

**A REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCOLORADOS
TETRACLOROCATECOL E TETRACLOROGUAIACOL
CONTIDOS EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
PAPEL E CELULOSE.**

Laíze Guimarães Guaglianoni



DEDALUS - Acervo - EESC



31100013631

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires

São Carlos
1998 0318

Class.	TESE
Cott.	2650
Tombo	T0136/98

311 00013631

at 0977270

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

G897r

Guaglianoni, Laíze Guimarães

A remoção dos compostos organoclorados
Tetraclorocatecol e Tetracloroguaiacol contidos em
efluentes da indústria de papel e celulose / Laíze
Guimarães Guaglianoni. -- São Carlos, 1998.

Tese (Doutorado). -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1998.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Tratamento anaeróbio.
2. Degradação.
3. Tetraclorocatecol.
4. Tetracloroguaiacol.
5. Celulose. I. Título.

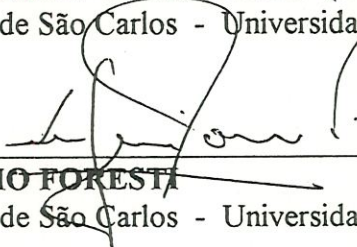
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Engenheira **LAÍZE GUIMARÃES GUAGLIANONI**

Tese defendida e aprovada em 18-03-1998
pela Comissão Julgadora:



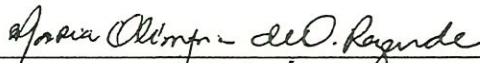
Prof. Associado **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Titular **EUGENIO FORESTI**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



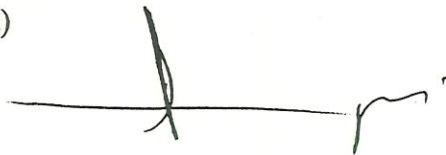
Profa. Titular **ODETE ROCHA**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)



Profa. Doutora **MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE**
(Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **MARCELO ZAIAT**
(Instituto Mauá de Tecnologia)



Prof. Titular **FAZAL HUSSAIN CHAUDHRY**
Coordenador da Área de Hidráulica e Saneamento



JOSE CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

EU SEI, MAS NÃO DEVIA

Eu sei que a gente se acostuma. Mas não devia. A gente se acostuma a morar em apartamento de fundos e a não ter outra vista que não as janelas ao redor. E porque não tem vista, logo se acostuma a não olhar para fora. A gente se acostuma a acordar de manhã, sobressaltado porque está na hora. A tomar café correndo porque está atrasado. A comer sanduíches porque já é noite. A cochilar no ônibus porque está cansado. A deitar cedo e dormir pesado sem ter vivido o dia.

A gente se acostuma a esperar o dia inteiro e ouvir no telefone: hoje não posso ir. A sorrir para as pessoas sem receber um sorriso de volta. A ser ignorado quando precisava tanto ser visto. A gente se acostuma a pagar por tudo o que deseja e o que necessita. E a lutar para ganhar o dinheiro com que paga. E a fazer fila para pagar. E a pagar mais do que as coisas valem. E a saber que cada vez pagará mais.

A gente se acostuma à poluição. À luz artificial de ligeiro temor. Ao choque que os olhos levam na luz natural. Às besteiras das músicas, às bactérias da água potável. À contaminação da água do mar. À lenta morte dos rios. À luta.

A gente se acostuma a coisas demais, para não sofrer. Em doses pequenas, tentando não perceber, vai afastando uma dor aqui, um ressentimento ali, uma revolta acolá. Se o trabalho está duro, a gente se consola pensando no fim de semana. E se no fim de semana não há muito o que fazer, a gente vai dormir cedo e ainda fica satisfeito porque tem sono atrasado.

A gente se acostuma para não se ralar na aspereza, para preservar a pele. Se acostuma para evitar feridas, sangramentos.

A gente se acostuma para poupar a vida. Que aos poucos se gasta, e que, de tanto acostumar, se perde de si mesma.

Marina Colassanti

*Ao Capi, por tudo
todo o meu amor*

AGRADECIMENTOS

À Deus, presença constante em minha vida.

Ao Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires, que soube orientar-me quando necessário, confiar quando preciso e acima de tudo me ensinar a caminhar pelas minhas próprias pernas no mundo de professor e pesquisador.

Aos meus pais, Nilton e Victória e a minha irmã Thaís, com amor.

Ao amigo Antônio Wagner Lamon, técnico do Laboratório de Fenômenos dos Transportes; não somente pela imensa contribuição a esse trabalho, como também por ouvir as reclamações próprias de uma pesquisa e por trabalhar inúmeras vezes em trabalhos não destinados a ele.

Ao amigo e professor Antenor Rodrigues Barbosa Júnior pela confiança ao iniciar-me nos caminhos do magistério.

Aos grandes amigos Albano e Fátima, minha família em São Carlos, sempre tão dispostos a ajudar.

Aos amigos Henrique e Josi; Fernando e Ruth simplesmente por serem amigos.

Às minhas “crianças”: Rodrigo, Lucas, Juliana, Isabella, Fernanda e Tatiane por mostrarem a alegria de viver tão inerentes a elas.

Aos colegas das reuniões semanais: Andréa, Erich, Fabiano e Werner.

Aos colegas do Laboratório de Fenômenos dos Transportes: Celso, José Eduardo e Paulo.

À Profa. Dra. Maria Olímpia Oliveira Rezende pelo empréstimo do cromatógrafo para a análise dos compostos organoclorados.

À Dra. Maria Diva Landgraf pelo auxílio nas análises cromatográficas.

Aos técnicos José Roberto Maramaque (Betão) e Roberto César Bérغامo pelo auxílio na coleta dos sedimentos.

À Eloísa Pozzi Giannotti e Maria Bernadete Varesche pelo auxílio nas análises microscópicas.

A Profa. Dra. Rosana Filomena Vazoller pelo auxílio na parte biológica do processo.

Ao Prof. Dr. Harry Edmar Schulz pelo “empréstimo” do cromatógrafo.

Ao Prof. Dr. Woodrow Nelson Lopes Roma por “permitir” que a cabine climatizada permanecesse no Laboratório de Fenômenos dos Transportes.

Ao biólogo Armando Pironel pela cessão dos efluentes da indústria de papel e celulose utilizados.

À CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado.

À Fapesp através do processo 95/0472-0 pela concessão de verba para a pesquisa.

À todos que contribuíram positiva ou negativamente para a realização dessa pesquisa, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTAS DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. FUNDAMENTOS	5
3.1 - O PROCESSO ANAERÓBIO APLICADO A INDÚSTRIA DE	
 PAPEL E CELULOSE	5
3.1.1. CONFIGURAÇÃO DE REATORES.....	11
3.1.1.a - Lagoa Anaeróbia.....	11
3.1.1.b - Processo Anaeróbio de Contato.....	12
3.1.1.c - UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).....	12
3.1.1.d - Filtro Anaeróbio.....	13
3.1.1.e - Anaeróbio de Leito Fluidizado.....	13
3.1.1.f - Configuração Anaeróbia Híbrida e de Dois Estágios.....	14
3.2 - OS COMPOSTOS ORGANOCOLORADOS	15
3.2.1- ANÁLISE E DETERMINAÇÃO.....	20
3.2.2 - REDUÇÃO DE ORGANOCOLORADOS NA INDÚSTRIA	
DE PAPEL E CELULOSE.....	21
3.2.3 - TOXICIDADE DOS ORGANOCOLORADOS.....	22
3.2.4 - FORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCOLORADOS	
DURANTE O PROCESSO DE BRANQUEAMENTO.....	24
3.3. DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE COMPOSTOS	
 ORGANOCOLORADOS DE EFLUENTES DA	
 INDÚSTRIA DE CELULOSE	27

4. METODOLOGIA	31
4.1 - O PROCESSO ANAERÓBIO	31
4.1.1 - PROJETO DO EXPERIMENTO.....	31
4.1.2. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL.....	34
4.1.3. DETERMINAÇÕES.....	36
4.1.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1.4.a - Preparação das Soluções Estoque.....	37
4.1.4.b. - Preparação do Meio de Cultura BCYT.....	39
4.1.4.c - Montagem dos reatores.....	40
4.1.5 - ENSAIOS REALIZADOS.....	40
4.1.5.a - Coleta de Lodo/Sedimento.....	40
4.1.5.b - ETAPA I - FASE PRELIMINAR.....	41
4.1.5.c - ETAPA II - TESTE DE PRÉ-AVALIAÇÃO.....	42
4.1.5.d-ETAPA III-TESTE DE CONVERSÃO DE SUBSTRATO.....	45
4.1.5.e - ETAPA IV - INIBIÇÃO CINÉTICA DOS REATORES.....	48
4.2 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	50
4.2.1. GÁS METANO.....	50
4.2.2 - ORGANOCOLORADOS.....	52
4.2.2.a - Procedimentos para a Extração dos.....	
Compostos Organoclorados.....	54
4.2.2.b - Procedimentos para a preparação da solução.....	
etérea de diazometano.....	54
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 - O PROCESSO ANAERÓBIO	55
5.1.1 - ETAPA I - ENSAIOS PRELIMINARES.....	55
5.1.2. ETAPA II - TESTES DE PRÉ-AVALIAÇÃO.....	59
5.1.2.a - TETRACLOROCATECOL.....	59
5.1.2.b - TETRACLOROGUAIACOL.....	63
5.1.2.c - ANÁLISE MICROSCÓPICA.....	70
5.1.3 - ETAPA III - TESTE DE CONVERSÃO DE SUBSTRATO.....	79
5.1.4 - ETAPA IV - INIBIÇÃO CINÉTICA DOS REATORES.....	91

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	96
7 - BIBLIOGRAFIA	99
ANEXOS	104
Anexo A	105
Anexo B.....	107
Anexo C.....	110
Anexo D.....	122

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01: Estágios da digestão anaeróbia com competição entre metanobactérias e bactérias redutoras de sulfato (LEE e colaboradores, 1990).....	8
FIGURA 02 - Diagrama de um processo anaeróbio típico, DINSMORE (1987).....	9
FIGURA 03 - Estruturas gerais dos clorofenóis (SOJO e colaboradores, 1993) e adaptado por GUAGLIANONI (1997).....	17
FIGURA 04 - Fórmula Estrutural dos principais compostos clorofenólicos presentes nos efluentes da indústria de papel e celulose (NEILSON e colaboradores, 1990).....	18
FIGURA 05 - Reações possíveis do cloro com unidades de guaiacil - propano presentes na lignina, LEUNBERGER e colaboradores (1985).....	26
FIGURA 06 - Ciclo Hipotético do Cloroguaiacol (REMBERGER e colaboradores, 1986 e NEILSON e colaboradores, 1990). Representação não usual para composto organoclorado.....	28
FIGURA 07: Esquema do reator de batelada ligado ao medidor de pressão eletrônico.....	36
FIGURA 08: Cromatograma típico para detecção do gás carbônico (CO ₂) e do gás metano (CH ₄) no cromatógrafo GOW-MAC.....	51
FIGURA 09: Cromatograma típico para detecção do gás metano (CH ₄) no cromatógrafo HP5890.....	52
FIGURA 10 Cromatograma típico para detecção do composto organoclorado, tetraclorocatecol.....	53
FIGURA 11 Cromatograma típico para detecção do composto organoclorado, tetracloroguaiacol.....	54
FIGURA 12: Resultados dos ensaios preliminares com reatores de controle no período de 13/07/1995 a 31/08/1995 – Taxa média de produção de metano em função do tempo.....	57
FIGURA 13: Resultados dos ensaios preliminares com reatores com acetato como fonte de carbono no período de 13/07/1995 a 31/08/1995 – Taxa média de produção de metano em função do tempo.....	58
FIGURA 14: Acompanhamento do processo de estabilização em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, sem aplicação do contaminante, no período de 16/10/95 a 05/12/95 – Taxa média de produção de metano em função do tempo.....	60
FIGURA 15: Acompanhamento do processo de estabilização em reatores inoculados com sedimento marinho, sem aplicação do contaminante, no período de 16/10/95 a 05/12/95 – Taxa média de produção de metano em função do tempo.....	60

FIGURA 16: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 16/10/95 a 15/12/95.....	...62
FIGURA 17: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 16/10/95 a 15/12/95.....	...62
FIGURA 18: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 24/03/97 a 24/04/97.....	...64
FIGURA 19: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 24/03/97 a 24/04/97.....	64
FIGURA 20: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...65
FIGURA 21: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...66
FIGURA 22: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...66
FIGURA 23: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...66
FIGURA 24: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...68
FIGURA 25: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...68
FIGURA 26: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...69
FIGURA 27: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.....	...69
FIGURA 28: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas em 05/12/1995 com presença de bacilos e sarcinas - Contraste.....	...70

FIGURA 29: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas em 05/12/1995 com presença de sarcinas - Microscopia Comum.....	...71
FIGURA 30: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 05/12/1995 com presença de filamentos grandes - Contraste.....	...71
FIGURA 31: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 05/12/1995 com presença de filamentos com pontuação - Contraste.....	...72
FIGURA 32: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 05/12/1995 com presença de cocos - Fluorescência.....	...72
FIGURA 33: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol em 05/12/1995 - Contraste.....	...73
FIGURA 34: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol em 05/12/1995 com presença de bacilos - Fluorescência.....	...73
FIGURA 35: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol em 05/12/1995 com presença de bacilos - Fluorescência.....	...74
FIGURA 36: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas, contaminado com 200 mg/l de tetraclorocatecol em 20/01/1996 com presença de fungos - Contraste.....	...75
FIGURA 37: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas em 28 e 29/05/1997 para o mesmo campo fotográfico.....	...76
FIGURA 38: Material retirado do reator inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997 com presença de "cocos" - Fluorescência.....	...76
FIGURA 39: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 28 e 29/05/1997 com presença de bacilo delgado - Contraste.....	...77
FIGURAS 40: Material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997 com presença de bactérias redutoras de sulfato - Contraste.....	...77
FIGURA 41: Material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997 com presença de Metanotrix - Contraste.....	...78
FIGURA 42: Material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997 com presença de diatomáceas, algas e filamentos - Contraste.....	...78

FIGURA 43: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, sem aplicação do contaminante durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 24/03/97 a 09/06/97.....	79
FIGURA 44: Produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho, sem aplicação do contaminante durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 24/03/97 a 09/06/97.....	80
FIGURA 45: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.....	81
FIGURA 46: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.....	81
FIGURA 47: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.....	82
FIGURA 48: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.....	82
FIGURA 49: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.....	83
FIGURA 50: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.....	84
FIGURA 51: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.....	84
FIGURA 52: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.....	85
FIGURA 53: Avaliação da degradação dos compostos organoclorados em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.....	86

FIGURA 54: Avaliação da degradação dos compostos organoclorados em reatores inoculados com sedimento marinho durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.....	87
FIGURA 55: Cromatograma de amostra degradada de tetracloroguaiacol, reator M1, concentração aplicada de 50 mg/l após o décimo quarto dia de contaminação.....	89
FIGURA 56: Cromatogramas da amostra do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 50 mg/l de tetraclorocatecol.....	90
FIGURA 57: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas antes da contaminação durante Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores, no período de 30/06/97 a 03/09/97.....	91
FIGURA 58: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho antes da contaminação durante a Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores, no período de 30/06/97 a 03/09/97.....	91
FIGURA 59: TAXA média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol durante a Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores; no período de 03/09/97 a 23/10/97.....	93
FIGURA 60: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol durante a Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores; no período de 03/09/97 a 23/10/97.....	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 01: Principais compostos orgânicos clorados emitidos pela indústria de pasta celulósica, ROSA (1993).....	16
TABELA 02: Compostos fenólicos clorados em efluente combinado da cloração e da extração alcalina, ABTCP (1993).....	19
TABELA 03: Diferenciação entre os procedimentos experimentais.....	33
TABELA 04: Divisão das etapas experimentais.....	34
TABELA 05 - Solução de Sulfeto de Sódio 5%.....	37
TABELA.06 - Solução de Bicarbonato de Sódio 10%.....	37
TABELA 07 - Solução Macro Mineral.....	38
TABELA 08 - Solução Traço Mineral.....	38
TABELA 09- Solução de Acetato (2M)	38
TABELA 10 - Solução de Vitamina.....	39
TABELA 11 - Composição do meio BCYT.....	39
TABELA 12: Divisão dos reatores contaminados com tetraclorocatecol.....	44
TABELA 13: Divisão dos reatores contaminados com tetracloroguaiacol.....	45
TABELA 14: Concentração de compostos organoclorados aplicada nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas.....	47
TABELA 15: Concentração de compostos organoclorados aplicada nos reatores inoculados com sedimento marinho.....	47
TABELA 16: Variação das condições de trabalho das etapas experimentais.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTCP	- Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
AOX	- Halogênio Orgânico Adsorvido
AR	- Atividade Relativa
BCYT	- Basal, Carbonato, Extrato de Levedura e Tripcase
C	- Estágio de Cloração
CTMP	- Polpação Químio-termomecânica (Chemithermomechanical Pulping)
D	- Desmetilação ou Desalcalinação
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
E	- Estágio de Extração Alcalina
ECD	- Detector de captura de elétrons (Electrons Capture Detector)
FID	- Detector de ionização de chamas (Flame Ionization Detector)
MCR	- Master Culture Reactors
NMB	- Nutriente, Mineral e Buffer
NSSC	- Sulfato Semi-químico (Neutral Sulfite Semichemical)
PCP	- Pentaclorofenol
RAHLF	- Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fluidizado
Se	- Substituição Eletrofilica
SST	- Sólidos Suspensos Totais
SSV	- Sólidos Suspensos Voláteis
TMP	- Polpação Termomecânica (Thermomechanical Pulping)
UASB	- Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

RESUMO

GUAGLIANONI, L. G. (1998). A remoção dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol contidos em efluentes da indústria de papel e celulose. São Carlos, 1997. 135p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Estudou-se a degradação anaeróbia de dois compostos organoclorados presentes nos efluentes do processo de branqueamento de uma indústria de papel e celulose: um catecol, o tetraclorocatecol formado no estágio de cloração e um guaiacol, o tetracloroguaiacol, formado no estágio de extração alcalina e de difícil degradação.

Inicialmente, foram selecionados os sedimentos que melhor se adaptaram ao tratamento anaeróbio. Em função dos resultados, sedimentos do Ribeirão de Caldas e sedimentos marinhos foram os escolhidos para as avaliações subsequentes.

Para esses sedimentos, sob condições anaeróbias, aplicaram-se concentrações conhecidas dos compostos. Selecionaram-se para os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas as concentrações de 40, 110 e 250 mg/l de ambos os compostos e, para os reatores inoculados com sedimento marinho as concentrações de 50, 100 e 250 mg/l também para os dois compostos para a avaliação da degradação dos organoclorados. Verificou-se que as relações entre a concentração final e inicial ficaram aproximadamente constantes e independentes das concentrações aplicadas (1/10; 1/12,5), reforçando a teoria da capacidade de degradação anaeróbia dos compostos organoclorados. Também se observou que concentrações de 1200 mg/l de tetraclorocatecol e 1100 mg/l de tetracloroguaiacol não inibiram completamente os reatores.

Palavras-chave: Tratamento anaeróbio; batelada; degradação; tetraclorocatecol; tetracloroguaiacol, celulose.

ABSTRACT

GUAGLIANONI, L. G. (1998). The chlorinated organic compounds degradation Tetrachlorocatechol e Tetrachloroguaiacol in pulp and paper mill effluents. São Carlos, 1997. 135p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Two chlorinated organic compounds found in effluents from the bleaching process of pulp were investigated to anaerobic degradation. One was Tetrachlorocatechol which is present in the chlorination stage and other is Tetrachloroguaiacol, which has difficult degradation and can be found in the caustic extraction stage.

The sediments selecionated to act as inoculum in the anaerobic process came from the Caldas River (M.G.) and coastal sea.

In the reactors with the Caldas River sediment the chlorinated compounds were applicated in concentrations of 40, 110 and 250 mg/l and in the reactors with marine sediment the concentrations were 50, 100 and 250 mg/l. Both compounds were, Tetrachlorocatechol and Tetrachloroguaiacol were added. The evaluation of anaerobic degradation were carried out comparing the final and inicial concentration and the relations between this concentrations were approximately of 1:10 ; 1:12,5. The anaerobic degradation of these compounds was confirmed. Inhibition of the reactors did not occur with concentrations up to 1.200 mg/l for Tetrachlorocatechol and 1,100 mg/l for Tetrachloroguaiacol.

Key-words: Anaerobic treatment, batch; degradation, tetrachlorocatechol, tetrachloroguaiacol, pulp mill.

1 - INTRODUÇÃO

Juntamente com os avanços tecnológicos que permitem uma maior capacidade de sintetização de compostos que impactam o ambiente, nasceu a necessidade de se avançar tecnologicamente com os tratamentos dos resíduos gerados, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos e com isso minimizar os impactos causados por eles. As indústrias de papel e celulose caracterizam-se pela geração de grandes quantidades desses resíduos, oriundos das várias etapas do processo de produção e que são lançados ao meio ambiente, tratados ou não. Os processos de produção de papel e celulose consomem grandes volumes de água, captados principalmente de fontes superficiais, mas também de fontes subterrâneas, sendo devolvidos aos corpos receptores sob forma de efluentes com expressiva carga poluente (ROSA e colaboradores, 1990).

A carga poluente das águas residuárias das indústrias de papel e celulose apresenta, entre outras características, uma significativa demanda de oxigênio, expressa na forma de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), cor, compostos organoclorados e compostos que exibem toxicidade aguda e crônica para diversas formas de vida (ROSA, 1997).

Por causa dessas características, a indústria de papel e celulose tem estado sujeita a uma série de pressões devido aos danos que pode causar; - o que aconteceu no início da sua implantação - ao meio ambiente. Essas pressões tem provocado uma longa história de desenvolvimento de tecnologias de fabricação, principalmente no processo de branqueamento da celulose, onde cloro, dióxido de cloro e hipoclorito são usados como agentes de branqueamento e de tratamento de efluentes, que


tornaram menos impactantes as instalações modernas, apesar de a remoção de cor e de compostos tóxicos dos efluentes do processo de branqueamento serem problemas que ainda persistem.

A origem da cor nos efluentes encontra-se no processo de branqueamento da polpa, no qual, por meio de tratamentos químicos diversos, a lignina residual é removida. Esta etapa do processamento contribui com 70% da cor efluente de uma indústria integrada de celulose e papel (SPRINGER, 1993) e está associada a moléculas de alto peso molecular (maior que 1000). Ressalte-se, porém, que é provável que existam, entre os componentes coloridos, compostos precursores na formação de trihalometanos, que, no caso da indústria de celulose, está associada a compostos de lignina, alguns com efeitos tóxicos e mutagênicos comprovados.

Como resultado da origem da toxicidade, da natureza do problema e das interações existentes entre os diversos efluentes, ainda não se estabeleceram com rigor as contribuições relativas de cada fase do processo de produção de celulose; no entanto, há um consenso de que o processo de branqueamento é a maior fonte de tóxicos, seguido pela polpação e pelo pátio de madeira, esses com contribuições menores. É importante distinguir-se o problema da toxicidade, que está associado a compostos de baixo peso molecular (menor que 1000), responsáveis por 80 a 90% dos efeitos mutagênicos na fauna e flora dos corpos receptores (PIRES & SPRINGER, 1993). Uma grande parte da toxicidade está associada a compostos organoclorados encontrados em efluentes e que é diretamente proporcional à quantidade de cloro e dióxido de cloro usado no branqueamento (PIRES & SPRINGER, 1993). Os compostos organoclorados estão entre as substâncias xenobióticas altamente nocivas, por sua toxicidade inerente, intensificada pela sua difícil degradação, propiciando conseqüentemente, seu acúmulo em ecossistemas. Os compostos organoclorados formados durante o branqueamento da pasta celulósica têm sido geralmente considerados os mais importantes agentes mutagênicos encontrados em efluentes de indústrias de papel e celulose, podendo matar ou danificar a vida aquática e possuindo também um potencial de bioacumulação que pode prejudicar organismos mais elevados na cadeia alimentar, inclusive o homem. Os compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, foram empregados

nesse trabalho, por serem formados especialmente nos dois primeiros estágios do branqueamento: a cloração, onde predominam os clorocatecóis e a extração alcalina, onde predominam os cloroguaiacóis (PIRES & SPRINGER, 1993).

O acompanhamento das reações de degradação desses compostos encontra sérias dificuldades analíticas: a quantificação dos produtos da degradação e a identificação dos metabólitos orgânicos são imprescindíveis na tentativa de identificação do mecanismo de degradação. Esse acompanhamento tornou-se possível devido a técnicas de cromatografia gasosa que permitiram separar, identificar e quantificar o tetraclorocatecol e o tetracloroguaiacol, e separar e identificar seus metabólitos, resultantes das reações de degradação dos mesmos. A técnica de cromatografia gasosa para a determinação de clorofenóis tem sido utilizada há bastante tempo; no entanto, muitas das técnicas descritas na literatura não se mostraram adequadas a esse trabalho, tendo sido necessária a adaptação de metodologias

A persistência de uma substância está intimamente relacionada a sua biodegradabilidade. Na natureza, um composto é considerado recalcitrante ou persistente quando permanece no ambiente por meses ou anos. Em sistemas de tratamento de efluentes, este período é de dias ou horas. Este é um dos fatores limitantes do tratamento de compostos organoclorados, que deve ser considerado na elaboração de projetos de tratamento. A existência de compostos orgânicos halogenados naturais, a observação da degradação lenta destes compostos sintéticos sob determinadas condições na natureza, bem como os elevados custos e resultados discutíveis de outras tecnologias de tratamento, tem aumentado o interesse por processos biológicos para a degradação destes compostos, (DAMIANOVIC, 1997). 

O uso de tecnologias de transferência de fases, bem como processos físico-químicos de degradação podem levar à concentração do composto, à formação de compostos mais tóxicos e/ou persistentes ou à volatilização dos mesmos, enquanto o tratamento por processo biológico permite a sua transformação em compostos menores ou totalmente inócuos. A dificuldade de degradação dos compostos orgânicos altamente clorados por processo aeróbio e a presença natural dos mesmos

em ambiente anaeróbios têm aumentado o interesse pela utilização de processos anaeróbios de tratamento.

O processo anaeróbio tem tido notabilidade por possibilitar a estabilização de compostos orgânicos biodegradáveis, permitindo ainda acoplar o tratamento de efluentes com a produção de energia, podendo assim minimizar custos operacionais e gerar algum retorno de investimento. O processo anaeróbio se destaca pela capacidade de oxidar dióxido de carbono e acetato em gás metano na ausência de oxigênio. Esse processo tem tido um crescente interesse por parte das indústrias de papel e celulose, sendo utilizado como pré-tratamento, tratamento primário ou tratamento secundário (GUAGLIANONI, PIRES & NOLASCO, 1994).

Da perspectiva de se avaliar a possível degradação de alguns compostos organoclorados presentes nas águas residuárias da indústria de papel e celulose através do emprego do processo anaeróbio, nasceu o presente trabalho.

2. OBJETIVOS

* Avaliar a aplicação do processo anaeróbio para a degradação de compostos organoclorados presentes na água residuária do estágio de branqueamento de polpa celulósica de uma indústria de papel e celulose, em reatores de batelada, verificando-se:

- capacidade de adaptação de vários tipos de lodo e sedimentos ao processo;
- quantidade dos compostos organoclorados presentes no efluente antes e depois da aplicação do tratamento;
- inibição do reator às concentrações desses compostos;
- avaliação da remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e degradação dos compostos organoclorados.

3 - FUNDAMENTOS

3.1 - O PROCESSO ANAERÓBIO APLICADO À INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE.

A aplicação do tratamento anaeróbio em águas residuárias de diferentes origens tem aumentado rapidamente nos últimos anos com resultados comparáveis aos obtidos em processos aeróbios convencionais. O tratamento anaeróbio oferece algumas vantagens nessa comparação, principalmente pelas baixas necessidades energéticas e custos operacionais e também pelo potencial de produção de energia conseguida com a queima de gás metano. Outra particularidade bastante atrativa dos processos anaeróbios é a baixa produção de lodo, que é um dos maiores problemas dos processos aeróbios, além de requerer menor quantidade de nutrientes.

Os processos anaeróbios de modo geral possuem a seu favor a capacidade de economizar energia e, em consequência, menor custo operacional. De acordo com DINSMORE (1987) a economia de energia é obtida em razão de:

- operar sem oxigênio, portanto sem a necessidade do uso de aeradores mecanizados ou borbulhadores de ar empregados nos processos aeróbios convencionais;

- o processo anaeróbio produz gás metano durante a degradação dos compostos orgânicos, creditando energia ao balanço energético do sistema.

A indústria de papel e celulose tem investido bastante nesse processo, e apesar de seus efluentes apresentarem compostos inibidores como amônia, além de enxofre na forma de sulfato e sulfeto, a viabilidade técnica do processo tem se comprovado, particularmente como forma de pré-tratamento.

Nesse processo, quando o efluente a ser tratado contém enxofre inorgânico, como é o caso na indústria de papel e celulose, as bactérias redutoras de sulfato, são também importantes, pois utilizam o sulfeto e sulfato como aceptores de elétrons no metabolismo de compostos orgânicos produzindo sulfeto de hidrogênio - que pode ser tóxico e corrosivo - e dióxido de carbono como produtos finais. A redução de enxofre é um fator importante no desempenho e operação do tratamento anaeróbio de efluentes de indústrias de papel e celulose, onde sulfetos e sulfatos estão presentes em diversos processos de polpação como: sulfeto ácido, kraft, TMP¹, CTMP², NSSC³ (LEE e colaboradores, 1990). As bactérias redutoras de sulfato, assim como as metanobactérias têm também sua eficiência medida em produção de gás metano por unidade de substrato removido. A FIGURA 01 mostra os quatro estágios do metabolismo do processo anaeróbio com a competição entre as metanobactérias e as bactérias redutoras de sulfato.

A polpação de madeira ou de outros materiais celulósicos, qualquer que seja o processo, resulta na solubilização de matéria orgânica como lignina, carboidratos, ácido acético, outros ácidos orgânicos, metanol, álcoois de baixo peso molecular e alguns materiais inorgânicos, sendo a lignina o limitante da degradação biológica.

A remoção da lignina residual, responsável pela cor escura da polpa kraft, é obtida através do processo de branqueamento de multiestágios. Destes estágios destacam-se a cloração e a extração alcalina. Uma indústria de papel e celulose que utiliza polpação kraft produz, normalmente, 500 a 1000 toneladas de produto por dia, gerando efluentes com significativa demanda de oxigênio, expressa em DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), motivando a presença de cor, sólidos, compostos organoclorados e compostos causadores de toxicidade aguda e crônica. No final do processo de polpação kraft encontramos, por tonelada de polpa produzida, 11,5 kg de DBO, 6 kg de SST (Sólidos Suspensos Totais), assim como no branqueamento temos 15,5 kg de DBO, 6

¹ TMP: Thermomechanical Pulping (Polpação Termomecânica)

² CTMP: Chemi-Thermomechanical Pulping (Polpação Químio-termomecânica)

³ NSSC: Neutral Sulfite Semichemical (Sulfato Semi-químico)

kg de SST e, na manufatura do papel 10,8 kg de DBO e 30,8 kg de SST (SPRINGER, 1993).

Em geral, as altas concentrações de DBO dos efluentes da indústria de papel e celulose favorecem os sistemas anaeróbios de alta taxa, que são projetados considerando-se taxa de carregamento, taxa de geração de gás, tempo de retenção e outros fatores. No entanto, para a polpação kraft, que produz efluentes com baixa concentração de DBO o tratamento anaeróbio pode não ser economicamente viável (DINSMORE, 1987).

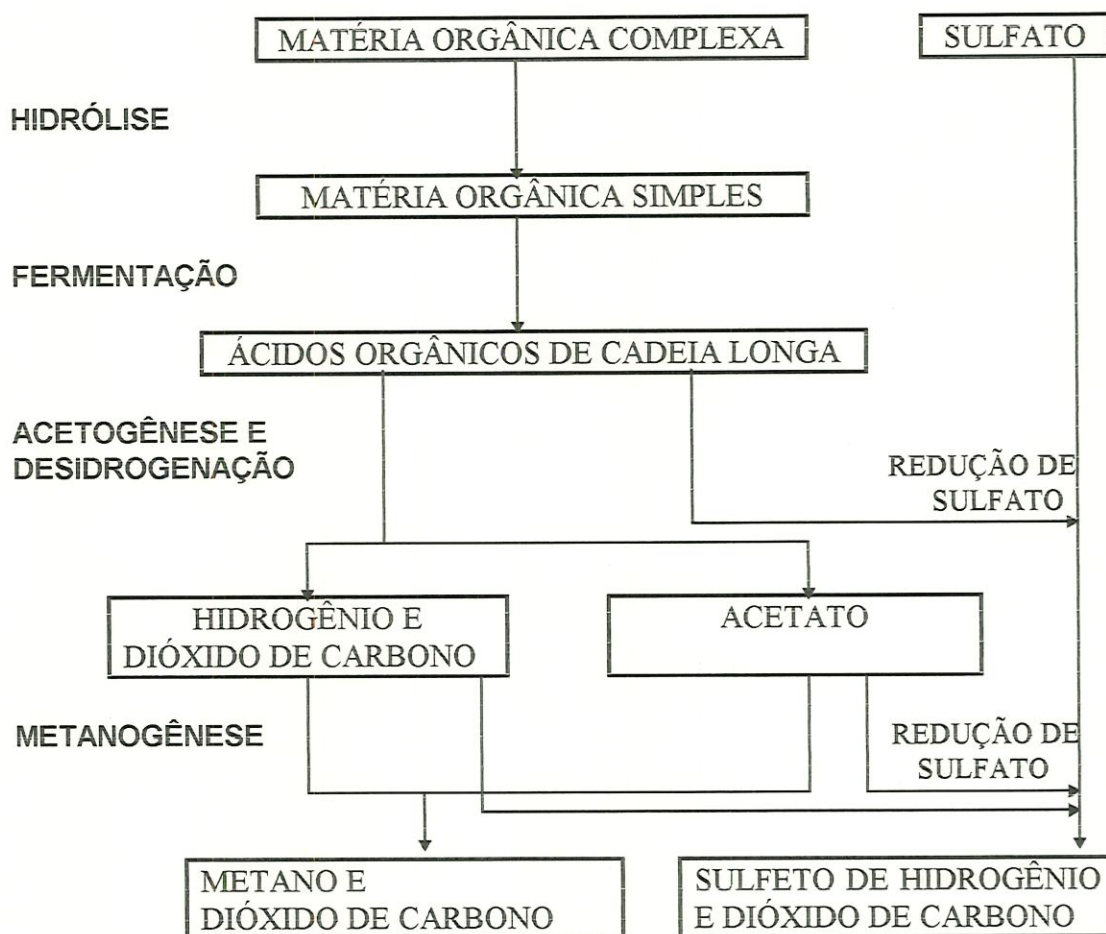


FIGURA 01: Estágios da digestão anaeróbia com competição entre metanobactérias e bactérias redutoras de sulfato (LEE e colaboradores, 1990).

Em estudos com sistemas de baixa taxa, VAN HORN e colaboradores (1988) concluíram pela viabilidade do tratamento anaeróbio de efluentes da clarificação primária, onde se pode esperar remoção de 85% de DBO, redução da quantidade de lodo produzido e possível redução de nutrientes requeridos. Em estudo realizado com efluente da clarificação primária da polpação semiquímica, observou-se a necessidade de tempo de detenção entre 5,0 a 6,4 dias a 35 °C.

