

Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel

Marcelo Antunes Nolasco



DEDALUS - Acervo - EESC



31100017261

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 - SP
1998

Class.	
Curr.	3935 ✓
Tombo	T218/98

31100017261

st 0987682

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

N789r Nolasco, Marcelo Antunes
Redução da produção de lodo no tratamento
aeróbio de efluentes da indústria de celulose e
papel / Marcelo Antunes Nolasco -- 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. Lodos ativados.
 2. Tratamento aeróbio.
 3. Efluentes industriais.
 4. Celulose e papel.
 5. Organoclorados.
 6. Redução de lodo.
 7. AOX.
- I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Licenciado **MARCELO ANTUNES NOLASCO**

Tese defendida e aprovada em 19.06.1998
pela Comissão Julgadora:



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



Prof. Titular **JOSE ROBERTO CAMPOS**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



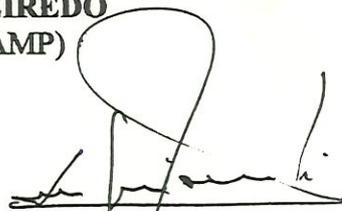
Prof. Doutor **LUIZ ANTONIO DANIEL**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **EDSON APARECIDO ABDUL NOUR**
(Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)



Prof. Doutor **ROBERTO FEIJÓ DE FIGUEIREDO**
(Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)



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



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

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com a colaboração direta ou indiretamente de diversas pessoas. Deixo aqui os meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Eduardo Cleto Pires, pela oportunidade e firme orientação fornecida durante a elaboração desta pesquisa.

Aos Professores José Roberto Campos, Luiz Antonio Daniel e Eduardo Cleto Pires pelas excelentes sugestões e comentários da Tese, por ocasião do exame de qualificação .

Ao Professor Allan M. Springer pela oportunidade e orientação durante o desenvolvimento da etapa experimental da pesquisa na Miami University.

Ao Professor Chris Peterson da Miami U. pelas gentilezas e da utilização dos laboratórios.

Aos Professores Vincent Hand e Roscoe Ward da Miami U. pelas sugestões nos procedimentos experimentais.

Aos colegas e aos amigos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

À Jackie Litzgus do Departamento de Zoologia da Miami U., pelo auxílio na microscopia.

As secretárias do Departamento de Hidráulica e Saneamento pela atenção dispensada.

Aos funcionários da Biblioteca Central da EESC-USP pelos auxílios prestados.

Agradeço especialmente aos meus pais Avellar e Maria de Lourdes aos meus irmãos Rosane, Renato e Daniela e também a Tata.

Ao Ulisses Barcelos de Moura Abreu, pelo empréstimo do computador na fase final de elaboração deste trabalho.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo financiamento dos estudos.

À Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo e a Miami University.

Dedico este trabalho à Claudia e ao João Vitor

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. JUSTIFICATIVA.....	1
✕ 1.2. ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AOS DESPEJOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL.....	3
1.3. SOBRE A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL.....	6
1.4. OBJETIVOS.....	9
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	11
✕ 2.1. FONTES E CARACTERIZAÇÃO DOS POLUENTES NA INDÚSTRIA DE CELULOSE <i>KRAFT</i>	11
2.1.1. POLPAÇÃO.....	13
2.1.2. BRANQUEAMENTO DA POLPA.....	15
✕ 2.1.3. GERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CLORADOS.....	16
2.1.4. MUDANÇAS RECENTES E TENDÊNCIAS NA FABRICAÇÃO DA POLPA <i>KRAFT</i>	20
✕ 2.2. O TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	24

2.2.1.	O PROCESSO LODOS ATIVADOS.....	25
2.2.1.1.	GERAÇÃO DE ENERGIA NAS CÉLULAS MICROBIANAS.....	27
2.2.2.	FORMAÇÃO DO LODO ATIVADO	29
2.2.2.1.	FLOCULAÇÃO BIOLÓGICA.....	30
2.2.2.2.	PROBLEMAS RELACIONADOS COM A FLOCULAÇÃO BIOLÓGICA.....	32
2.2.3.	FASES DO CRESCIMENTO MICROBIANO.....	33
2.2.4.	ORGANISMOS PRESENTES NO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS.....	34
2.2.5.	OPERAÇÃO DE UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS.....	40
2.3.	MECANISMOS DE REMOÇÃO DE ORGANOCORADOS EM TRATAMENTO BIOLÓGICO DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE BRANQUEADA.....	48
2.4.	GERAÇÃO E DISPOSIÇÃO DO LODO.....	66
2.4.1.	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	66
2.4.2.	O TRATAMENTO E A DISPOSIÇÃO FINAL DOS LODOS.....	67
2.4.3.	ALTERNATIVAS AO TRATAMENTO DE LODOS.....	73
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS	
	ANALÍTICAS.....	87
3.1.	OS REATORES BIOLÓGICOS.....	88
3.2.	PREPARAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA (SUBSTRATO)..	93
3.3.	SOBRE A <i>KADY MILL</i>	97
3.4.	CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS REATORES.....	101
3.5.	MONITORAMENTO DO PROCESSO E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	102
3.5.1.	A DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	103
3.5.2.	A SEDIMENTAÇÃO.....	104

3.5.3. OS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E VOLÁTEIS NOS TANQUES DE AERAÇÃO (SSTTA E SSVTA) E OS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS NOS EFLUENTES	104
3.5.4. OS ORGANOCLORADOS.....	105
3.5.4.1. A ANÁLISE DO <i>AOX</i>	106
3.5.4.2. SOBRE O ENSAIO POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSA	108
3.6. OPERAÇÃO E ONTROLE.....	108
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	110
4.1. FASE INICIAL	110
4.2. FASE I.....	110
4.2.1. CONTROLE DO SISTEMA.....	111
4.2.2. DQO.....	112
4.2.3. DESEMPENHO DOS REATORES.....	115
4.2.4. SÓLIDOS (SSTTA E SSVTA).....	116
4.2.5. SÓLIDOS SUSPENSOS NOS EFLUENTES (SS).....	119
4.2.6. TEMPO DE RETENÇÃO DE SÓLIDOS (TRS).....	120
4.2.7. ÍNDICE VOLUMÉTRICO DE LODO (IVL).....	122
4.2.8. MICROSCOPIA ÓTICA.....	123
4.3. FASE II	124
4.3.1. DESEMPENHO DOS REATORES.....	126
4.3.2. SÓLIDOS TOTAIS E VOLÁTEIS NOS TANQUES DE AERAÇÃO.....	127
5. CONCLUSÕES.....	138
6. RECOMENDAÇÕES.....	141
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
ANEXO A.....	158
ANEXO B.....	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Produção mundial de celulose em 1995.....	6
Figura 2.1	Fontes de geração de águas residuárias na indústria de celulose e papel (Adaptado de: SIERRA-ÁLVAREZ, 1990).....	13
Figura 2.2	Estruturas moleculares das principais classes de compostos fenólicos clorados, identificados nos efluentes da indústria de pasta de celulose branqueada. (Adaptado de: VOSS <i>et al.</i> , 1980; WOODS, 1985; CARLBERG, 1991; SPENGEL <i>et al.</i> , 1994; LAFLEUR, 1996).....	17
Figura 2.3	Esquema de célula bacteriana.....	37
Figura 2.4	A influência de compostos tóxicos sobre a $DBO_{carbonácea}$. (Adaptado de: GERARDI, 1994).....	44
Figura 2.5	Esquema de flocos biológicos representando diferentes situações com a mesma concentração de OD.....	47
Figura 2.6	Vias de remoção dos compostos orgânicos em um sistema de tratamento biológico. A linha tracejada representa a alteração introduzida nesta Tese (recirculação do lodo após lise celular). (Modificado de TRIPATHI, 1995).....	60
Figura 3.1	Estação de tratamento biológico utilizada neste estudo.....	90
Figura 3.2	Vista do experimento: 2 unidades de tratamento de despejos.....	91
Figura 3.3	Vista do reator desmontado: 3 compartimentos que formam o conjunto de bio-oxidação.....	91
Figura 3.4	Vista do reator montado: 3 compartimentos e os 4 difusores de ar ao fundo.....	92
Figura 3.5	Processo experimental proposto com desintegração do lodo e retorno do mesmo ao tanque de aeração após lise celular.....	98
Figura 3.6	Equipamento <i>KADY MILL</i> . Fluxo hidrodinâmico de fluido no tanque de desintegração.....	99

