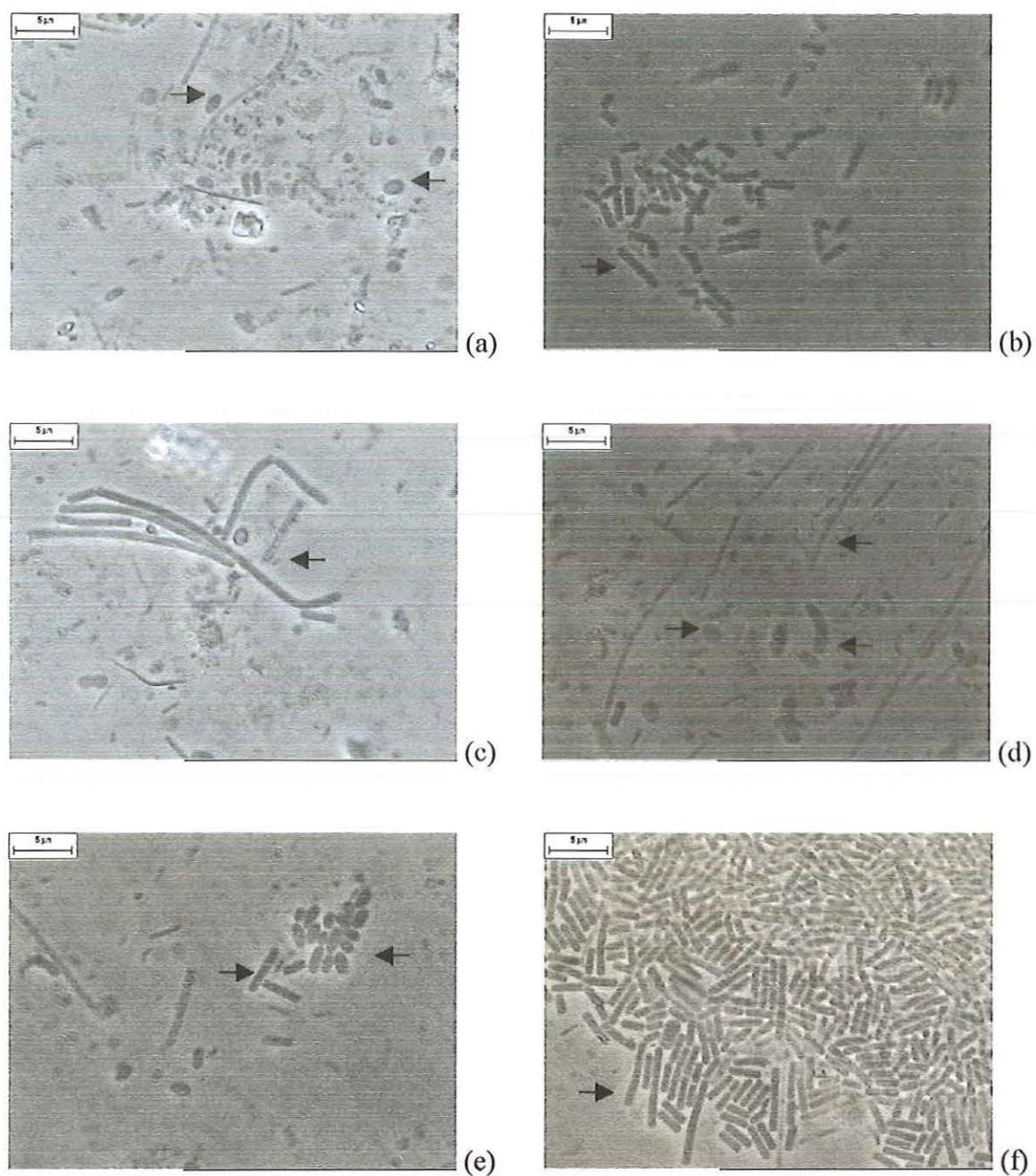


Figura 11. Morfologias observadas nas amostras de lodo dos reatores em batelada sob microscopia óptica: (a) bacilos ovalados no R₅; (b) bacilos retos no R₆; (c) filamentos no R₆; (d) bacilos curvos, bacilos ovalados e filamentos no R₇; (e) bacilos retos e bacilos ovalados no R₈; (f) bacilos retos no R₈.