A maior desvantagem do processo anaeróbio, também de acordo com DINSMORE (1987), é a necessidade de controle e operação mais rigorosos. O efluente do processo anaeróbio, na maioria das vezes, necessita de "polimento" por processo aeróbio antes de ser despejado no corpo receptor. Esse processo, quando aplicado isoladamente em efluentes do processo de branqueamento CTMP, não é eficiente na remoção de tóxicos. Portanto, para DINSMORE (1987), o processo típico de tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose deve ser projetado de acordo com a FIGURA 02. Trabalhos mais recentes como GARVIE (1992); MERMILLOD e colaboradores (1992); PAASSCHENS e colaboradores (1991); LaFOND & FERGUSON (1991); FERGUSON (1990), WINSLOW (1989); RINTALA & VUORIRANTA (1988); WILSON e colaboradores (1988) entre outros indicam ser essa a configuração adequada.

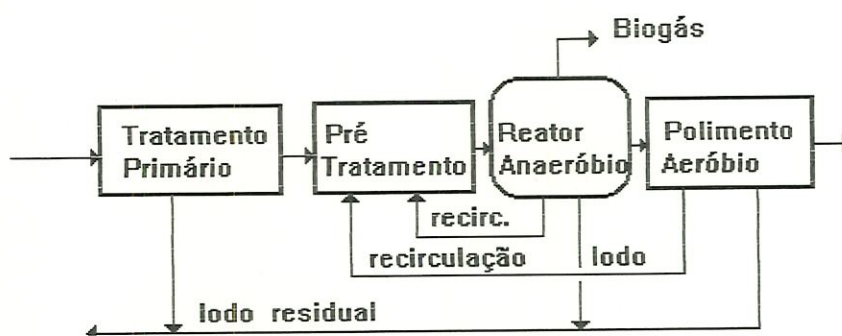


FIGURA 02 - Diagrama de um processo anaeróbio típico, DINSMORE (1987).

Reforçando esse conceito, PASCIK (1989) aplicou o sistema combinado (aeróbio - anaeróbio) em efluentes da polpação por sulfato. O sistema anaeróbio

continha poliuretano como material suporte e bactérias aptas a colonizarem esse material eram inoculadas para a formação de biofilme. A combinação desses sistemas apresentou uma remoção eficiente de DQO e DBO e eficiência razoável na remoção de compostos organoclorados (aproximadamente 30% de eliminação do AOX⁴) na fase anaeróbia do sistema.

Alguns fatores que devem ser considerados no projeto de sistemas de tratamento anaeróbio para indústrias de papel e celulose são listados por LEE e colaboradores (1989):

- Cinética do processo.

Taxa de remoção de substrato variando entre 2 e 5 kg de DBO removida/ kg SSV/ dia a 35 °C

- Temperatura.
- Produção de biomassa.
- Produção e composição de biogás.
- Nutrientes requeridos.
- Fósforo e nitrogênio.

Muitas vezes já fazem parte dos processos de polpação e fabricação de papel, ou então são adicionados em quantidades bem menores que as necessárias em processos aeróbios.

- pH e alcalinidade
- Inibição e toxicidade.

Estas últimas ocorrem geralmente pela presença de enxofre orgânico e compostos no efluente. Na indústria de papel e celulose, particularmente, os lignosulfatos não se decompõem sob condições anaeróbias.

MAAT (1990) apresentou uma avaliação econômica desse processo comparando-o ao processo aeróbio, em que o custo da disposição do lodo variou de US\$ 0,001 a US\$ 0,002/kg de DBO removida para o processo anaeróbio contra US\$ 0,02 a US\$0,03/kg de DBO removida para o processo aeróbio, e os custos químicos mantiveram uma relação DQO:N:P de 350:5:1 para o processo anaeróbio e 100:5:1

⁴ AOX: medida global da quantidade de compostos halogenados adsorvíveis. No caso de efluentes da indústria de celulose, de um modo geral, representa a concentração total de compostos organoclorados existentes no efluente.

para o processo aeróbio. O balanço total resultou em uma diferença de US\$ 0,18/kg de DBO removida a favor do processo anaeróbio.

3.1.1. CONFIGURAÇÃO DE REATORES

Diversos são os tipos de reatores que possuem aplicabilidade na indústria de papel e celulose. Citam-se alguns destacados por LEE e colaboradores (1989) e por LEE apud SPRINGER (1993).

3.1.1.a - Lagoa Anaeróbia

Foi um dos processos anaeróbios pioneiros, podendo ser configurada com uma célula ou com várias células em série ou em paralelo. Embora não seja muito usada na indústria de papel e celulose, as lagoas possuem várias vantagens sobre os outros processos anaeróbios, incluindo:

- facilidade de degradação SST (Sólidos Suspensos Totais), particulados e sedimentados, e bom potencial para a aplicação em efluentes do processo de polpação mecânica e química;

- possibilidade de uso do lodo produzido no processo de lodos ativados como substrato para alimentar a lagoa, diminuindo a quantidade de lodo gerada;

- simplicidade de operação;

- custo de implantação e operação baixo.

As desvantagens são:

- necessidade de grandes áreas, pois na indústria de papel e celulose requer-se um tempo de retenção hidráulico mínimo de 7 a 10 dias para uma remoção de 75 a 90% de DBO₅;

- perdas de calor consideráveis devido à grande área superficial;

- dificuldade na coleta do gás.

3.1.1.b - Processo Anaeróbio de Contato

Esse processo é uma derivação da lagoa anaeróbia com redução do volume do reator, onde a concentração de biomassa é aumentada pela separação e recirculação dos sólidos dos efluentes. Esse foi um dos primeiros processos de alta taxa implantados nos EUA, e uma das principais vantagens é a sua capacidade de trabalhar com altas concentrações de SST. Na indústria de papel e celulose, a concentração de SST varia de 3.000 a 5.000 mg/l até 10.000 mg/l, resultando num carregamento volumétrico entre 1 e 2 kg de DBO₅ removida/m³/dia numa eficiência maior que 90% e temperaturas ótimas de 35°C.

3.1.1.c - UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

O reator UASB foi desenvolvido na década de 70 por Lettinga e colaboradores. No seu topo existe um separador do biogás, do lodo e do efluente líquido. A recirculação é algumas vezes usada para manter constante o carregamento hidráulico do reator e para diluir o resíduo afluente.

O reator UASB possui várias vantagens sobre outros reatores de alta taxa. Quando a alimentação é feita com lodo adaptado, a partida é rápida, em torno de dias, enquanto que a partida de filtros anaeróbios e reatores de contato anaeróbio dura em torno de meses. O reator UASB é viável para efluentes com DBO baixa, aproximadamente 400 mg/l, além de ser capaz de receber alta concentração de biomassa e "choques" tóxicos sem alteração grave no desempenho. Também pode ser citada como vantagem a ausência de mistura mecanizada.

Um dos pontos críticos do desempenho desse reator é a granulação do lodo, pois, se as características da água residuária não permitirem granulação ou a granulação se perder através de efeitos tóxicos, o crescimento da manta de lodo é afetado, a biomassa se perde e o desempenho fica comprometido. Altas concentrações de SST no afluente também podem comprometer a manta de lodo. A taxa de carregamento dessa instalação varia entre 3,5 a 5,0 kg DBO removida/m³/dia para temperaturas ótimas próximas a 35 ± 5 °C

3.1.1.d - Filtro Anaeróbio

O primeiro filtro implantado na indústria de papel e celulose foi construído na Bélgica em 1987, numa instalação com polpação CTMP integrada com fabricação de papel. O desempenho desse processo está inteiramente ligado ao meio suporte do mesmo, pois o mesmo efluente aplicado a meios de suporte diferentes apresenta relevantes diferenças no desempenho. O meio suporte provoca o desenvolvimento da biomassa ativa que maximiza a fixação na superfície ou, virtualmente, elimina riscos de lavagem da biomassa. Os filtros podem ser operados com fluxo ascendente ou descendente. O fluxo ascendente produz alta concentração de biomassa, devido à adição de biomassa suspensa na formação do biofilme na estrutura do leito fixo. Esses bio-sólidos podem resultar numa partida mais rápida e num maior carregamento volumétrico que no reator de fluxo descendente.

A reciclagem é um fator essencial para esse processo para ambos os fluxos, pois minimiza o gradiente do pH no leito do reator, mantém as condições hidráulicas que asseguram boa distribuição do escoamento e minimizam os efeitos tóxicos devidos à alta concentração. Processos que utilizam biomassa como filtros anaeróbios ou leitos fluidizados são mais resistentes a "choques" que os processos de crescimento suspenso como o contato anaeróbio.

Os filtros anaeróbios, aplicados em efluentes do processo CTMP na indústria de papel e celulose, apresentaram uma remoção de 70% de DQO, 85% de DBO e uma produção de biogás contendo 85% de metano.

3.1.1.e - Anaeróbio de Leito Fluidizado

O processo de leito fluidizado é também um processo de filme fixo que permite o crescimento do biofilme em meio inerte, geralmente areia particulada. Esse processo mostrou-se viável tecnicamente para efluentes de variadas indústrias, inclusive de papel e celulose.

Nessa configuração o afluente é distribuído uniformemente no fundo do reator com velocidade ascensional suficiente para fluidizar o leito. A recirculação é usada

para manter constante essa velocidade e para minimizar a variação do pH e das condições tóxicas ou inibitórias ocasionadas pela concentração.

Estudos demonstraram que esse reator pode suportar carregamentos volumétricos maiores que outros reatores anaeróbios de alta taxa com eficiência similar. Estudo piloto com efluentes de polpação condensada (amônia - base sulfato) foi realizado empregando filtro anaeróbio, UASB e reator de leito fluidizado com resultados similares para a remoção de DBO (entre 80 e 90%) mas com taxas de carregamento volumétricos bastante diferenciada - UASB entre 3,0 e 3,3 kg DBO removida/m³/dia; filtro com 10 kg DBO removida/m³/dia e leito fluidizado entre 17 e 41 kg DBO removida/m³/dia.

Essa capacidade de operar com alto carregamento volumétrico, alta eficiência e pequeno volume é uma das principais vantagens desse reator. A grande necessidade de energia e o alto custo operacional são fatores contrários.

3.1.1.f - Configuração Anaeróbia Híbrida e de Dois Estágios

De acordo com LEE e colaboradores (1989), diversos reatores híbridos combinando dois ou mais processos têm sido desenvolvidos e aplicados, tanto em plantas piloto como em escala real. Os sistemas híbridos são desenvolvidos empregando-se os aspectos mais vantajosos de dois ou mais processos. Uma combinação UASB/leito fixo, entre outras, apresenta condições de partida mais rápida que o UASB sozinho. Algumas vantagens dessa combinação são:

- volume menor da concentração de biomassa no reator que no UASB sozinho;

- maior resistência a "choques" tóxicos que nos sistemas isolados.

Algumas das possíveis desvantagens podem ser :

- eventual entupimento no leito fixo com escoamento ascendente;

- dificuldade em otimizar fisicamente os dois processos no mesmo lugar geométrico.

3.2 - OS COMPOSTOS ORGANOCOLORADOS

Na indústria de papel e celulose, a lignina é o alvo principal do processo de branqueamento das pastas celulósicas, uma vez que os alvejantes empregados podem também atacar outros compostos presentes na pasta celulósica. Dos compostos de cloro formados, parte é ligada covalentemente e parte ionicamente. Os compostos formados por ligação iônica são facilmente dissociados, acarretando menor impacto ambiental quando comparado com aqueles que possuem ligação covalente.

O cloro ligado covalentemente também recebe a denominação de cloro ligado organicamente. A origem principal da formação de substâncias organocloradas em fábrica de celulose branqueada é o consumo de cloro molecular no branqueamento, especialmente nos dois primeiros estágios, normalmente a cloração e a extração alcalina, OLIVEIRA (1993). Em média, em processos de branqueamento convencional, 5 kg de cloro ligado organicamente são produzidos por tonelada de pasta celulósica branqueada. Considerando que a produção mundial de pasta celulósica branqueada é de 50 milhões de toneladas, seriam lançadas anualmente 250 mil toneladas de cloro ligado organicamente. Os principais compostos orgânicos clorados encontrados na indústria de pasta celulósica são apresentados na TABELA 01.

Em efluentes de pasta celulósica sulfato-branqueada, 90% do cloro ligado organicamente está na forma de compostos com alto peso molecular (maior que 1000) de difícil identificação e caracterização. Esses produtos conferem muito da cor atribuída aos efluentes de branqueamento e existem suposições que sejam inativos biologicamente, pois, devido ao seu tamanho, têm dificuldade de penetrar na membrana das células dos organismos e portanto pouco contribuem para o efeito tóxico e mutagênico do efluente e também para a sua DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). No entanto, a cor elevada provoca outros efeitos deletérios, especialmente por dificultar a penetração da luz solar no corpo receptor, além de efeitos estéticos desagradáveis. Já os efluentes de baixo peso molecular (menor que 1000) são potencialmente tóxicos, mutagênicos e causam bioacumulação, uma vez que são capazes de penetrar nas membranas das células. Um estudo abrangente sobre os efeitos de compostos organoclorados no meio ambiente, em especial aqueles

referentes à mutagenicidade, é encontrado na dissertação de mestrado de ROSA (1997) - Avaliação da atividade mutagênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaio de curta duração com *Salmonella typhimurium* - testes de Ames - preparada no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - EESC - USP.

TABELA 01: Principais compostos orgânicos clorados emitidos pela indústria de pasta celulósica, ROSA (1993).

Tipos	Número de variedades	Quantidades
Ácidos clorados	40	> 500g por ton. de pasta
Clorofenóis	40	> 100g por ton. de pasta
Aldeídos, cetonas, lactonas cloradas	45	≈ 500g por ton. de pasta
Hidrocarbonetos clorados	45	-
Outros materiais clorados	20	-
Material clorado de alto peso molecular	-	> 4 kg como cloro, por ton. de pasta

Os compostos fenólicos clorados (clorofenóis), que representam menos que 2% dos compostos orgânicos com cloro ligado covalentemente, são os que contribuem para a toxicidade de efluentes do branqueamento juntamente com os ácidos resinosos e graxos. Verificou-se que tanto o nível de toxicidade como o de potencial de bioacumulação de clorofenóis sobem com o aumento do número de átomos de cloro por molécula, ABTCP (1993).

Esses compostos representam uma família dividida em seis grupos, cujas estruturas variam de acordo com a quantidade de átomos de cloro, conforme mostra a FIGURA 03; onde X representa o número de átomos de cloro por anel, que variam de 1 a 5 (5 é o caso do Pentaclorofenol)

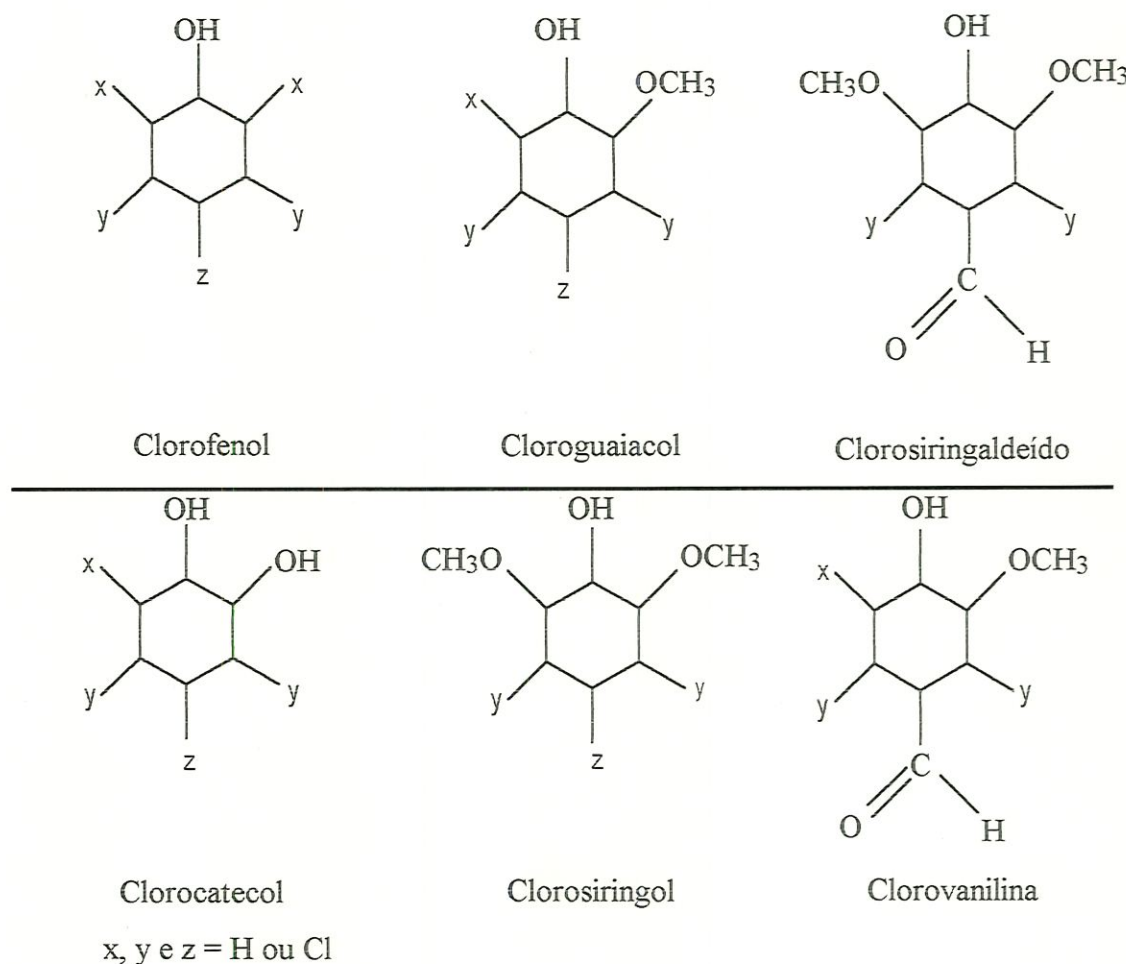
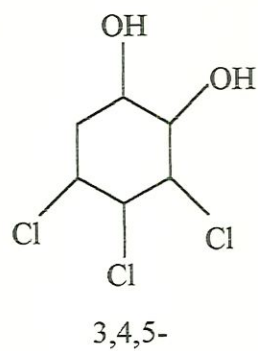
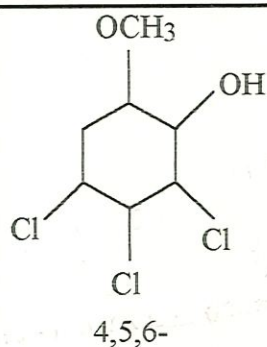
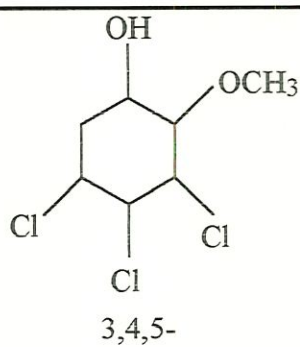
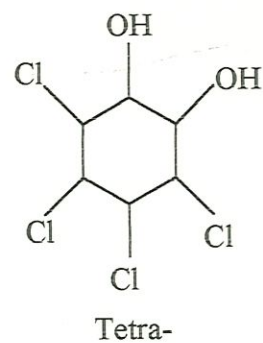


FIGURA 03 - Estruturas gerais dos clorofenóis (SOJO e colaboradores, 1993). modificada por GUAGLIANONI.

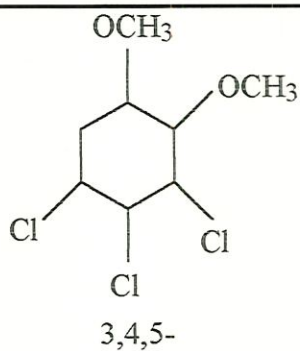
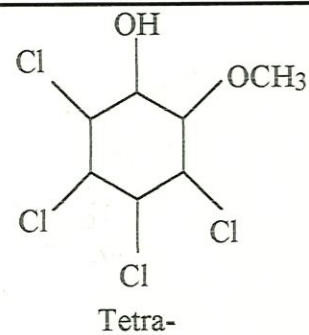
Os principais compostos fenólicos clorados encontrados no efluente do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose estão representados na FIGURA 04. A TABELA 02 mostra o teor de compostos em efluentes combinados da cloração e da extração alcalina.



Catecol



Guaiacol



Veratrole

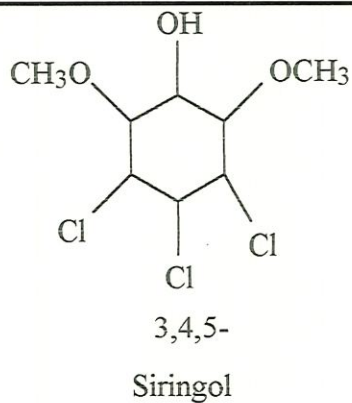
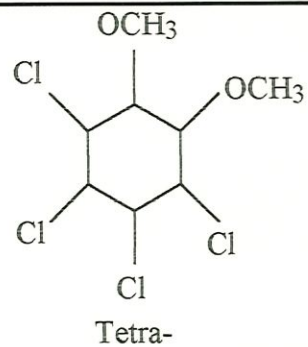


FIGURA 04 - Fórmula Estrutural dos principais compostos clorofenólicos presentes nos efluentes da indústria de papel e celulose (NEILSON e colaboradores, 1990).

TABELA 02: Compostos fenólicos clorados em efluente combinado da cloração e da extração alcalina (ABTCP, 1993).

Composto	Gramas por tonelada de pasta não branqueada, seca em estufa no filtrado C+E ⁵
Compostos diclorados	
2,4 diclorofenol	nd*
3,5 diclorocatecol	1,0
4,5 diclorocatecol	13,0
4,5 dicloroguaiacol	15,0
subtotal	29,0
Compostos triclorados	
2,4,6 triclorofenol	6,9
3,4,5 triclorocatecol	17,
3,4,5 tricloroguaiacol	21,0
4,5,6 tricloroguaiacol	8,2
subtotal	53,0
Compostos Tetraclorados	
2,3,4,6 tetraclorofenol	nd*
Tetracloroguaiacol	7,3
Tetraclorocatecol	9,3
subtotal	17,0
Pentaclorofenol	nd*
Total de compostos fenólicos clorados	99,0
AOX (g Cl ₂ /ton. pasta)	5300
Heptano - EOX (g Cl ₂ /ton. pasta)	68,0

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

Os clorofenóis predominantes no estágio de cloração são os clorocatecóis e no estágio de extração alcalina, os cloroguaiacóis. Esses compostos não são facilmente biodegradados, especialmente em ambiente aeróbio. Grande parte da toxicidade aguda de efluentes da extração alcalina vem dos tricloroguaiacóis e tetracloroguaiacóis entre outros, sendo que o tetracloroguaiacol é o mais tóxico devido ao alto número de

⁵ Tratamentos químicos usados no processo de branqueamento

C: estágio de cloração

E: estágio de extração alcalina

cloro presente em sua molécula (ABTCP, 1993). LEUNBERGER e colaboradores (1985) verificaram toxicidade aguda (LC_{50}) de 0,75 e 0,32 mg/l para tricloroguaiacóis e tetracloroguaiacóis, respectivamente.

A quantidade de compostos clorados gerados na cloração e na extração alcalina é função direta da quantidade de cloro aplicada. Na cloração convencional da pasta celulósica, a carga de cloro é determinada pela quantidade de lignina residual na pasta, que por sua vez é indiretamente avaliada pelo teste do número de kappa ou número de permanganato. Deste modo, tais testes, quando empregados comparativamente, são indicadores de onde haverá maior geração de organoclorados.

3.2.1- ANÁLISE E DETERMINAÇÃO.

Um dos grandes problemas práticos quanto ao monitoramento dos compostos organoclorados é a sua correta e segura quantificação analítica. A maioria dos métodos utilizados envolve um ou mais estágios de concentração da amostra seguidos por adequadas técnicas de quantificação. Entre os métodos de concentração usados, encontram-se a ultrafiltração e a adsorção em resina (XAD). Para a quantificação de compostos organoclorados voláteis, a técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massa, além de outras, tem sido usada. No entanto, devido ao grande número de variedade de compostos organoclorados presentes nos efluentes, foram desenvolvidos métodos para a sua determinação genérica, ou seja, o montante de material organoclorado em substituição da identificação de compostos específicos.

A quantificação dos compostos de cloro ligados organicamente por métodos genéricos de análise, seguem normalmente as seguintes etapas:

- separação do cloro ligado covalentemente daquele encontrado nos íons cloretos;
- mineralização, ou seja, conversão do cloro ligado covalentemente em íons cloretos;
- determinação dos íons cloretos.

Alguns dos métodos utilizados para medir a quantidade de cloro ligado covalentemente a compostos orgânicos são:

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

O método conhecido como AOX vem sendo citado como um dos mais modernos e é resultante do desenvolvimento de uma técnica instrumental que utiliza o carvão ativado para adsorver matérias orgânicas. As vantagens desse método podem ser citadas como repetibilidade, simplicidade do método, curto tempo de análise e baixo custo (excluindo o valor do equipamento), ROSA (1993). O AOX é reportado como a soma geral dos parâmetros de halogênios orgânicos adsorvíveis, não sendo específico para o cloro, mas para todos os halogênios (F, Cl, Br, I). Porém, devido ao fato de as amostras provirem de indústria de papel e celulose, os compostos orgânicos são, quase na sua totalidade, ligados ao cloro. No entanto, tem-se sugerido que não existe ligação direta entre o AOX e a toxicidade do efluente, devido à presença de outros compostos não organoclorados também causadores de toxicidade.

3.2.2 - REDUÇÃO DE ORGANOCORADOS NA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Várias tentativas têm sido direcionadas com o objetivo de reduzir as descargas de organoclorados, medidas pelo AOX, por meio de processos internos e externos. Os processos internos citados por ROSA (1993) são:

- reforço do estágio de extração alcalina;
- substituição do cloro por dióxido de cloro;
- controle e otimização do processo;

- melhorias na lavagem da polpa e licor de cozimento;
- deslignificação com oxigênio;
- cozimento estendido modificado.

Os processos externos citados por ROSA (1993) para a remoção de cargas de organoclorados presentes nos efluentes são:

- processos de tratamentos biológicos, principalmente sistemas anaeróbios;
- precipitação com sulfato de alumínio;
- adição de carvão ativado;
- precipitação com lama.

3.2.3 - TOXICIDADE DOS ORGANOCOLORADOS.

As complexas reações do processo de branqueamento que envolvem cloração, oxidação e demetilação provocam a formação de compostos organoclorados com estruturas diversas, sendo que do anel aromático da lignina formam-se vanilinas, guaiacóis e catecóis clorados ou não. Uma quantidade substancial de compostos organoclorados é encontrada nos efluentes da indústria de celulose e justamente por isso, tem havido uma maior atenção no tratamento da água residuária e no impacto que esses compostos provocam em ambiente aquático (NEILSON e colaboradores, 1990)

→ Vários são os efeitos diretos causados sobre os metabolismo aquático devido à ação de compostos organoclorados, como por exemplo: a contaminação de peixes comestíveis, a bioacumulação nos níveis tróficos, toxicidade aguda e crônica, a carcinogênese e a mutagenicidade. Esses efeitos têm sido amplamente avaliados, conforme constatado e avaliado por ROSA (1997). No entanto, parece pouco provável existir uma relação direta entre AOX e a toxicidade dos efluentes, uma vez que o AOX expressa a soma dos halogênios adsorvíveis, pouco representando sobre a variação qualitativa que pode estar expressa nos seus resultados.

Ensaios em efluentes do processo de branqueamento, como cloração e extração alcalina, demonstraram ser estes agudamente tóxicos para várias espécies de organismos aquáticos indicadores, principalmente peixes. Verificou-se, também, que

esta toxicidade varia significativamente com as condições do processo (RINTALA e colaboradores, 1991).

Devido à grande toxicidade dos clorofenóis e o risco causado por eles em ambientes aquáticos, principalmente toxicidade aguda para peixes, a pesquisa concentrou-se inicialmente nesses compostos, embora os clorofenóis não constituam a maior fração de organoclorados produzidos.

A toxicidade e o potencial de bioacumulação dos clorofenóis são diretamente proporcionais ao número de átomos de cloro por molécula; portanto, ao diminuir-se a quantidade de cloro do processo de branqueamento, por exemplo, com o emprego de dióxido de cloro, diminui-se a quantidade de clorofenóis presentes no efluente (EARL e colaboradores, 1990).

Outro aspecto relevante relativo ao lançamento de efluentes contendo organoclorados nos corpos receptores é a incapacidade de remoção desses compostos pelos métodos tradicionais de tratamento utilizados em estações de água para abastecimento.

✦ A aplicação de processos anaeróbios em conjunto com outros processos de tratamento pode oferecer uma solução para eliminar tóxicos orgânicos ou modificar esses compostos, de modo a promover a biodegradabilidade e eliminar os efeitos inibitórios (RINTALA e colaboradores, 1991). A aplicação desse processo têm-se mostrado bastante promissora para a remoção de AOX. ✦

A aplicação do processo anaeróbio em reatores RAHLF (Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo) também mostrou-se viável para a degradação de PCP (pentaclorofenol), com resultados que indicaram a possibilidade de se tratarem substratos contendo PCP no intervalo de 0,2 a 8,0 mg/l, com concentração de matéria orgânica da ordem de 3.000 mg/l de DQO. Para essa aplicação do processo, observou-se a degradação de PCP pela transformação do mesmo em metabólitos menos clorados, possivelmente tetraclorofenol, triclorofenol e diclorofenol (DAMIANOVIC, 1997).

3.2.4 - FORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS DURANTE O PROCESSO DE BRANQUEAMENTO.

Nenhum dos processos de polpação remove totalmente a lignina. Em torno de 5 a 10% da lignina original permanecem na polpa, já que ela não pode ser totalmente removida sem degradar seriamente a porção polissacarídea (D'ALMEIDA, 1981). A remoção da lignina residual, que é responsável pela coloração escura da polpa kraft, é obtida por meio do processo de branqueamento de multiestágios. O branqueamento é normalmente realizado por sucessíveis tratamentos (estágios) com cloro (C_1^*), álcali (E_1^*), dióxido de cloro (D_1^*), álcali (E_2^*) e dióxido de cloro (D_2^*). Frequentemente, um estágio de hipocloração (H^*) pode ser inserido entre os estágios E_1 e D_1 .

Esta é a chamada sequência convencional, e nos dias de hoje também vêm sendo utilizados outros químicos de branqueamento, como o oxigênio (O^*), o peróxido de hidrogênio (P^*) e o ozônio (Z^*), (SPRINGER, 1993 e KRINSTREY, 1993). A sequência de branqueamento pode variar dependendo da quantidade de lignina residual a ser removida da polpa (esta também depende da madeira utilizada), influenciando, portanto, no número de estágios (sequências curtas ou longas) e na quantidade e tipo de reagentes aplicados.

Alguns desses novos reagentes alternativos recentemente utilizados no branqueamento (O,Z,P) aumentam a eficiência do processo para a remoção de lignina, enquanto outros se oferecem como substitutos para o branqueamento com cloro elementar. Uma remoção de lignina mais eficiente na polpação reduz a necessidade de um branqueamento mais efetivo nos estágios subsequentes, além do que, as sequências de branqueamento consideradas alternativas reduzem a formação de muitos dos compostos associados ao uso de cloro elementar (KRINSTREY, 1993).

Os fenóis e guaiacóis clorados são produzidos pela divisão da unidade de guaiacol da lignina durante o processo de branqueamento com cloro (C) e pela subsequente extração cáustica (E) e conseqüente adesão do cloro e aril-éter por substituição eletrofílica

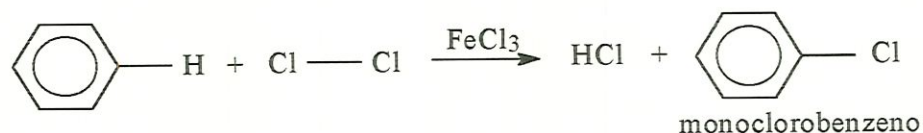
A FIGURA 05 apresenta as possíveis reações do cloro com o guaiacil - propano presente na lignina. Essas reações ocorrem principalmente na fase de extração cáustica do processo de branqueamento de polpa celulósica. As principais

* Observa-se que na nomenclatura dos estágios do branqueamento, nem sempre se empregam os símbolos químicos para designar os compostos utilizados.

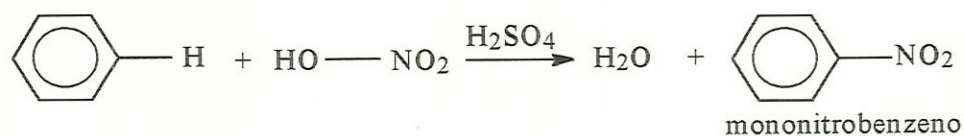
reações químicas que ocorrem são a substituição eletrofílica e a demetilação ou dealcalinação.

Entendem-se por substituição eletrofílica as reações que ocorrem em um anel aromático com estrutura ressonante que lhe assegura estabilidade. As “nuvens eletrônicas” resultantes da ligação Π estimulam o ataque eletrofílico. O reagente eletrofílico geralmente é um ácido e ocorre em um átomo de carbono com um par de elétrons disponível pela ruptura de uma dupla ligação quando se aproxima um reagente eletrofílico. Normalmente, essa ruptura é conseguida com a ajuda de um catalisador. Algumas reações eletrofílicas mais conhecidas são:

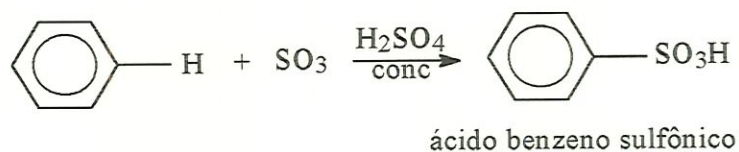
- Halogenação (Cl_2 ou Br_2): emprega Fe , FeX_3 e AlX_3 como catalisador.

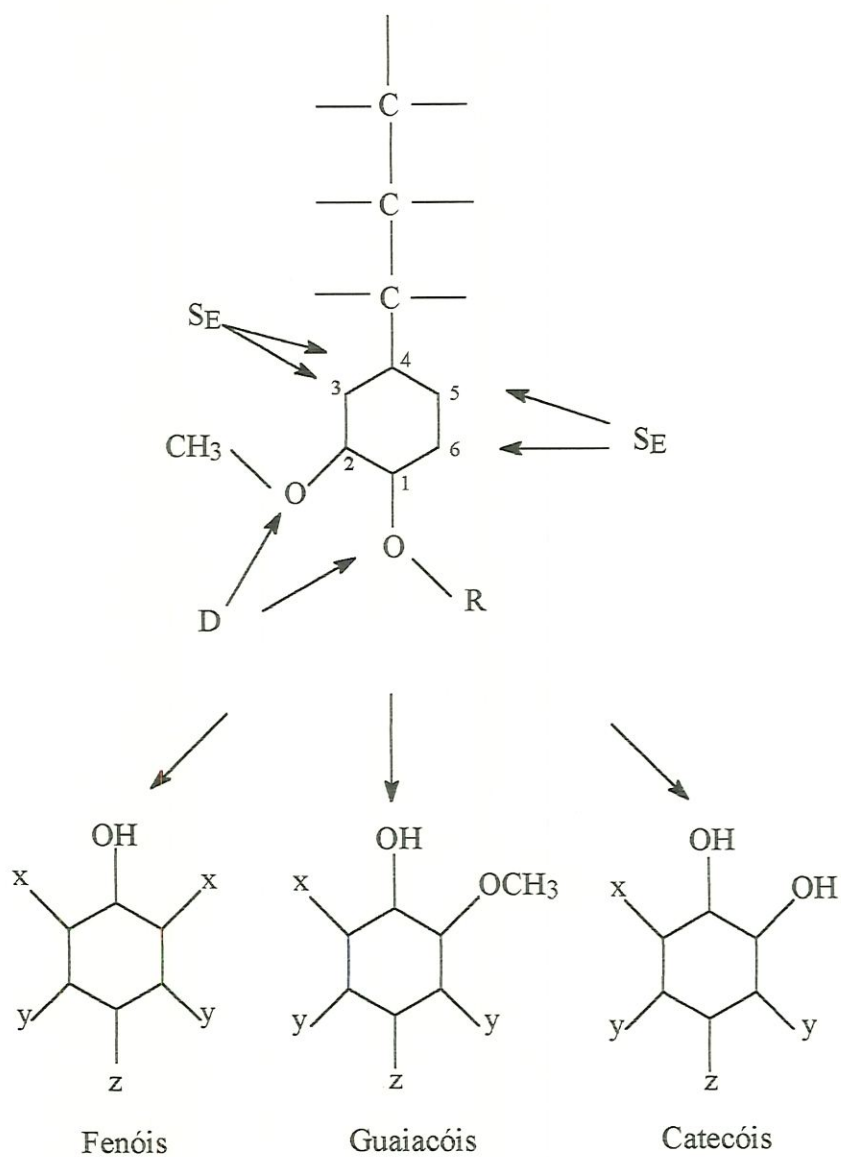


- Nitração (HNO_3): deve ser realizada na presença de H_2SO_4 concentrado como catalisador e ter como reagente eletrofílico o íon nitrônio (NO_2^+).