Figura 3.7	Vista lateral do equipamento <i>KADY MILL</i> utilizado para fazer a lise do lodo.....	100
Figura 3.8	Vista em planta da <i>KADY MILL</i> em funcionamento.....	100
Figura 3.9	a) Esquema da cabeça de dispersão da <i>KADY MILL</i> e sentido do fluxo de fluido atravessando as fendas do rotor e estator; b) detalhe ampliado do fluxo de fluido.....	101
Figura 3.10	Principais etapas na análise do AOX. (Adaptado de ODENTHAL et al., 1980).....	107
Figura 4.1	Fase I. Valores de $DQO_{filtrada}$ dos afluentes das unidades controle e tratamento e DQO_{bruta} do afluente da unidade tratamento.....	114
Figura 4.2	Fase I. Valores de $DQO_{filtrada}$ dos efluentes tratados para as unidades controle (E-1) e tratamento(E-2).....	114
Figura 4.3	Fase I. Correlação dos valores percentuais de remoção de DQO entre os reatores R 1 e R 2.....	116
Figura 4.4	Fase I. Valores de sólidos suspensos totais nos tanques de aeração das unidades controle e tratamento.....	117
Figura 4.5	Fase I. Valores de sólidos suspensos voláteis nos tanques de aeração das unidades controle e tratamento.....	117
Figura 4.6	Fase I. Relação entre a concentração de sólidos voláteis e sólidos totais (SSVTA/SSTTA) para as unidades controle e tratamento.....	118
Figura 4.7	Fase II. Valores de DQO dos afluentes das unidades controle e tratamento.....	125
Figura 4.8	Fase II. Valores de DQO dos efluentes das unidades controle e tratamento.....	126
Figura 4.9	Fase II. Correlação entre os valores percentuais de remoção de DQO para as unidades controle e tratamento.....	127
Figura 4.10	Fase II. Variação de sólidos suspensos totais nos tanques de aeração (SSTTA) das unidades controle e tratamento.....	128
Figura 4.11	Fase II: Variação de sólidos suspensos voláteis nos tanques de aeração (SSTTA) das unidades controle e tratamento.....	128
Figura 4.12	Fase II: Presença de bactérias filamentosas no início da operação dos reatores.....	136
Figura 4.13	Fase II: Lodo da unidade controle.....	137
Figura 4.14	Fase II: Floco da unidade tratamento	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Receptores de elétron típicos das reações de oxidação no tratamento de despejos (listados em ordem decrescente de liberação de energia).....	28
Tabela 2.2	Composição básica das células bacterianas.....	36
Tabela 2.3	Agrupamento de organismos de diversos gêneros.....	39
Tabela 2.4a	Parâmetros de operação citados por REMPEL <i>et al.</i> (1992), com lodos ativados em escala piloto, para estudo de degradação de CoFCs.....	51
Tabela 2.4b	Valores obtidos por REMPEL <i>et al.</i> (1992), durante a operação de lodos ativados em escala piloto, para estudo de degradação de CoFCs.....	52
Tabela 2.5	Grau de hidrofobia (K_{ow} ou $\log K_{ow}$) de alguns compostos que podem estar presentes nos efluentes da fabricação da polpa de celulose com o uso do cloro. (fonte: SOLOMON <i>et al.</i> , 1996).....	62
Tabela 2.6	Exemplos de quantidades lodos produzidos nos EUA (década de 80). (MODELL, 1990).....	67
Tabela 2.7	Métodos geralmente utilizados pela indústria de celulose ¹ & papel para o desaguamento do lodo. (Fonte: BLOSSER & MINER <i>apud</i> MODELL, 1990)...	68
Tabela 2.8	Estimativa relativa de custos para tratamento em um sistema convencional e em um sistema com lise e recirculação do lodo (sistema <i>KADY MILL</i>). (Fonte: SPRINGER <i>et al.</i> , 1996).....	86
Tabela 3.1	Composição do substrato sintético.....	94

Tabela 3.2	Organoclorados utilizados e as concentrações usadas ao longo do estudo.....	95
Tabela 3.3	Descrição dos compostos fenólicos clorados utilizados (Fonte: SUNTIO <i>et al.</i> , 1988; EPA, 1994).....	96
Tabela 4.1	Fase I: Valores médios dos parâmetros medidos.....	112
Tabela 4.2	Fase II: Valores médios dos parâmetros medidos na fase II (com exceção da análise dos organoclorados).....	129
Tabela 4.3	Fase II: Valores médios de remoção de compostos fenólicos clorados (CoFCs), medidos por cromatografia.....	129
Tabela 4.4	Fase II: Valores obtidos nas análises cromatográficas dos organoclorados (concentração em mg/L).....	130
Tabela 4.5	Fase II: Comparação entre os valores percentuais de remoção de CoFC utilizados neste estudo, com os resultados de outras publicações.....	131
Tabela 4.6	Fase II: Comparação entre os valores percentuais de remoção de CoFCs utilizados neste estudo, com os resultados de outras publicações, classificados por grau de cloração da molécula.....	131
Tabela 4.7	Fase II: Comparação entre os valores percentuais de remoção de CoFCs utilizados neste estudo, com os resultados de outras publicações, agrupados por classes de compostos.....	132
Tabela 4.8	Fase II: Concentrações de organoclorados medidos na forma de AOX.....	134
Tabela 4.9	Fase II: Comparação entre os valores médios obtidos para remoção de AOX no presente estudo com os resultados apresentados por outros autores.....	134
Tabela A 1	DQO filtrada e bruta e remoção de DQO.....	158
Tabela A 2	Sólidos totais, fixos e voláteis nos tanques de aeração.....	161
Tabela A 3	Variação de parâmetros ao longo do tempo.....	164
Tabela A 4	Valores médios de DQO na Fase I (afluentes).....	167
Tabela A 5	Valores médios de DQO obtidos na Fase I (efluentes).....	167

Tabela A 6	Valores médios de sólidos suspensos totais e voláteis nos tanques de aeração durante a Fase I.....	168
Tabela A 7	Valores médios de sólidos suspensos nos efluentes (ESS) e de índice volumétrico de lodo (IVL) durante a Fase I.....	168
Tabela B 1	DQO filtrada e bruta e remoção de DQO.....	169
Tabela B 2	Sólidos totais, fixos e voláteis nos tanques de aeração.....	172
Tabela B 3	Valores médios de DQO na Fase II (afluentes).....	175
Tabela B 4	Valores médios de DQO na Fase II (efluentes).....	175
Tabela B 5	Valores médios de sólidos suspensos totais e voláteis nos tanques de aeração durante a Fase II.....	176
Tabela B 6	Valores médios de sólidos suspensos nos efluentes (ESS) e de índice volumétrico de lodo (IVL) durante a Fase II.....	176