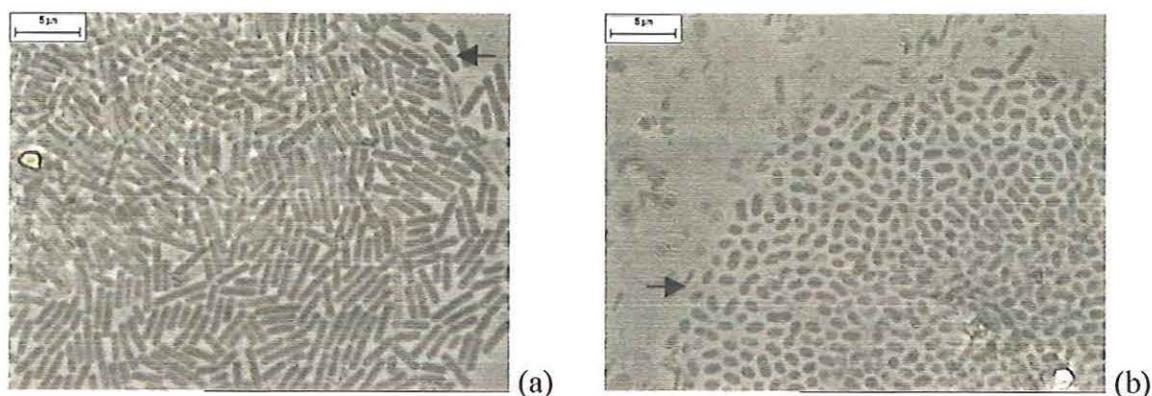


Figura 12. Morfologias observadas nas amostras de lodo dos reatores em batelada sob microscopia óptica: (a) bacilos retos no R₈; (b) bacilos ovalados no R₈.

Pode-se observar pelas morfologias visualizadas nas amostras de lodo dos reatores operando com o Efluente Sintético, que as condições favoreceram preferencialmente o crescimento de bacilos retos e ovalados, o que é evidenciado na amostra do reator R₈ (Figuras 11 e 12).

Pode-se também mencionar que não houve mudança na composição morfológica do lodo. Ou seja, permaneceram os mesmos tipos de microrganismos durante os 47 dias de acompanhamento do experimento.

A produção de gás metano (CH₄) em ambas as condições de operação, Efluente Sintético e Efluente Industrial, pode ter sido devida principalmente à presença de bacilos fluorescentes e células semelhantes a *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp.

O lodo granulado utilizado como inóculo foi então adequado para que ocorresse a degradação dos dois tipos de efluentes estudados.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Pode-se concluir desse trabalho que o comportamento do Efluente Sintético, preparado no laboratório, quando submetido a um processo de tratamento anaeróbio foi semelhante ao comportamento do Efluente Industrial, coletado de uma planta de branqueamento de uma indústria de papel e celulose. A semelhança de comportamento foi observada através do acompanhamento da produção de gás metano, e pelas curvas de remoção de DQO e AOX com o tempo, obtidas pelos sistemas de reatores anaeróbios em batelada empregados no tratamento comparativo.

O sistema de reatores operando com o Efluente Industrial obteve uma média de produção de gás metano de aproximadamente 24,5% e o sistema operando com o Efluente Sintético, 37,1%. Quanto às eficiências de remoção de DQO e AOX, o sistema operando com o Efluente Industrial obteve 46,8 e 87,6%, respectivamente; e o sistema operando com o Efluente Sintético, 63,1 e 81,3%, respectivamente. Apesar desses resultados diferenciarem-se, a semelhança no comportamento para obtenção desses resultados foi observada pelas curvas de comportamento. As curvas de diferença mostradas para a produção de gás metano e remoção de DQO indicam essa semelhança pela tendência, ambas as linhas são quase horizontais.