- Sulfonação (SO_3): deve ser realizada com H_2SO_4 fumegante





S_E : substituição eletrofílica; D: demetilação ou dealcalinação.

x, y e z = H ou Cl

FIGURA 05 - Reações possíveis do cloro com unidades de guaiacil - propano presentes na lignina (LEUNBERGER e colaboradores, 1985).

3.3. DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE COMPOSTOS ORGANOCOLORADOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE.

Como citado anteriormente, a aplicação do processo anaeróbio para a degradação dos compostos organoclorados existentes nos efluentes da indústria de celulose tem-se mostrado bastante promissora, pois os processos aeróbios tradicionais como lodos ativados não se mostraram tão eficientes.

LEUNBERGER e colaboradores (1985), ao avaliarem afluente e efluente de uma estação de tratamento por lodos ativados de efluente de pasta celulósica sulfato-branqueada, comprovaram a difícil degradação dos compostos 2,4,6 - triclorofenol, 3,4,5 - tricloroguaiacol e tetraclorocatecol para esse tipo de tratamento. No entanto, o tratamento apresentou resultados positivos para parâmetros convencionais como DQO.

REMEMBERGER e colaboradores (1986) estudaram a biotransformação de cloroguaiacóis, clorocatecóis e cloroveratroles em sedimentos, cujas amostras foram coletadas em lago, no mar Báltico e no golfo de Bothnia por receberem descarga de efluentes da indústria de papel e celulose. Essas amostras continham naturalmente cloroguaiacóis e clorocatecóis, e mais de 90% desses compostos não podiam ser removidos por extração simples. Nas amostras incubadas sob condições anaeróbias, ocorreram a de-O-metilação dos cloroguaiacóis e cloroveratroles com síntese do correspondente clorocatecol. Em experimentos isolados sob as mesmas condições, os clorocatecóis não ficaram completamente estáveis, mas os cloroguaiacóis tiveram seu comportamento bem determinado, sendo possível os pesquisadores proporem um ciclo hipotético para o mesmo FIGURA 06.

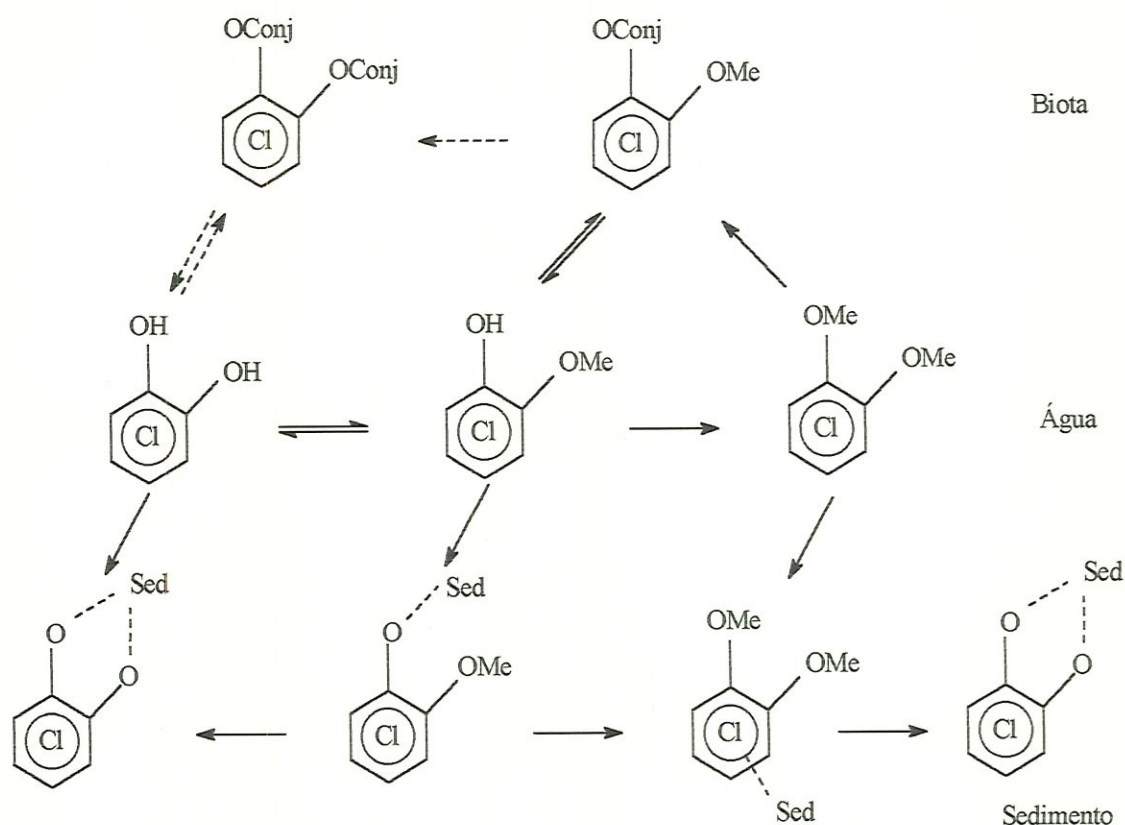


FIGURA 06 - Ciclo Hipotético do Cloroguaiacol (REMBERGER e colaboradores, 1986 e NEILSON e colaboradores, 1990).⁶

Essa complexa transformação metabólica ocorreu naturalmente no meio ambiente, mas não engloba todos os produtos encontrados no efluente.

É importante distinguir entre biodegradação e biotransformação, onde poucas reações metabólicas ocorrem. A biodegradação refere-se a reações que ocorrem sob condições anaeróbias, onde produtos como CH_4 e S_2^{-2} são formados, e o substrato serve como fonte de energia e carbono. A biotransformação refere-se a algumas poucas reações que resultam em estruturas menores que a original.

Os sedimentos contaminados são geralmente ricos em matéria orgânica e altamente anaeróbios. Neles algumas xenobiotas são particionadas da fase aquática para a fase de sedimento, ocorrendo a transformação anaeróbia. Na distribuição dos componentes iniciais e seus metabólitos, avaliaram-se ambas as transformações, química e biológica, de matrizes ambientais de água em sedimento passando pela biota

⁶ Representação não usual para composto organoclorado

(REMBERGER e colaboradores, 1986). Deve-se ressaltar que, apesar de não ser usual a representação do composto organoclorado como foi representada na FIGURA 06, a mesma é cópia fiel dos seus autores (REMBERGER e colaboradores, 1986 e NEILSON e colaboradores, 1990).

Em 1990, NEILSON e colaboradores avaliaram o efeito do comportamento do meio ambiente em relação aos constituintes clorofenólicos presentes no efluente do processo de branqueamento, constatando que as transformações metabólicas poderiam resultar em síntese desses compostos, sem no entanto torná-los menos tóxicos ou mais fáceis de degradar que os seus precursores. Também avaliaram as reações dos microrganismos anaeróbios presentes em sedimentos anaeróbios contaminados.

De acordo com NEILSON e colaboradores (1990), não há dúvidas sobre a biodegradação de cloroguaiacóis por bactérias. Esses pesquisadores concluíram que, apesar de complexas, as reações causadas pelos organoclorados presentes no efluente do processo de branqueamento ocorrem naturalmente e que cada tipo de composto responde diferentemente, sendo os sedimentos contaminados geralmente ricos em matéria orgânica e altamente anaeróbios. Os sedimentos receberam atenção especial, pois é onde ocorreram mais diretamente as transformações anaeróbias.

Esses estudos comprovaram as pesquisas realizadas por ALLARD e colaboradores (1985) sobre a O-metilação bacteriana em ambientes naturais sujeitos a descargas de cloroguaiacóis.

Em 1991, ALLARD e colaboradores estudaram a decloração de clorocatecóis para culturas anaeróbias enriquecidas com 5-bromovanilina, 5-clorovanilina, catechin e pholorglucinol. Observaram-se patamares de decloração e não a ausência total de cloro. O 3,5-diclorocatecol produziu 3-clorocatecol; 4,5-diclorocatecol produziu 4-clorocatecol; 3,4,5-triclorocatecol produziu ora o 3,5-diclorocatecol, ora o 3,4-diclorocatecol, e o tetraclorocatecol produziu somente o 3,4,6-triclorocatecol.

Avaliando-se o que foi mostrado por essa breve revisão da literatura, deve-se acreditar que a aplicação do processo anaeróbio para a degradação dos compostos organoclorados é tecnicamente viável, conforme demonstrado por DAMIANOVIC

(1997), ALLARD(1991), SOJO (1993); YOUNG & TABAK (1993), NEILSON (1990) entre outros.

4. METODOLOGIA

4.1 - O PROCESSO ANAERÓBIO

4.1.1 - PROJETO DO EXPERIMENTO

Para a aplicação do processo anaeróbio, projetou-se uma série de experimentos aplicando o procedimento desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993) e adaptado para efluentes da indústria de papel e celulose visando avaliar:

- a capacidade de adaptação de lodos/sedimentos diferentes enriquecidos com meio de cultura basal e efluente da etapa do branqueamento da indústria de papel e celulose ao ambiente anaeróbio;
- a capacidade de adaptação e aceitação dos reatores de batelada às diferentes concentrações dos compostos organoclorados;
- a degradação desses compostos em moléculas menores;
- a concentração limite desses compostos que as bactérias podem suportar;

A toxicidade e o potencial de bioacumulação dos clorofenóis são diretamente proporcionais ao número de átomos de cloro por molécula. Verificou-se que, ao diminuir a quantidade de cloro do processo de branqueamento, por exemplo, com o emprego de dióxido de cloro, diminui-se a quantidade de clorofenóis presentes no efluente (EARL e colaboradores, 1990). De acordo com o que foi estudado, escolheram-se um catecol, o tetraclorocatecol presente no estágio de cloração, e um guaiacol, o tetracloroguaiacol presente no estágio de extração alcalina e de difícil

degradação. Ambos os compostos fenólicos clorados são encontrados em quantidades razoáveis em efluentes combinados, conforme mostra a TABELA 02. O fato de possuírem quatro moléculas de cloro permitirá estudar sua degradação em compostos triclorados, diclorados e talvez totalmente sem cloro.

O procedimento desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993) baseava-se na inoculação de MCR's (Master Culture Reactors) composta de meio NMB (nutrientes, mineral e buffer) e etanol como fonte de carbono em ambientes anaeróbios a 35°C, utilizando-se reatores de batelada com tempo de retenção celular de 20 (vinte) dias e um processo de alimentação e descarte de 5% do volume inicial inoculado para a avaliação das concentrações tóxicas por compostos organoclorados que as MCRs suportam. Esse procedimento visava avaliar o comportamento e o efeito de compostos orgânicos tóxicos aplicados em processo de tratamento anaeróbio, avaliando o meio de cultura básico a ser aplicado, as condições físicas e químicas do ambiente anaeróbio e os substratos utilizados. Aplicando-se esse procedimento pode-se estimar os resultados a serem observados quando se aplica os compostos tóxicos

O procedimento adaptado para esse trabalho baseou-se na inoculação de lodo/sedimento enriquecido com meio de cultura BCYT (Basal; Carbonato; Extrato de Levedura - Yeast; Triptona), efluente da indústria de papel e celulose, acetato como fonte de carbono em ambientes anaeróbios a 30°C, utilizando-se reatores de batelada com tempo de retenção celular variável e um processo de alimentação e descarte de 5% do volume inicial inoculado.

As amostras do efluente foram coletadas em uma indústria de papel e celulose nas fases ácidas e alcalina do processo de branqueamento e preservadas em geladeira.

A TABELA 03 apresenta a diferenciação entre os dois tipos de procedimentos.

TABELA 03: Diferenciação entre os procedimentos experimentais.

Procedimento original YOUNG & TABAK (1993)	Procedimento adaptado
MCRs: - Anaeróbio - Meio de cultura NMB - T = 35°C - SRT = 20 dias - descarte/alimentação = 5% V. - Fonte carbono = Etanol	Inoculação: - Anaeróbio - Meio de cultura BCYT - T = 30 °C - SRT variável - descarte/alimentação = 5% V. - Fonte de carbono = Acetato - Lodo/sedimento - Efluente

Os experimentos foram divididos em quatro etapas:

- ETAPA I - Ensaios Preliminares: abordou os ensaios preliminares onde se selecionaram os tipos de lodo/sedimento que melhor se adaptaram ao processo e às modificações realizadas no procedimento desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993). Avaliou-se a adaptação através do monitoramento da produção de gás metano e escolheram-se os tipos de lodo/sedimento para dar continuidade aos experimentos.

- ETAPA II - Testes de Pré-avaliação: com os lodo/sedimento selecionados na etapa anterior, aplicaram-se as concentrações tóxicas diferenciadas dos compostos organoclorados selecionados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol e avaliou-se a atividade relativa dos reatores. Por atividade relativa entende-se a razão entre o acúmulo de gás produzido no reator-teste e o acúmulo de gás produzido no reator de controle no mesmo intervalo de tempo, em porcentagem.

$$AR = \frac{\text{Volume de gás produzido no reator contaminado}}{\text{Volume de gás produzido no reator não contaminado}} * 100$$

As concentrações tóxicas que atingiram atividade relativa igual a 25, 50 e 75% foram selecionadas para a próxima etapa.

- ETAPA III - Teste de Conversão de Substrato: Repetiu-se o procedimento da etapa I para as concentrações selecionadas e avaliou-se a degradação dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, assim como a remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e a produção de gás metano.

- ETAPA IV - Inibição Cinética dos Reatores: Repetiu-se o procedimento da etapa I para as maiores concentrações e, a partir dessas, aumentaram-se gradativamente as concentrações dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol até a inibição completa dos reatores. Nessa etapa, monitorou-se diariamente a produção de gás metano.

As etapas experimentais estão resumidas na TABELA 04:

TABELA 04: Divisão das etapas experimentais:

ETAPA	OBJETIVOS
I	Selecionar o tipo de lodo e/ou sedimento para a aplicação do processo anaeróbio.
II	Aplicar concentrações diferentes dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol para avaliar a atividade relativa (AR).
III	Avaliar a degradação dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol para as concentrações com AR de 25, 50 e 75%.
IV	Aplicar os compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol até a inibição completa dos reatores.

4.1.2. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

O equipamento experimental consistiu na montagem de uma cabine climatizada projetada para ter um isolamento térmico quase perfeito. Para isso optou-se em construí-la por um sanduíche madeira-isopor-madeira com janelas também

isoladas termicamente, construídas em um sanduíche acrílico-ar-acrílico, com uma área de aproximadamente $4,20 \text{ m}^2$, conforme Anexo A. A cabine foi equipada com dois ventiladores médios marca Mallory e dois aquecedores de ambiente elétricos com potência de 1400 W marca Enxuta, controlados por um termostato desenvolvido com o objetivo de manter a temperatura homogênea e constante em toda a cabine. O termostato foi desenvolvido para controlar os aquecedores acionando automaticamente o sistema liga-desliga. Esse sistema foi testado para temperaturas de até 50°C , apresentando variações desprezíveis. Também foi desenvolvido um manômetro eletrônico para controle e medição da pressão interna dos reatores. Para a correção dos volumes de gás em função da variação da pressão barométrica, este último parâmetro foi monitorado constantemente. Todo o instrumental de controle foi projetado e construído no Laboratório de Fenômenos dos Transportes do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP.

Para o monitoramento da produção de gás metano, utilizou-se um cromatógrafo marca GOW-MAC, série 150 Thermal Conductivity Detector e um cromatógrafo gasoso marca HEWLETT - PACKARD 5890 com detector de ionização de chama (FID) com coluna PORAPAK Q de 6 pés de comprimento (1,83 metros).

Para a avaliação da degradação dos compostos organoclorados, utilizou-se um cromatógrafo gasoso marca HEWLETT - PACKARD 5890, com detector de captura de elétrons (ECD), com fonte radioativa de Ni-63, com coluna capilar de sílica fundida 100% metil silicone (Ultra I - HP), 25 metros de comprimento por 32 mm de diâmetro interno e $0,17 \mu\text{m}$ de espessura de filme

Também foram utilizados frascos de soro de 500 ml e 1000 ml usados como reatores, seringas e agulhas descartáveis entre outros.

A FIGURA 07 mostra o esquema do reator de batelada inoculado e ligado ao medidor de pressão eletrônico.

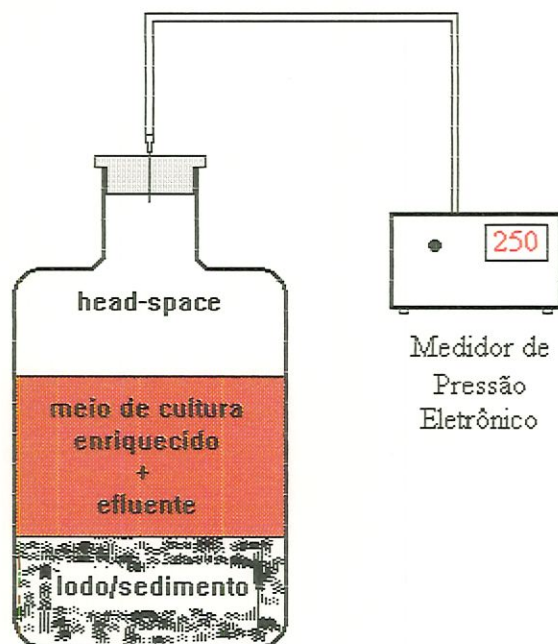


FIGURA 07: Esquema do reator de batelada ligado ao medidor de pressão eletrônico.

4.1.3. DETERMINAÇÕES

A quantificação de gás metano produzido pelos reatores foi medida por meio de um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (FID), que separava os gases na coluna e determinava a “área efetiva” dos mesmos. Com essa área, foi possível determinar o número de moles de metano produzido pelas bactérias metanogênicas através de curvas analíticas apresentada no Anexo B.

A degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol foi medida por um cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons (ECD), onde após a extração desses compostos por processo químico, detectavam-se, por intermédio do tempo de retenção e de curvas analíticas

apresentadas no Anexo B, os compostos organoclorados injetados e os seus metabólitos.

As determinações da DQO (Demanda Química de Oxigênio) foram realizadas pelo método titulométrico com dicromato de potássio e refluxo fechado descrito de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992).

4.1.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1.4.a - Preparação das Soluções Estoque

Denominaram-se soluções estoque, as soluções usadas para enriquecer o lodo/sedimento e/ou as soluções utilizadas no meio de cultura basal. Essas soluções foram desenvolvidas e armazenadas respeitando-se todos os critérios e cuidados necessários à sua elaboração e conservação.

As TABELAS 05, 06, 07, 08, 09 e 10 apresentam as quantificações usadas para a elaboração dessas soluções.

TABELA 05 - Solução de Sulfeto de Sódio 5%

Componentes	Quantidades
	100 ml de água destilada
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5,00 g

TABELA.06 - Solução de Bicarbonato de Sódio 10%

Componentes	Quantidades
	100 ml de água destilada
NaHCO_3	10,00 g

TABELA 07 - Solução Macro Mineral

Componentes	Quantidades 1000 ml de água destilada
KH_2PO_4	6,00 g
NaCl	12,00 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,00 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,60 g

TABELA 08 - Solução Traço Mineral

Componentes	Quantidades 1000 ml de água destilada
ácido nitriloacético (NTA)	12,80 g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,35 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,10 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,024 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,10 g
ZnCl_2	0,10 g
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
H_3BO_3	0,010 g
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,026 g
$\text{NaMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,024 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,12 g
NaCl	1,00 g

TABELA 09- Solução de Acetato (2M)

Componentes	Quantidades 1000 ml de água destilada
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	274 g

TABELA 10 - Solução de Vitamina

Componentes	Quantidades 1000 ml de água destilada
Biotina	0,002 g
Ácido fólico	0,002 g
Tiamina.HCl	0,005 g
Riboflavina	0,005 g
Ácido nicotínico	0,005 g
Pantotenato de cálcio	0,005 g
Piridoxina.HCl	0,010 g
Vitamina B ₁₂	0,0001 g
Ácido lipóico	0,005 g

4.1.4.b. - Preparação do Meio de Cultura BCYT (Basal; Carbonato; Extrato de Levedura - Yeast; Trypticase).

Com as soluções estoques devidamente prontas e armazenadas, diariamente preparava-se o meio de cultura BCYT nas proporções devidamente apresentadas na TABELA 11.

TABELA 11 - Composição do meio BCYT

Componentes	Quantidades
Água destilada	900 ml
Solução Macro Mineral	50 ml
Solução Traço Mineral	10 ml
Solução de Vitaminas	10 ml
NH ₄ Cl	1 g
Extrato de Levedura	0,5 g
Trypticase ¹	0,5 g
KHCO ₃	3,33 g
HEPES	13 g

¹A Trypticase foi substituída pela triptona.

4.1.4.c - Montagem dos reatores

Para a inoculação dos reatores foram utilizados: lodo/sedimento, meio de cultura enriquecido e efluente da indústria de papel e celulose na proporção 30:35:35 em peso. Optou-se por um volume de *head-space* de aproximadamente 30% do volume total do reator. Sendo assim, pesou-se a quantidade de lodo/sedimento necessária para preencher 30% do volume cheio do reator. Adicionaram-se então, o meio de cultura enriquecido e o efluente da indústria de papel e celulose, ambos com 35% do volume cheio do reator. Fluxionou-se nitrogênio por 5 (cinco) minutos no mínimo e lacraram-se os reatores com o cuidado necessário para se manterem as condições de anaerobiose.

4.1.5 - ENSAIOS REALIZADOS

4.1.5.a - Coleta de Lodo/Sedimento

Para essa etapa, primeiramente selecionaram-se os tipos de lodo e sedimento a serem estudados e o local de coleta de cada um. Foram selecionados e coletados os seguintes tipos:

- Lodo Aeróbio: coletado na estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose. Esse lodo, apesar de aeróbio foi escolhido por conter resíduos desse tratamento provenientes da fabricação de papel e celulose.

- Lodo Anaeróbio: proveniente da estação de tratamento de uma indústria de papel que emprega tratamento anaeróbio. Foi usado por estar adaptado ao ambiente anaeróbio e conter resíduos resultantes característicos de efluentes da indústria de papel e celulose.

- Sedimento do Rio Mogi-Guaçu: coletado no fundo do Rio Mogi-Guaçu, no município de Araraquara, SP a jusante do ponto de lançamento da estação de tratamento de uma indústria de papel e celulose. Esse sedimento foi escolhido por receber descarga da estação de tratamento de uma indústria de papel e celulose.

- Sedimento da Lagoa do Diogo: coletado no fundo da Lagoa do Diogo, região alagada do Rio Mogi-Guaçu, situada a montante do ponto de lançamento da

estação de tratamento de uma indústria de papel e celulose, pertencente à Estação Ecológica do Jataí, no município de Luís Antônio, SP. Esse sedimento foi escolhido por ter características conhecidas como resultado de outras pesquisas realizadas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP

- Sedimento do Ribeirão de Caldas: coletado no fundo do Ribeirão de Caldas, no município de Poços de Caldas, MG. Foi escolhido por tratar-se de um ribeirão canalizado, com possível descarga de esgoto doméstico bruto. O ponto de coleta desse sedimento foi dentro do perímetro urbano da cidade.

- Sedimento Marinho: coletado em região salobra, no encontro de água salgada com água doce na Bacia do Macuco, no município de Santos, SP. Foi escolhido por ser apontado, na literatura, como promissor na degradação de compostos organoclorados, NEILSON e colaboradores (1990).

Após a coleta, os lodos/sedimentos foram armazenados em geladeira.

4.1.5.b - ETAPA I - FASE PRELIMINAR

Essa etapa foi realizada em reatores de batelada com capacidade de 500 ml, inoculados em duplicatas com relação ao tipo de lodo e/ou sedimento, alternando-os com fonte de carbono ou não; sempre sob totais condições anaeróbias. Os reatores de 500 ml foram inoculados com 75 ml de lodo e/ou sedimento, 90 ml de meio de cultura basal enriquecido e 90 ml de efluente da indústria de papel e celulose. O volume de *head-space* foi de aproximadamente 50% do volume total. O monitoramento dos reatores foi realizado durante 48 (quarenta e oito) dias, com diferentes tempos de amostragem.

Os reatores inoculados com lodo e/ou sedimento, meio de cultura enriquecido e efluente da indústria de papel e celulose foram denominados Reatores de Controle; já os reatores inoculados com lodo e/ou sedimento, meio de cultura enriquecido, efluente da indústria de papel e celulose e fonte de carbono (solução de acetato 2M) foram denominados Reatores com Acetato.

A quantidade de fonte de carbono adicionada nos reatores foi a necessária para obter-se uma concentração de 40mM.

Nessa etapa, foram utilizados todos os tipos de lodos e sedimentos descritos anteriormente.

4.1.5.c - ETAPA II - TESTE DE PRÉ-AVALIAÇÃO

Essa etapa foi realizada em reatores de batelada com capacidade de 1000 ml inoculados com lodo e/ou sedimento, meio de cultura basal enriquecido, efluente da indústria de papel e celulose e fonte de carbono (solução de acetato 2M), sob condições anaeróbias. Esses ensaios foram realizados com base nos resultados anteriores, onde reatores com capacidade de 1000 ml foram inoculados com 210 ml de sedimento, 245 ml de meio de cultura enriquecido e 245 ml de efluente da indústria de papel e celulose. O volume de *head-space* foi aproximadamente 30% do volume total e o monitoramento foi realizado por 49 (quarenta e nove) dias com tempos de amostragem diferentes para os reatores contaminados com tetraclorocatecol, e por 20 (vinte) dias com tempos de amostragem diferentes para os reatores contaminados com tetracloroguaiacol.

Com base nos resultados da etapa preliminar, utilizaram-se os dois tipos de lodo e/ou sedimento que melhor responderam, sendo eles o Sedimento do Ribeirão de Caldas e o Sedimento Marinho. A quantidade de fonte de carbono adicionada nos reatores também foi aquela necessária para se obter uma concentração de 40mM.

Diariamente, descartavam-se 24 ml do sobrenadante produzido nos reatores ao mesmo tempo em que eram alimentados com a mesma quantidade (24 ml) de solução composta de meio de cultura enriquecido, efluente da indústria de papel e celulose e fonte de carbono preparada na mesma proporção da realizada na inoculação. Vale ressaltar que todos os cuidados foram tomados de modo a não perturbar as condições de anaerobiose.

O monitoramento dos reatores foi feito através da análise cromatográfica dos gases produzidos, efetivamente gás metano. Após a estabilização dos reatores, aplicaram-se dosagens conhecidas dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e

tetracloroguaiacol e avaliou-se a resposta dos reatores a essa contaminação também através da produção de gás metano por aproximadamente 12 (doze) dias. Aplicaram-se as seguintes concentrações de tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol: 25 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l e 400 mg/l, com duplicata da concentração de 25 mg/l para controle de qualidade. Após esse período de tempo, calculou-se a atividade relativa dos reatores e selecionou-se a atividade relativa correspondente a 25, 50 e 75% para o período de 24 (vinte e quatro) horas após a aplicação dos compostos. Estabeleceu-se que os reatores estavam estabilizados quando a produção de gás metano manteve-se aproximadamente constante.

Devido ao grande número de reatores a serem monitorados, decidiu-se realizar esse etapa por partes, trabalhando-se, inicialmente, com os reatores em batelada que foram contaminados com o composto tetraclorocatecol. Devido à demora na estabilização dos mesmos, aproximadamente 49 (quarenta e nove) dias, decidiu-se pela inoculação de reatores “masters” com volume total de aproximadamente 15 litros, mantendo-se as mesmas proporções de sedimento, meio de cultura basal enriquecido e efluente da indústria de papel e celulose para a inoculação.

A montagem desses reatores visava à diminuição do tempo de estabilização quando comparado aos reatores menores (1000 ml). No entanto, a estabilização desses reatores juntamente com o crescimento bacteriano demorou mais que o esperado, aproximadamente um ano. Essa demora ocorreu devido a dificuldades de operação dos mesmos dado o tamanho (muito grande), o processo de alimentação/descarte, a agitação, o volume de *head-space*, entre outros motivos.

A TABELA 12 apresenta a divisão dos reatores com as concentrações de tetraclorocatecol aplicadas, assim como a TABELA 13 apresenta a divisão dos reatores com as concentrações de tetracloroguaiacol aplicadas.

TABELA 12: Divisão dos reatores contaminados com **tetraclorocatecol**.

REATOR	SEDIMENTO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	OBS.
Ca		controle	
Cb		25	
Cc	Ribeirão	50	
Cd	de	100	
Ce	Caldas	200	
Cf		400	
Cg		25	duplicata
Ma		25	
Mb		50	
Mc		100	
Md	Marinho	200	
Me		400	
Mf		controle	
Mg		25	duplicata

TABELA 13: Divisão dos reatores contaminados com tetracloroguaiacol.

REATOR	SEDIMENTO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	OBS.
Ca		100	
Cb		25	
Cc	Ribeirão	25	duplicata
Cd	de	50	
Ce	Caldas	200	
Cf		400	
Cg		controle	
Ma		100	
Mb		25	
Mc		25	duplicata
Md	Marinho	50	
Me		200	
Mf		400	
Mg		controle	

Nessa etapa, também houve uma tentativa de caracterizar-se as bactérias existentes, através de microscopia eletrônica.

4.1.5.d - ETAPA III - TESTE DE CONVERSÃO DE SUBSTRATO

Essa etapa visou avaliar a degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, a remoção de DQO e a produção de gás metano para os reatores contaminados com as concentrações desses compostos estabelecidas pela etapa anterior. Para isso, repetiu-se o procedimento inicial da etapa anterior em reatores de batelada com capacidade de 1000 ml inoculados com 210 ml de sedimento, 245 ml de meio de cultura enriquecido e 245 ml de efluente da indústria

de papel e celulose e fonte de carbono (solução de acetato 2M), sob condições anaeróbias. O volume de *head-space* foi aproximadamente 30% do volume total.

Foram utilizados os mesmos sedimentos - do Ribeirão de Caldas e o Marinho - com a mesma a quantidade de fonte de carbono adicionada nos reatores da etapa I (concentração de 40mM).

O mesmo procedimento de descarte e alimentação, além do monitoramento, foi empregado nessa etapa.

Após a estabilização dos reatores, aplicaram-se as dosagens selecionadas na etapa anterior dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol e avaliou-se a resposta dos reatores à degradação desses compostos por meio da análise cromatográfica da fase líquida dos reatores. Aplicaram-se as seguintes concentrações desses compostos: 50 mg/l, 100 mg/l e 250 mg/l com duplicata da concentração de 50 mg/l para controle de qualidade nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e concentrações de: 40 mg/l, 110 mg/l e 250 mg/l com duplicata da concentração de 40 mg/l para controle de qualidade nos reatores inoculados com sedimento marinho. A TABELA 14 apresenta as concentrações dos compostos organoclorados aplicadas nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, assim como a TABELA 15 apresenta para os reatores inoculados com sedimento marinho.

TABELA 14: Concentração de compostos organoclorados aplicada nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas.

REATOR	COMPOSTO ORGANOCOLORADO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	OBS.
Ca	tetraclorocatecol	40	duplicata
Cb	tetraclorocatecol	40	
Cc	tetraclorocatecol	110	
Cd	tetraclorocatecol	250	
C1	tetracloroguaiacol	40	duplicata
C2	tetracloroguaiacol	40	
C3	tetracloroguaiacol	110	
C4	tetracloroguaiacol	250	
Ccontrole		controle	

TABELA 15: Concentração de compostos organoclorados aplicada nos reatores inoculados com sedimento marinho.

REATOR	COMPOSTO ORGANOCOLORADO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	OBS.
Ma	tetraclorocatecol	50	duplicata
Mb	tetraclorocatecol	50	
Mc	tetraclorocatecol	100	
Md	tetraclorocatecol	250	
M1	tetracloroguaiacol	50	duplicata
M2	tetracloroguaiacol	50	
M3	tetracloroguaiacol	100	
M4	tetracloroguaiacol	250	
Mcontrole		controle	

Como para essa fase também se avaliou a degradação dos compostos organoclorados e a DQO (Demanda Química de Oxigênio), após a contaminação

coletaram-se 15 (quinze) ml de sobrenadante por reator para a realização dessas análises. As coletas foram realizadas de modo a conservar as condições de anaerobiose dos reatores; no seguinte espaço de tempo:

- 1^a. Amostra: coletada no sétimo dia após a contaminação;
- 2^a. Amostra: coletada no décimo quarto dia após a contaminação;
- 3^a. Amostra: coletada no vigésimo primeiro dia após a contaminação;
- 4^a. Amostra: coletada no vigésimo oitavo dia após a contaminação;
- 5^a. Amostra: coletada no quadragésimo segundo dia após a contaminação;
- 6^a. Amostra: coletada no quinquagésimo sexto dia após a contaminação.

As amostras coletadas foram armazenadas em geladeira para a realização das análises.

4.1.5.e - ETAPA IV - INIBIÇÃO CINÉTICA DOS REATORES.

Essa etapa visou determinar as concentrações dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, que causavam a inibição completa dos reatores. Para isso, repetiu-se o procedimento inicial das etapas anteriores em reatores de batelada com capacidade de 1000 ml, que foram inoculados com 210 ml de sedimento do Ribeirão de Caldas e com sedimento marinho, 245 ml de meio de cultura basal enriquecido e 245 ml de efluente da indústria de papel e celulose. O volume de *head-space* foi aproximadamente 30% do volume total e o monitoramento foi realizado por 65 (sessenta e cinco) dias com tempos de amostragem diferentes. A quantidade de fonte de carbono (solução de acetato 2M) adicionada nos reatores foi a mesma das etapas anteriores (concentração de 40mM), e repetiu-se o procedimento de descarte e alimentação diária.

Após a estabilização dos reatores, adicionaram-se concentrações conhecidas dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol; e tetracloroguaiacol da seguinte maneira:

Reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas:

- Reator A: reator contaminado com tetraclorocatecol;
- Reator I: reator contaminado com tetracloroguaiacol;

- Reator Controle: reator sem tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol.

Reatores inoculados com sedimento marinho:

- Reator A: reator contaminado com tetraclorocatecol;

- Reator 1: reator contaminado com tetracloroguaiacol;

- Reator Controle: reator sem tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol.