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Afluente
AOX	“Adsorbable Organic Halogen” (Halogênios Orgânicos Adsorvíveis) (mg/L).
ANFPC	Associação Nacional dos Fabricantes de papel e Celulose
CF	Monoclorofenol
4-CF	4-Monoclorofenol
CG/EM	Cromatografia Gasosa e Espectrômetro de Massa
CoFCs	Compostos Fenólicos Clorados (ou organoclorados)
Da	Dalton (1×10^{-24} gramas)
DCF	Diclorofenol
2,4-DCF	2,4-Diclorofenol
2,6-DCF	2,6-Diclorofenol
DQO _{bruta}	Demanda Química de Oxigênio bruta (mg/L). Amostra bruta
DQO _f	Demanda Química de Oxigênio filtrada (mg/L). Amostra filtrada
E	Efluente
ECF	<i>Effluent Chlorine Free</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes (ou Esgotos)

IIED	International Institute for Environment Deelopment
IVL	Índice Volumétrico de Lodo (ml/g)
MO	Microscopia Óptica
OD	Oxigênio Dissolvido (mg/L)
PCF	Pentaclorofenol
pH	Potencial Hidrogeniônico
R 1 e R 2	Reator 1 e Reator 2
SCWO	<i>Super critical water oxidation</i>
SS	Sólidos Suspensos (mg/L)
SST	Sólidos Suspesos Totais
SSTE	Sólidos Suspensos Totais no Efluente(mg/L)
SSTTA	Sólidos Suspensos Totais no Tanque de Aeração (mg/L)
SSVTA	Sólidos Suspensos Voláteis no Tanque de Aeração (mg/L)
T	Temperatura (°C)
TCDD	Dioxina: 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.
TCDF	Furano (TCDF): 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-furano
TCF	Triclorofenol e <i>Totaly Chlorine Free</i>
2,4,6-TCF	2,4,6-triclorofenol
TCG	Tricloroguaiacol
TeCC	Tetraclorocatecol
TDH	Tempo de detenção hidráulica (hora)
TEF	<i>Totally Effluent Free</i>
TRS	Tempo de retenção de sólidos (dia)
U.C	Unidade controle
U.T.	Unidade tratamento
Y	Coefficiente de produção celular ou síntese celular

RESUMO

NOLASCO, M.A. (1998). *Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel*. São Carlos, 1998. 170p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

O tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel é realizado em geral pelo processo de lodos ativados que apresenta diversas vantagens sobre outros sistemas. No entanto, é produzido como subproduto o lodo, que é um material que requer tratamento adequado e a disposição final ainda não apresenta uma solução satisfatória. Este estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de utilização de um sistema de tratamento de águas residuárias da indústria de celulose e papel por um processo de lodos ativados com recirculação total do lodo excedente, após sua total desintegração. O processo proposto buscou uma alternativa às formas de tratamento de lodo existentes, através da redução da geração do lodo na própria estação de tratamento de efluentes. Foram utilizadas duas unidades de bio-oxidação, sendo uma operada no modo convencional e a outra empregando um equipamento para fazer a lise do lodo antes da recirculação ao reator. O equipamento utilizado para realizar esta lise do lodo é o *KADY MILL*, que utiliza calor e cisalhamento para desintegrar o lodo. A unidade operada com recirculação total do lodo obteve remoção de DQO em média de 69% contra 71% da unidade convencional. A remoção de organoclorados medidos como AOX foi de 85% para a unidade experimental contra 86 da unidade controle. O processo se mostrou tecnicamente viável na redução da quantidade do lodo excedente, no tratamento de águas residuárias por lodos ativados.

Palavras-chave: Lodos ativados, lodo, redução de lodo, águas residuárias, efluentes, despejos industriais, tratamento aeróbio, tratamento biológico, organoclorados, AOX, compostos fenólicos clorados, celulose e papel.

ABSTRACT

NOLASCO, M.A. (1998). *Sludge production reduction in the aerobic treatment of pulp and paper mill effluents*. São Carlos, 1998. 170p. Doctoral Thesis – School of Engineering at São Carlos, University of São Paulo, Brazil.

The majority of wastewater treatment plants used in the pulp & paper mills is the activated sludge process and has many advantages over other processes. However the sludge produced requires a proper treatment and the final disposal for the sludge has not reached a satisfactory level. The purpose of this research was to investigate the feasibility of an activated sludge process with lysis and total recycle of the waste of sludge (excess sludge). The proposed process is an option for the conventional waste sludge disposal, whereas the sludge treatment is obtained in the wastewater treatment plant. The performance of this process was compared to a conventional system in two bench-scale bio-oxidation units. The *KADY MILL*, an equipment which utilizes high shear and heat, was used to mechanically lyse the sludge recycled back to the treatment reactor. The proposed system demonstrated a COD efficiency removal of 69%, compared to 71% for the conventional process. The AOX removal was the 85% compared to 86 of the conventional unit. The proposed process demonstrated feasible as an option for the problem of waste sludge treatment, however, more research on a pilot scale system is required to confirm these results.

Key-words: Activated sludge, sludge, aerobic treatment, biological treatment, sludge reduction, waste disposal, pulp and paper mills, industrial effluents, AOX, organochlorines, chlorinated phenolic compounds.

1. INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVA

Nos países desenvolvidos, mais de 90% das estações de tratamento de águas residuárias de médio e grande porte instaladas, empregam lodos ativados (CAMPOS, 1990). No Brasil, especialmente no Estado de São Paulo, as unidades de tratamento nos grandes centros urbanos e em diversos setores industriais também utilizam este processo. A indústria de celulose e papel, na sua grande maioria, emprega o mesmo processo (SPRINGER, 1993).

O uso dos lodos ativados se popularizou devido aos excelentes níveis de eficiência de remoção de matéria orgânica apresentados e à economia de espaço ocupado pela instalação civil, quando comparados a outros sistemas biológicos de tratamento (lagoas aeróbias, facultativas, anaeróbias entre outros). No entanto, no tratamento por lodos ativados ao solucionar o problema do tratamento das águas residuárias, gera um outro problema ambiental e técnico (além do econômico) que é o manuseio, o tratamento e a disposição do lodo produzido. O lodo biológico gerado nas estações de tratamento secundário consiste principalmente de biomassa microbiana e o seu gerenciamento (em especial, para a indústria de celulose e papel), é um problema que até o momento, não apresenta uma solução satisfatória.

No Brasil, a indústria de celulose e papel está em plena expansão, principalmente em relação a fabricação da pasta celulósica. Os recursos naturais disponíveis (água, solo e florestas) e clima favorável entre outros, tornam o país atraente para o desenvolvimento desta atividade industrial. Uma vez que as indústrias deste segmento utilizam lodos ativados aliados ao crescimento do setor, que está em plena expansão, a consequência é o aumento do volume de lodo gerado pelas estações de tratamento de águas residuárias. Desta forma, a busca de soluções potencialmente aplicáveis na redução do lodo produzido é de grande importância.