A determinação das constantes cinéticas (k) pela aplicação de um modelo cinético de primeira ordem com residual para os reatores, sendo iguais a $k = 0,200 \pm 0,07 \text{ dia}^{-1}$ para o Efluente Industrial e $k = 0,212 \pm 0,07 \text{ dia}^{-1}$ para o Efluente

Sintético, também confirmam essa semelhança no comportamento dos efluentes nos reatores anaeróbios.

Os resultados para o AOX, as eficiências de remoção obtidas foram muito semelhantes.

A caracterização físico-química dos efluentes também indicou que alguns dos parâmetros analisados, como sólidos, ácidos voláteis e DQO, estão dentro da mesma ordem de grandeza e podem ser considerados semelhantes, quando para atender o objetivo desse efluente sintético, que é simular o efluente industrial em um sistema de tratamento biológico. Outros parâmetros, como AOX, pH e alcalinidade, divergiram bastante, porém acredita-se que não influenciaram nas análises do comportamento dos sistemas.

Acredita-se que tais diferenças dos parâmetros, principalmente DQO e AOX, são devidos a uma menor eficiência do processo de branqueamento realizado no laboratório, que foi realizado sob condições pouco favoráveis e sem uma experiência anterior, na forma de tentativas que gerassem o efluente mais semelhante ao industrial.

Contudo, pode-se dizer que apesar da composição do efluente obtido, não ser como a pretendida e terem sido verificadas semelhanças no comportamento dos efluentes nos sistemas de tratamento anaeróbio, foi desenvolvido um procedimento experimental simples para que se possa realizar o branqueamento de uma polpa celulósica em um laboratório de pesquisa. Mudanças no método podem ser estudadas e verificadas com o objetivo de melhorar os resultados desse trabalho.

Para um trabalho futuro, sugere-se otimizar o processo de branqueamento de escala laboratorial com relação aos equipamentos e reagentes utilizados. Pode-se

sugerir também a verificação do comportamento desse efluente sintetizado em outros sistemas de tratamento biológico, que não sejam os reatores anaeróbios em batelada. E também a realização de uma comparação desse efluente com outros efluentes industriais, provenientes de outras empresas e que utilizem seqüências de branqueamento diferentes.

ANEXO A

Tentativas e problemas encontrados no estabelecimento do procedimento de obtenção do Efluente Sintético.

Após o estabelecimento dos materiais a serem utilizados na realização dos processos, partiu-se para as primeiras tentativas de branqueamento. Como pode ser percebido os principais problemas foram encontrados na etapa de oxidação da polpa com a utilização do dióxido de cloro.

1. Tentou-se realizar o branqueamento com a solução de dióxido de cloro preparada com o gerador de dióxido de cloro do Laboratório de Saneamento. A solução tinha uma concentração de aproximadamente 0,2g/L, sendo esta uma concentração muito menor do que a empregada na indústria e portanto, a reação de oxidação da polpa não ocorreu como desejada, valores de DQO do efluente obtido eram muito menores. Eram necessários aproximadamente 4L de solução de dióxido de cloro para cada 30g de polpa.
2. Com a solução de dióxido de cloro fornecida pela indústria, obteve-se uma concentração de 6,12g/L. Aplicou-se 2L dessa solução para 590g de polpa. Não considerou-se a consistência em que o processo deveria ser realizado (10%) e

portanto não foi possível que se realizasse uma mistura entre os insumos, o agitador mecânico não funcionava para a consistência obtida.