Aplicou-se inicialmente uma concentração de 400 mg/l dos compostos em seus respectivos reatores e, a cada dois dias, adicionavam-se mais 200 mg/l de cada composto, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol. No oitavo dia, devido ao término nos compostos organoclorados, adicionaram-se 100 mg/l de tetracloroguaiacol nos seus respectivos reatores e 200 mg/l de tetraclorocatecol. Com o término dos compostos, mantiveram-se os reatores operando estritamente em batelada, quando se abandonou o processo descarte-alimentação numa tentativa de conservar a matéria orgânica presente nos mesmos e manteve-se o reator de controle, sem a aplicação dos compostos organoclorados para comparação de resultados entre eles.

Vale ressaltar que, em todas as etapas onde o processo de alimentação e descarte foi empregado, os mesmos eram interrompidos quando se iniciava a dosagem de organoclorados. Os resultados foram comparados com os reatores de controle, reatores não contaminados com os compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol.

A TABELA 16 apresenta um resumo das variações das condições de trabalho para as várias etapas experimentais.

TABELA 16: Variação das condições de trabalho das etapas experimentais.

Etapas	Tipo de lodo/ sedimento	Fonte Carbono (Acetato)		Concentração de Organoclorado	
		sem	com	tetraclorocatecol (mg/l)	tetracloroguaiacol (mg/l)
I	Rio Mogi-Guaçu	X	X	-	-
	Lagoa do Diogo	X	X	-	-
	Ribeirão de Caldas	X	X	-	-
	Marinho	X	X	-	-
	Lodo Aeróbio	X	X	-	-
	Lodo Anaeróbio	X	X	-	-
II	Ribeirão de Caldas		X	0 / 25 / 50 / 100 / 200 / 400	0 / 25 / 50 / 100 / 200 / 400
	Marinho		X	0 / 25 / 50 / 100 / 200 / 400	0 / 25 / 50 / 100 / 200 / 400
III	Ribeirão de Caldas		X	0 / 40 / 110 / 250	0 / 40 / 110 / 250
	Marinho		X	0 / 50 / 100 / 250	0 / 50 / 100 / 250
IV	Ribeirão de Caldas		X	> 400	> 400
	Marinho		X	> 400	> 400

4.2 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

4.2.1. GÁS METANO

Para a análise cromatográfica do gás metano produzido nos reatores, utilizaram-se dois cromatógrafos diferentes. O cromatógrafo marca GOW-MAC usava somente nitrogênio como gás de arraste e foi utilizado nas seguintes condições:

- vazão do gás de arraste (N₂): 1 ml/s



- temperatura do detector: 50 °C
- temperatura do injetor: 50 °C
- volume de injeção: 0,5 ml

Para a calibração, utilizou-se a injeção de volumes conhecidos de gás carbônico (CO₂) e gás metano (CH₄) puros conforme Anexo B.

As amostras injetadas foram retiradas diretamente do volume de *head-space* dos reatores, e obtiveram-se cromatogramas típicos, conforme a FIGURA 08, onde o primeiro pico detecta o gás de arraste (N₂), o segundo detecta o gás carbônico (CO₂) e o terceiro o gás metano (CH₄).

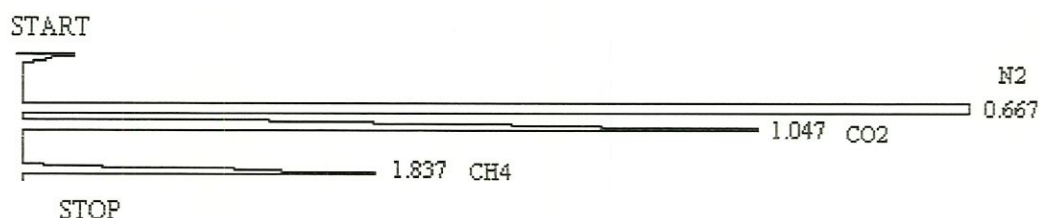


FIGURA 08: Cromatograma típico para a detecção do gás carbônico (CO₂) e do gás metano (CH₄) no cromatógrafo GOW-MAC.

No cromatógrafo marca HP5890 com detector de ionização de chama (FID), utilizou-se uma coluna PORAPAK Q com 6 ft de comprimento (1,83 metros) nas seguintes condições:

- vazão do gases de arraste:
 - Nitrogênio (N₂) = 0,5 ml/s
 - Nitrogênio (N₂) + Ar sintético = 5,5 ml/s
 - Nitrogênio (N₂) + Ar sintético + Hidrogênio (H₂) = 6,0 ml/s
- temperatura do detector: 150 °C
- temperatura do injetor: 130 °C
- temperatura do forno: 130 °C
- volume de injeção: 0,5 ml

Para a calibração, utilizou-se a injeção de volumes conhecidos de gás metano (CH_4) puro conforme Anexo B.

As amostras injetadas foram retiradas diretamente do volume de *head-space* dos reatores, e obtiveram-se cromatogramas típicos conforme a FIGURA 09, onde o único pico detecta o gás metano (CH_4).



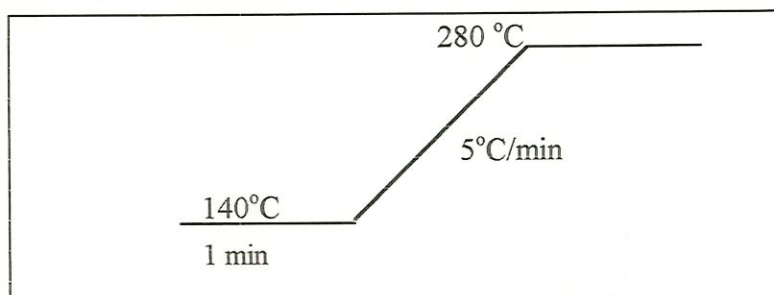
FIGURA 09: Cromatograma típico para a detecção do gás metano (CH_4) no cromatógrafo HP5890.

4.2.2 - ORGANOCLORADOS

Para a análise cromatográfica dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, utilizou-se um cromatógrafo HP5890 com detector de captura de elétrons (ECD) com fonte radioativa de Ni-63 com coluna capilar de sílica fundida 100% metil silicone (Ultra I - HP), 25 metros de comprimento por 0,32 mm de diâmetro interno e 0,17 μm de espessura de filme operando nas seguintes condições:

- vazão do gases de arraste: - Nitrogênio (N_2), ultra puro = 60 ml/min
- taxa “split” = 1:15
- temperatura do detector: 300 °C
- temperatura do injetor: 280 °C
- temperatura do forno: 140 °C
- volume de injeção: 1 μl

- diagrama de operação:



Para a curva de calibração utilizou-se a injeção de amostras dos compostos organoclorados conhecidas e derivatizadas com solução etérea de diazometano, conforme o Anexo B. Para a injeção das amostras líquidas retiradas dos reatores, foi necessária a extração desses compostos antes. Em ambos os casos, como se utilizou uma taxa “split” de 1:15, teremos que somente 1/15 da amostra injetada era conduzida à coluna. Após a extração dos compostos e sua injeção, obtiveram-se cromatogramas típicos conforme as FIGURAS 10 e 11.

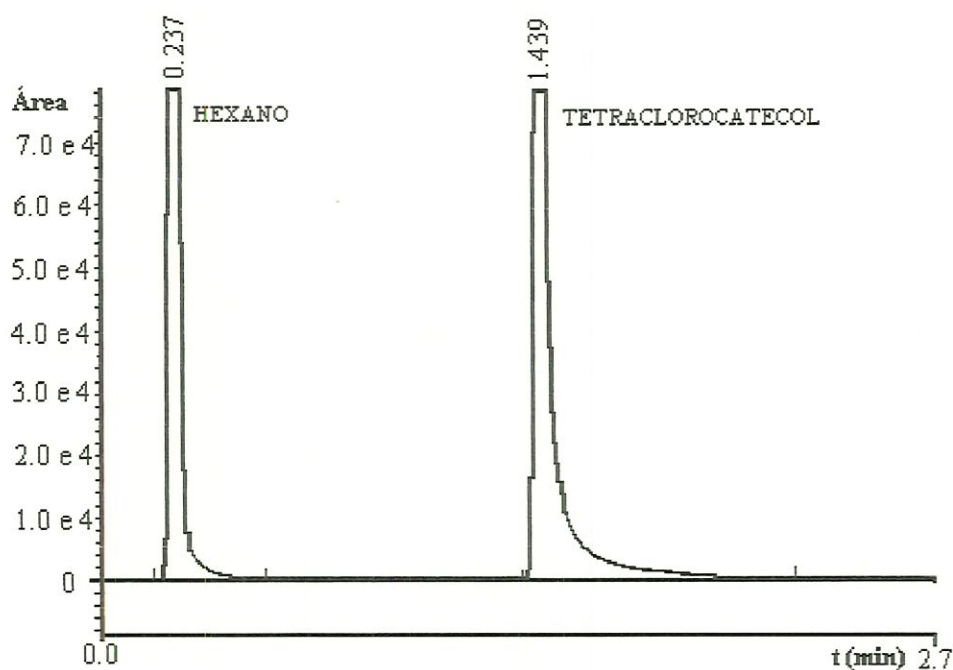


FIGURA 10: Cromatograma típico para a detecção do composto organoclorado, TETRACLOROCATECOL.

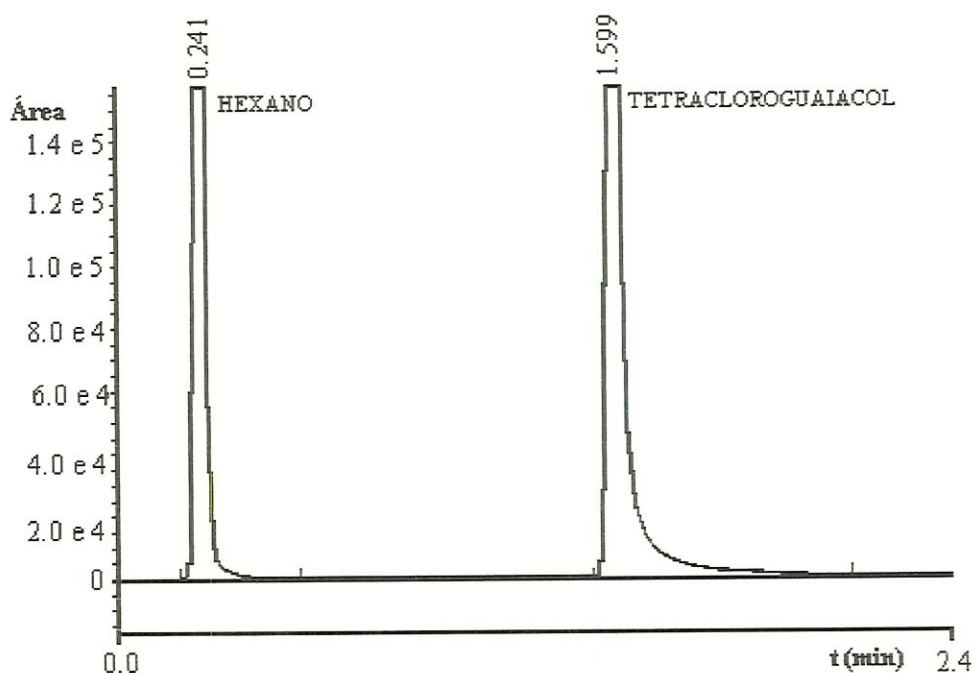


FIGURA 11: Cromatograma típico para a detecção do composto organoclorado, TETRACLOROGUAIACOL.

4.2.2.a - Procedimentos para a Extração dos Compostos Organoclorados.

Em dez mililitros de amostra líquida coletada nos reatores, adicionavam-se uma gota de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), 0,001 g de cloreto de sódio (NaCl) e 3,5 ml de hexano grau HPLC.

Agitava-se manualmente por aproximadamente um minuto e levava-se a mistura para centrifugar por cinco minutos a 16.000 rpm. Após a centrifugação, retirava-se um mililitro da fase orgânica devidamente separada e adicionava-se um mililitro de solução etérea de diazometano. Evaporava-se a mistura sob fluxo de nitrogênio para um mililitro e injetava-se 1 μ l dessa amostra no cromatógrafo.

4.2.2.b - Procedimentos para a preparação da solução etérea de diazometano.

Em um béquer de plástico, pesam-se dois gramas de KOH, dissolvem-se 50 ml de etanol concentrado e reservam-se.

Pesam-se aproximadamente dois gramas de Diazald, que são transferidas para um balão de destilação em banho de gelo. Adicionam-se, nele, 30 ml de éter etílico e

10 ml da solução KOH-etanol reservada. Retira-se o balão do banho de gelo e aquece-se com água quente a aproximadamente 50 °C.

A solução “destilada” é a solução etérea de diazometano, e deve ser utilizada imediatamente, não podendo ser armazenada. O preparo dessa solução deve ser realizado em capela equipada com sistema de exaustão e, durante a destilação, deve-se evitar a proximidade com a capela. Esses cuidados se devem às propriedades cancerígenas do diazometano.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - O PROCESSO ANAERÓBIO

5.1.1 - ETAPA I - ENSAIOS PRELIMINARES

Esses ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de adaptação de vários tipos de lodo e/ou sedimentos coletados às condições anaeróbias.

Em todas as etapas experimentais, a taxa média de produção de gás metano foi calculada como:

$$\text{Taxa média de produção} = \frac{\left(\frac{\mu\text{mol CH}_4}{\text{Volume injetado}} \right) * \text{Volume head - space}}{\Delta t}$$

onde: Taxa média de produção = $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$;

$\mu\text{mol CH}_4$ = produção de gás metano medida por cromatografia;

Volume injetado = 0,5 ml (volume injetado para análise cromatográfica);

Volume *head-space* = 250 ml (reatores com capacidade de 500 ml) ou 300 ml (reatores com capacidade de 1000 ml);

Δt = intervalo de tempo entre as análises cromatográficas (24 horas).

Verificou-se que as respostas foram bem diferenciadas, tanto para o tipo de lodo e/ou sedimento quanto para o inóculo do reator com ou sem adição de acetato, conforme se observa nas FIGURAS 12 e 13.

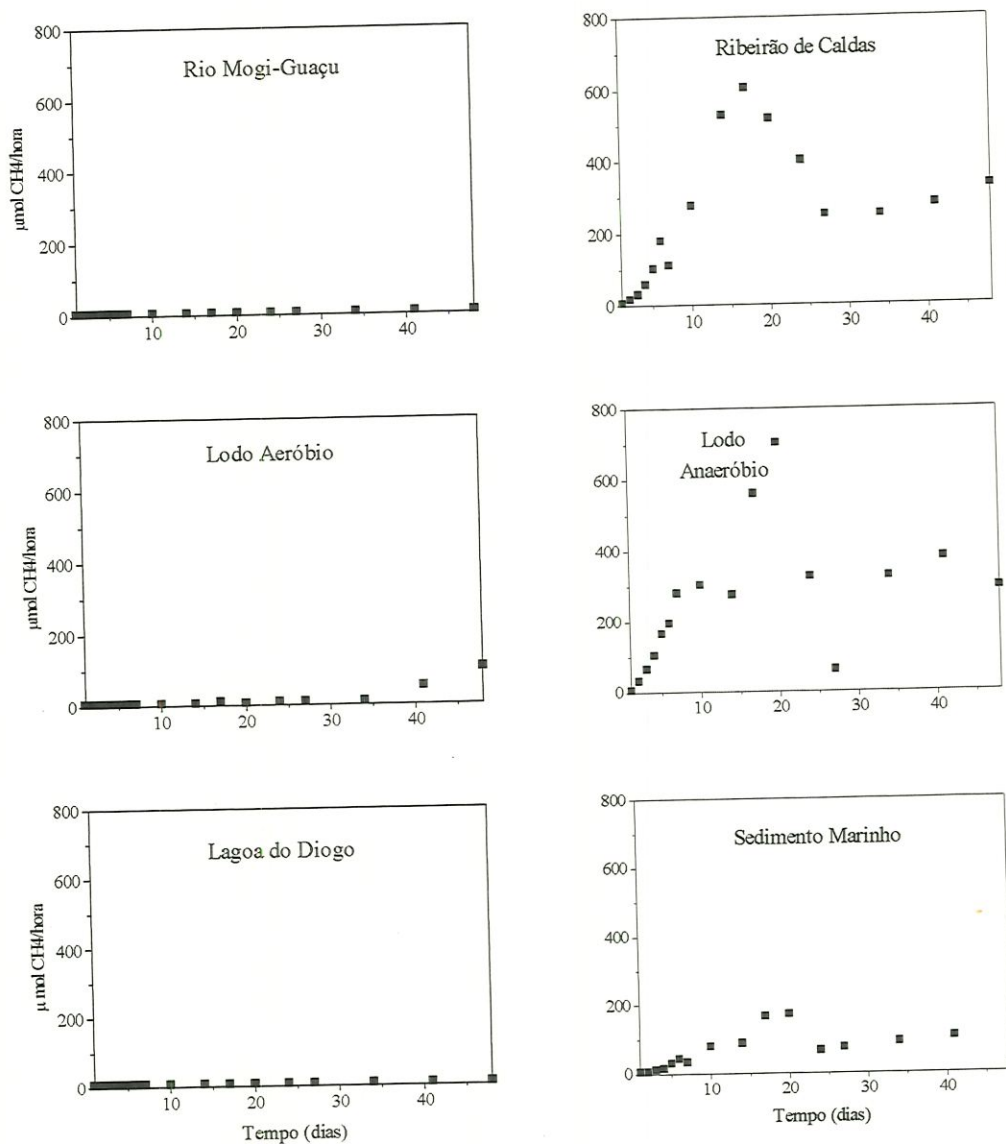


FIGURA 12: Resultados dos ensaios preliminares com reatores de controle no período de 13/07/1995 a 31/08/1995 – taxa média de produção de metano em função do tempo.

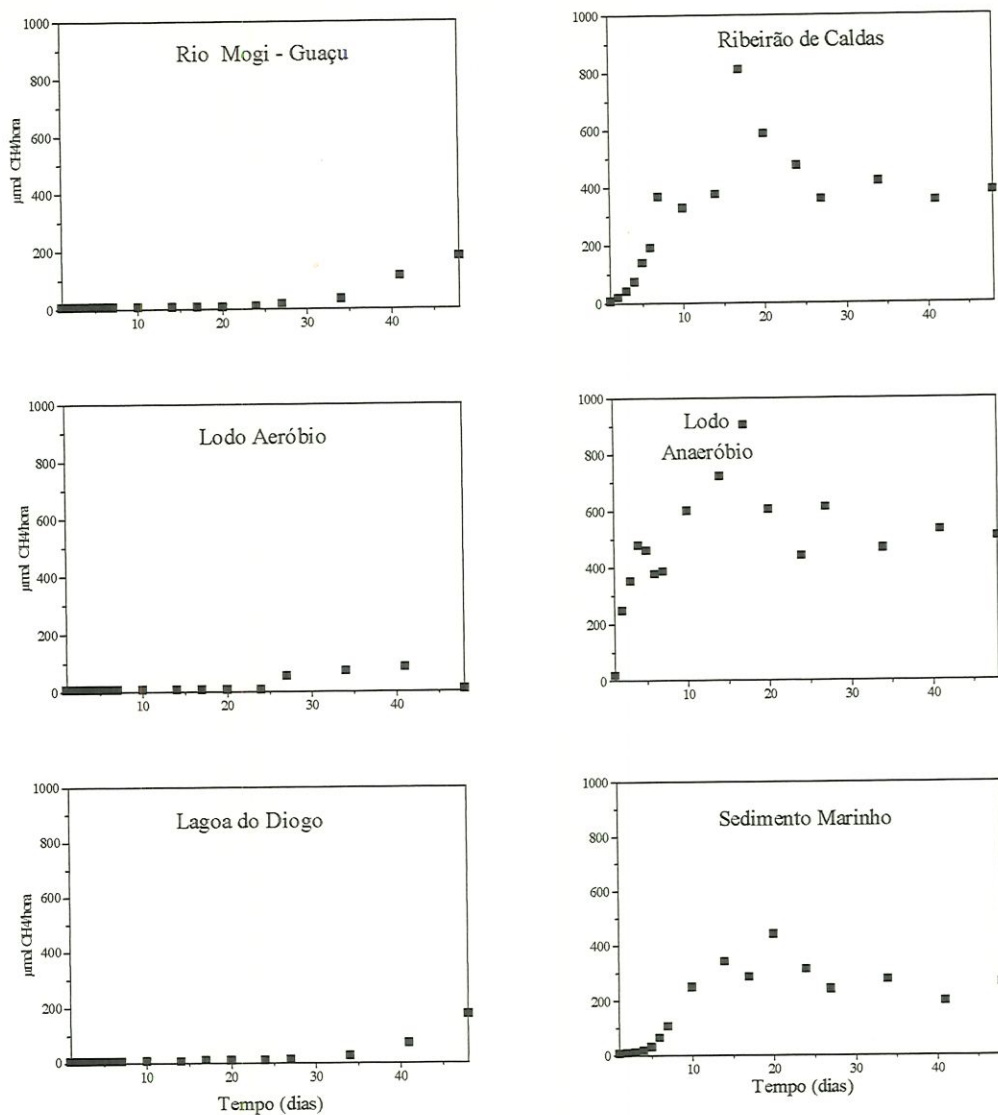


FIGURA 13: Resultados dos ensaios preliminares com reatores com acetato como fonte de carbono no período de 13/07/1995 a 31/08/1995 – taxa média de produção de metano em função do tempo.

Observando-se a FIGURA 12, verifica-se que os reatores inoculados com sedimentos do Rio Mogi-Guaçu, da lagoa do Diogo e com lodo aeróbio não responderam satisfatoriamente ao tratamento. No entanto, o reator inoculado com sedimento marinho obteve um pico de taxa média de produção de aproximadamente 200 micromoles de gás metano por hora; o reator inoculado com lodo anaeróbio produziu cerca de 700 micromoles por hora e o reator com sedimento do Ribeirão de Caldas chegou a 600 micromoles por hora.

A FIGURA 13 mostra que os reatores inoculados com acetato como fonte de carbono e com sedimentos do Rio Mogi-Guaçu, da lagoa do Diogo e com lodo aeróbio também não responderam ao tratamento. O reator inoculado com sedimento marinho forneceu uma produção máxima de gás metano próxima de 500 micromoles por hora; o reator com lodo anaeróbio chegou a 900 micromoles de gás metano por hora e o reator com sedimento de Ribeirão de Caldas produziu aproximadamente 850 micromoles desse gás por hora.

Observa-se que todos os reatores dessa fase melhoraram seu desempenho quando se adicionou a fonte de carbono ao inóculo, inclusive aqueles que não responderam favoravelmente ao tratamento. O reator inoculado com sedimento marinho e acetato teve um aumento de aproximadamente 100% da produção de moles de gás metano, quando comparado ao reator de controle. Os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e com lodo anaeróbio quando acrescidos da fonte de carbono, melhoraram em torno de 35% a sua produção de gás metano.

Analisando-se os resultados e considerando-se que o lodo anaeróbio possuía origem desconhecida dificultando assim novas coletas, optou-se por selecionar o sedimento marinho e o sedimento do Ribeirão de Caldas para prosseguir com os experimentos.

5.1.2. ETAPA II - TESTES DE PRÉ-AVALIAÇÃO

5.1.2.a - TETRACLOROCATECOL

Esses ensaios foram realizados a partir dos resultados anteriores com um tempo de 49 dias, necessário para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, conforme mostra a FIGURA 14 para os diversos reatores; e para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento marinho, de acordo com a FIGURA 15 também, para os vários reatores.

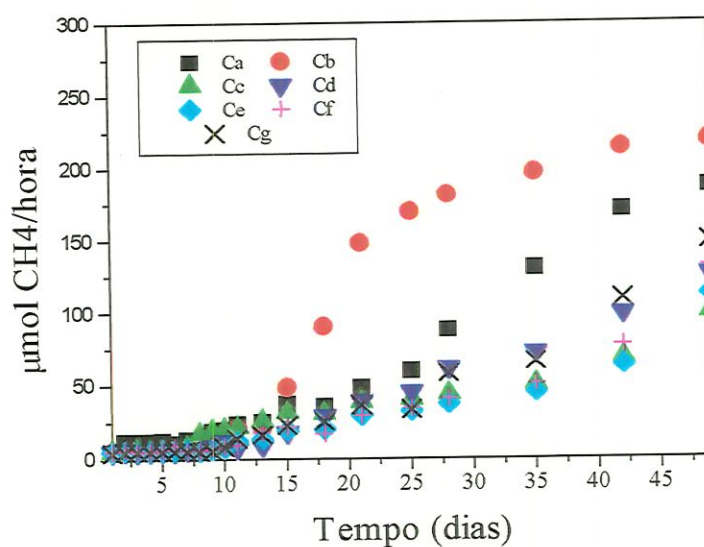


FIGURA 14: Acompanhamento do processo de estabilização em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, sem aplicação do contaminante, no período de 16/10/95 a 05/12/95 – taxa média de produção de metano em função do tempo.

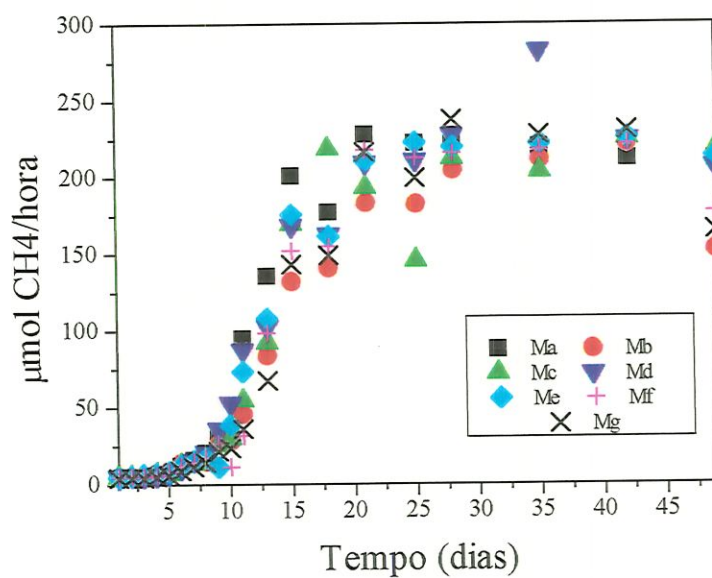


FIGURA 15: Acompanhamento do processo de estabilização em reatores inoculados com sedimento marinho, sem aplicação do contaminante, no período de 16/10/95 a 05/12/95 – taxa média de produção de metano em função do tempo.

Nota-se que, após 49 dias, os reatores inoculados com sedimento marinho parecem estáveis, o que não ocorre com os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas. No entanto, para que fosse dada sequência ao processo de contaminação com organoclorados, a fase de adaptação foi considerada terminada. Os dois tipos de inóculos deveriam receber o mesmo tratamento e no mesmo período para que os experimentos fossem viáveis.

Após a estabilização dos reatores, adicionaram-se concentrações conhecidas de composto organoclorado, tetraclorocatecol, conforme apresentado na TABELA 12.

Os resultados obtidos após a contaminação dos reatores, realizada no dia 04 de dezembro de 1995, permitiram avaliar-se a resposta desses reatores quanto à produção de gás metano em função da concentração dos organoclorados. Ressalte-se, ainda que, após a adição do composto organoclorado, abandonou-se o processo de descarte e alimentação numa tentativa de conservar a matéria orgânica presente no reator. Preservou-se um reator, denominado reator de controle, sem o composto organoclorado para a comparação de resultados entre eles. Na FIGURA 16 pode-se observar as respostas dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas desde a inoculação até o término dessa fase experimental; assim como, na FIGURA 17, observam-se as respostas para essa mesma fase dos reatores inoculados com sedimento marinho.

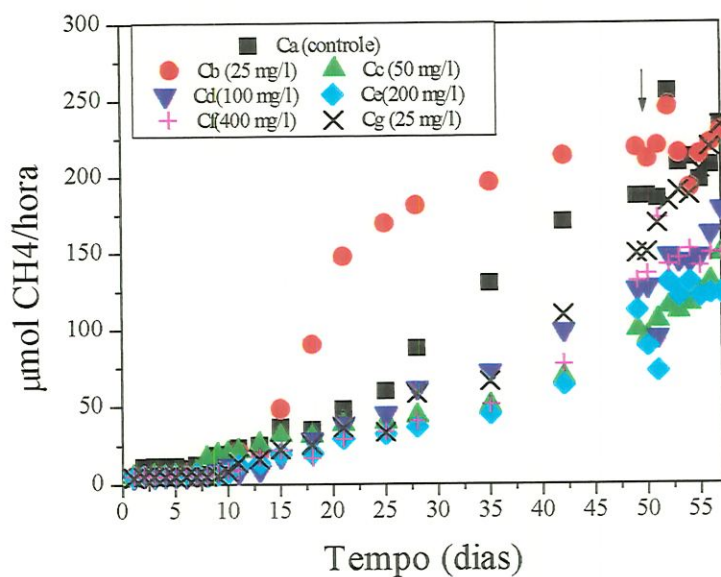


FIGURA 16: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 16/10/95 a 15/12/95.

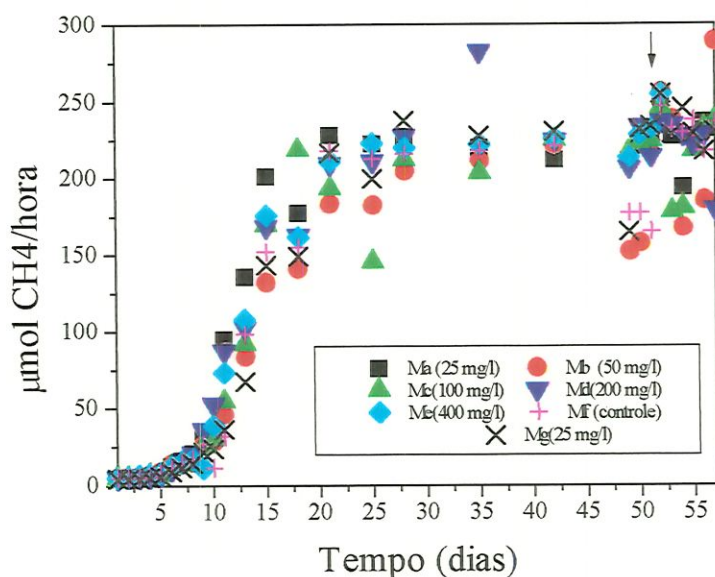


FIGURA 17: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 16/10/95 a 15/12/95.

O composto organoclorado, tetraclorocatecol, foi adicionado no quadragésimo nono dia para os reatores inoculados com ambos os sedimentos - Ribeirão de Caldas e marinho.

5.1.2.b - TETRACLOROGUAIACOL

Esses ensaios foram realizados com base nos resultados anteriores em um tempo de 20 dias, necessário para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e com sedimento marinho. O tempo de estabilização foi menor nessa fase devido à inoculação inicial de reatores “masters” e sua posterior divisão em reatores menores, com capacidade de 1000 ml.

Após a estabilização dos reatores, adicionaram-se concentrações conhecidas de composto organoclorado, tetracloroguaiacol, conforme apresentado na TABELA 13.

Com os resultados obtidos após a contaminação dos reatores, realizada no dia 12 de abril de 1997, avaliou-se a resposta desses reatores quanto à produção de gás metano para essas concentrações. Ressalte-se, ainda, que, após a adição do composto organoclorado, abandonou-se o processo descarte e alimentação numa tentativa de conservar a matéria orgânica presente no mesmo, e ainda preservou-se um reator, denominado reator de controle, sem o composto organoclorado para comparação de resultados entre eles. Na FIGURA 18, podem-se observar as respostas dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas desde a inoculação até o término dessa fase experimental; assim como na FIGURA 19 observam-se as respostas para essa mesma fase dos reatores inoculados com sedimento marinho.

Com os resultados obtidos após a contaminação dos reatores com o composto organoclorado, calculou-se a atividade relativa dos reatores. Por atividade relativa entende-se a razão entre o acúmulo de gás produzido no reator contaminado e o acúmulo de gás produzido no reator não contaminado.

$$AR = \frac{\text{Volume de gás produzido no reator contaminado}}{\text{Volume de gás produzido no reator não contaminado}} * 100$$

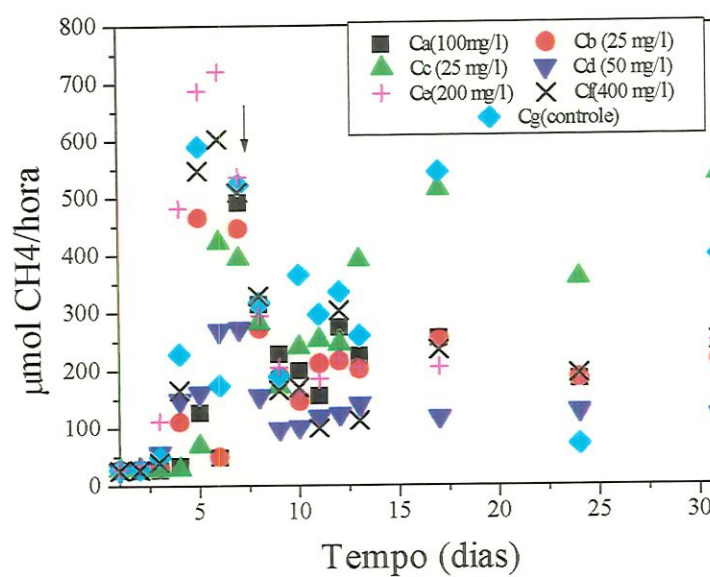


FIGURA 18: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 24/03/97 a 24/04/97.

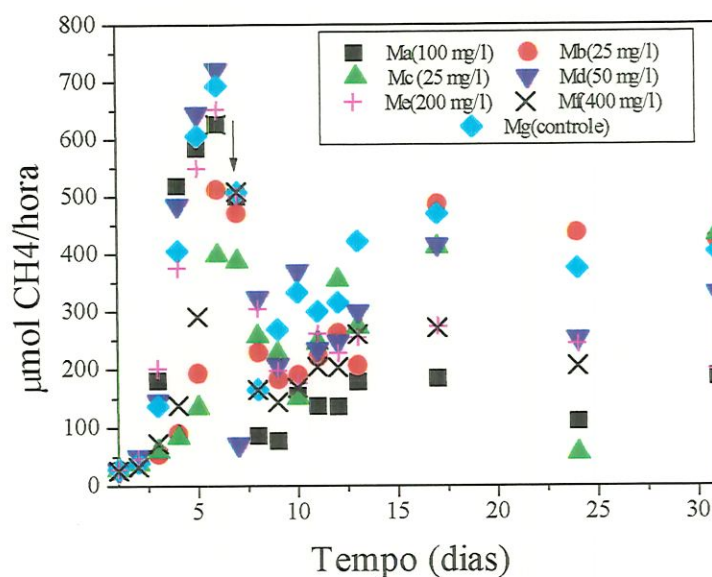


FIGURA 19: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação, no período de 24/03/97 a 24/04/97.

O composto organoclorado, tetracloroguaiacol, foi adicionado no oitavo dia para os reatores inoculados com ambos os sedimentos - Ribeirão de Caldas e marinho.

Nas FIGURAS 20 e 21, podem-se observar os valores da atividade relativa para ambos os compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, assim como nas FIGURAS 22 e 23 podem-se observar os valores da atividade relativa também para ambos os compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, nos reatores inoculados com sedimento marinho.