O estudo proposto tem como finalidade apresentar uma alternativa as opções atualmente em uso para o tratamento do lodo biológico, enfatizando a aplicação no tratamento de despejos da indústria de celulose e papel. A abordagem utilizada consiste na minimização da produção do lodo na própria estação de tratamento, através da completa recirculação do lodo excedente (lodo de descarte) ao tanque de aeração, após desintegração do mesmo em um moinho, denominado *KADY MILL*¹.

Esse sistema já foi avaliado anteriormente, em escala de laboratório em experimentos de curta duração (03 meses), mostrando-se viável no tratamento de efluentes simulados não-tóxicos (DIETRICH-VELAZQUES, 1991; HIGBY, 1992; SPRINGER *et al.*, 1996). No entanto, muitas questões, principalmente referentes aos efeitos de eventuais acúmulos de nutrientes e substâncias tóxicas, ainda não foram estudadas.

Entre as substâncias tóxicas, os compostos fenólicos clorados (organoclorados) são considerados os mais importantes quando o assunto é efluente de indústria de celulose. Devido a sua presença nos despejos da maioria das fábricas de pasta de celulose branqueada e aos aspectos ambientais relacionados: toxicidade e carcinogenicidade, tais compostos são considerados como poluentes prioritários

¹ Este moinho, tem sido utilizado em escala real no processo de fabricação de diversos produtos, principalmente na fabricação de pigmentos. O objetivo de utilização deste equipamento na indústria é principalmente o de reduzir o tamanho de partículas ou auxiliar a solubilização de compostos de elevada viscosidade

pelas Agências de Proteção Ambiental dos EUA (U.S.EPA), Canadá e Suécia, entre outros.

Portanto, é de suma importância em estudos de tratamento de despejos, particularmente, os da indústria de celulose e papel, utilizar despejo senão o real, o mais próximo possível dele. A avaliação dos organoclorados no sistema de tratamento de efluentes é necessário sempre que uma proposta de um novo processo ou uma nova tecnologia para o tratamento de despejos é apresentada. Neste estudo, são apresentados modificações do processo convencional de tratamento de despejos, com introdução de uma nova tecnologia para o tratamento de efluentes para a indústria de celulose e papel. Conseqüentemente, uma análise detalhada do comportamento dos organoclorados no sistema foi realizada.

1.2. ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AOS DESPEJOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

No Brasil, a indústria de celulose e papel está em plena expansão, principalmente em relação a fabricação da pasta celulósica. Os recursos naturais disponíveis (água, solo e florestas) e clima favorável entre outros, tornam o país atraente para o desenvolvimento desta atividade industrial.

Historicamente², a indústria de celulose e papel tem sido associada a uma variedade de problemas ambientais, caracterizados pela geração de

² Uma breve história do papel mostra que a evolução dos materiais de escrita tiveram início com a areia, ossos, cascas e madeira. Em seguida vieram o linho e outros tecidos. A falta desses materiais forneceu incentivos ao desenvolvimento de alternativas, que acabou levando à criação do papiro no Egito há 3.500 A.C. Apesar do papiro ter sido utilizado por muito tempo, como papel de escrita, ele não é um papel no sentido estritamente técnico. Quando o uso do papiro começou a declinar, a China que já dominava o tear da seda e o feltro, acabou por descobrir a fabricação do papel há aproximadamente 2.000 anos atrás (IIED, 1996). O processo de fabricação de papel como é conhecido hoje data do fim do século XVIII, quando os irmãos Fourdrinier financiaram a construção e operação da primeira máquina de papel - patenteada por Nicholas-Louis Robert em 08 de setembro de 1798, na fábrica Frogmore - Inglaterra. O papel se tornou uma necessidade urgente principalmente para a finalidade de comunicação, e trapos e roupas eram usados como matéria-

grandes quantidades de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas, provenientes das várias etapas do processo de produção, que são lançadas ao meio ambiente, tratados ou não. Com respeito às descargas líquidas, isto ocorre em parte por causa dos enormes volumes de efluentes hídricos gerados. Uma típica indústria de celulose *kraft* (1.000 t/dia) pode despejar um montante equivalente ao esgoto doméstico de uma cidade de 120 mil habitantes (SHIMP & OWENS, 1993).

Além disso, indiferentemente do processo de fabricação utilizado, os efluentes da indústria de celulose são misturas complexas, consistindo de milhares de compostos químicos derivados de materiais extraídos das várias espécies de madeira utilizadas durante a produção da polpa. Uma vez que a polpa produzida corresponde somente a 40 a 45% do peso original da madeira, esses efluentes apresentam-se altamente carregados com material orgânico.

A preocupação tradicional sobre a deficiência de oxigênio, deposição de sólidos e efeitos adversos sobre a fauna e flora em águas receptoras, tem levado a sociedade a limitar as descargas de poluentes convencionais tais como aqueles que demandam oxigênio no corpo receptor e sólidos totais. Em relação à indústria de celulose e papel, essa preocupação tem sua atenção voltada principalmente para as fábricas que produzem polpa química branqueada com compostos a base de cloro, que resulta em descargas de compostos organoclorados de baixo e alto peso molecular.

Embora a indústria de celulose historicamente tenha avançado consideravelmente para reduzir a matéria orgânica residual, compostos orgânicos gerados no processo de branqueamento (realizados

prima. O uso da madeira na fabricação do papel tornou-se tecnicamente viável em 1870, resolvendo o problema de deficiência de matéria prima. As fábricas de papel foram então instaladas próximas às florestas, a beira de rios, de tal forma que estes pudessem fornecer rotas de transporte para madeira e força mecânica para as fábricas. A abundância de água era também usada para os propósitos de fabricação, e era despejada de volta ao ambiente após ser utilizada, como nos dias de hoje (MYRRÉN, 1994; IIED, 1996).

convencionalmente com o uso do cloro, dióxido de cloro ou algumas vezes com o hipoclorito), ainda permanecem.

O principal interesse público sobre a descarga de compostos organoclorados pela indústria de celulose e papel começou quando foram identificados nos efluentes da indústria, as dioxinas (TCDDs) e os furanos clorados³ (TCDFs) na década de 80 (OWENS, 1996). Estes compostos são conhecidos por apresentarem elevado potencial cancerígeno e são produzidos durante a fabricação da polpa de celulose branqueada. Este fato direcionou as informações disponíveis sobre os efluentes da indústria papelreira, em uma grande controvérsia envolvendo indústria, governo, pesquisadores, organizações-não-governamentais, meios de comunicação e população.

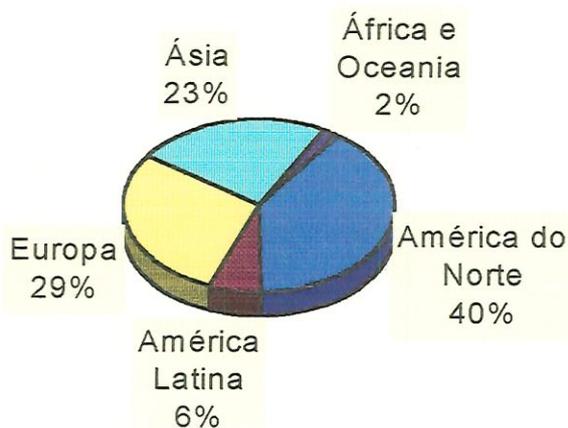
De forma geral, são duas as alternativas utilizadas pela indústria de celulose e papel para redução dos impactos ambientais provocados pelos despejos líquidos (WELANDER, 1991 e TRIPATHI, 1995). O problema pode ser resolvido (ou ao menos minimizado), adotando-se as seguintes estratégias: 1) modificações internas no processo fabril, principalmente nas etapas de polpação e branqueamento, para reduzir a quantidade de organoclorados; 2) investimentos na estação de tratamento de efluentes, para reduzir o conteúdo de organoclorados que são despejados no corpo hídrico.