3. Utilizou-se novamente a mesma quantidade de polpa (590g) e diluiu-se o processo com água destilada para 4,5L. A solução de dióxido de cloro foi portanto diluída e novamente não se obteve uma oxidação satisfatória.
4. Utilizou-se 280g de polpa, 1,7L de solução de dióxido de cloro a 6,4g/L e tentou-se adicionar uma quantidade menor de água destilada para se promover a mistura (900 mL). Novamente a oxidação não foi satisfatória.
5. Realizou-se o processo sem adicionar água destilada, sem diluição. A mistura secou e foi necessário que se adicionasse 200 mL de água destilada e manter o tempo de reação. Os resultados de DQO para o efluente obtido foram semelhantes aos anteriores.
6. Utilizou-se um tempo de reação maior que o recomendado pela indústria (60min), manteve-se a reação por 4 horas. Utilizou-se 530 mL de solução de dióxido de cloro a 8,1 g/L e 2L de água destilada para que ocorresse a mistura. Os resultados de DQO para o efluente obtido não tiveram mudanças significativas devido a diluição. Se fosse considerado um fator de diluição para o processo, os resultados obtidos seriam maiores que os esperados.
7. Continuou-se com os testes no tempo de reação recomendado, levando em consideração agora, o fator de diluição, referente a quantidade de água destilada adicionada. Os resultados encontrados para a DQO do efluente foram maiores que os esperados. Entretanto o efluente não servia para comparação, pois continuava diluído.

8. Utilizou-se um rotoevaporador para tentar concentrar as amostras de efluentes. Percebeu-se que o procedimento era extremamente inviável, devido a capacidade do instrumento (500mL) e falta de controle na obtenção da concentração desejada.
9. Realizou-se o processo sem a utilização da agitação mecânica para mistura dos insumos e percebeu-se que a oxidação foi muito ineficiente.
10. Quando começou-se levar em consideração o fator da consistência do processo, parâmetro que foi recomendado pela indústria em uma visita à empresa após todas as tentativas anteriores, os resultados de DQO para as amostras de efluentes se assemelharam ao das amostras do efluente da indústria.

ANEXO B

Procedimento para realização do processo de branqueamento de uma polpa celulósica utilizando a seqüência D (dióxido de cloro) e E (extração alcalina).

1. Determinar a umidade da polpa celulósica não branqueada;
2. Pesar 400g dessa polpa e desconsiderando a umidade encontrada, determinar a quantidade de polpa seca;
3. Calcular a concentração da solução de dióxido de cloro a ser utilizada como agente oxidante;
4. Realizar o processo de oxidação colocando a polpa no reator de branqueamento (recipiente de aço-inox de 6L) e aplicar a solução de dióxido de cloro, obedecendo a proporção de 10Kg ClO_2 /ton de polpa seca e a consistência do processo, que deve ser de 10%. Considerar a água da umidade da polpa utilizada para calcular a consistência. No caso da polpa ter uma umidade de 32%, a solução de dióxido de cloro ter uma concentração de 5,7 g/L, deve-se usar 480 mL de solução de dióxido de cloro e completar o volume com 2240 mL de água destilada;

5. Manter a reação sob agitação e temperatura de 65°C com o emprego de um agitador mecânico e uma chapa aquecedora por 60 minutos, certificar-se que o pH esteja a aproximadamente 2;
6. Filtrar a polpa em uma peneira, coletando o efluente da reação;
7. Pesquisar a polpa filtrada para determinar a nova umidade, que será considerada na etapa de branqueamento posterior, a extração alcalina;
8. Colocar a polpa no reator novamente e aplicar uma solução de hidróxido de sódio. A concentração da solução de hidróxido de sódio deve manter a reação a um pH de no mínimo 11;
9. Manter a reação sob agitação e temperatura de 90°C por 45 minutos;
10. Filtrar novamente a polpa, coletando o efluente gerado;
11. Preparar uma mistura dos dois efluentes obtidos, o do estágio com a aplicação do dióxido de cloro e o do estágio da extração alcalina, na proporção de 60:40% respectivamente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. (2000). Anaerobic treatment of agricultural residue based pulp and paper mill effluents for AOX e COD reduction. *Process Biochemistry*, v.36, p.25-9.
2. ALLIANCE FOR ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY (AET). (2000). *Characterization of potentially hazardous substances*. <http://www.aet.org/science/sap98/sap97sec2.html> (17 Jul).
3. BATTERSBY, N. S.; WILSON, V. (1989). Survey of the anaerobic biodegradation potencial of organic chemicals in digesting sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v.55, n.2, p.433-39.
4. BUZZINI, A P. (1995). *Avaliação preliminar de um sistema de eletroflotação para a remoção de cor de efluentes de indústrias de papel e celulose*. São Carlos. 178p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
5. BUZZINI, A P. (2000). *Tratamento de águas residuárias simuladas de indústrias de pasta celulósica não branqueada e branqueada*. São Carlos. 165 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
6. CAMPOS, J. R., coo. (1999). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro, ABES.