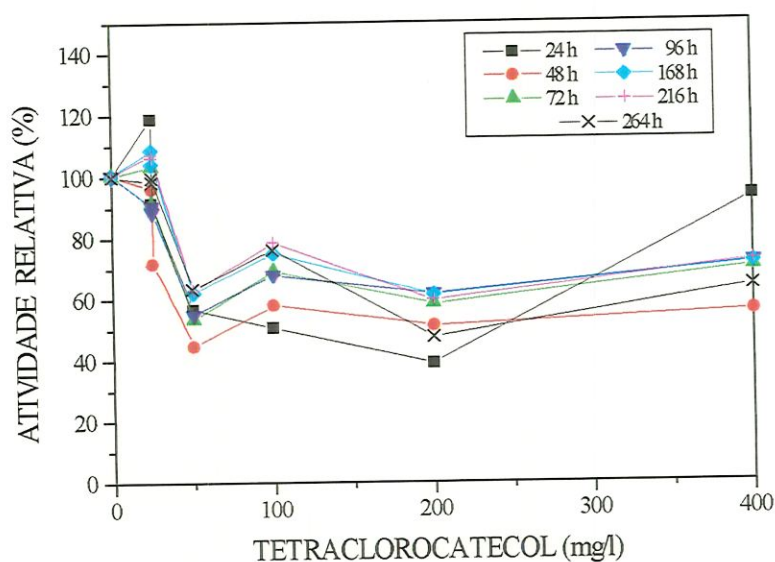


FIGURA 20: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

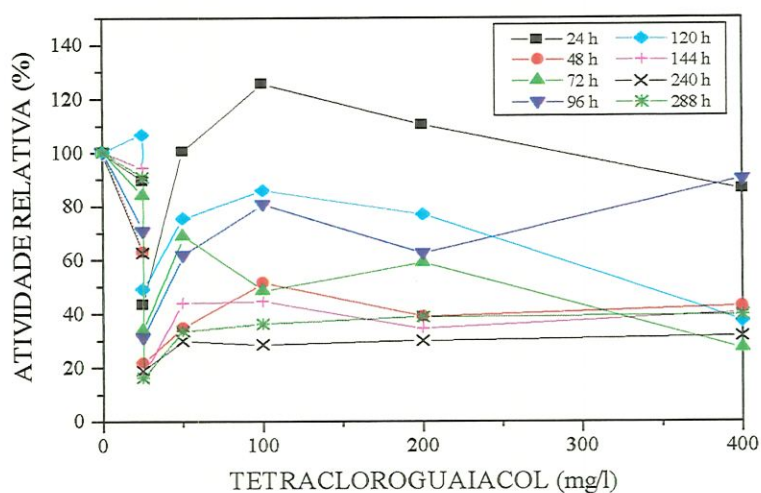


FIGURA 21: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

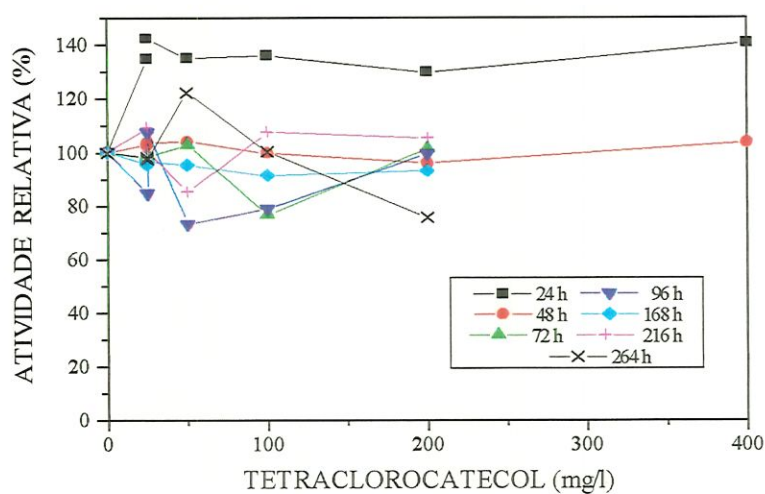


FIGURA 22: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

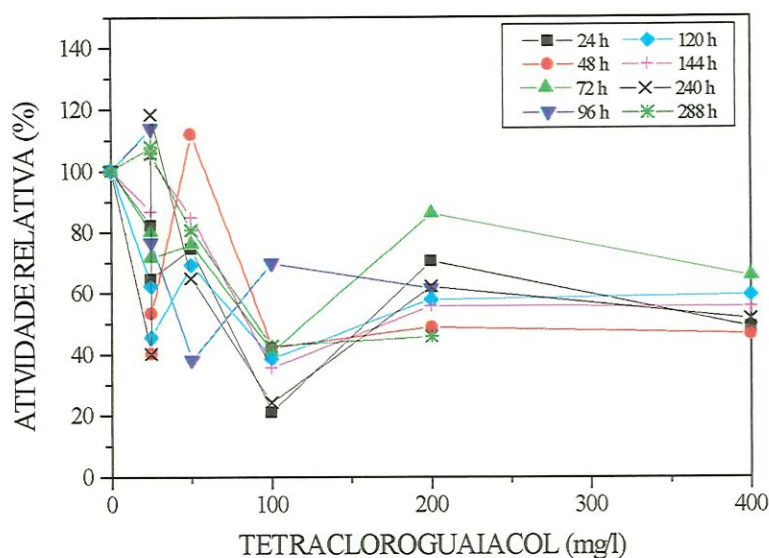


FIGURA 23: Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

De acordo com o procedimento experimental desenvolvido por YOUNG & TABAK (1993), devem ser selecionadas para a ETAPA III - Teste de Conversão de Substrato - as concentrações de compostos organoclorado correspondentes a 25, 50 e 75% da atividade relativa após 24 (vinte e quatro) horas da contaminação dos reatores.

Assim sendo, para os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas (FIGURAS 20 e 21), determinaram-se as concentrações de 40, 110 e 250 mg/l para os dois compostos. Para os reatores inoculados com sedimento marinho (FIGURAS 22 e 23), determinaram-se as concentrações de 50, 100 e 250 mg/l também para os dois compostos. As concentrações determinadas pela atividade relativa foram utilizadas na etapa II.

Na FIGURA 22, pode-se observar que, após 48 (quarenta e oito) horas de injeção, perdeu-se o reator contaminado com 400 mg/l de tetraclorocatecol. Essa perda ocorreu devido à “explosão” do reator.

Nas FIGURAS 24 e 25, pode-se observar a variação da atividade relativa para ambos os compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol em função do tempo para os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, assim como, nas FIGURAS 26 e 27, pode-se observar a variação da atividade relativa também para ambos os compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol em função do tempo para os reatores inoculados com sedimento marinho.

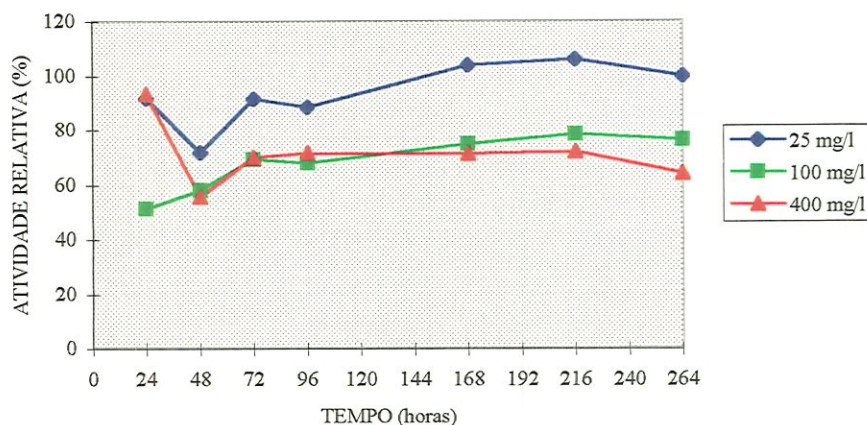


FIGURA 24: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

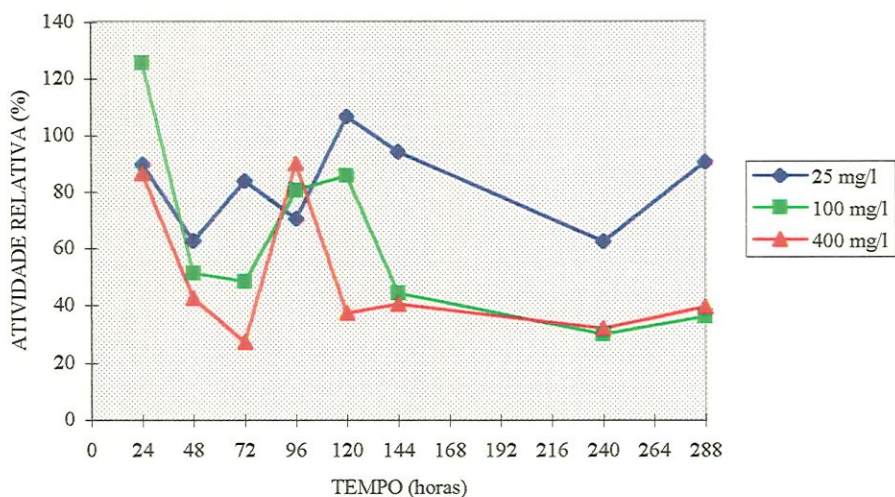


FIGURA 25: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

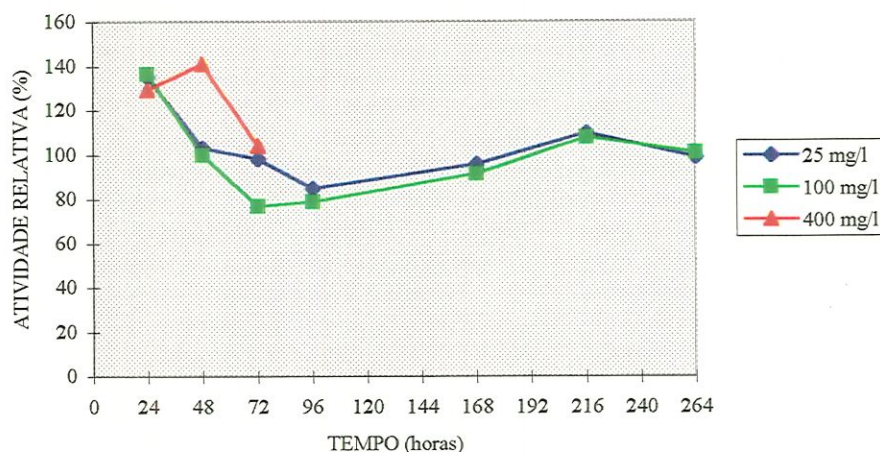


FIGURA 26: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

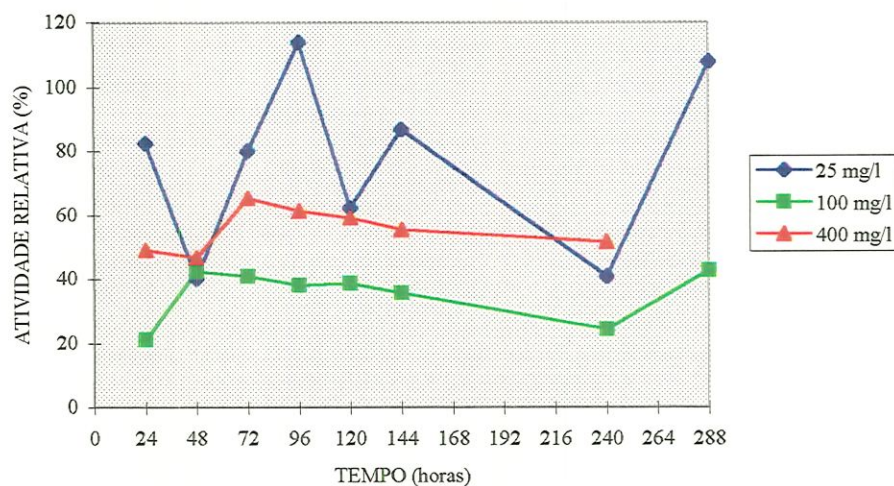


FIGURA 27: Variação da Atividade Relativa calculada para reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol em função do tempo durante a Etapa II - Teste de pré-avaliação.

5.1.2.c - ANÁLISE MICROSCÓPICA

Foram realizadas análises microscópicas para avaliar as bactérias presentes nos reatores empregadas nessa etapa. Essa análise foi feita em um microscópio óptico Olympus modelo BH-2, examinando-se amostras de lodo e/ou sedimento retiradas dos reatores. Foram feitas várias tentativas de fotografá-las, tanto no sedimento do Ribeirão de Caldas quanto no sedimento marinho. No entanto, encontrou-se bastante dificuldade para a execução das fotografias devido às características do material, de cor elevada e com grande quantidade de material coloidal escuro. No entanto conseguiu-se caracterizar as bactérias.

Primeiramente, analisaram-se os reatores de controle e os reatores contaminados com 25 mg/l de tetraclorocatecol. Nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, observaram-se a não fluorescência das bactérias e a presença de bacilos, como mostram as FIGURAS 28 e 29.

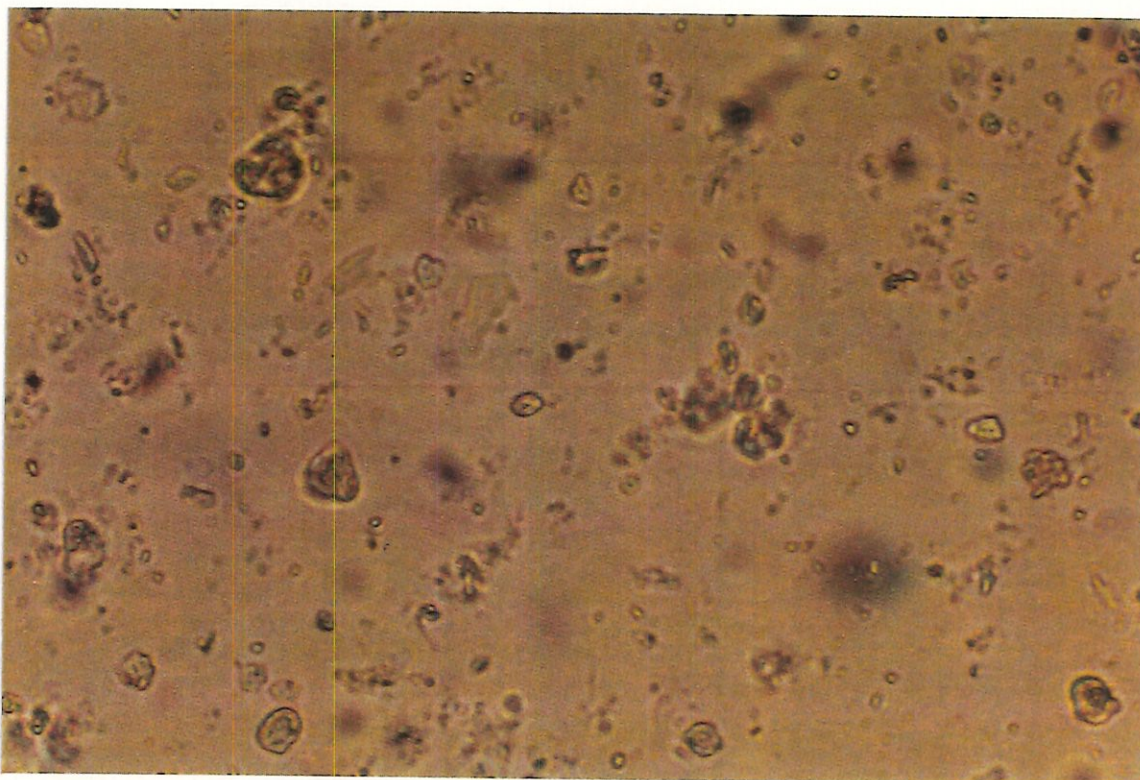


FIGURA 28: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas em 05/12/1995 com presença de bacilos e sarcinas - Contraste.



FIGURA 29: Aspecto geral do material retirado do reator de controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas em 05/12/1995, com presença de sarcinas - Microscopia Comum.

Não se observaram diferenças ou variações nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, porém contaminados com tetraclorocatecol. Em ambos os casos, considerou-se esse sedimento como sendo “pobre” em microrganismos.

Para os reatores inoculados com sedimento marinho, conseguiu-se uma melhor caracterização dos microrganismos, inclusive com algumas bactérias que fluoresceram, indicando uma possível presença de bactérias metanogênicas..

No reator de controle, observou-se a presença de bacilos e filamentos grandes e com pontuações, conforme mostram as FIGURAS 30, 31 e 32.

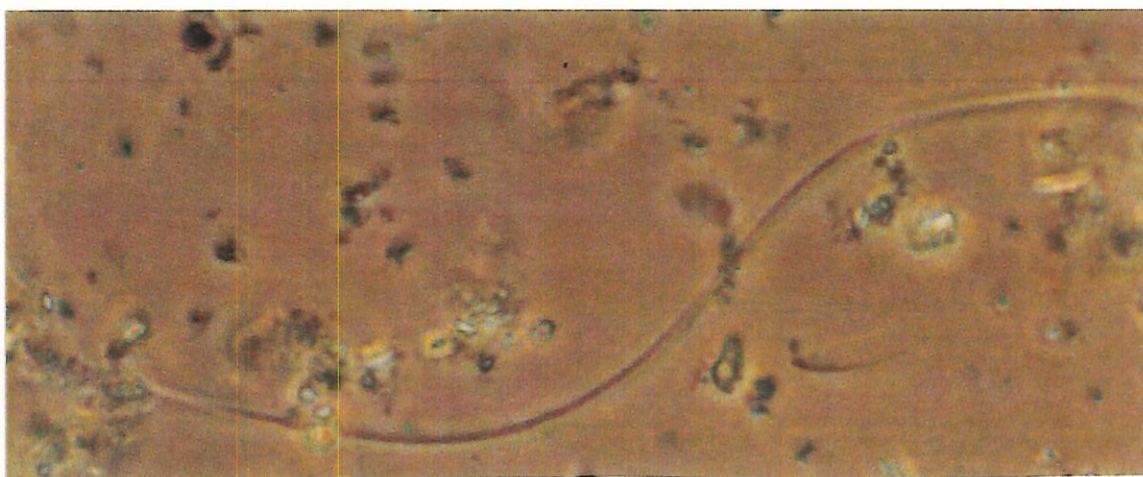


FIGURA 30: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 05/12/1995, com presença de filamentos grandes - Contraste.

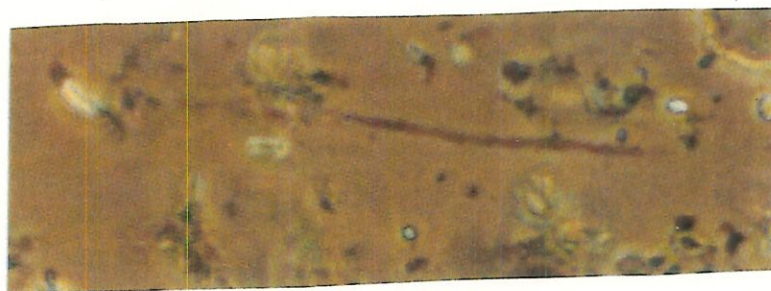


FIGURA 31: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 05/12/1995, com presença de filamentos com pontuação - Contraste.

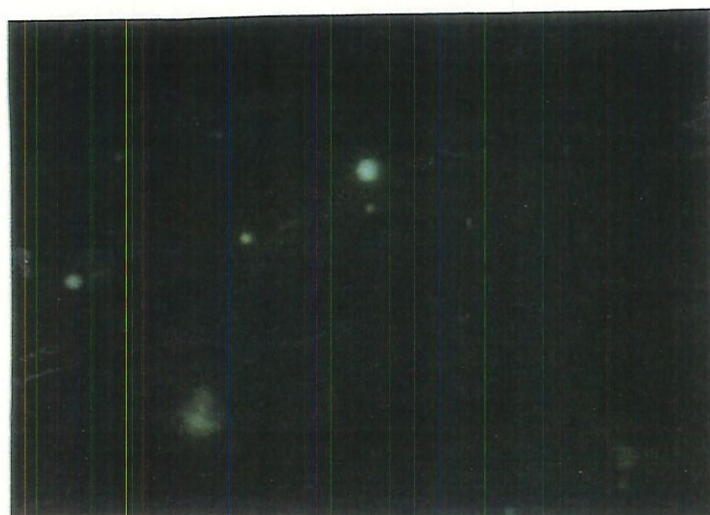


FIGURA 32: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 05/12/1995, com presença de cocos - Fluorescência.

No reator contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol, observaram-se melhor o aspecto “sujo” do sedimento (FIGURA 33) e também um maior grau de fluorescência do mesmo (FIGURAS 34 e 35). O composto organoclorado favoreceu a fluorescência das bactérias.

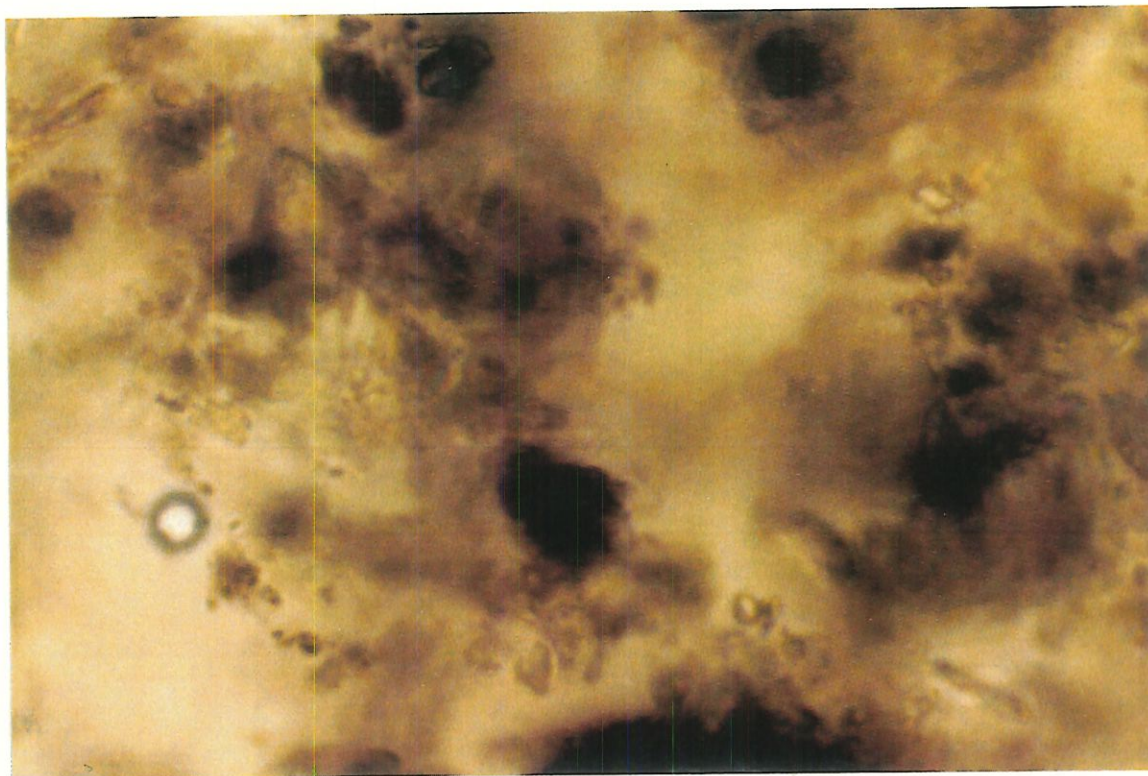


FIGURA 33: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol em 05/12/1995 - Contraste.



FIGURA 34: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol em 05/12/1995 com presença de bacilos - Fluorescência.



FIGURA 35: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 25 mg/l de tetraclorocatecol em 05/12/1995 com presença de bacilos - Fluorescência.

Após o término dessa fase, os reatores contaminados com tetraclorocatecol foram mantidos inoculados por mais algum tempo e, aproximadamente 30 dias após o primeiro exame, observou-se a presença de fungos no reator inoculado com sedimento do Ribeirão de Çaldas e com 200 mg/l de tetraclorocatecol, conforme mostra a FIGURA 36.

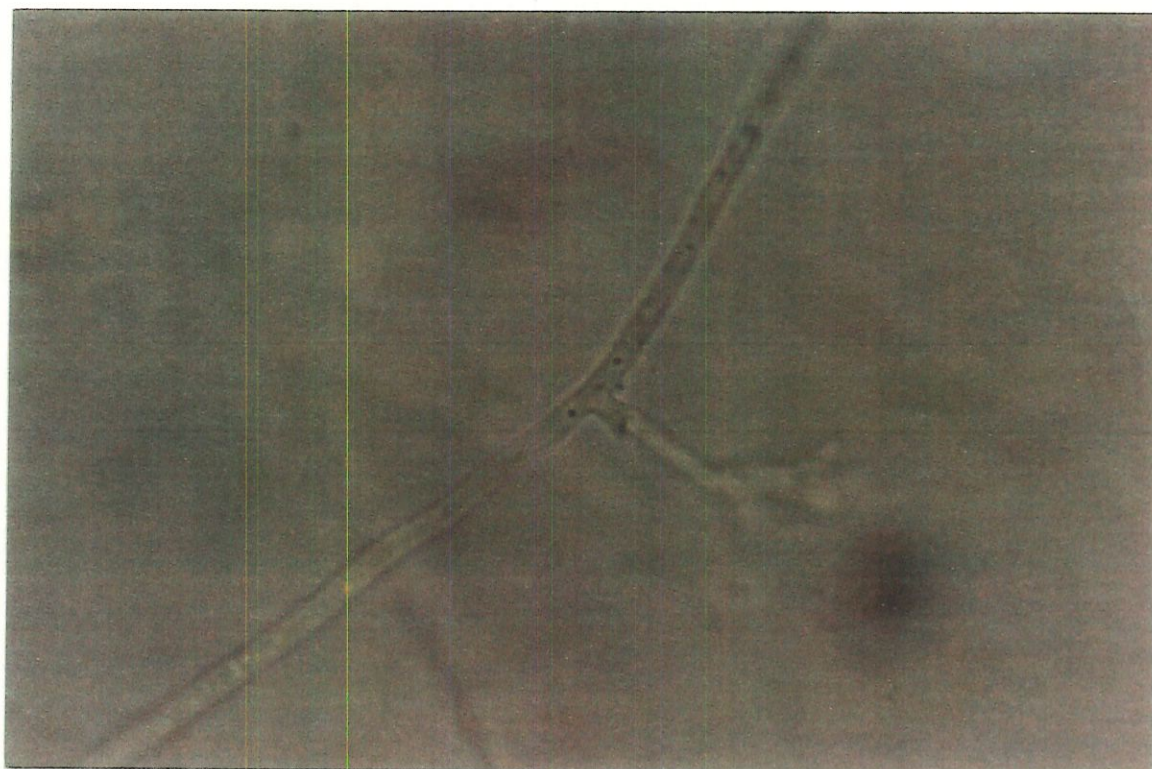
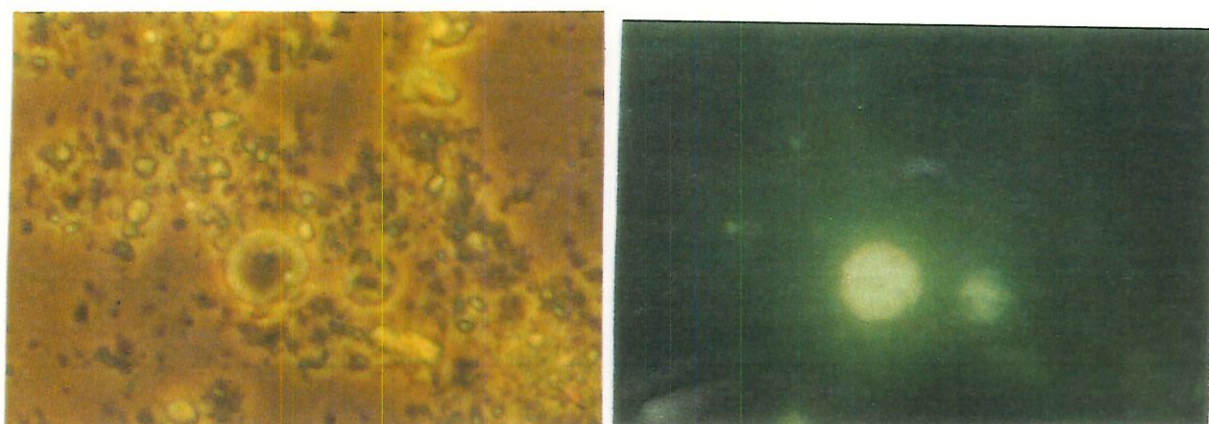


FIGURA 36: Aspecto geral do material retirado do reator inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas, contaminado com 200 mg/l de tetraclorocatecol em 20/01/1996, com presença de fungos - Contraste.

Foram realizadas também as mesmas análises para o tetracloroguaiacol para os reatores de controle e contaminados com 25 e 400 mg/l.

No reator de controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas, observaram-se a fluorescência das bactérias e a presença de pequenos bacilos, como mostra a FIGURA 37.



a) Contraste

b) Fluorescência

FIGURA 37: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas em 28 e 29/05/1997 para o mesmo campo fotográfico.

Nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol, observaram-se uma melhor fluorescência das bactérias, predominantemente “cocos” semelhantes a *estrafilococos*, FIGURA 38 e também a presença da bactéria *Metanobrevibacter*.

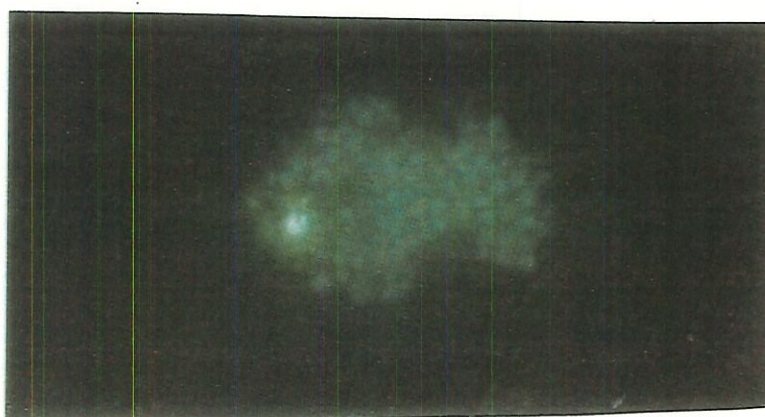


FIGURA 38: Material retirado do reator inoculado com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997, com presença de “cocos” - Fluorescência.

No material retirado do reator de controle inoculado com sedimento marinho, não se observaram grandes mudanças quando comparado ao reator de controle examinado anteriormente para o mesmo sedimento, conforme pode ser observado na FIGURA 39.

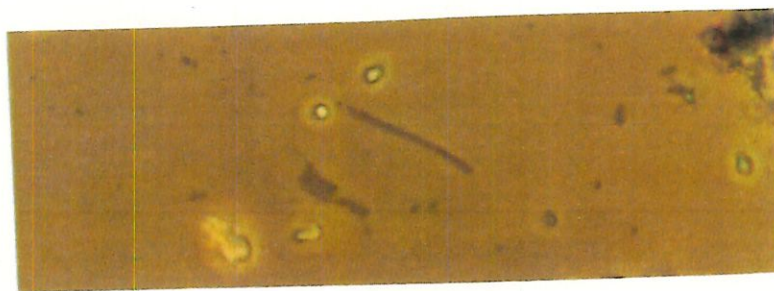
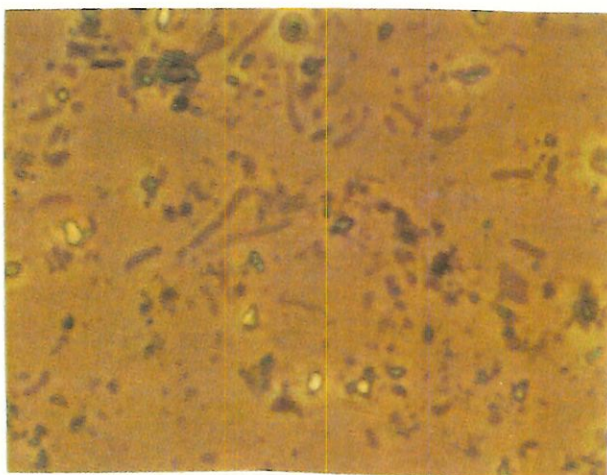


FIGURA 39: Aspecto geral do material retirado do reator controle inoculado com sedimento marinho em 28 e 29/05/1997, com presença de bacilo delgado - Contraste.

No entanto, quando se examinou o mesmo reator contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol, conseguiu-se detectar bactérias redutoras de sulfato, FIGURA 40, em quantidades razoáveis, além de encontrar-se filamentos de *Metanotrix*, FIGURA 41 e diatomáceas, algas e filamentos em geral, FIGURA 42.



FIGURAS 40: Material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997, com presença de bactérias redutoras de sulfato - Contraste.

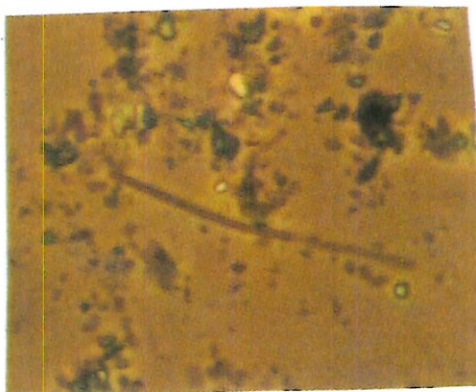


FIGURA 41: Material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997, com presença de *Metanotrix* - Contraste.

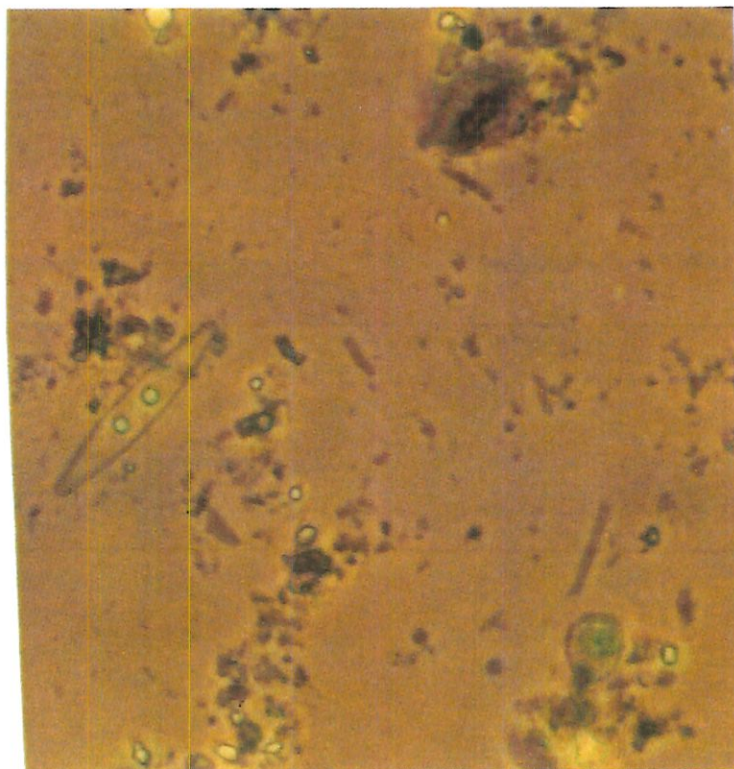


FIGURA 42: Material retirado do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 400 mg/l de tetracloroguaiacol em 28 e 29/05/1997, com presença de diatomáceas, algas e filamentos - Contraste.

5.1.3 - ETAPA III - TESTE DE CONVERSÃO DE SUBSTRATO

Esses ensaios foram realizados a partir dos resultados anteriores, com um tempo de monitoramento de 77 dias com tempos de amostragem diferentes. Esse tempo foi o necessário para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, conforme mostra a FIGURA 43, para os diversos reatores; e para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento marinho, de acordo com a FIGURA 44 também, para os vários reatores.