Devido aos custos elevados em adotar grandes modificações no processo industrial, a otimização da operação e a ampliação da estação de tratamento externo (*end of pipe*) têm se tornado uma solução adequada (TRIPATHI, 1995).

³ Dioxina (TCDD): 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. Furano (TCDF): 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-furano. De acordo com FOLKE & BRODERSEN (1996), o composto TCDD foi pela primeira vez detectado no laboratório do Dr. Sandermann em 1957, quando desenvolvia estudos de preservação de madeira. Até hoje é considerado como uma das mais potentes substâncias tóxicas já desenvolvidas pelo homem. Para maiores detalhes sobre estes compostos tais como histórico da descoberta, riscos à saúde humana, produção na indústria, em ETES municipais, e legislação a respeito, conferir literatura: SPRINGER (1993) e SASSEVILLE *et al.* (1995).

1.3. SOBRE A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Estima-se que 95% de toda a informação armazenada no mundo estejam sob a forma de papel, contra apenas 4% em microfilme e 1% em equipamentos eletrônicos. Em 1994, 268,5 milhões de toneladas de papel foram produzidas no planeta e 268 milhões consumidas no mesmo ano. A produção de celulose alcançou 171 milhões de toneladas e o consumo ficou em 176,6 milhões. A produção anual total de celulose no ano de 1995 foi de 291 milhões de toneladas, sendo cerca de 42% polpa química (IIED, 1996). A distribuição em termos mundiais entre os produtores de pasta celulósica pode ser visualizada na Figura 1.1.



Fonte : IIED, 1996

Figura 1.1.: Produção mundial de celulose em 1995.

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose (ANFPC), graças às características geográficas, climáticas e industriais, a América do Sul pode ser considerada, atualmente, como um importante parceiro mundial na produção e consumo de papel e celulose. Anualmente, o continente exporta cerca de 3,8 milhões de toneladas de

celulose entre fibra curta e fibra longa, sobretudo para a Europa, América do Norte e Ásia.

Segundo CAPO (1997), a evolução da indústria brasileira de celulose e papel se deu em dois momentos distintos. Até o final dos anos 60, as empresas produziam fundamentalmente papel e estavam voltadas para o mercado interno. Com o início de operação das fábricas de celulose de fibra curta de mercado, no início da década de 70, é que se deu a inserção internacional do setor, direcionando a maior parte da nova produção à exportação.

O Brasil possui hoje, aproximadamente 235 empresas no setor, localizadas em 17 estados. Essas empresas empregam diretamente 109 mil pessoas, sendo 66 mil em suas atividades industriais e 43 mil nas florestais.

Em 1995, o Brasil foi responsável por 59,6% da produção de celulose na América do Sul e por 47,2% da produção de papel. Os dois setores representaram, em 1994, 1,2% da balança comercial. Em 1995, o país exportou 1,83 milhão de toneladas de celulose (33,8% da produção total) e 1,15 milhão de toneladas de papel (19% de sua produção), representando divisas de US\$ 851 milhões e US\$ 942 milhões respectivamente.

Deste modo, o setor foi responsável por 4% das exportações nacionais. Dados recentes (CAPO, 1997) indicam que o faturamento do setor está em torno 7,3 bilhões de dólares, sendo a indústria em questão responsável atualmente por 6% do total das exportações brasileiras, representando 1,3% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional, gerando ao país cerca de US\$ 1 bilhão sob forma de impostos.

Atualmente, o consumo per-capita anual de papel no Brasil atinge somente 30 kg, enquanto chega a 43 na Argentina, 39 no Chile, 128 na Itália, 225 no Japão e 317 nos Estados Unidos. Estimativas da ANFPC indicam um consumo de 40 kg per capita no Brasil para início do próximo século. Estudos realizados pelo Instituto Internacional para o Meio Ambiente e

Desenvolvimento (IIED) afirmam que o consumo de papel está diretamente relacionado com o grau de desenvolvimento do país.

Para se ter uma idéia da dimensão que a indústria papeleira tem em termos globais, os negócios realizados no setor atingem o valor de 260 bilhões de dólares ao ano, e os ativos totais em 400 bilhões de dólares, se posicionando como a terceira maior indústria, após as indústrias de telecomunicações e automóveis (IIED, 1996).

1.4. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal, analisar os efeitos dos compostos fenólicos clorados (organoclorados) em um novo processo de lodos ativados, com desintegração do lodo e recirculação completa do mesmo após a lise celular⁴. O processo proposto deve reduzir a quantidade dos sólidos biológicos produzidos, contribuindo desta forma para a atenuação dos impactos ambientais gerados por processos convencionais de disposição e, possivelmente, com redução de custos de disposição final associados ao tratamento do lodo biológico na indústria de celulose e papel. Parte dos objetivos deste estudo, foi analisar o comportamento dos organoclorados e suas interferências sobre o funcionamento deste novo processo de tratamento.

Objetivos Específicos

- Avaliação do desempenho de um sistema modificado de lodos ativados - escala de bancada - por um período superior a 6 meses, no tratamento de efluentes de indústria de celulose e papel (efluente simulado).
- Avaliar a eficiência do reator para remoção de determinados compostos fenólicos clorados (clorofenóis, cloroguaiacóis e clorocatecóis) presentes na água residuária sintética.
- Analisar a estabilidade do reator para dosagens crescentes de organoclorados.

⁴ Não são objetivos deste estudo definir equações e parâmetros de projeto para aplicação do sistema em escala real nem fazer avaliação econômica da implantação do sistema em escala real.

- Avaliar o comportamento do reator de escala de bancada a diferentes cargas de matéria orgânica.
- Verificar a potencialidade técnica de utilização do sistema modificado de lodos ativados com retorno total do lodo excedente após lise celular (com o uso da *KADY MILL*) em indústria de celulose e papel.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. FONTES E CARACTERIZAÇÃO DOS POLUENTES NA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT

A utilização do cloro durante o branqueamento tem levantado críticas devido à geração de organoclorados e dentre estes, os compostos fenólicos clorados têm ocupado lugar de destaque, pois alguns são considerados tóxicos, persistentes, lipofílicos, bioacumulativos e mutagênicos (KRINGSTAD *et al.*, 1981; VOSS, *et al.*, 1980; SIERRA-ALVAREZ, 1990; ROSA & PIRES, 1995; GIFFORD, 1996; HOSTACHY *et al.*, 1996). HALL & RANDLE (1994), afirmam que os compostos fenólicos clorados são parâmetros indicadores da qualidade do efluente de fábricas de celulose branqueada.

Outros autores, no entanto, afirmam que os compostos fenólicos clorados não são os únicos responsáveis pelos efeitos tóxicos que estes efluentes apresentam (PRIHA, 1991; AXEGARD *et al.*, 1993; SERVOS, 1996).

As resinas ácidas estariam entre os grupos de compostos que elevam a toxicidade para microrganismos aquáticos (PRIHA, 1991; GIFFORD, 1991). Recentemente outros compostos, tais como os fitoesteróides, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e ácidos graxos clorados, têm despertado o interesse com relação aos potenciais efeitos contaminantes (GIFFORD, 1996).