7. CARRHA, L. R. (1991). *Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida a lignina*. São Carlos. 178 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
8. CASEY, J. P. (1980). *Pulp and paper: chemistry and chemical technology*. 3.ed. New York, John Wiley & Sons Inc. 1v.
9. CHOUDENS, C.; LACHENAL, D. (1999). Perspectives in pulping and bleaching process at the crossing of the millennium frontier. *Water Science Technology*, v.40, n.11-12, p.11-19.
10. COSTA E SILVA, A. L.; MEI, P. R. (1988). *Aços e ligas especiais*. 2.ed. Sumaré, Eletrometal S.A. Metais Especiais.
11. DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal WPCF*, v.33, n.4. April.
12. FATIBELLO, S. H. S. A. (2000). *Avaliação da atividade microbiana anaeróbia de sedimentos lacustre e de lodos de um biodigestor anaeróbio termofílico na degradação do tricloroetileno (TCE)*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
13. GUAGLIANONI, L. G. (1998). *A remoção de compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaicol contidos em efluentes da indústria de papel e celulose*. São Carlos. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
14. GUAGIANONI, L. G. (1993). *Remoção de cor por processo eletrolítico em águas residuárias contendo lignina*. São Carlos. 186 p. Dissertação

(Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

15. GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (2000). *Papermaking science and technology: Chemical pulping*. 1.ed. Jyvaskyla, Fapet Oy. 6v.
16. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). Centro Técnico em Papel e Celulose (1988). *Celulose e papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica*. 2.ed. São Paulo. 1v.
17. IONESCU, L. G.; MORO, C. C. (1989). Isolation and identification of toxic chlorinated organic compounds present in black liquor of bleached cellulose pulp from southern Brazil. *Química Nova*, v.12, n.1, p.108-9.
18. KRINGSTAD, K. P.; LJUNGQUIST, P. O.; DE SOUZA, F.; STROMBERG, L. M. (1981). Identification and mutagenic properties of some chlorinated aliphatic compounds in the spent liquor from kraft pulp chlorination. *Environmental Science & Technology*, v.15, n.5, p.562-66.
19. KRINGSTAD, K. P.; LINDSTROM, K. (1984). Spent liquors from pulp bleaching. *Environmental Science & Technology*, v.18, n.8, p.236A-48A.
20. LETTINGA, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antoine van Leeuwenhoek*, v.67, p.3-28
21. LEUNBERGER, C.; GIGER, W.; CONEY, R.; GRAYDON, J. W.; MOLNARKUBICA, E. (1985). Persistent chemicals in pulp mill effluents - occurrence and behavior in a activated sludge treatment plant. *Water Research*, v.19, n.7, p.885-94, July.
22. LEVENSPIEL, O. (2000). *Engenharia das reações químicas*. Tradução da 3ª ed. Americana. Editora Edgard Blücher LTDA.