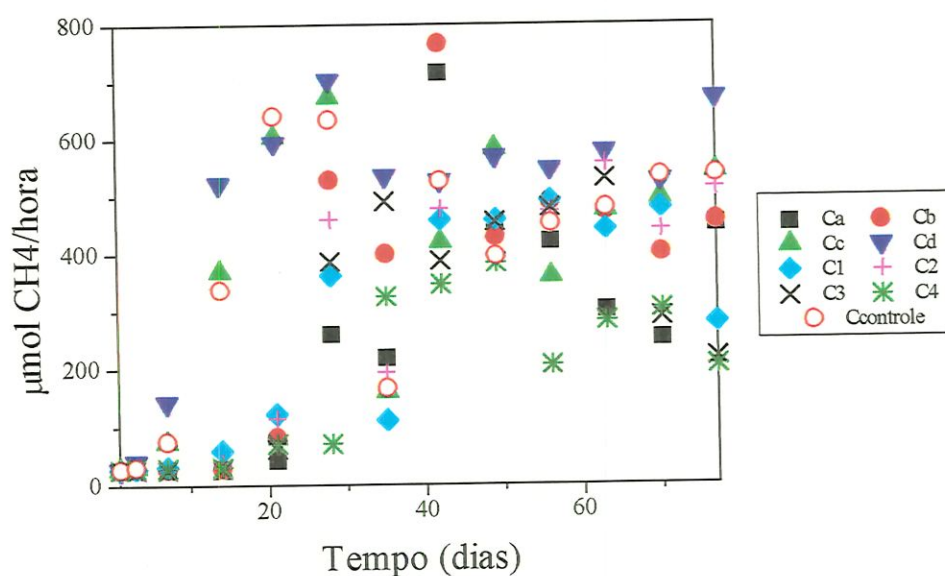


FIGURA 43: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, sem aplicação do contaminante durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 24/03/97 a 09/06/97.

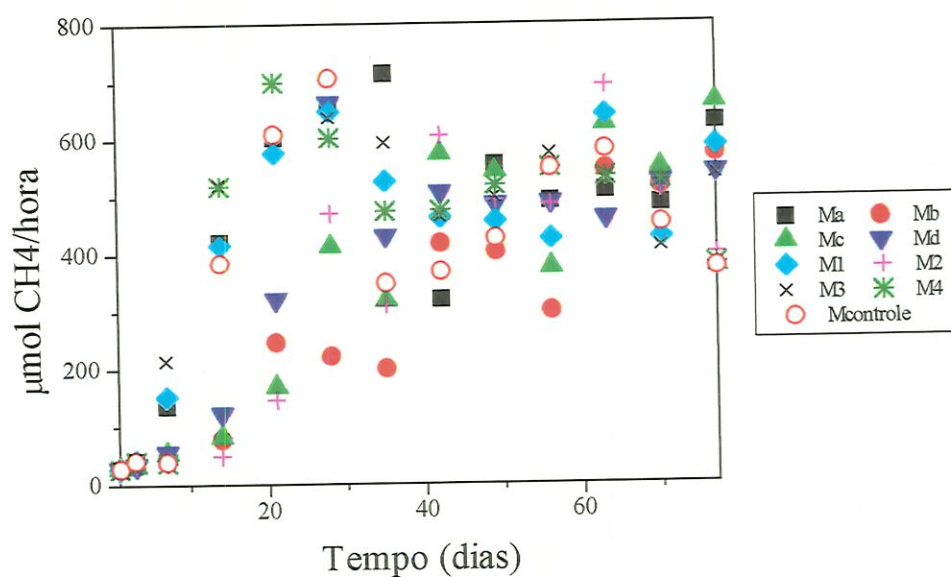


FIGURA 44: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho, sem aplicação do contaminante durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 24/03/97 a 09/06/97.

Após a estabilização dos reatores, adicionaram-se concentrações conhecidas dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, conforme apresentado na TABELA 14 para reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e, na TABELA 15, para reatores inoculados com sedimento marinho.

Com os resultados obtidos após a contaminação dos reatores, realizada no dia 09 de junho de 1997, avaliou-se a resposta desses reatores quanto à produção de gás metano para essas concentrações de contaminação. Ressalte-se, ainda, que, após a adição dos compostos organoclorados, abandonou-se o processo descarte e alimentação numa tentativa de conservar a matéria orgânica presente nos mesmos; e ainda preservou-se um reator, denominado reator de controle, sem o composto organoclorado para comparação de resultados entre eles. Na FIGURA 45 e 46, podem-se observar as respostas dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas desde a inoculação até o término dessa fase experimental; assim como na FIGURA 47 e 48 observam-se as respostas para essa mesma fase dos reatores inoculados com sedimento marinho.

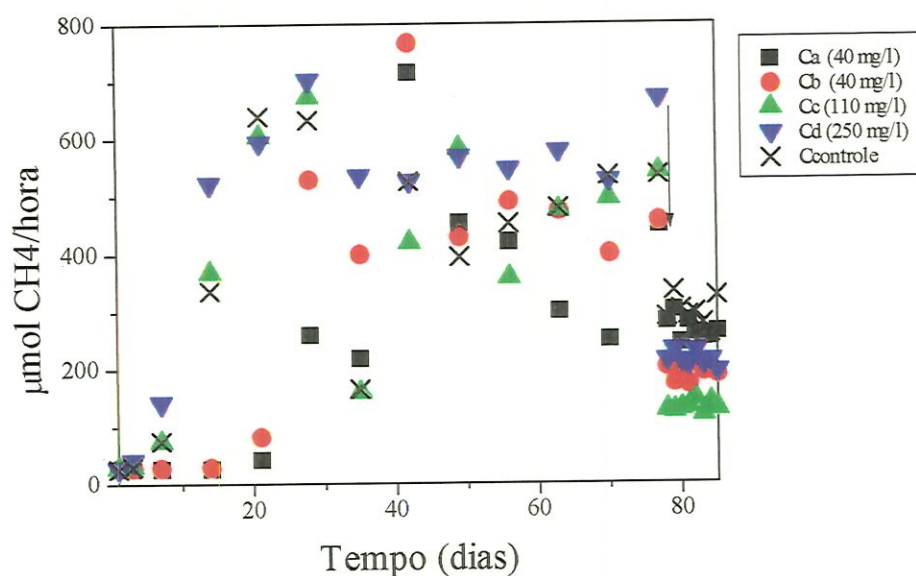


FIGURA 45: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.

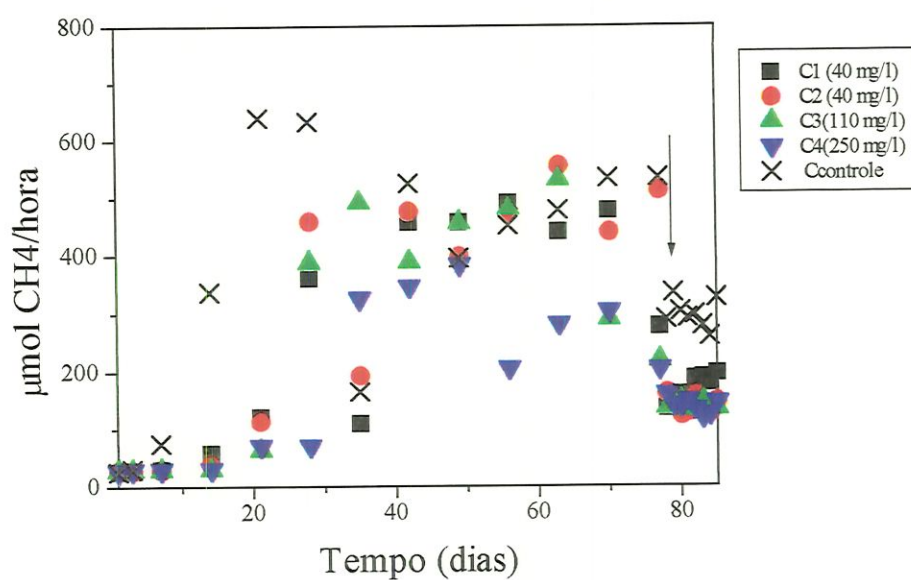


FIGURA 46: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetrachloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.

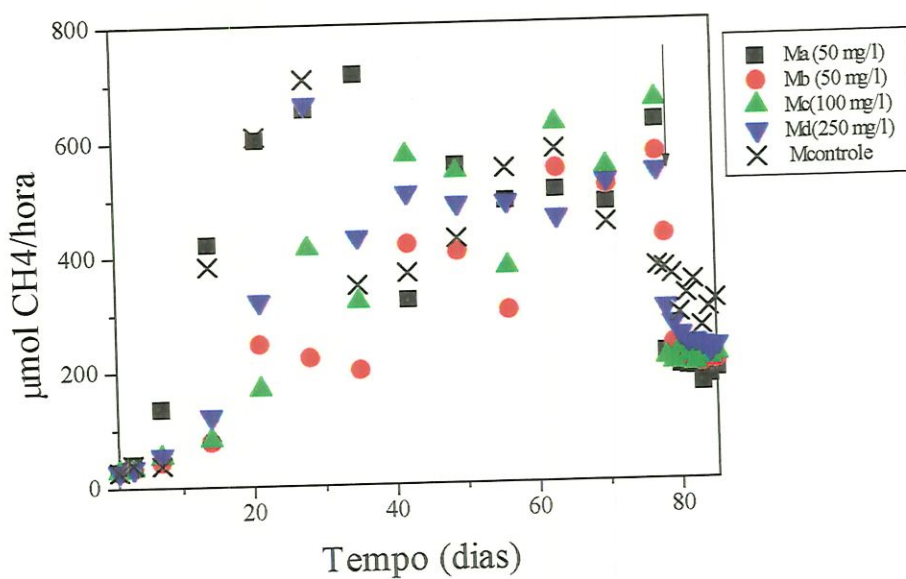


FIGURA 47: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.

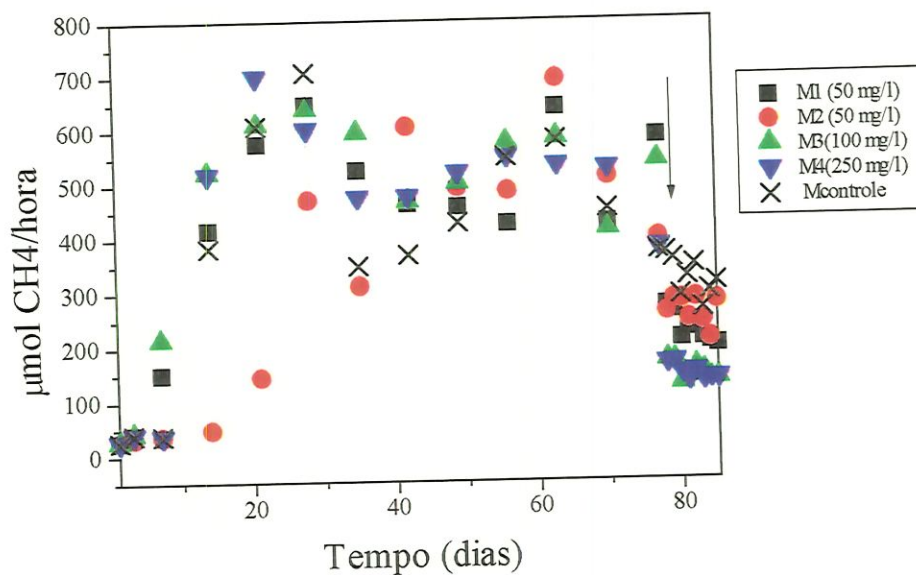


FIGURA 48: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetrachloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.

Nas FIGURAS 49 e 50, podem-se observar os valores de DQO para os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com os compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol. As FIGURAS 51 e 52 mostram os mesmos parâmetros para os reatores inoculados com sedimento marinho.

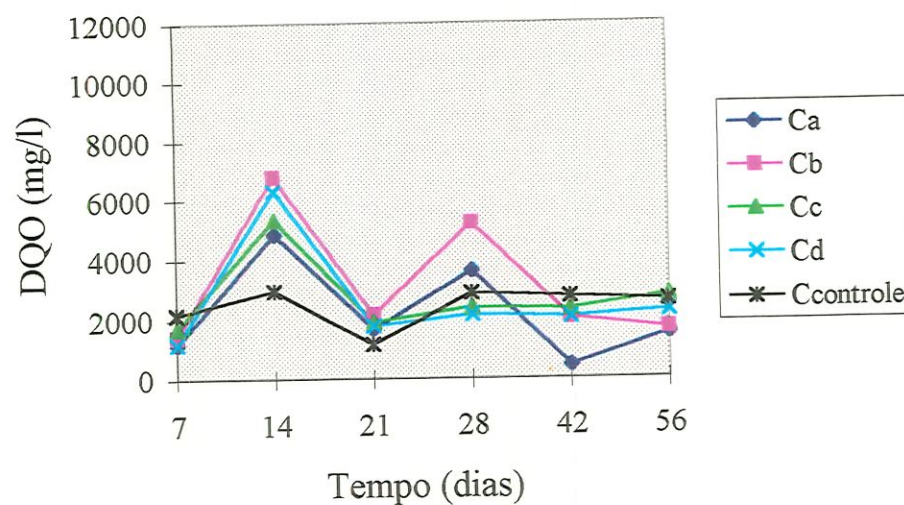


FIGURA 49: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.

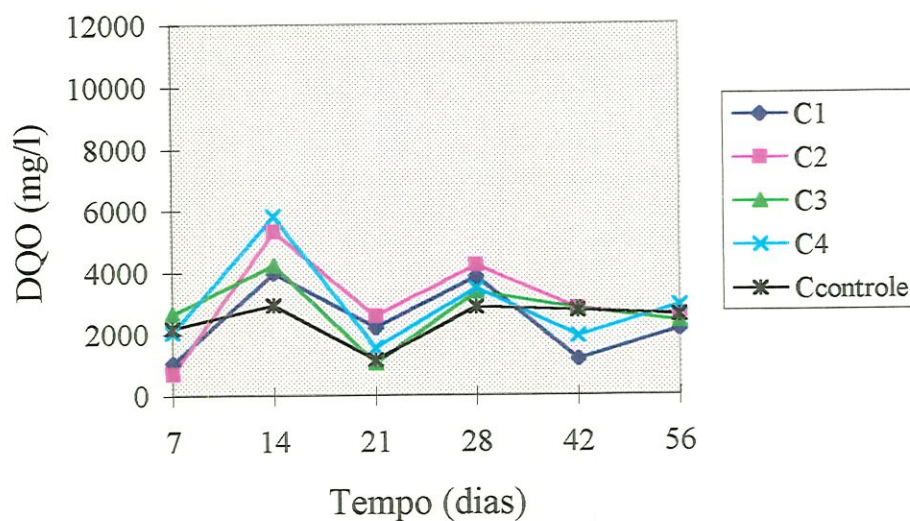


FIGURA 50: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.

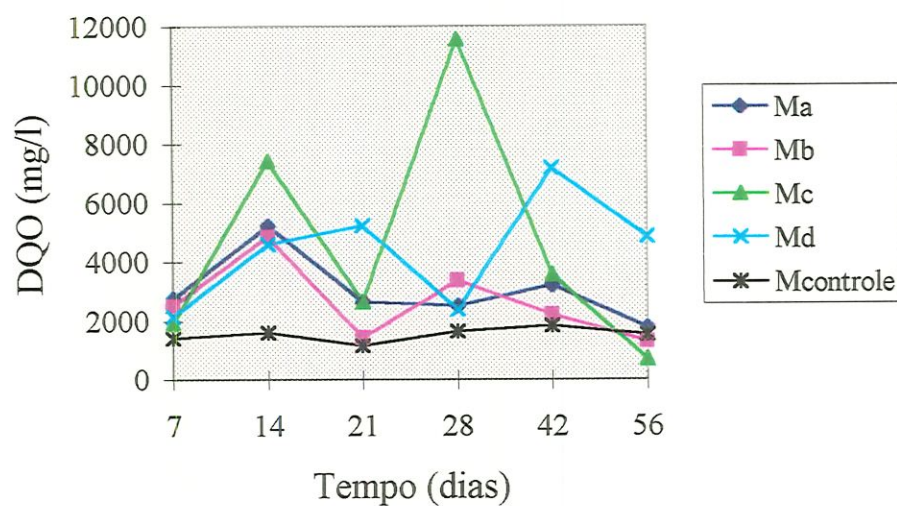


FIGURA 51: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.

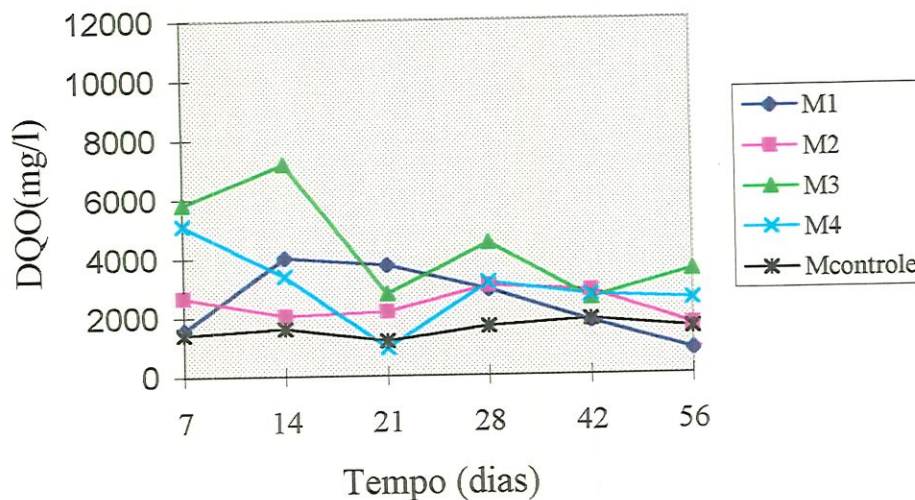
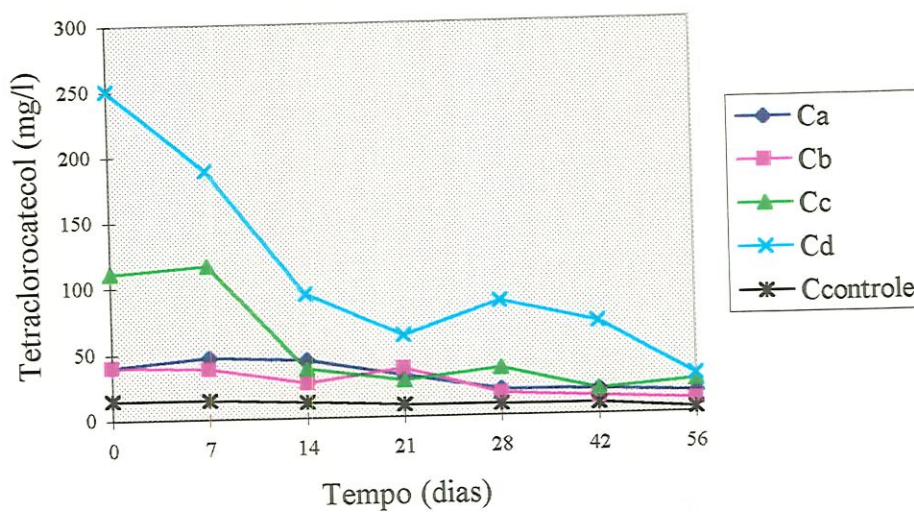


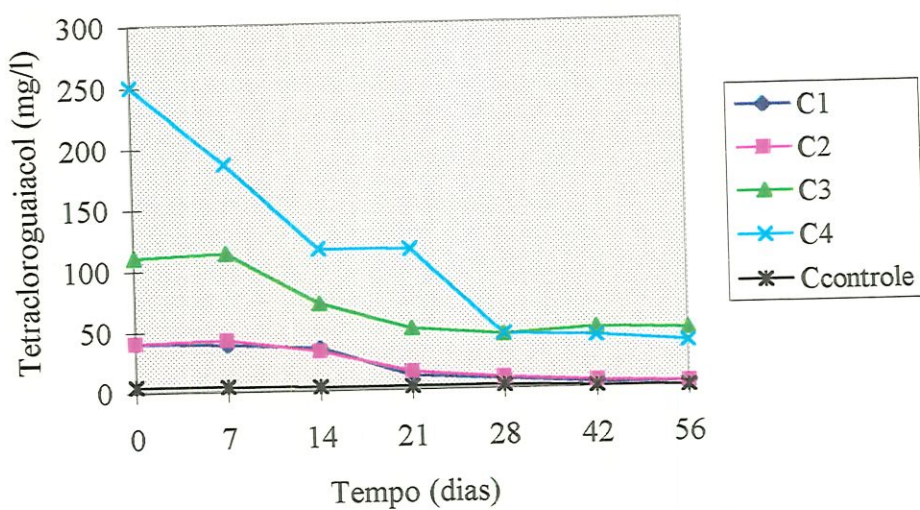
FIGURA 52: Avaliação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetracloroguaiacol durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 24/03/97 a 01/08/97.

Pela observação dos gráficos de avaliação da DQO, nota-se que, com a adição dos compostos organoclorados, eleva-se a concentração de DQO; no entanto, não se pode afirmar que esse aumento da DQO é proporcional à quantidade de composto organoclorado adicionado ao reator. O que se pode comentar é que o processo não remove a DQO, mantendo-a constante durante todo o período de coleta das amostras.

Na FIGURA 53, podem-se observar os gráficos da avaliação da degradação dos compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol nos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, assim como na FIGURA 54 podem-se observar os gráficos da avaliação da degradação dos compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol nos reatores inoculados com sedimento marinho.

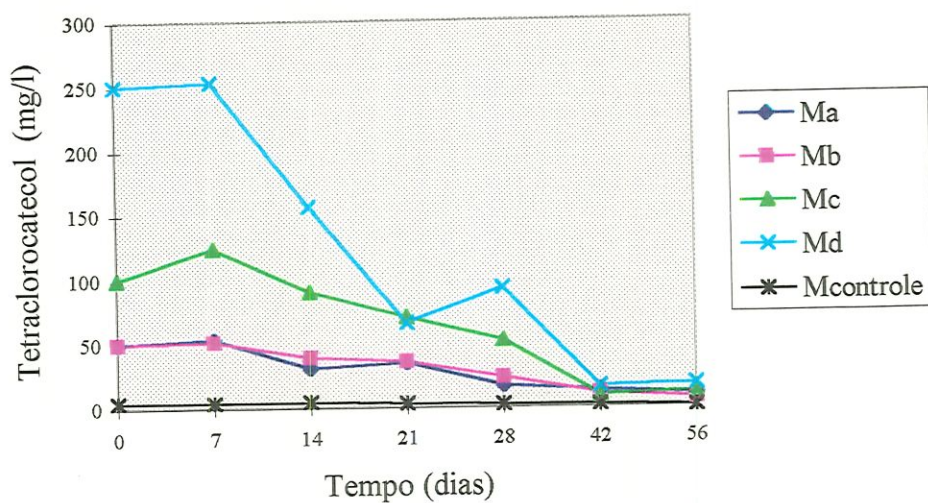


a) tetraclorocatecol

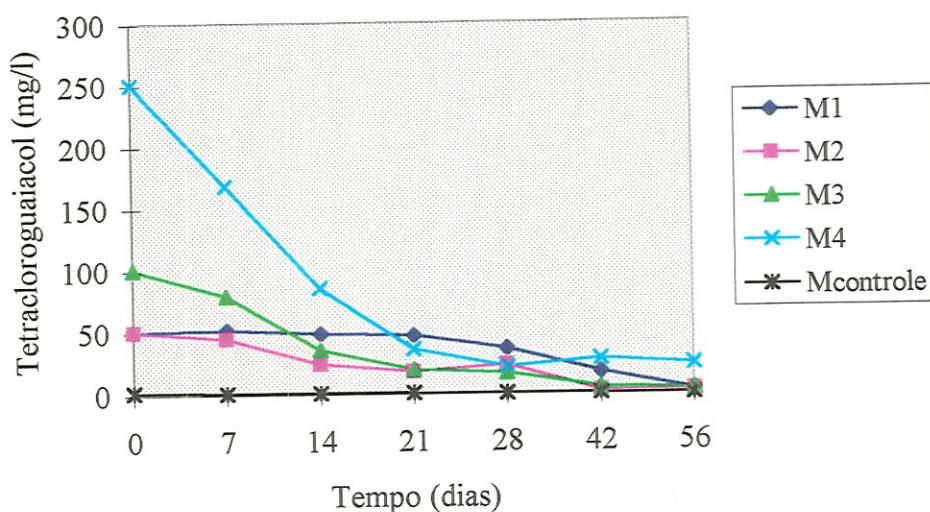


b) tetracloroguaiacol

FIGURA 53: Avaliação da degradação dos compostos organoclorados em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas durante a Etapa III - Teste de Conversão de substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.



a) tetraclorocatecol



b) tetracloroguaiacol

FIGURA 54: Avaliação da degradação dos compostos organoclorados em reatores inoculados com sedimento marinho durante a Etapa III - Teste de Conversão de Substrato, no período de 09/06/97 a 01/08/97.

Comparando-se os itens a) e b) da FIGURA 53, pode-se observar comportamento semelhante entre os dois compostos tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol no sedimento do Ribeirão de Caldas, sendo que para o tetraclorocatecol (item a) as concentrações finais de todas as amostras aproximaram-

se bastante uma das outras. Pode-se notar que a degradação ocorreu mais rapidamente nos reatores contaminados com concentrações maiores. O reator Cd teve adicionada inicialmente uma concentração de 250 mg/l de tetraclorocatecol e, na última amostra coletada, uma concentração de aproximadamente 30 mg/l. Já no reator Ca aplicou-se uma concentração de 40 mg/l e chegou-se a uma concentração de aproximadamente 20 mg/l. Quando se aplicou o tetracloroguaiacol (item b) para o mesmo sedimento, observaram-se concentrações mais diferenciadas nas últimas amostras, sendo que no reator C4 aplicaram-se inicialmente 250 mg/l e finalizou-se com uma concentração de aproximadamente 40 mg/l. Na realidade, já se esperava uma degradação mais lenta do guaiacol devido a sua maior dificuldade em degradar (EARL e colaboradores, 1990).

Ao comparar-se os itens a) e b) da FIGURA 54, que abordam o comportamento dos reatores inoculados com sedimento marinho frente aos mesmos compostos, observa-se um resultado final da degradação muito próximo do reator de controle, levando-nos a acreditar que a capacidade de degradação desse sedimento independe da concentração de composto organoclorado adicionada e/ou existente no efluente. Observando-se o item a) da FIGURA 54, temos no reator Md uma concentração inicial de tetraclorocatecol de 250 mg/l e uma concentração final de aproximadamente 20 mg/l, enquanto que no reator Ma a concentração aplicada foi de 50 mg/l e a concentração final de aproximadamente 10 mg/l. Para o composto tetracloroguaiacol (item b) da FIGURA 54, aplicou-se uma concentração inicial de 250 mg/l no reator M4 e chegou-se a uma concentração de aproximadamente 25 mg/l e, no reator M1, aplicou-se uma concentração de 50 mg/l e chegou-se a uma concentração de aproximadamente 5mg/l.

Observa-se que as relações entre a concentração inicial e final são aproximadamente constantes para as diferentes concentrações aplicadas nos reatores (1/10; 1/12,5 entre outros), reforçando a teoria da capacidade de degradação dos compostos organoclorados com a aplicação do processo anaeróbio.

Quando se compara o mesmo composto para os dois tipos de sedimento, Ribeirão de Caldas e marinho, observa-se que o sedimento marinho possui uma maior capacidade de degradação. Quando se escolheu esse sedimento, esperava-se esse tipo

de resposta do mesmo frente aos compostos organoclorados, sugerida por NEILSON e colaboradores (1990).

Apesar de os gráficos demonstrarem somente o decaimento das concentrações dos compostos organoclorados, através das análises cromatográficas realizadas verificou-se que ocorre a degradação dos compostos analisados, devido aos “picos” juntos, com tempo de detenção muito próximo, obtido das análises cromatográficas das amostras e apresentado na FIGURA 55.

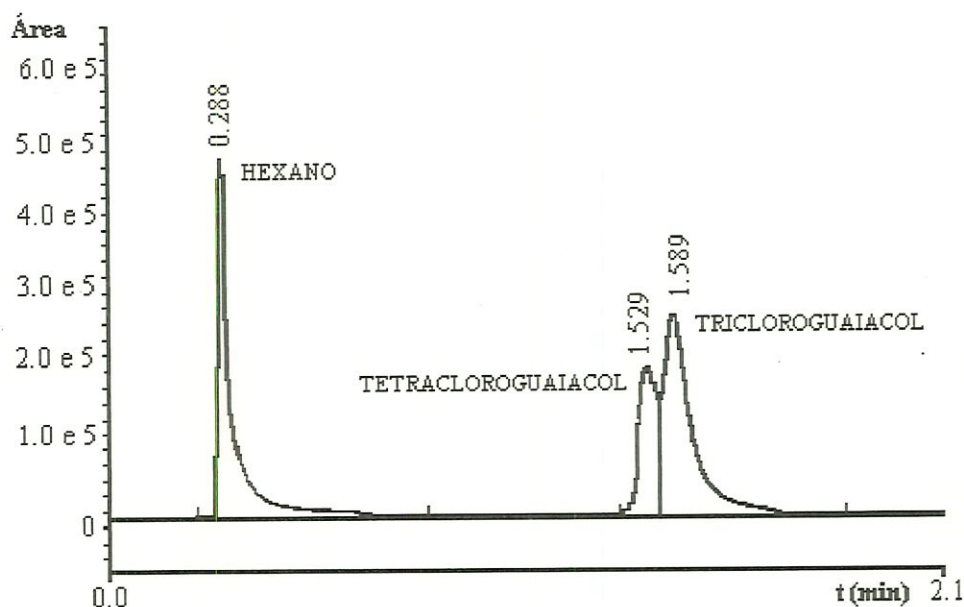


FIGURA 55: Cromatograma de amostra degradada de tetracloroguaiacol, reator M1, concentração aplicada de 50 mg/l após o décimo quarto dia de contaminação.

Ressalte-se que os compostos degradados não foram avaliados quantitativamente devido à impossibilidade de se construir uma curva de calibração para os mesmos; no entanto, ao observarem-se as “áreas efetivas” dos cromatogramas (FIGURA 56) de amostras do mesmo reator com períodos diferentes de coleta, concluímos que a degradação ocorreu.

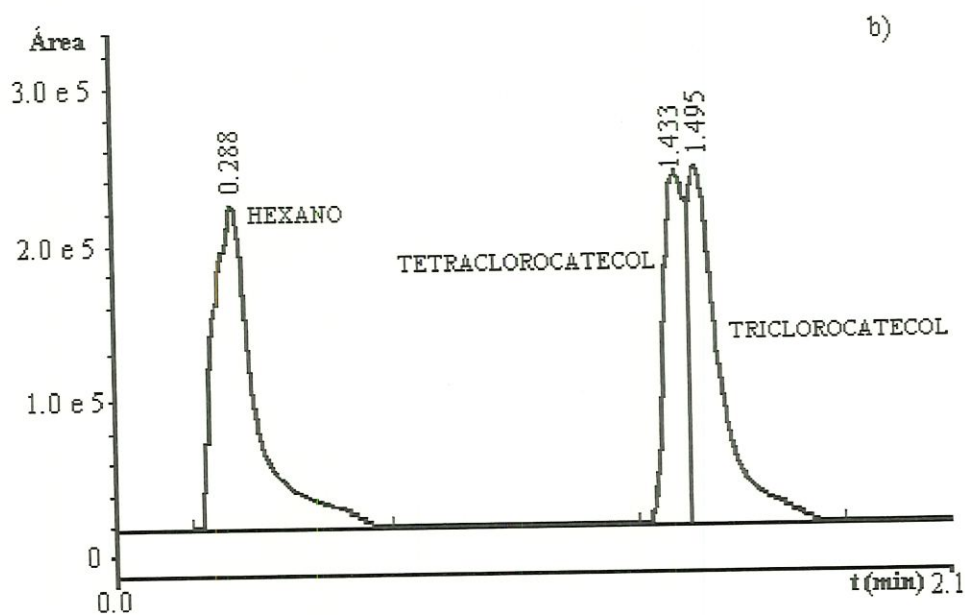
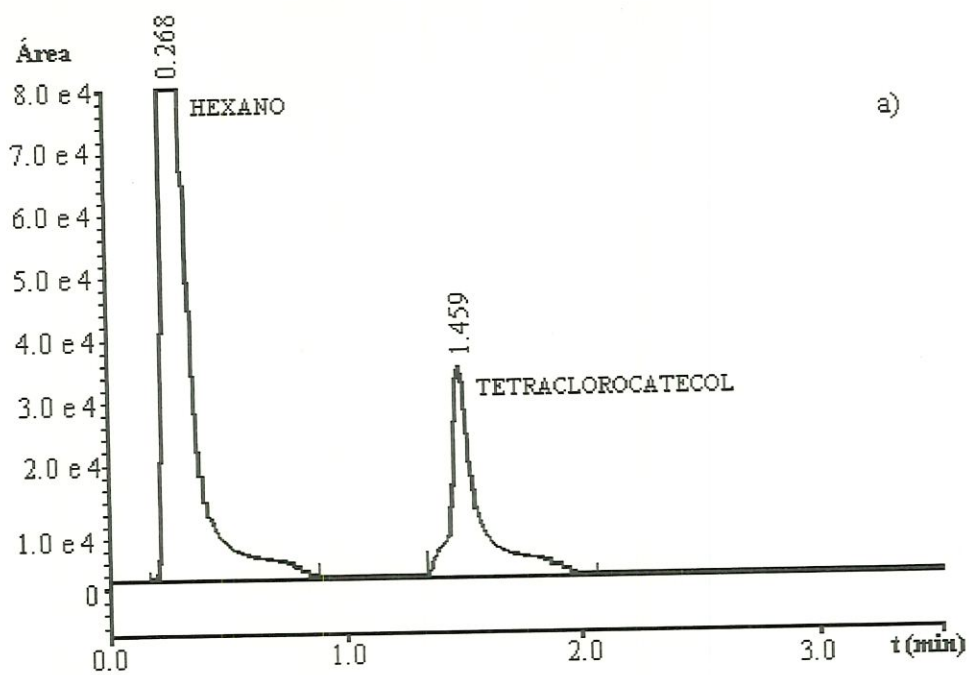


FIGURA 56: Cromatogramas da amostra do reator inoculado com sedimento marinho e contaminado com 50 mg/l de tetraclorocatecol.

a) amostra coletada no sétimo dia após a contaminação

b) amostra coletada no quadragésimo segundo dias após a contaminação

5.1.4 - ETAPA IV - INIBIÇÃO CINÉTICA DOS REATORES

Esses ensaios foram realizados com o mesmo procedimento das etapas anteriores, com um tempo de monitoramento de 65 dias e tempos de amostragem diferentes. Esse tempo foi o necessário para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas, conforme mostra a FIGURA 57 para os diversos reatores; e para a estabilização dos reatores inoculados com sedimento marinho, de acordo com a FIGURA 58 também, para os vários reatores. Apesar de as amostras iniciais não apresentarem a fase inicial de crescimento das bactérias, estimou-se que os reatores estivessem estabilizados, devido à inoculação inicial dos sedimentos em reatores “masters”, que, após atingirem a estabilização, foram repicados nos reatores menores, que deram continuidade ao experimento. Entende-se por estabilização do reator a produção aproximadamente constante do número de moles da gás metano.