A relação causal entre os constituintes específicos presentes nos despejos e os efeitos tóxicos provocados, ainda é pouco conhecida. Isto se deve às interações químicas e físicas ou aos efeitos sinérgicos ou antagonísticos entre estes constituintes químicos gerados na indústria de celulose e papel.

O objetivo da polpação e branqueamento é remover a lignina, um composto polimérico aromático, para o qual o cloro elementar se mostra um bom agente alvejante para a polpa *kraft*, obtendo-se assim uma celulose de excelente qualidade em relação às suas propriedades finais desejadas: resistência e alvura. No entanto, na reação do cloro com a lignina, dá-se a formação das cloroligninas e dos compostos clorofenólicos que são lavados da polpa e descarregados nos efluentes da fábrica.

A composição dos efluentes das fábricas de celulose *kraft* é única para cada fábrica. A descarga e características dos poluentes nos efluentes variam com a matéria-prima, o processo de polpação e tipo de branqueamento, a lavagem, o grau e tipo de tratamento interno e externo dos filtrados (Figura 2.1).

Em geral, na indústria de celulose e papel, as etapas de polpação e branqueamento são as principais fontes geradoras de poluição hídrica. O branqueamento, sozinho, pode chegar a ser o responsável por valores superiores a 60% da carga orgânica do efluente da indústria. A seguir, serão descritos os principais fundamentos¹ dos processos de polpação e branqueamento, a geração de compostos fenólicos clorados e as novas tendências de minimização de impactos ambientais na indústria de celulose e papel.

¹ Para maiores detalhes sobre os processos de preparação e fabricação da polpa, conferir referências: CASEY, 1980; D'ALMEIDA, 1981; WALDEN *et al.*, 1986. Sobre modificações e modernização no processo industrial relacionados à fontes de poluição: SPRINGER, 1993.

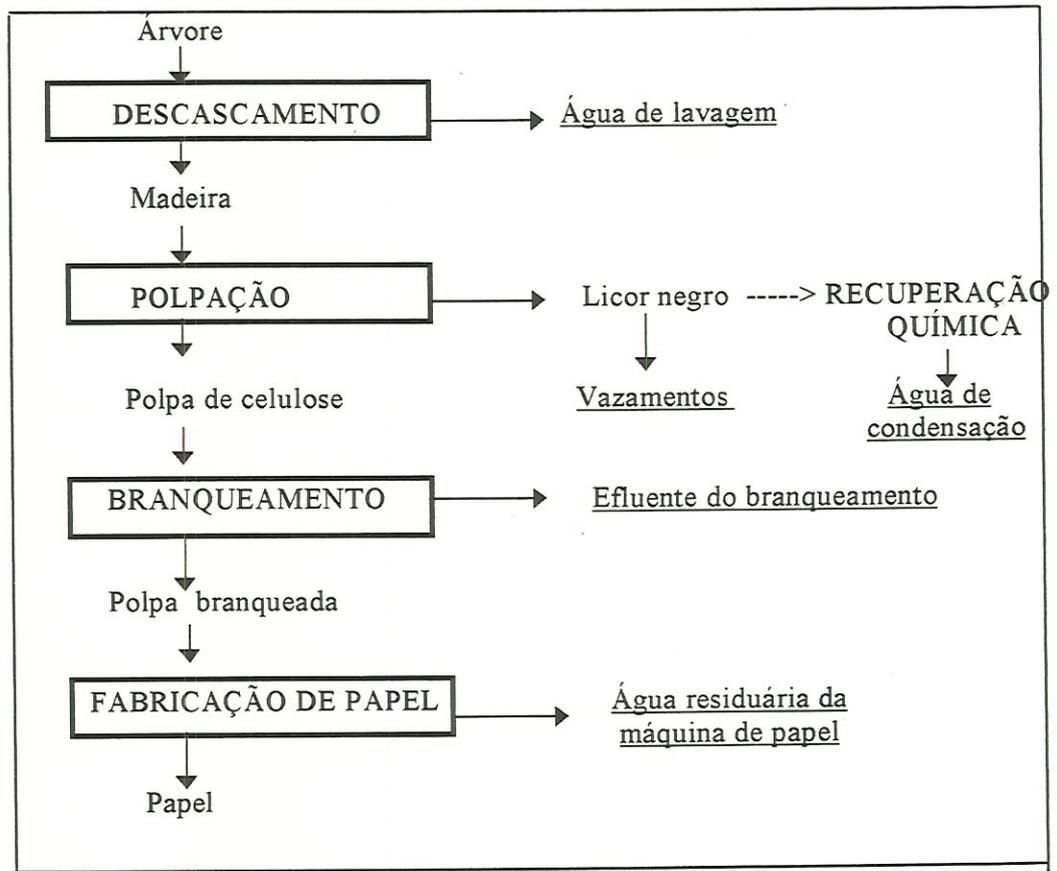


Figura 2.1: Fontes de geração de águas residuárias na indústria de celulose e papel (Adaptado de: SIERRA-ALVAREZ, 1990).

2.1.1 POLPAÇÃO

O propósito da polpação é o de livrar as fibras de celulose de outros componentes da madeira (principalmente a lignina) em condições que as deixe o tanto quanto possível, puras e sem danos. No processo *kraft*², a celulose e a lignina são separadas com o auxílio dos reagentes químicos Hidróxido de Sódio (NaOH) e Sulfeto de Sódio (Na₂S) à temperaturas entre 160°C e 180°C, sendo a lignina despolimerizada e dissolvida.

² A palavra *kraft* é de origem alemã e significa forte, vigoroso. Outra terminologia utilizada para se referir ao mesmo tipo de polpa é o processo sulfato (A.P.I., 1980). Este processo foi inventado pelo químico alemão Dahal em 1879 (PINHO & CAHEN, 1981).

A solução, contendo os reagentes químicos e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira, denomina-se licor negro (ou lixívia negra). Em uma etapa posterior, esse licor é concentrado através de evaporação e então incinerado com o objetivo de recuperar energia e compostos inorgânicos para reuso no processo industrial (BRYCE, 1980). Desta forma, é também eliminada uma fonte potencial de poluição da água e torna o processo mais econômico. O processo de polpação termina quando a polpa ainda contém entre 5 a 10% de lignina, pois uma deslignificação mais extensa pode danificar a fibra e prejudicar a qualidade da polpa.

A lignina é um polímero ramificado de elevado peso molecular, formado pela polimerização dos álcoois p-hidroxiarilpropenil. A lignina proveniente das espécies de coníferas, a exemplo do *Pinus* (denominada por madeira de fibras longas ou *softwood*), é formada principalmente pela polimerização do álcool coniferil, enquanto que a lignina das espécies folhosas a exemplo do Eucalipto (madeira de fibras curtas ou *hardwood*), é formada pelos álcoois coniferil e sinaptil (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984). Estas diferenças entre os tipos de ligninas afetam as propriedades da polpa assim como a composição das águas residuárias geradas na polpação e no branqueamento.

As principais fontes de poluição hídrica nesta etapa do processo são a água de condensação contaminada por substâncias no processo de recuperação química e os vazamentos em bombas e tubulações ricos em material orgânico dos digestores, evaporadores e unidades de recuperação. Em indústrias de pequeno porte, não é feita a recuperação química devido aos custos elevados das unidades de incineração, assim, o licor negro pode representar um problema ambiental permanente nestas indústrias (MISRA, 1980).