23. LIMA, M. R. A. (1996). *Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento das águas residuárias de uma indústria de papel visando a recuperação de fibras*. São Carlos. 102 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
24. NALIM, L. (2001). *Tratamento biológico e físico-químico para reuso dos efluentes do estágio de branqueamento de polpa celulósica*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
25. NOLASCO, M. A. (1998). *Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel*. São Carlos. 176 p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
26. O'CONNOR, B. I.; KOVACS, T. G.; VOSS, R. H.; MARTEL, P. H.; VAN LIEROP, B. (1994). A laboratory assessment of the environmental quality of alternative pulp bleaching effluents. *Pulp & Paper Canada*, v.95, n.3, p.99-108.
27. O'CONNOR, B. I.; NELSON, S. (1996). Effect of wood species on the environmental quality of laboratory-prepared TCF pulp bleaching effluents. *Journal of Pulp and Paper Science*, v.22, n.6, p.198-201. June.
28. PENG, G.; ROBERTS, J. C. (2000). An improved method for analyzing resin acid in wood, pulp, process water, and effluent samples. *Tappi Journal*, v.82, n.12, p.1-7.
29. PIRES, E. C. (1988). Pollution abatement in the bleaching plant through process modifications. State of the art. In: WATER RESOURCES,

MANAGEMENT AND PROTECTION IN TROPICAL CLIMATES, SELECTED PAPERS FROM THE FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Havana, 1988. Anais. Stolckholm, 1990. p.265-78.

30. PIRONEL, A L. (1999). *Avaliação dos efluentes de uma planta de branqueamento de celulose kraft para diferentes níveis de substituição do cloro pelo dióxido de cloro*. São Carlos. 113 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
31. RISTOLAINEN, M.; ALÉN, R.; TOIVANEN, J. (1999). Characterization of totally chlorine-free effluents from kraft pulp bleaching III: analytical pyrolysis of high-molecular-mass hardwood-derived material. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.52, n.2, p.225-37.
32. ROSA, J. (1997). *Avaliação da atividade metanogênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com salmonella typhimurium - teste de AMES*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
33. RUSSEL, J. B. (1994). *Química geral*. 2. ed. São Paulo, Makron Books. Iv.
34. SHARMA, C.; MAHANTY, S.; KUMAR, S. & RAO, N. J. (1997). Gas chromatographic determination of pollutants in the chlorination and caustic stage effluent from the bleaching of a bamboo pulp. *Talanta*, v.44, p.1911-18.

35. SHIMP, R. J.; OWENS, J. W. (1993). Pulp and paper technologies and improvements in environmental emissions to aquatic environments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, v.40, p.213-33.
36. SMOOK, G. A. (1992). *Handbook for pulp & paper technologists*. 2.ed. Vancouver, Angus Wilde Publications.
37. SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Nashville Tennessee, Archae Press.
38. STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. (1995). American Public Health Association (APHA). 19.ed. Washington, DC, EUA.
39. THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, v.77, p.275-86.
40. VON SPERLING, M. (1997) *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos do tratamento de esgotos*. 2.ed. Belo Horizonte. 2v.
41. WANG, X.; MIZE, T. H.; SAUNDERS, F. M. (1997). Biotreatability test of bleach wastewaters from pulp and paper mills. *Water and Science Technology*, v. 35, n.2-3, p.101-08.
42. WIEGAND, P.; THACKER, W.; MINER, R. (1999). Effluent quality at kraft mills that use complete substitution bleaching. *Tappi Journal*, v.82, n.4, p.134-44.
43. YETIS, U.; ATABERK, S.; GOKCAY, C. F.; SAHIN, S. M. (1997). Characterization of effluents from chlorine dioxide substitution bleaching

- and oxygen-reinforced extraction. *Water Science Technology*, v.36, n.2-3, p.353-60.
44. YIN, C., RENARD, J. J.; PHILIPS, R. B. (1994). Formation of polychlorinated phenolic compounds during high chlorine dioxide substitution bleaching. Part 2: Biotreatment of combined bleach plant effluents. *TAPPI Journal*, v.77, n.8, p. 158-62.
45. ZINI, C. A. (1993). Compostos Fenólicos clorados em efluentes de fábrica Kraft de celulose utilizando 80% de substituição por dióxido de cloro no estágio Dc. In: *26º Congresso anual de celulose e papel da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel*. Sao Paulo, p.437-50.