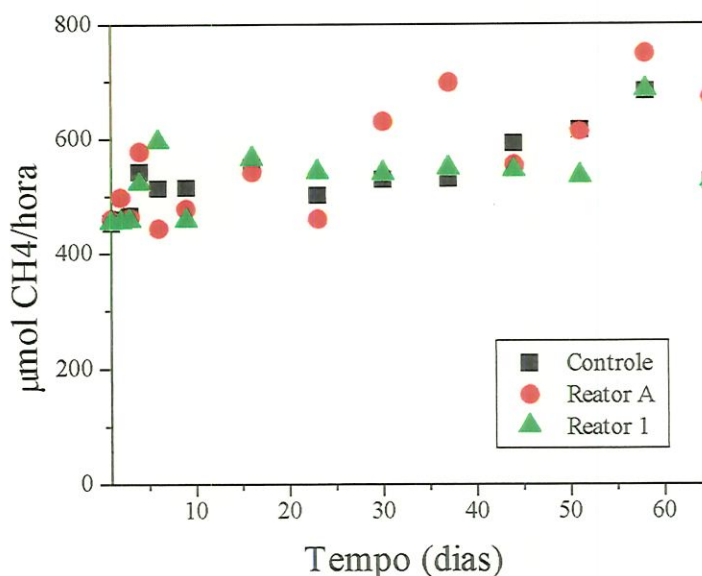


FIGURA 57: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas antes da contaminação durante Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores, no período de 30/06/97 a 03/09/97.

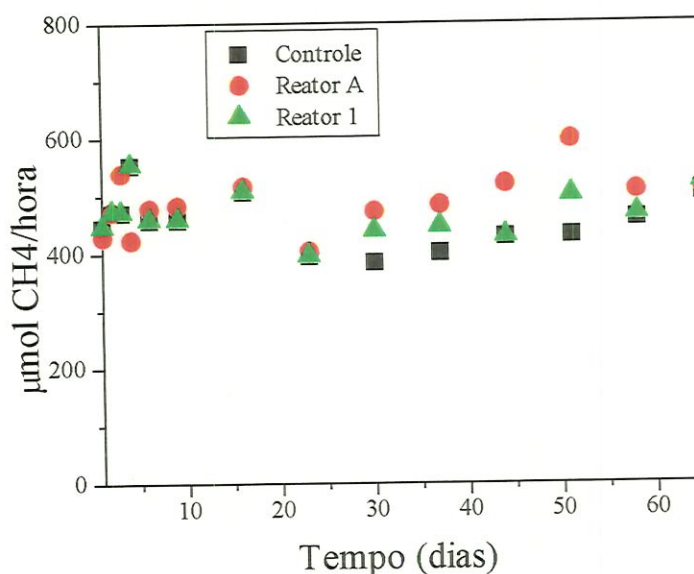


FIGURA 58: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho antes da contaminação durante a Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores, no período de 30/06/97 a 03/09/97.

Após a estabilização dos reatores, adicionaram-se concentrações conhecidas dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol; e tetracloroguaiacol, conforme apresentado no item 4.1.5.e .

Aplicou-se inicialmente uma concentração de 400 mg/l dos compostos em seus respectivos reatores e, a cada dois dias, adicionavam-se mais 200 mg/l de cada composto, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol. No oitavo dia, devido ao término do estoque de compostos organoclorados, adicionaram-se 100 mg/l de tetracloroguaiacol nos seus respectivos reatores e 200 mg/l de tetraclorocatecol. Com o término dos compostos, mantiveram-se os reatores operando estritamente em batelada, abandonando-se o processo descarte e alimentação, numa tentativa de conservar a matéria orgânica presente nos mesmos, e manteve-se o reator de controle, sem a aplicação dos compostos organoclorados para a comparação de resultados entre eles. Os microrganismos “sobreviveram” por aproximadamente 50 (cinquenta) dias após a última contaminação, nos reatores contaminados com tetraclorocatecol

numa concentração de 1200 mg/l e nos reatores contaminados com tetracloroguaiacol numa concentração de 1100 mg/l. A “sobrevivência” das bactérias foi medida pela produção de gás metano, conforme mostra as FIGURAS 59 e 60 .

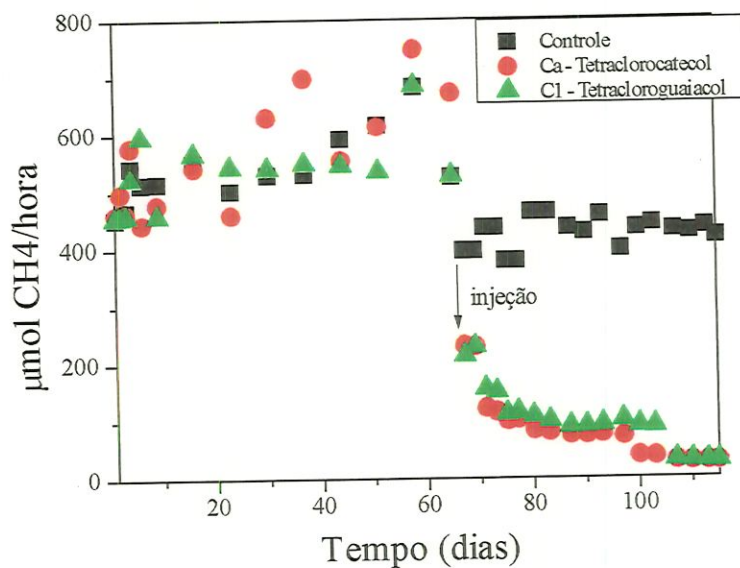


FIGURA 59: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol durante a Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores; no período de 03/09/97 a 23/10/97.

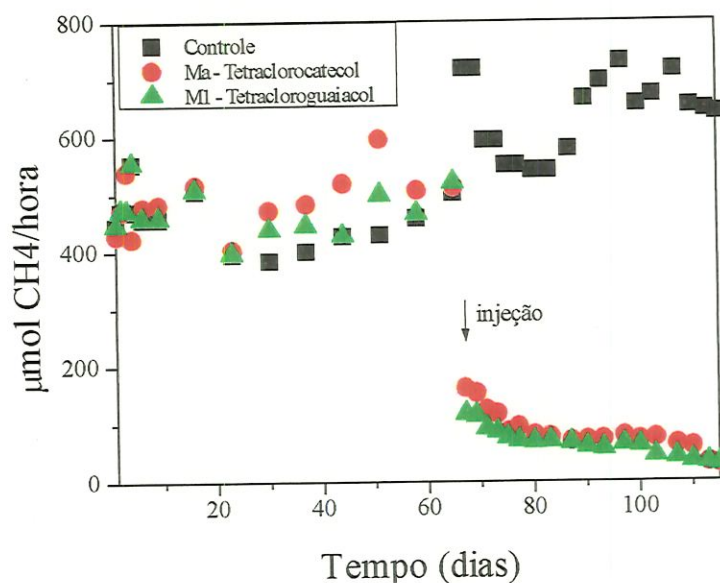


FIGURA 60: Taxa média de produção de gás metano em reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol durante a Etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores; no período de 03/09/97 a 23/10/97.

Pode-se observar, nas FIGURAS 59 e 60, uma forte queda da produção de gás metano após a injeção da primeira carga tóxica, conforme indica a seta em ambas as figuras. Nas aplicações subsequentes, essa queda não foi tão nítida. Deve-se salientar que, nos reatores de controle, a produção de gás metano manteve-se estável. Observa-se também que, após o término da contaminação no setuagésimo primeiro dia os reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e contaminados com 1200 mg/l de tetraclorocatecol e 1100 mg/l de tetracloroguaiacol (FIGURA 59), a produção de gás metano manteve-se constante durante algum tempo, antes de apresentar uma ligeira queda para um número de moles de gás metano pequeno. Já nos reatores inoculados com sedimento marinho e contaminados com 1200 mg/l de tetraclorocatecol e 1100 mg/l de tetracloroguaiacol (FIGURA 60), a produção de gás metano manteve-se com ligeiro decaimento até aproximar-se de zero moles, ou seja até a possível “morte” dos microrganismos existentes.

Podemos afirmar que os microrganismos existentes em ambos os sedimentos, Ribeirão de Caldas e marinho, suportam concentrações bastante elevadas dos dois compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, concentrações essas bem maiores que as encontradas no efluente da indústria de papel e celulose. Também podemos dizer que para os dois tipos de sedimentos utilizados, a porcentagem de decaimento da taxa média de produção de gás metano aproximou-se de 34% e, após o choque inicial com as primeiras injeções dos compostos organoclorados, a taxa de decaimento da produção de gás metano não sofreu alterações significativas.

Algumas análises para a avaliação da degradação dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, por processo eletrolítico foram também realizadas e seus resultados estão apresentados no Anexo C.

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O procedimento experimental adaptado de YOUNG & TABAK (1993) mostrou-se adequado para a avaliação da degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol por processo anaeróbio.

A etapa I - fase preliminar mostrou-se adequada para a escolha dos sedimentos usados como inóculos. Os sedimentos do Ribeirão de Caldas e marinho mostraram-se adequados para a continuidade do procedimento experimental. Nessa etapa não houve processo de alimentação e descarte, a taxa média de produção de gás metano foi maior que das outras etapas e o tempo para a estabilização do processo anaeróbio foi menor.

Na etapa II - testes de pré-avaliação observou-se inicialmente uma queda na taxa média de produção de gás metano. Essa queda pode ter sido ocasionada pelo fato de o processo de descarte do sobrenadante ter eliminado os nutrientes e/ou as bactérias; o processo de alimentação dos reatores com meio de cultura basal e efluente da indústria de papel e celulose ter “matado” as bactérias ou “lavado” o reator; a solução de meio de cultura basal e efluente da indústria de papel e celulose ter sido pobre em nutrientes e por isso os reatores não terem respondido positivamente, ou ainda o processo inicial de inoculação com o emprego do mesmo tipo de inóculo em diferentes reatores não estar sendo otimizado, empregando-se inóculos com características diferentes.

Para a etapa III - teste de conversão de substrato, inicialmente observou-se um aumento da DQO após a aplicação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, sem que esse aumento influenciasse significativamente na taxa média de produção de gás metano. Nessa etapa, também se observou a efetiva

degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol. Essa degradação foi observada pela transformação dos mesmos em metabólitos com números menores de moléculas de cloro, possivelmente seguindo a rota triclorados e diclorados. A possível degradação desses compostos deveu-se à transformação biológica, tendo em vista que a parcela de ambos os compostos remanescente nos sedimentos foi desprezível.

Na etapa IV - Inibição Cinética dos Reatores, observou-se uma queda brusca na taxa média de produção de gás metano quando da primeira aplicação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol; no entanto, nas aplicações subsequentes, essa queda não foi tão acentuada, mantendo-se a taxa média de produção de gás metano aproximadamente constante até as máximas concentrações de 1200 mg/l de tetraclorocatecol e 1100 mg/l de tetracloroguaiacol.

De modo geral, verificou-se que potencialmente o processo anaeróbio poderá ser empregado na degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol e que as bactérias anaeróbias selecionadas suportaram concentrações elevadas desses compostos, muito superiores às concentrações encontradas normalmente em efluentes reais.

O método cromatográfico adaptado para a determinação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol foi adequado e apresentou boa reprodutibilidade para tempos de detenção relativamente baixos, facilitando assim as análises. As técnicas de processamento e extração das amostras foram relativamente simples.

As análises microbiológicas indicaram a presença de microrganismos com possível capacidade de degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol e que houve a seleção de microrganismos possivelmente envolvidos no processo de degradação.

Para dar continuidade a esse trabalho, sugere-se:

- * aplicar os compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol em reatores anaeróbios contínuos, provavelmente um reator UASB;
- * avaliar a possível degradação dos compostos segundo a rota metabólita, quantificando os compostos com menor número de moléculas de cloro;

- * realizar um balanço de massa do sistema para a aplicação dos compostos, comprovando assim efetivamente a degradação dos compostos;
- * realizar uma análise da cinética do processo, avaliando a concentração de biomassa e realizando a modelação matemática do processo;
- * analisar microbiologicamente a competição entre as metanobactérias e as bactérias redutoras de sulfato;
- * aplicar o processo em escala real, preferencialmente em uma indústria integrada de papel e celulose para corroborar os resultados.

7 - BIBLIOGRAFIA

- ABTCP, Comissão de Efluentes (1993). "Organoclorados em fábricas de celulose"- **O Papel**, p. 40-46, julho.
- ALLARD, A-S; REMEMBERGER, M.; NEILSON, A.H. (1985). "Bacterial O-methylation of chloroguaiacols: effects of substrate, cell density, and growth conditions". - **Applied and Environmental Microbiology**, p. 279-288, February.
- ALLARD, A-S; HYNNING, P-A; LINDGREN, C.; REMEMBERGER, M.; NEILSON, A.H. (1991) "Dechlorination of chlorocatecols by stable enrichment cultures of anaerobic bacteria". - **Applied and Environmental Microbiology**, p.77-84, January.
- ALVES, FRANCISCO (1995). "Uma arma de competição no mercado externo" - **Saneamento Ambiental**, nº 35, p. 21-22, Outubro/Novembro.
- AMIRTHARAJAH, A. & MILLS, K. M. (1982) "Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation". **J. AWWA**, Denver, Colorado, 74: p. 210-216.
- CLÁUDIO, J.R. (1994). "A importância das certificações ambientais para as empresas" - **Saneamento Ambiental**, nº 28, p. 20-23, Agosto/Setembro.
- DAMIANOVIC, MÁRCIA H.R.Z. (1997). "*Degradação de Pentaclorofenol (PCP) em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF)*". São Carlos. 176p. tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- DINSMORE, NORM (1987) "Anaerobic Treatment allows viable handling of bleached CTMP effluent"- **Pulp and Paper**, p. 39-40, October.

- EARL, P.F. & REEVE, D.W. (1990) "Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production - part 6: Chlorinated compounds in effluents" - **TAPPI Journal**, p. 179-184, January.
- FERGUSON, John F. (1990) "Sequential Anaerobic/Aerobic biological treatment of bleaching wastewaters" - **1990 Environmental Conference**, p.333-338.
- GARVIE, ROLAND (1992). "Anaerobic/Aerobic treatment of NSSC/CTMP effluent and biogas utilization" - **1992 Environmental Conference**, p.681-685.
- GUAGLIANONI, LAÍZE G. & PIRES, EDUARDO C. (1993). "Processo eletrolítico para remoção de cor dos efluentes de uma unidade de branqueamento". In: **Anais do 26º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP**, São Paulo.
- GUAGLIANONI, LAÍZE G. (1993). "*Remoção de cor por processo eletrolítico em águas residuárias contendo lignina*". São Carlos. 186p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- GUAGLIANONI, LAÍZE G., PIRES, EDUARDO C. e NOLASCO, MARCELO A. (1994). "A aplicação do tratamento anaeróbio em efluentes da indústria de papel e celulose". In: **Anais do 27º Congresso Anual de Celulose e Papel**, São Paulo, 07 a 11 de novembro.
- JARVIS, T. S. (1993) "Electrochemical decolorization of bleached kraft effluents". Dissertação de Mestrado, Miami University- Oxford, Ohio.
- LaFOND, RONALD L. & FERGUSON, John F. (1991) "Anaerobic and aerobic biological treatment processes for removal of chlorinated organics from kraft bleaching wastes". **1991 Environmental Conference**, p.797-805.
- LEE Jr., JOHN W.; PETERSON, DAVID L. & STICKNEY, A. RAY (1989) "Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters", **1989 Tappi Environmental Conference**, p. 473-496
- LEITÃO, R. C. (1991) "*Avaliação do processo eletrolítico para a remoção de cor devida a lignina*". São Carlos. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- LEITÃO, R. C. & PIRES, E. C. (1991) "Avaliação do processo eletrolítico para a remoção de cor causada por lignina". In: **Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Goiânia, ABES, vol.2, tomo IV, 476-492.



- LEUNBERGER, C.; GIGER, W.; CONEY, R.; GRAYDON, J.W. & MOLNAR-KUBICA, E. (1985) "Persistent chemicals in pulp mill effluents - occurrence and behavior in an activated sludge treatment plant.". **Water Research**, vol. 19, n.º. 7, p. 885-894, July, .
- LONGHURST, S. J. & GRAHAM, N. J. D. (1987) "Dissolved air flotation for potable water treatment: a survey of operational units in Great Britain". **The Public Health Engineer**, vol. 14, p. 71-76, April.
- MAAT, DERK Z. (1990) "Anaerobic Treatment of Pulp and Paper effluents" - **1990 Tappi Environmental Conference**, p. 757-759.
- MENDES, C. G. N. (1989) "Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis". São Carlos. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- MERMILLOD, P.; vanDRIEL, E.F.; HABETS, L.H.A and deVOEGT, A L. (1992) "Compact anaerobic/aerobic wastewater treatment at the Minguet et Thomas recycle paper mill in France" - **1992 Tappi Environmental Conference**, p. 677-680.
- METCALF & EDDY, Inc. (1979) **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 2nd edition. McGraw-Hill, 920 p., New York.
- NEILSON, A.H.; ALLARD, A-S.; HYNNING, P-A.; REMEMBERGER, M. & VIKTOR, T. (1990) - "The environmental fate of chlorophenolic constituents of bleachery effluents" - **TAPPI Journal**, p. 239-247, March.
- OLIVEIRA FILHO, A.C. (1993) "Alternativa de redução/eliminação de organoclorados nas fábricas de celulose" - Aracruz Celulose S.A., 04 de maio.
- PAASSCHENS, C.W.M.; HABETS, L/H/A and deVEGT, A L. (1991) - **TAPPI Journal**, p. 109-113, November.
- PASCIK, IMRE (1989) "The anaerobic treatment of sulfite pulp mill bleaching effluents with immobilized microorganisms" - **1989 Tappi Environmental Conference**, p.543-547.
- PIRES, E. C.; GUAGLIANONI, L. G.; ROSA, J.(1993) "Remoção eletrolítica de cor em unidades de branqueamento de celulose". In: **Anais do Seminário Controle Ambiental na Indústria de Celulose e Papel**. São Paulo.

- PIRES, E.C. & SPRINGER, A.M. (1993) "Remoção eletrolítica de cor: sim, não ou talvez?" - **Anais do 26º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP**.
- REALI, M. A. P. (1991) "*Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante*". São Carlos. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- REMEMBERGER, M.; ALLARD, A-S & NEILSON, A.H. (1986) "Biotransformations of chloroguaiacols, chlorocatecols, and chloroveratroles in sediments". - **Applied and Environmental Microbiology**, p. 552-558, March.
- RINTALA, J.A. & SIERRA - ALVAREZ, R. (1991) "Recent developments in the anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters", **1991 Tappi Environmental Conference**, p. 777-785.
- RINTALA, J.A & VUORIRANTA, P. (1988) "Anaerobic/Aerobic treatment of thermomechanical pulping effluents"- **TAPPI Journal**, p.201-207, September.
- ROSA, JEAN (1993) "Formação e Natureza dos Organoclorados em fábricas de Celulose, sua quantificação analítica expressa na formação de AOX e consequências ambientais oriundas do seu lançamento"- trabalho apresentado na disciplina **Fundamentos de Toxicologia Ambiental**, Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- ROSA, JEAN (1997) "*Avaliação da atividade mutagênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaio de curta duração com Salmonella Typhimurium - testes de AMES*". São Carlos. p.215 Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- RUSSEL, JOHN B.(1994) **Química Geral**, volume II , McGraw Hill.
- SOJO, L.E.; HAMILTON, M.C. HOOVER, D. & FOWLER, B.R. (1993) "Analysis of chlorophenols, chlorocatecols, chloroguaiacols and related compounds by GC/MS". **1993 Tappi Environmental Conference**, p. 101-124.
- SPRINGER, A. M. & HAND, V. C.(1992) "An analysis of the potential of photochemical techniques for decolorization of bleached kraft mill effluent: . **TAPPI Environmental Conference**, April 12-15.
- SPRINGER, ALLAN M. (1993) **Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry**, 2nd. edition - TAPPI PRESS.

- VAN HORN, J.T. & COCCI, A.A. (1988) "Anaerobic treatability study of semi-chemical pulp mill effluent" - **1988 Tappi Environmental Conference**, p. 297-308.
- VOGEL (1971) **Química Orgânica**. Volume 2: Análise Orgânica Qualitativa. EDUSP
- WILSON, R.W.; SCHNEIDER, E. and FRENETTE, E.G. (1988) "Anaerobic/Aerobic treatment of CTMP and NSSC wastewater". - **1988 Environmental Conference**, p.315-325.
- WINSLOW, F.B.(1989) "Operating experiences with an anaerobic-aerobic treatment system". - **1989 Environmental Conference**, p.465-471.
- YOUNG, J.C. & TABAK, H.H. (1993) - "Multilevel protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic treatment processes"- **Water Environmental Research**, vol. 65, n°.1, p. 34-45, January/February.

8 - ANEXOS

ANEXO A

O Anexo A apresenta o esquema da cabine climatizada construída para a realização dos experimentos. Essa cabine possui um sistema eletrônico de controle de temperatura mantendo-a sempre a 30°C e foi construída com um sanduíche madeira - isopor - madeira para manter a estabilidade térmica, conforme descrito no item 4.1.2.

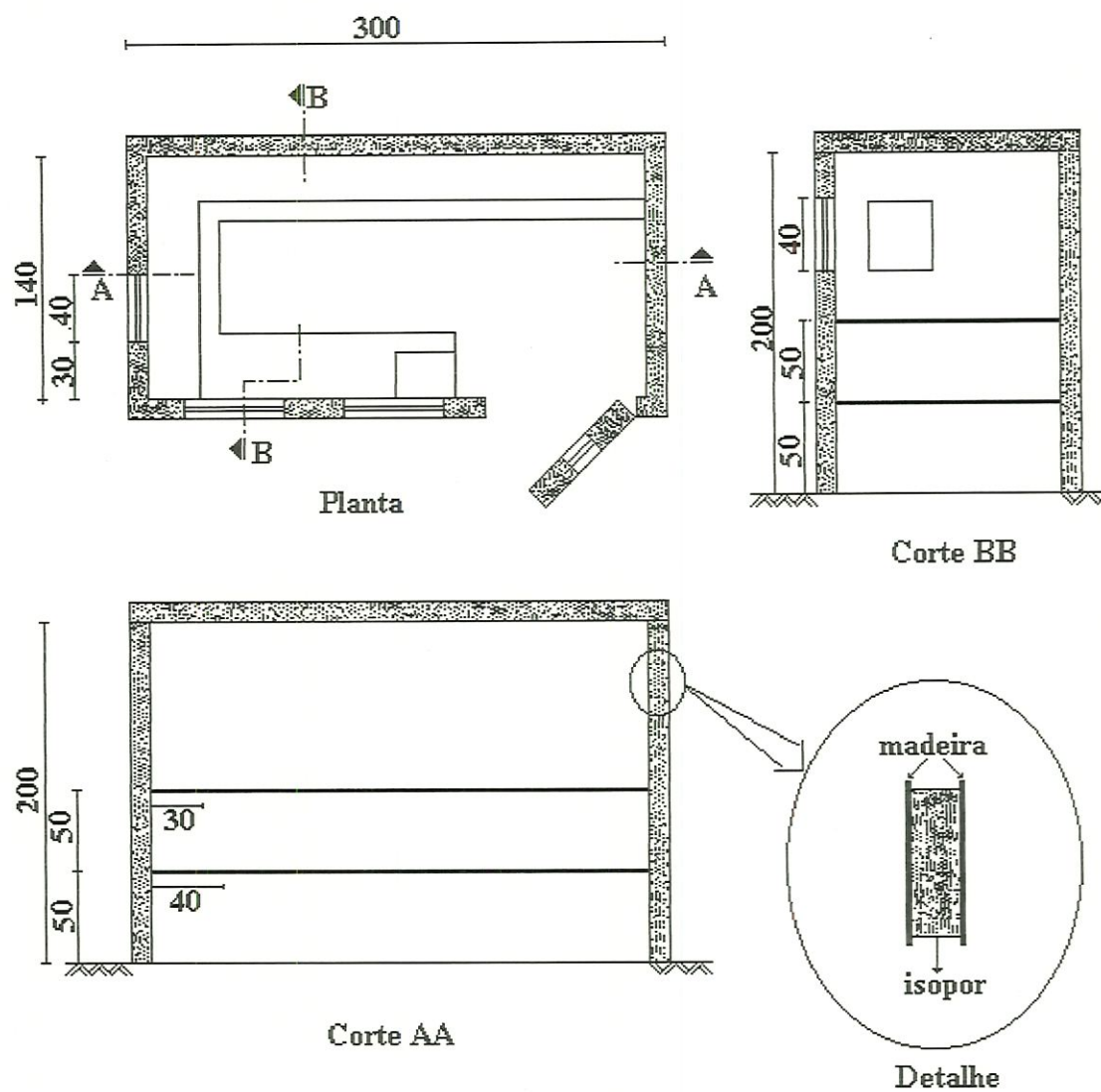


FIGURA A.1: Esquema do projeto da cabine climatizada, sem escala e com medidas em cm.

ANEXO B

O Anexo B apresenta as curvas analíticas utilizadas .

B.1. GÁS METANO

Para o cromatógrafo marca GOW-MAC temos:

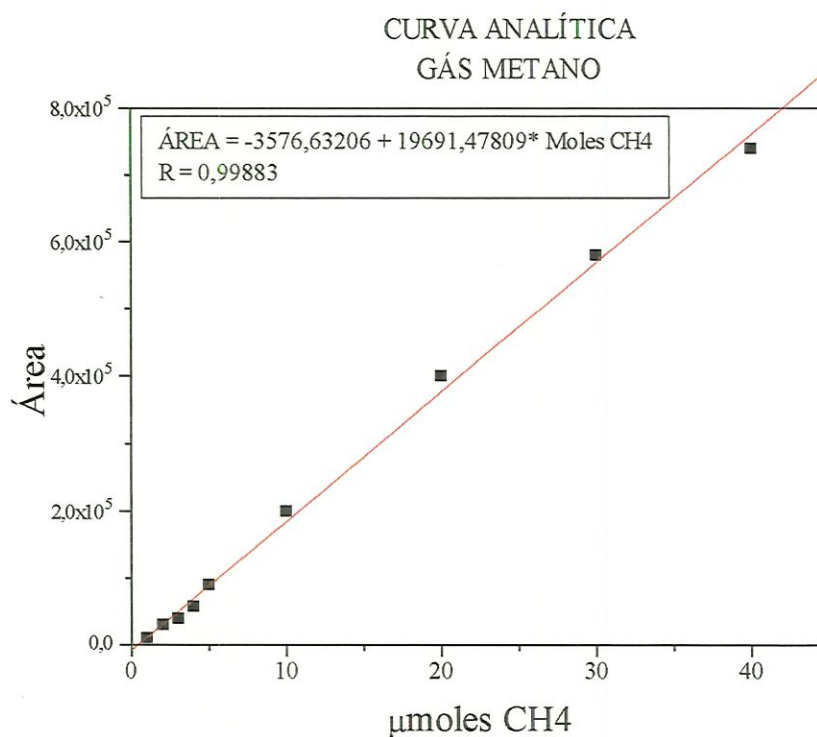


FIGURA B.1: Curva analítica para o gás metano medida no cromatógrafo marca GOW-MAC.

Para o cromatógrafo marca HP5890 com detector de ionização de chama (FID).

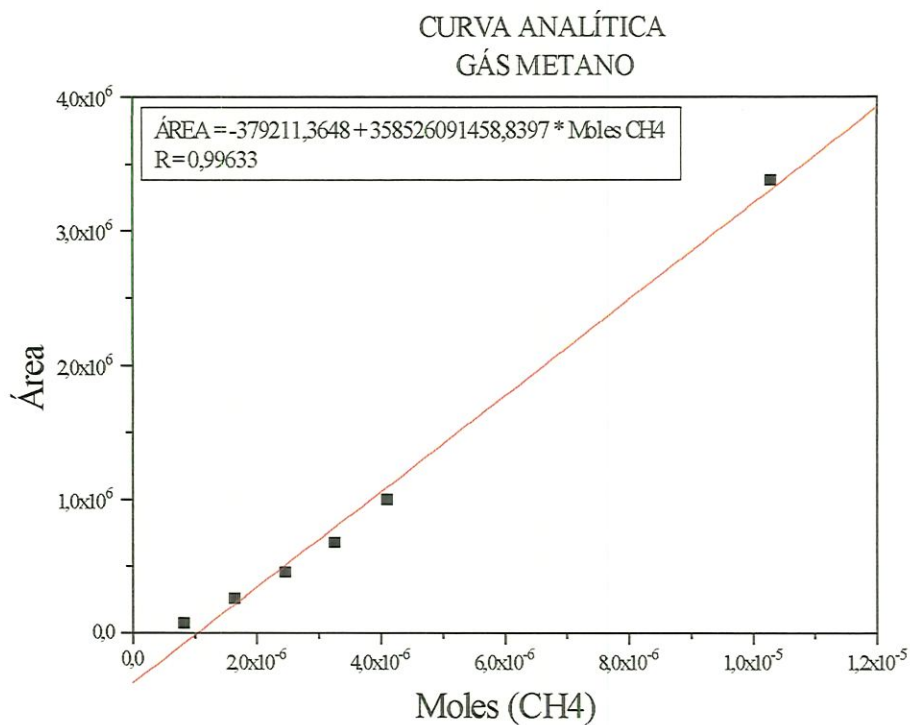


FIGURA B.2: Curva analítica para o gás metano medida no cromatógrafo marca HP5890 com detector de ionização de chama (FID).

B.2 - ORGANOCLORADOS

Para o cromatógrafo marca HP5890 com detector de captura de elétrons (ECD)

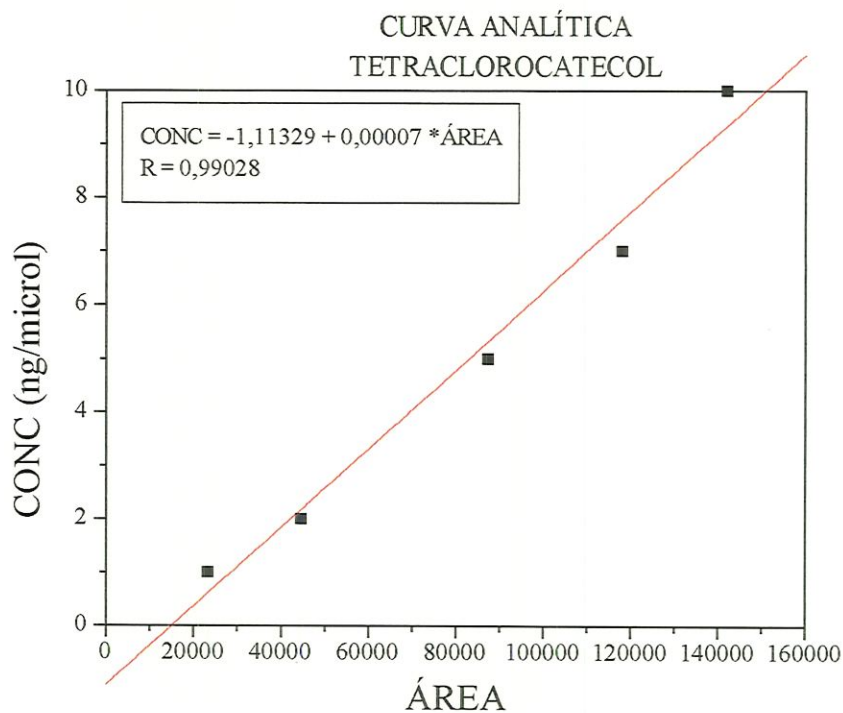


FIGURA B.3: Curva analítica para o Tetraclorocatecol medida no cromatógrafo marca Cromatógrafo HP5890 com detector de captura de elétrons (ECD).

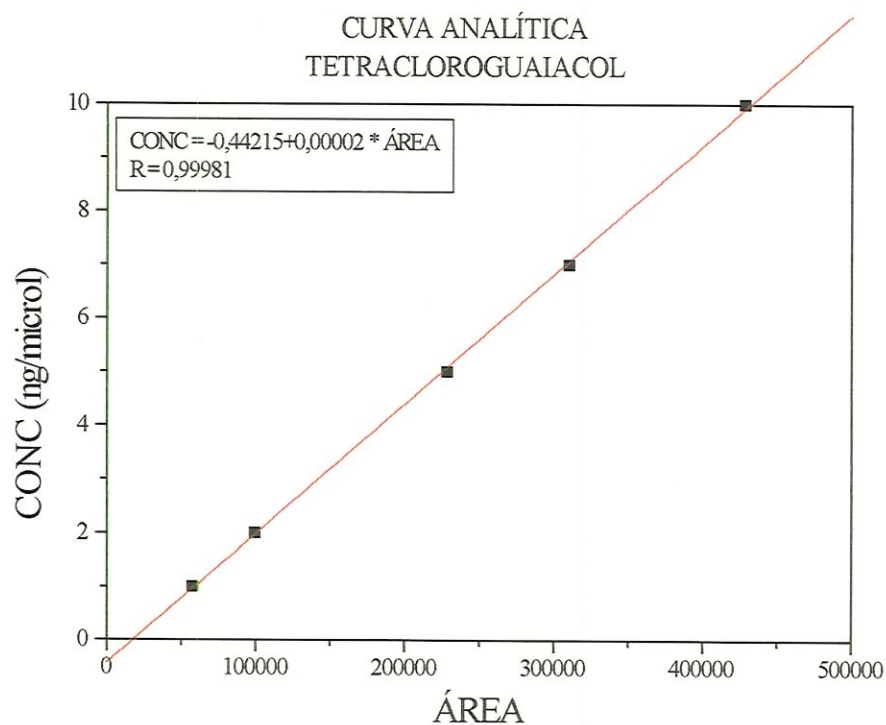


FIGURA B.4: Curva analítica para o Tetracloroguaiacol medida no cromatógrafo marca Cromatógrafo HP5890 com detector de captura de elétrons (ECD).

ANEXO C

O PROCESSO ELETROLÍTICO

C.1 - OBJETIVOS

Avaliar a aplicação do processo eletrolítico para a degradação de compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol presentes na água residuária do estágio de branqueamento de polpa celulósica de uma indústria de papel e celulose em reatores de batelada; verificando-se:

- DQO e cor antes e depois do tratamento;
- quantidade de compostos organoclorados antes e depois do tratamento;

C.2 - FUNDAMENTOS

O processo eletrolítico consiste na aplicação de uma corrente elétrica através de um meio aquoso (eletrólito), causando a dissolução de um eletrodo metálico de sacrifício. Os íons metálicos, a corrente elétrica e a formação de bolhas gasosas pela decomposição do eletrólito, provocam reações físico-químicas que permitem separar – por sedimentação ou flotação, dependendo das circunstâncias – o material colorido e outros poluentes dissolvidos e dispersos nas águas residuárias que são desestabilizados e floculam. Para o tratamento de esgotos esse processo tem uma longa história, que inicia-se nas últimas décadas do século XIX. Após um período aúreo que durou até o início dos anos trinta, os sistemas eletrolíticos foram abandonados em favor de estações biológicas de tratamento. Apareceram depois, nos

anos 70, no exterior, e no final da década de 80, no Brasil, algumas pequenas instalações para tratamento de esgoto de pequenas comunidades. No tratamento de efluentes industriais o processo eletrolítico encontra aplicação na purificação de efluentes de galvanoplastia, na indústria têxtil, com algumas instalações em escala real e vem merecendo alguma atenção em situações para as quais os tratamentos biológicos ainda não se mostraram eficientes, LEITÃO (1990) e GUAGLIANONI (1993).

O processo eletrolítico é baseado na eletrólise, quando uma reação não-espontânea ($\Delta G > 0$) é forçada a ocorrer por meio do fornecimento de energia elétrica de uma fonte externa. Na presença de corrente elétrica há liberação de elétrons e os íons movem-se para os eletrodos. Os eletrodos podem participar ou não das reações eletroquímicas, dependendo, especialmente, da composição química dos mesmos, classificando-se, assim, em eletrodos passivos e eletrodos ativos. Os processos físico-químicos induzidos pelas reações eletroquímicas são: coagulação, floculação, flotação/sedimentação, além de outras reações eletroquímicas diversas.