O licor negro é muito rico em matéria orgânica e inorgânica (a DQO pode atingir valores superiores a 300.000 mg/L) geradas no processo industrial e sua composição inclui centenas de compostos originados da

madeira e dos reagentes químicos. As substâncias formadas da reação da lignina com os licores da polpação, contêm grupos funcionais ionizáveis tais como fenóis ou ácidos carboxílicos que auxiliam sua dissolução no licor altamente cáustico de cozimento. Entre os compostos identificados estão os fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, diácidos e compostos sulfurados reduzidos (ex.: dimetilsulfeto e dimetildisulfeto). Durante o cozimento da pasta nos digestores, os ésteres são saponificados dando origem aos ácidos graxos livres. Uma parcela destes ácidos graxos é oxidado e pode produzir cetonas.

De acordo com PINHO & CAHEN (1981), a rápida expansão do processo sulfato, desde o início da década de 30, deu-se pela combinação de vários fatores, sendo os mais importantes:

- a possibilidade de adaptação, praticamente, a todas as espécies de madeira;
- o desenvolvimento de um sistema de recuperação eficiente;
- a introdução de um sistema de branqueamento satisfatório.

Atualmente, quase toda a pasta química é preparada a partir da madeira por meio do processo *kraft*. No Brasil, cerca de 81% da produção de pasta química são feitas por este processo, 12% pelo processo soda e os 7% restantes por outros processos.

2.1.2 BRANQUEAMENTO DA POLPA

No branqueamento, a lignina residual é removida por meio de procedimentos em múltiplos estágios que purificam a celulose e removem a cor da polpa, sendo este, portanto, o principal objetivo desta etapa. As seqüências de branqueamento podem variar, mas usualmente, essa operação ocorre através de uma série de etapas com a utilização do cloro, dióxido de cloro, hipoclorito, alcali, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Entre

cada estágio, a polpa é lavada com água fresca limpa ou com o filtrado da etapa seguinte. Os filtrados da cloração e estágios alcalinos são despejados na forma de efluentes. Estes efluentes são considerados como as principais fontes de material orgânico (ricos em ligninas e seus subprodutos clorados) nos efluentes da indústria de celulose *kraft*.

2.1.3 GERAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS CLORADOS

Os compostos fenólicos clorados (organoclorados), podem ser formados na cloração de águas subterrâneas e superficiais e têm sido detectados em lodos de estações de tratamento de esgotos domésticos (CEPA, 1993), nos sedimentos marinhos, nas águas superficiais e subterrâneas (VOSS *et al.*, 1981; WOODS, 1985).

Os compostos fenólicos, clorados incluindo os clorofenóis, cloroguaiacóis, clorocatecóis, clorosiringóis, clorosiringaldeídos e clorovanilinas (Figura 2.2) foram identificados como sendo os principais organoclorados presentes nas águas residuárias da indústria de celulose e papel (VOSS *et al.*, 1980; KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984; WOODS, 1985; ZINI, 1993).

No processo convencional de branqueamento, o cloro reage com a lignina através de reações de substituição e de oxidação, as quais levam a uma despolimerização substancial da lignina, assim como a introdução de cloro e vários grupos ácidos na sua estrutura. Durante o estágio de extração alcalina, a dissolução da lignina clorada em hidróxido de sódio é auxiliada pela ionização dos grupos ácidos. Neste estágio, aproximadamente 75% do cloro orgânico estão ligados aos materiais com peso moleculares elevados, isto é, maiores que 10.000 (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984). Somente 5% do cloro ligado estão associados aos compostos com peso molecular menor de 1.000 Da.

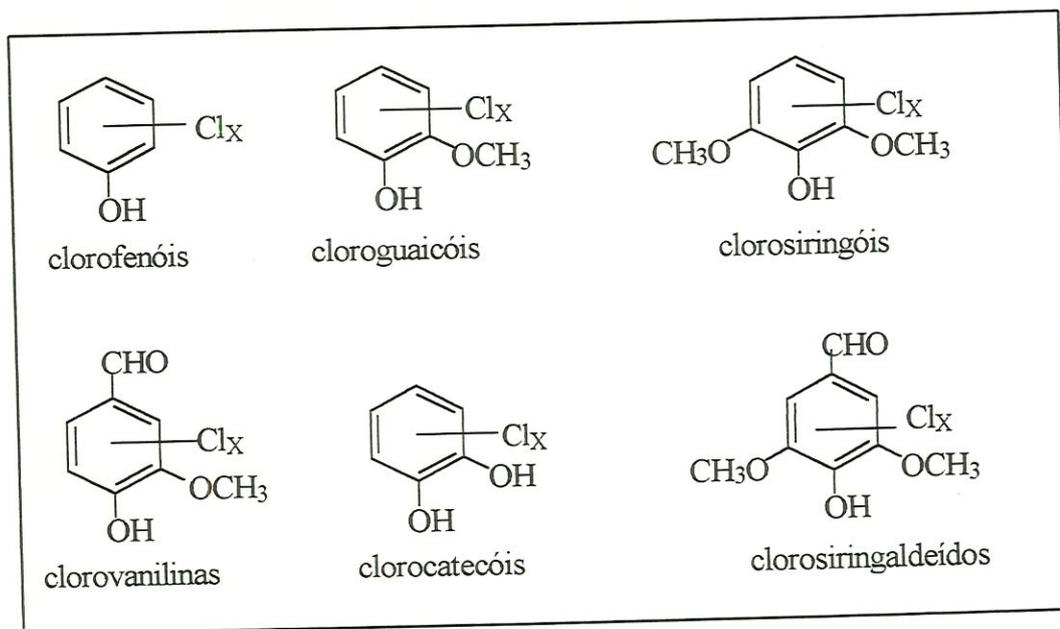


Figura 2.2.: Estruturas moleculares das principais classes de compostos fenólicos clorados, identificados nos efluentes da indústria de pasta de celulose branqueada. (Adaptado de: VOSS *et al.*, 1980; WOODS, 1985; CARLBERG, 1991; SPENGLER *et al.*, 1994; LAFLEUR, 1996)³.

Os efluentes gerados nos estágios de cloração contêm os materiais com peso molecular menor. Nestes efluentes, aproximadamente 30% do cloro organicamente ligado estão associados aos compostos com peso molecular menor que 1.000 Da (KRINGSTAD & LINDSTROM, 1984).

Segundo ZINI (1993), cerca de 90% do cloro usado no branqueamento de celulose *kraft* chegam ao final do processo fabril na forma de sal, enquanto 10% encontram-se organicamente ligados ao efluente. Destes, 80% são organoclorados de elevado peso molecular (>1000 Da), sendo uma pequena parcela dos outros 20% constituída pelos

³ Nesta Tese, a utilização do termo organoclorado, é restrito aos compostos produzidos na fabricação da polpa de celulose branqueada, dentre eles, destacam-se os compostos fenólicos clorados. São utilizados também como sinônimos os termos halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) e compostos halogenados, para se referir a mesma classe de substâncias. A terminologia empregada é a mesma que fora utilizada nos artigos citados nesta revisão bibliográfica e é usualmente praticada por profissionais e pesquisadores das áreas da química da madeira e engenharia ambiental com ênfase no controle e prevenção da poluição na indústrias do setor celulose e papel. Desta forma, alguns termos empregados durante o texto e a representação das estruturas moleculares dos compostos (Figura 2.2) podem não apresentar exatamente o mesmo padrão de nomenclatura definido pelas sociedades de profissionais de química.

compostos potencialmente problemáticos ao meio ambiente, devido a sua capacidade de penetrar nas membranas celulares ou pela tendência à bioacumulação nos tecidos adiposos dos organismos vivos.