Para avaliação preliminar do tratamento podem ser aplicadas algumas leis fundamentais – leis de Faraday e leis de OHM –, porém devido à complexidade de alguns efluentes industriais, reações secundárias podem ocorrer e apenas por meio de relações experimentais é possível determinar, com alguma segurança, os parâmetros de projeto.

Leis de Faraday

Estas leis estabelecem algumas relações quantitativas:

- i) a quantidade de substância produzida pela eletrólise é proporcional a potência utilizada;
- ii) para uma dada quantidade de carga elétrica a quantidade de substância produzida é proporcional ao seu peso equivalente.

Leis de Ohm

As leis de Ohm correlacionam a corrente e tensão com a resistividade elétrica do meio:

$$i) \quad I = \frac{V}{R} \quad (C.1)$$

$$ii) \quad R = K^+ \frac{D}{A} \quad (C.2)$$

Onde: I = corrente [A];

V = tensão aplicada [V];

R = resistência do meio [Ohm];

K+ = resistência específica [Ohm.cm];

D = distância entre os eletrodos [cm];

A = área dos eletrodos [cm²].

A partir das leis de Faraday pode-se avaliar a quantidade de coagulante fornecida à solução, portanto a dosagem adequada pode ser controlada regulando-se a corrente elétrica. Entretanto, deve-se levar em consideração os fenômenos de polarização e passivação dos eletrodos, que podem diminuir consideravelmente a transferência de massa no sistema, acarretando diminuição na eficiência do processo.

Alguns estudos voltados para a indústria de celulose demonstraram o potencial da aplicação desse processo.

LEITÃO (1991) e LEITÃO & PIRES (1991) investigaram a viabilidade técnica e econômica de remover a cor causada pela presença de lignina e seus derivados em efluentes sintéticos empregando o processo eletrolítico. Foram avaliados os seguintes parâmetros: material do eletrodo, tempo de tratamento, pH e densidade de corrente. Os autores concluíram pela viabilidade técnica do processo. A viabilidade econômica não pode ser comprovada.

GUAGLIANONI (1993) apresentou uma avaliação do processo eletrolítico para a remoção de cor em efluentes da fase de extração cáustica do processo de branqueamento, avaliando-se parâmetros como: material do eletrodo, tempo de tratamento, pH, densidade de corrente e DQO. Os resultados mostraram que o processo é viável tecnicamente.

De acordo com PIRES, SPRINGER & HAND (1993), PIRES, GUAGLIANONI & ROSA (1993), alguns aspectos econômicos já estão sendo estudados, embora os equipamentos sejam de bancada e não permitam extrapolação

confiável dos resultados. Pode-se adiantar, segundo os mesmos autores, que para os efluentes ensaiados o processo eletrolítico resultou em menor consumo de íons alumínio quando comparado com a simples coagulação com sulfato de alumínio. Em trabalho anterior, como parâmetro de comparação entre os experimentos LEITÃO & PIRES (1991) definiram o "número de eficiência" (equação C.3):

$$N = \frac{1}{MeCeTe \int_0^T V I dt} \quad (C.3)$$

onde: N = número de eficiência [1/(\$ min W h)];

Me = peso consumido de eletrodo para uma eficiência de remoção [kg];

Ce = custo dos eletrodos [\$/kg];

Te = tempo de detenção necessário para uma eficiência de remoção [min];

V = tensão aplicada [V];

I = corrente aplicada [A].

JARVIS (1993) apresentou uma avaliação do processo eletrolítico para a remoção de cor em efluentes do processo de branqueamento, avaliando-se parâmetros como: condutividade, corrente, pH, temperatura, velocidade média do fluido e o efeito do espaçamento dos eletrodos na remoção da cor. O autor concluiu que o processo eletrolítico pode apresentar uma remoção de cor acima de 90% para efluentes sintéticos e maiores do que 85% para efluentes reais. Os custos operacionais estão entre US\$ 0,13/m³ a US\$ 0,61/m³ ou de 5 a 23 US\$/(ton de pasta branqueada); estando na mesma faixa de custos de outros processos físico-químicos de remoção de cor.

C.2.1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA SISTEMAS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO.

As partículas responsáveis pela cor e turbidez nas águas naturais são normalmente colóides eletricamente desequilibrados. Para que as partículas coloidais possam se unir, é necessário desestabilizá-las, ou seja, neutralizá-las. Segundo STUMM & O'MELIA (1968) apud MENDES (1989), para que ocorra a agregação das partículas coloidais presentes em uma suspensão, estas deverão sofrer a ação de

dois fatores distintos: a redução das forças repulsivas e a ação dos mecanismos de transporte. Geralmente são utilizados sais de alumínio e de ferro ou polímeros catiônicos, que através de diferentes mecanismos promovem a coagulação. Os coagulantes químicos somente poderão causar a desestabilização das partículas coloidais se forem convenientemente distribuídos na fase dispersante e colocados em contato com os colóides.

Na prática, os processos de desestabilização podem ser combinados, dependendo das condições de pH que prevalecem no sistema. AMIRTHARAJAH & MILLS (1982) propuseram um diagrama que relaciona $\log[Al]$ com o pH da mistura e a dosagem de sulfato de alumínio. Com esse diagrama podem ser observados os diferentes mecanismos de coagulação que atuam no processo e constatar a impossibilidade de considerar a coagulação como função somente da dosagem de sulfato de alumínio e do pH inicial de coagulação.

A floculação é essencialmente um fenômeno físico que consiste na agregação das partículas coaguladas, de modo a resultar em flocos que são removidos por sedimentação, ou como ocorre comumente no processo eletrolítico, por flotação (GUAGLIANONI, 1993). O aumento do contato entre as partículas irá promover o crescimento do floco, entretanto se a agitação for muito vigorosa, as forças de cisalhamento irão quebrar o floco em pequenas partículas.

A flotação pode ser definida como sendo uma operação unitária usada para separar partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás. Tais bolhas, aderidas à superfície das partículas, aumentam seu empuxo, provocando assim a ascensão das mesmas em direção à superfície. A principal vantagem da flotação em relação à sedimentação é que partículas muito pequenas ou partículas leves que sedimentam lentamente podem ser removidas mais completamente e em um curto tempo (METCALF & EDDY, 1979).

Segundo LONGHURST & GRAHAM (1987), o tratamento químico inicial eficiente é fundamental para a obtenção de floculação adequada, sem a qual a flotação não pode ser realizada, sendo muito importante que se tenha uma dosagem acurada de coagulantes em pH adequado, aliados a boas condições de mistura. Os mesmos autores observaram que em certas unidades em que o processo de flotação era

operado visando principalmente a remoção de cor, existia uma clara relação entre a dosagem de coagulante e a cor afluente. REALI (1991) estudando as condições ótimas de coagulação para a flotação de água contendo cor elevada e baixa turbidez, demonstrou que as condições ótimas de coagulação (pH e dosagem de coagulante) obtidas em ensaios de sedimentação (Jar-Test) foram consideravelmente diferentes das condições obtidas em testes de flotação (Flotatest); recomendando que as condições ótimas de dosagem sejam determinadas em equipamentos que simulem a situação real.

A flotação eletrolítica ou eletro-flotação consiste na geração de microbolhas de oxigênio e hidrogênio no interior da suspensão a ser tratada, através da aplicação de uma corrente elétrica entre pares de eletrodos colocados no fundo do reator, ou seja, as bolhas de gases são provenientes da eletrólise da água. De acordo com REALI (1991), o consumo de energia depende da condutividade do líquido e da distância entre os eletrodos, situando-se geralmente na faixa de 0,5 a 0,7 KW/m² de área superficial do reator, produzindo 50 a 60 litros de gás/h.m² de área. O tamanho das bolhas geradas por este processo é geralmente menor do que o conseguido na flotação por ar disperso e na flotação por ar dissolvido. Uma vantagem da eletro-flotação é a relativa facilidade de controle das condições operacionais.

De acordo com LONGHURST & GRAHAM (1987), o principal método para se garantir a presença ativa das microbolhas sob o "tapete" de lodo é utilizar-se um anteparo inclinado na entrada do tanque para direcionar o fluxo de bolhas para cima e em direção à saída do flotador, com ângulo entre 45° e 90° com a horizontal (o Water Research Centre – WRC – recomenda ângulos entre 60° e 70°). Além do ângulo do anteparo, a lâmina d'água existente entre o mesmo e a superfície é também importante para a redução da velocidade de escoamento. Apesar do WRC recomendar valores entre 0,3 a 0,4 m, na prática são adotadas lâminas bem maiores.

C.3 - METODOLOGIA

C.3.1 - PROJETO DO EXPERIMENTO

Para esse trabalho, projetou-se uma série de experimentos para a avaliação da eventual remoção por volatilização de compostos organoclorados, no caso tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol adicionado ao efluente de uma indústria de papel e celulose.

Para a avaliação da remoção desses compostos, optou-se pelo emprego de reatores de batelada com eletrodos de aço carbono ligados a uma fonte de corrente contínua e concentrações diferentes desse compostos. Também avaliou-se a remoção de cor e a DQO (Demanda Química de Oxigênio).

As análises de remoção dos compostos adicionados foram feitas por cromatografia.

C.3.2 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

O equipamento experimental empregado neste projeto, consistiu de um reator de batelada alimentado por uma fonte de corrente contínua estabilizada com capacidade de corrente de 0 a 15 A e tensão de 1,3 a 23 V, um equipamento inversor de corrente desenvolvido por GUAGLIANONI (1993), que permite diminuir o consumo elétrico e alternar a polaridade promovendo a auto limpeza dos eletrodos e um aparelho de ensaio de floculação (Jar-Test) utilizado como agitador. Foram monitorados a redução de cor, o consumo de eletrodo, o pH, a condutividade, a densidade de corrente e a tensão aplicada.

A FIGURA C1 mostra o esquema do equipamento utilizado no reator de batelada.

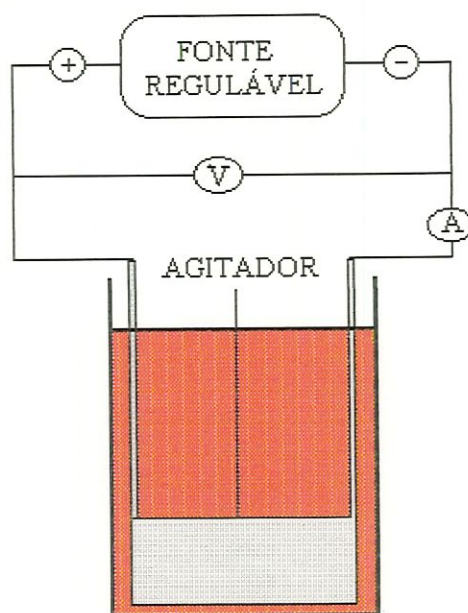


FIGURA C1: Esquema do equipamento utilizado no reator de batelada.

C.3.3 - DETERMINAÇÕES

A degradação dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol, assim como no processo anaeróbio foi medida através de um cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons (ECD), onde após a extração desses compostos por processo químico, detectava-se através do tempo de detenção e de curvas analítica, apresentadas no Anexo B, os compostos organoclorados injetados e/ou os seus metabólitos

A avaliação da remoção de cor foi realizada pelo método espectrofotométrico e a DQO (Demanda Química de Oxigênio) foi realizada pelos métodos titrimétrico com dicromato de potássio em refluxo fechado, ambos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1990).

C.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As células eletrolíticas do reator de batelada possuíam seis eletrodos de aço carbono que eram limpos com água, detergente e palha de aço, pesados em balança e montados em eixo de nylon a fim de manter o isolamento.

Os ensaios foram realizados mantendo-se sempre as mesmas características de operação e variando-se somente as concentrações dos compostos organoclorados.

As características de operação dos experimentos foram:

- Corrente: 2 A
- Densidade de corrente: 10 mA/cm²
- Condutância específica: 70 kΩ
- pH: 6,98
- Tipo de eletrodo: aço carbono
- Tipo de reator: batelada
- Tempo de detenção: 20 minutos
- Tempo de inversão de polaridade: 5 minutos

Os compostos adicionados foram tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol nas concentrações de 50, 100 e 250 mg/l cada um.

O tempo de operação do processo foi de aproximadamente 20 minutos com inversão de polaridade a cada 5 minutos. Após o término do processo retirou-se a amostra líquida para as avaliações necessárias. Observe-se que o tempo de tratamento aplicado foi aquele considerado adequado com base em resultados de trabalhos anteriores, LEITÃO (1990) e GUAGLIANONI (1993) relacionados á remoção de cor e DQO.

C.5 - RESULTADOS

Para a aplicação do processo eletrolítico utilizou-se concentrações conhecidas dos mesmos compostos organoclorados estudados no processo anaeróbio, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol nas condições de operação apresentadas na seção C.4. Inicialmente, realizou-se um ensaio com o efluente da indústria de papel e celulose, denominado controle e depois ensaios com o mesmo efluente da indústria de

papel adicionando-se 50, 100 e 250 mg/l dos compostos organoclorados já mencionados. Após os ensaios foram realizadas análises para avaliar a remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio), cor e a degradação dos compostos organoclorados, também realizou-se essas análises para o efluente bruto (sem tratamento) da indústria de papel e celulose. A TABELA C.1 apresenta os resultados encontrados.

TABELA C.1: Resultados obtidos nos ensaios realizados por processo eletrolítico em efluentes da indústria de papel e celulose em reatores de batelada.

	EFLUENTE BRUTO		EFLUENTE CONTROLE		EFLUENTE COM TETRACLOROCATECOL			EFLUENTE COM TETRACLOROGUAIACOL		
	TCC	TCG	TCC	TCG	50 mg/l	100 mg/L	250 mg/l	50 mg/l	100 mg/L	250 mg/l
COR (U.C.)	5	5	13	13	12	16	16	13	14	14
DQO (mg/l)	2624,40	2624,40	2624,40	2624,40	1648,80	2746,40	2624,40	917,10	1770,70	2868,3
Concentração de organoclorados (mg/l)	6,00	5,00	5,00	3,50	45,80	84,40	235,00	51,60	89,40	203,70

TCC = Tetraclorocatecol TCG = Tetracloroguaiacol

Como pode-se observar o processo eletrolítico não mostrou-se promissor quanto a degradação dos compostos organoclorados, Tetraclorocatecol e Tetracloroguaiacol. No entanto, esses ensaios confirmaram os experimentos realizados por GUAGLIANONI (1993) quanto a viabilidade do processo para remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio); quanto a remoção de cor não se obteve resultados positivos devido a utilização de eletrodos sem prévia seleção do material para confecção. Esses ensaios foram realizados com o intuito de avaliar preliminarmente o processo frente aos compostos organoclorados sem muita preocupação com quaisquer outros parâmetros. Pretendia-se, principalmente avaliar um possível efeito de volatilização dos compostos organoclorados. Esse fenômeno poderia ser facilitado e acelerado pela presença de microbolhas formadas pela eletrólise,

C.6 - CONCLUSÕES

O processo eletrolítico não mostrou-se tecnicamente viável para a degradação, nem tampouco para a remoção dos compostos organoclorados, tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol.

ANEXO D

O Anexo D apresenta as planilhas de cálculo utilizadas na elaboração dos gráficos apresentados.

ETAPA I - FASE PRELIMINAR

Reatores inoculados com lodo anaeróbio.

a) Controle

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	12095	0,796	33,16
3	28279	1,618	67,41
4	46947	2,566	106,91
5	75096	3,995	166,47
6	88998	4,701	195,89
7	129456	6,756	281,49
10	140047	7,294	303,90
14	126916	6,627	276,12
17	261270	13,450	560,41
20	329013	16,890	703,75
24	150652	7,832	326,34
27	25887	1,496	62,34
34	149930	7,796	324,82
41	175559	9,097	379,05
48	134503	7,012	292,17

b) Acetato

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	5069	0,439	18,29
2	113229	5,932	247,16
3	162817	8,450	352,08
4	222200	11,466	477,74
5	214316	11,065	461,06
6	174460	9,041	376,72
7	179052	9,275	386,44
10	279685	14,385	599,37
14	337637	17,328	722,00
17	423367	21,682	903,40
20	282199	14,513	604,69
24	204835	10,584	440,99
27	285764	14,694	612,24
34	216866	11,195	466,45
41	246875	12,719	529,95
48	235382	12,135	505,63

Reatores inoculados com lodo aeróbio.

a) Acetato

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	0	0,182	7,57
3	0	0,182	7,57
4	0	0,182	7,57
5	0	0,182	7,57
6	0	0,182	7,57
7	0	0,182	7,57
10	0	0,182	7,57
14	0	0,182	7,57
17	0	0,182	7,57
20	0	0,182	7,57
24	346	0,199	8,30
27	21954	1,297	54,02
34	30738	1,743	72,61
41	37011	2,061	85,88
48	0	0,182	7,57

Reatores inoculados com sedimento da Lagoa do Diogo.

a) Controle

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	0	0,182	7,57
3	0	0,182	7,57
4	0	0,182	7,57
5	0	0,182	7,57
6	0	0,182	7,57
7	0	0,182	7,57
10	0	0,182	7,57
14	0	0,182	7,57
17	0	0,182	7,57
20	0	0,182	7,57
24	0	0,182	7,57
27	0	0,182	7,57
34	0	0,182	7,57
41	0	0,182	7,57
48	0	0,182	7,57

b) Acetato

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	0	0,182	7,57
3	0	0,182	7,57
4	0	0,182	7,57
5	0	0,182	7,57
6	0	0,182	7,57
7	0	0,182	7,57
10	243	0,194	8,08
14	0	0,182	7,57
17	1559	0,261	10,87
20	1004	0,233	9,69
24	714	0,218	9,08
27	2388	0,303	12,62
34	8938	0,636	26,48
41	30622	1,737	72,36
48	80471	4,268	177,84

Reatores inoculados com sedimento do Rio Mogi-Guaçu.

a) Controle

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	0	0,182	7,57
3	0	0,182	7,57
4	0	0,182	7,57
5	0	0,182	7,57
6	0	0,182	7,57
7	0	0,182	7,57
10	0	0,182	7,57
14	0	0,182	7,57
17	0	0,182	7,57
20	0	0,182	7,57
24	0	0,182	7,57
27	0	0,182	7,57
34	0	0,182	7,57
41	0	0,182	7,57
48	0	0,182	7,57

b) Acetato

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	0	0,182	7,57
3	0	0,182	7,57
4	0	0,182	7,57
5	0	0,182	7,57
6	0	0,182	7,57
7	0	0,182	7,57
10	0	0,182	7,57
14	0	0,182	7,57
17	0	0,182	7,57
20	0	0,182	7,57
24	1808	0,273	11,39
27	5357	0,454	18,90
34	12792	0,831	34,64
41	49968	2,719	113,30
48	81695	4,330	180,43

Reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas.

a) Controle

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	4946	0,433	18,03
3	11303	0,756	31,48
4	24246	1,413	58,87
5	44990	2,466	102,77
6	81097	4,300	179,17
7	49299	2,685	111,88
10	127396	6,651	277,13
14	246150	12,682	528,42
17	282556	14,531	605,45
20	241558	12,449	518,70
24	185998	9,627	401,14
27	114117	5,977	249,04
34	113951	5,968	248,69
41	128269	6,696	278,98
48	151797	7,890	328,77

b) Acetato

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	6340	0,504	20,98
3	16581	1,024	42,65
4	32186	1,816	75,67
5	62728	3,367	140,30
6	86481	4,573	190,56
7	170345	8,832	368,01
10	151129	7,856	327,35
14	174337	9,035	376,46
17	379660	19,462	810,92
20	273613	14,077	586,53
24	220931	11,401	475,05
27	165590	8,591	357,95
34	194424	10,055	418,96
41	162511	8,434	351,44
48	178257	9,234	384,76

Reatores inoculados com sedimento marinho.

a) Controle

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	0	0,182	7,57
3	2241	0,295	12,31
4	4689	0,420	17,49
5	11286	0,755	31,45
6	17890	1,090	45,42
7	12803	0,832	34,66
10	34493	1,933	80,55
14	38579	2,141	89,20
17	75239	4,003	166,77
20	77939	4,140	172,49
24	27924	1,600	66,65
27	31574	1,785	74,38
34	39132	2,169	90,37
41	46260	2,531	105,45
48	305	0,197	8,21

b) Acetato

Tempo (dias)	Área	Mol CH ₄	Taxa média $\mu\text{mol CH}_4/\text{hora}$
1	0	0,182	7,57
2	1053	0,235	9,80
3	1685	0,267	11,13
4	5710	0,472	19,65
5	11527	0,767	31,96
6	26928	1,549	64,55
7	47402	2,589	107,87
10	114194	5,981	249,20
14	157709	8,191	341,28
17	131352	6,852	285,51
20	205098	10,597	441,55
24	144656	7,528	313,66
27	111069	5,822	242,59
34	127027	6,632	276,35
41	90367	4,771	198,78
48	121102	6,332	263,82

ETAPA II - TESTES DE PRÉ-AVALIAÇÃO.

Taxa média de produção de Gás Metano

Reatores inoculados com sedimento marinho

Tempo (dias)	Ma	Mb	Mc	Md	Me	Mf	Mg
1	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54
2	4,93	5,18	4,56	5,54	5,11	4,54	4,54
3	4,78	5,36	5,02	5,40	6,25	4,54	4,54
4	6,12	6,93	6,19	5,75	6,91	5,38	5,25
5	6,97	8,56	6,52	6,50	7,77	7,44	5,97
6	12,45	13,31	12,06	10,25	11,80	11,36	9,27
7	16,07	14,08	13,28	15,11	14,82	14,25	11,44
8	20,53	14,67	15,86	20,45	17,16	16,75	14,36
9	30,52	26,30	25,02	35,48	10,82	25,99	21,75
10	34,07	28,53	29,44	52,06	38,39	10,82	23,78
11	95,05	45,71	53,87	86,85	72,99	30,99	36,17
13	135,56	83,29	91,57	102,35	107,57	97,66	67,37
15	201,15	131,76	169,20	167,97	175,24	151,50	143,30
18	177,45	140,56	218,20	162,06	160,97	154,47	148,94
21	228,14	183,04	192,63	208,72	210,20	217,20	216,58
25	222,22	181,98	145,01	210,50	222,49	212,14	199,35
28	227,43	204,16	211,42	227,26	219,47	215,26	238,00
35	219,84	211,32	202,97	281,64	221,76	217,43	227,63
42	211,90	221,81	224,45	224,33	225,45	220,79	230,87
49	211,00	151,91	216,14	206,08	212,79	176,66	164,86
50	220,84	156,99	221,97	233,48	227,89	176,66	231,94
51	221,85	222,29	223,81	213,48	231,37	164,50	234,24
52	252,40	255,71	245,17	236,32	254,69	246,02	254,72
53	226,84	237,83	177,27	234,40	--	231,85	228,53
54	193,46	167,24	180,03	227,23	--	228,95	245,75
55	226,87	226,14	216,87	221,08	--	237,45	229,35
56	236,59	184,93	233,02	228,38	--	216,98	217,45
57	232,15	288,59	237,08	178,90	--	236,12	230,35

Reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas

Tempo (dias)	Ca	Cb	Cc	Cd	Ce	Cf	Cg
1	4,54	5,10	4,58	4,54	4,54	4,54	4,54
2	11,73	5,13	4,54	5,40	5,70	5,78	5,30
3	11,78	5,33	6,27	4,81	4,62	4,54	5,33
4	11,85	5,68	5,44	5,14	4,86	4,54	5,35
5	11,99	5,68	6,31	5,35	5,34	5,62	5,49
6	10,69	5,30	6,92	4,97	5,41	8,90	5,50
7	13,02	5,43	8,93	6,28	6,51	5,04	5,44
8	11,28	5,54	16,83	6,15	4,83	4,92	5,50
9	18,93	10,76	18,98	8,35	6,25	6,52	5,53
10	19,58	13,68	19,79	11,97	7,50	8,36	8,59
11	23,81	21,96	21,34	7,55	11,94	8,57	14,09
13	25,11	21,72	25,46	8,57	13,07	17,36	16,64
15	37,05	48,36	31,46	17,53	18,91	21,47	22,98
18	35,46	90,27	30,57	28,51	19,67	16,70	25,88
21	48,17	147,80	38,06	38,36	29,13	28,76	36,57
25	59,80	169,09	39,58	44,79	31,87	33,49	33,49
28	87,98	180,79	43,11	61,07	36,61	40,20	58,35
35	130,44	196,13	49,54	71,70	44,87	50,53	66,16
42	170,35	213,14	67,77	98,26	63,29	76,59	109,55
49	186,36	217,91	98,75	124,99	111,69	130,91	148,94
50	186,36	210,35	93,66	126,64	88,36	135,24	149,80
51	184,72	219,12	104,56	94,12	72,04	171,97	168,79
52	255,11	244,76	113,50	147,23	130,02	141,28	182,67
53	208,07	214,14	110,46	143,47	120,67	145,22	189,79
54	211,93	191,20	115,26	143,19	129,87	151,04	187,12
55	196,93	213,24	121,71	146,95	120,21	140,18	204,14
56	206,72	220,75	129,69	161,70	122,48	148,67	218,63
57	233,67	229,46	147,91	177,79	122,83	149,24	232,61

Atividade relativa

Reatores inoculados com sedimento marinho

Tetraclorocatecol

C (mg/l)	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	168 horas	216 horas	264 horas
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
25	134,86	102,59	97,84	84,50	95,54	109,03	98,32
25	142,39	103,54	98,57	107,34	96,59	100,21	97,55
50	135,13	103,94	102,58	73,05	95,24	85,23	122,22
100	136,05	99,65	76,46	78,64	91,33	107,39	100,41
200	129,77	96,06	101,10	99,25	93,11	105,25	75,77
400	140,65	103,52	--	--	--	--	--

Tetracloroguaiacol

C (mg/l)	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	120 horas	144 horas	240 horas	288 horas
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
25	82,24	39,97	79,74	113,54	62,00	86,49	40,13	107,58
25	64,53	53,14	71,11	76,35	45,28	103,89	118,20	105,36
50	74,63	111,82	75,73	37,83	68,85	84,48	64,76	80,42
100	20,99	41,92	40,56	69,41	38,32	35,33	24,12	42,37
200	70,34	48,58	85,74	61,13	57,52	55,38	61,96	45,58
400	48,69	46,32	65,09	--	59,00	55,09	51,32	

Reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas

Tetracloracatecol

C (mg/l)	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	168 horas	216 horas	264 horas
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
25	118,62	95,94	102,92	90,22	108,28	106,79	98,20
25	91,38	71,60	91,22	88,29	103,66	105,76	99,55
50	56,61	44,49	53,09	54,69	61,80	62,74	63,30
100	50,65	57,71	68,95	67,57	74,62	78,22	76,09
200	39,00	50,96	58,00	61,28	61,04	59,25	47,44
400	93,10	55,38	69,79	71,27	71,18	71,92	63,87

Tetracloroguaiacol

C (mg/l)	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	120 horas	144 horas	240 horas	288 horas
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
25	89,51	62,61	83,69	70,51	106,48	94,09	62,45	90,55
25	43,50	21,70	33,63	31,07	48,72	17,40	19,08	16,13
50	100,51	34,69	68,59	61,48	75,14	43,67	30,15	33,39
100	125,47	51,17	48,13	80,43	85,56	44,22	28,69	36,07
200	110,30	38,84	58,56	62,22	76,57	34,34	30,07	38,65
400	86,28	42,38	27,01	89,75	37,07	40,25	31,66	39,33

Atividade relativa em função do tempo

Reatores inoculados com sedimento marinho

Tetraclorocatecol

Mar tetraclorocatecol

TEMPO	25 mg/l	100 mg/l	400 mg/l
24	134,86	136,05	129
48	102,59	99,65	140,65
72	97,84	76,46	103,52
96	84,5	78,64	
168	95,54	91,33	
216	109,3	107,39	
264	98,32	100,41	

Tetracloroguaiacol

Mar tetracloroguaiacol

TEMPO	25 mg/l	100 mg/l	400 mg/l
24	82,24	20,99	48,69
48	39,95	41,92	46,32
72	79,74	40,56	65,09
96	113,54	37,83	61,13
120	62	38,32	59
144	86,49	35,33	55,09
240	40,53	24,12	51,32
288	107,58	42,37	

Reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas

Tetraclorocatecol

Caldas tetraclorocatecol

TEMPO	25 mg/l	100 mg/l	400 mg/l
24	91,38	50,95	93,1
48	71,6	57,71	55,38
72	91,22	68,95	69,79
96	88,29	67,57	71,27
168	103,66	74,62	71,18
216	105,76	78,22	71,92
264	99,55	76,09	63,87

Tetracloroguaiacol

Caldas tetracloroguaiacol

TEMPO	25 mg/l	100 mg/l	400 mg/l
24	89,51	125,47	86,28
48	62,61	51,15	42,38
72	83,69	48,13	27,01
96	70,51	80,43	89,75
120	106,48	85,56	37,07
144	94,09	44,22	40,25
240	62,45	29,69	31,66
288	90,55	36,07	39,33

ETAPA III - TESTE DE CONVERSÃO DE SUBSTRATO.

- Taxa média de produção de Gás Metano

Reatores inoculados com sedimento marinho

Tempo (dias)	Ma	Mb	Mc	Md	M1	M2	M3	M4	Mcont
1	27,04	26,89	27,05	27,18	26,74	26,66	26,64	26,92	27,43
3	40,50	32,39	30,75	33,51	40,71	32,97	40,94	40,04	40,04
7	136,61	42,26	52,22	54,75	151,01	35,27	214,03	36,78	37,99
14	421,55	77,12	81,03	121,45	415,47	47,08	520,61	517,94	383,20
21	603,39	245,77	167,76	319,93	575,01	143,74	609,30	698,50	608,16
28	655,34	221,61	411,53	662,70	647,71	469,61	637,53	600,45	705,93
35	714,20	199,32	317,12	429,40	525,20	309,85	593,49	473,29	347,65
42	320,65	417,12	571,61	504,81	461,95	603,80	465,56	474,56	367,54
49	554,00	402,56	541,89	484,42	455,74	491,36	499,05	517,95	426,21
56	490,69	299,64	373,39	486,60	424,46	484,49	572,52	546,95	547,28
63	509,06	544,49	621,89	459,01	639,40	690,45	580,52	531,47	579,37
70	485,20	514,39	545,19	521,18	425,48	509,13	411,35	525,47	450,10
77	626,08	569,77	659,43	538,37	583,70	395,85	535,97	378,60	372,16
78	221,40	427,08	209,36	298,81	270,28	257,96	167,81	164,46	369,04
79	214,96	237,08	201,24	271,42	260,97	281,33	165,85	166,75	355,88
80	197,75	219,27	225,52	249,80	208,84	279,65	124,07	145,33	288,80
81	195,06	205,85	211,79	237,23	237,26	244,74	135,88	131,71	322,32
82	193,80	225,06	199,11	237,03	228,02	281,83	154,07	148,79	345,12
83	166,77	200,02	207,31	232,39	211,12	241,15	144,84	132,60	265,49
84	180,00	205,43	207,20	220,24	203,70	208,71	131,31	136,01	297,26
85	190,92	206,26	214,47	230,58	197,77	277,21	132,44	135,45	311,60

DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO
M1	M2	M3	M4	C1	C2	C3	C4	Mcontrole	Ccontrole
1527	2625	5794	5064	1039	673	2624	2015	1405	2185
3966	2015	7137	3356	3966	5307	4210	5795	1600	2942
3722	2137	2746	917	2185	2551	1039	1527	1161	1161
2869	2990	4454	3112	3844	4210	3356	3478	1649	2868
1771	2795	2551	2650	1161	2782	2782	1893	1850	2745
795	1649	3478	2502	2137	2559	2381	2898	1550	2600

Avaliação da degradação dos compostos organoclorados.

Reatores inoculados com sedimento marinho e com sedimento do Ribeirão de Caldas.

DATA	TETRACLOROCATECOL							
	Ma	Mb	Mc	Md	Ca	Cb	Cc	Cd
0	50,00	50,00	100,00	250,00	40,00	40,00	110,00	250,00
7	53,49	51,41	123,83	252,97	46,45	37,73	115,50	188,44
14	30,71	39,22	90,28	155,79	43,83	26,25	37,01	93,38
21	34,72	35,86	70,42	65,88	31,22	36,30	27,21	60,93
28	16,38	23,01	51,97	92,67	19,18	16,46	35,31	85,89
42	12,54	9,89	8,65	15,17	18,36	13,21	18,38	69,47
56	8,72	5,87	11,12	17,04	15,49	9,65	24,50	28,68

M1	M2	M3	TETRACLOROGUAIACOL				TETRACLORO CATECOL		TETRACLORO GUAIACOL		
			M4	C1	C2	C3	C4	Mcont	Ccont	Mcont	Ccont
50,00	50,00	100,00	250,00	40,00	40,00	110,00	250,00	5,00	15,00	2,00	4,50
51,33	44,20	78,77	167,86	38,41	42,22	113,26	186,30	4,36	14,59	1,27	4,05
48,30	23,91	34,94	85,29	34,83	31,95	71,52	115,92	4,88	12,36	1,12	3,41
46,76	17,72	19,00	35,50	10,77	14,07	50,07	114,98	3,43	9,39	0,83	2,56
35,89	22,92	16,03	21,24	7,11	8,58	43,97	44,54	2,50	8,85	0,59	2,40
17,26	1,47	4,46	27,08	3,05	4,57	48,96	41,75	2,10	8,07	0,48	0,85
2,78	2,22	2,88	23,24	2,88	2,65	46,73	36,36	0,38	3,41	0,00	0,18

ETAPA IV -- INIBIÇÃO CINÉTICA DOS REATORES.

Reatores inoculados com sedimento do Ribeirão de Caldas e com sedimento

marinho

Tempo (dias)	Ccont	Ccat	Cguaic	Mcont	Mcat	Mguaic
1	452,93	459,44	452,54	445,36	428,30	445,36
2	459,54	497,43	454,52	470,95	470,99	470,95
3	466,75	464,13	456,89	470,36	538,19	470,36
4	543,43	576,73	521,70	552,63	422,63	552,63
6	514,49	442,61	594,09	456,95	476,97	456,95
9	515,72	476,73	456,88	457,75	481,69	457,75
16	550,53	541,39	564,59	506,03	514,24	506,03
23	501,69	458,64	540,93	395,61	402,07	395,61
30	529,71	628,74	539,14	384,16	471,90	437,29
37	531,25	696,75	547,47	400,86	482,44	444,57
44	591,80	553,57	543,99	427,39	517,79	427,45
51	615,73	612,89	533,50	429,52	594,17	498,00
58	681,92	746,70	683,01	458,45	505,62	464,84
65	525,38	670,40	525,38	501,63	511,68	518,24
67	395,95	231,90	211,98	718,93	161,38	116,34
69	395,95	229,23	228,50	718,93	151,95	113,16
71	436,75	121,48	154,72	592,86	124,12	91,05
73	436,75	114,87	148,94	592,86	116,89	84,85
75	378,06	99,02	110,77	549,36	86,22	75,00
77	378,06	101,27	113,14	549,36	94,96	69,50
80	463,09	82,48	106,24	541,00	79,74	67,63
83	463,09	78,62	97,44	541,00	77,49	69,15
87	434,86	73,48	87,95	577,50	68,73	65,45
90	427,79	73,20	88,47	665,42	71,21	58,22
93	457,97	75,64	91,00	696,64	72,49	55,45
97	398,03	71,88	99,06	729,22	78,04	62,57
100	434,60	36,75	88,69	654,94	71,50	60,60
103	442,26	35,69	87,80	672,36	74,38	42,82
107	430,62	28,05	28,79	714,99	63,55	40,13
110	427,81	27,23	28,03	652,23	58,74	33,43
113	436,68	26,55	26,70	645,26	31,11	30,33
115	418,42	26,55	26,61	639,36	28,76	28,00