VOSS et al. (1981) caracterizaram os efluentes de branqueamento de várias polpas de fibras curtas e longas e afirmaram que os compostos presentes nos efluentes são mais dependentes dos estágios de branqueamento que dos tipos de polpas utilizadas. No entanto LAFLEUR (1996), afirma que o tipo de madeira utilizada é o fator determinante na composição das águas residuárias. Os clorofenóis e clorocatecóis foram detectados em ambos estágios: cloração e extração alcalina. Os diclorocatecóis foram identificados nos estágios de cloração, enquanto que o tri e tetraclorocatecóis foram isolados dos efluentes do estágio de extração.

Os cloroguaiacóis e clorovanilinas foram identificados somente nos efluentes do estágio de extração. Os compostos encontrados em efluentes de branqueamento também apresentam diferenças em concentrações, de uma fábrica para outra, que vão de níveis não-detectáveis a valores até 5 mg/L. Estas diferenças são devidas, em parte, às características dos processos de polpação e aos tipos de branqueamento utilizados pelas fábricas.

A produção de compostos fenólicos clorados é portanto fortemente influenciada pelas condições de polpação e branqueamento (KINSTREY, 1993). Através de múltiplas lavagens da polpa anterior ao branqueamento é possível diminuir a produção de compostos aromáticos clorados nos efluentes, pois as concentrações dos precursores dos clorofenóis são reduzidas. A temperatura, o pH, a dosagem de cloro e a substituição total ou parcial do cloro (Cl_2) pelo dióxido de cloro (ClO_2), também afetam a formação de organoclorados.

O branqueamento convencional, empregando cloro leva a formação de 5 a 6 kg de AOX, sendo que 40g pertencem à classe dos compostos fenólicos clorados, para cada tonelada de polpa *kraft* alvejada. Nas indústrias mais modernas em que o dióxido de cloro é o agente

oxidante, 1 a 2 kg de AOX são produzidos, sendo 1,5g de compostos fenólicos clorados (MCFARLANE *et al.*, 1991a; HOSTACHY *et al.*, 1996).

SPENDEL *et al.* (1994), em estudo de caracterização de efluentes em oito indústrias de celulose, obteve resultados que confirmam a hipótese de que a substituição do dióxido de cloro no lugar do cloro reduz, não somente a quantidade de clorofenóis que são produzidos, mas também a variedade de compostos clorados fenólicos. As amostras das fábricas que utilizaram o cloro elementar combinado ao dióxido de cloro no branqueamento, produziram mono, di e tri compostos fenólicos clorados. Nas fábricas que utilizaram 100% de dióxido de cloro no branqueamento, os mono e di-clorofenóis foram os compostos encontrados em maior concentração. Nas indústrias em que foram utilizados 100% de dióxido de cloro houve tendência em produzir clorofenóis com os anéis aromáticos abertos, formando compostos denominados ácidos mucônicos.

A produção de compostos fenólicos clorados aumenta na mesma proporção que a dosagem de cloro utilizada, pois pode haver múltiplas clorações de um mesmo composto (formação de compostos fenólicos clorados com vários átomos de cloro - ex.: tetraclorofenol). Compostos com maior número de átomos de cloro em suas moléculas (por exemplo o pentaclorofenol), são encontrados em poucos efluentes da indústria de celulose e papel. Sua presença é atribuída ao uso de biocidas na fabricação do papel que ainda são permitidas em alguns países (WALDEN *et al.*, 1986).

A produção de CoFCs (compostos fenólicos clorados) é também aumentada quando a cloração ocorre com pH entre 1 e 2 ou em temperaturas elevadas (VOSS *et al.*, 1981). No entanto, a substituição do cloro pelo dióxido de cloro no estágio de cloração pode levar a uma redução significativa na produção de organoclorados (KINSTREY, 1993). Este mecanismo se deve ao fato de que o cloro reage tanto por oxidação, quanto por substituição, enquanto o dióxido de cloro reage somente por oxidação (SHIMP & OWENS, 1993; SCHWANTES, 1994; LAFLEUR, 1996).

Em estudos sobre a formação de CoFCs, LACHENAL (1993) e NI *et al.* (1993), afirmam que o dióxido de cloro pode atuar na formação de compostos fenólicos clorados. Uma fração (cerca de 60%) dos átomos de cloro do alvejante dióxido de cloro é convertida em ácido hipocloroso e o cloro orgânico é formado pela reação entre a lignina e este ácido, produzido em *in-situ*. É sugerido no estudo de NI *et al.* (1993), que a maior parte dos organoclorados são formados durante a fase inicial de branqueamento, quando o dióxido de cloro é o insumo alvejante utilizado. Outras fases do branqueamento também contribuem para o aumento do AOX no efluente, devido à elevação da solubilidade da lignina clorada da polpa.

Mais recentemente, um estágio de pré-branqueamento, com deslignificação empregando oxigênio, tem sido utilizado pela indústria. O oxigênio promove a oxidação na lignina, que a deixa menos suscetível a reações de substituição pelo cloro e conseqüentemente reduz a fração fenólica clorada nos efluentes.

2.1.4. MUDANÇAS RECENTES E TENDÊNCIAS NA FABRICAÇÃO DA POLPA KRAFT

Buscando atender às exigências ambientais, a indústria de celulose e papel, foi gradativamente obrigada a se enquadrar dentro de uma legislação ambiental cada vez mais severa, ou ainda em alguns casos, a indústria se posicionou além das exigências legais, devido principalmente à necessidade de atender a um mercado mais exigente⁴, denominado usualmente por mercado “verde” (SACON *et al.*, 1996).

Com a necessidade de mudança, visando reduzir os impactos ambientais, tornou-se prioridade investir no setor de pesquisa para se

⁴ A Bahia Sul Celulose S.A localizada em Mucuri - BA, foi a primeira indústria de pasta de celulose branqueada no mundo a obter o certificado ISO 14001 para suas atividades florestais e industriais. Outras empresas brasileiras do setor já foram ou estão em processo de certificação ambiental (CAPO, 1997).

conhecer, esclarecer e criar soluções para os diversos problemas ambientais que a indústria apresentava. Uma série de centros de pesquisa, principalmente na Suécia, Finlândia, Canadá e Estados Unidos, tem estado a frente no domínio da pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas não somente ao processo industrial, mas também aos estudos de caracterização e minimização dos impactos ambientais gerados pela indústria de polpa de celulose e papel.

Mais recentemente, alguns processos de branqueamento têm sido aplicados nas indústrias onde o cloro não é utilizado e sim, outros agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio, o ozônio, o oxigênio, enzimas e combinações entre eles. Esses processos, são denominados *Totally Chlorine Free (TCF)*. O processo *TCF* foi inicialmente desenvolvido nos países nórdicos, devido a uma pressão ambiental crescente para eliminação do cloro nos processos industriais e posteriormente difundido em outros países.

No entanto, a polpa *TCF* ainda não atinge um grau de qualidade elevado (exemplo: menor brancura e baixa resistência) quando comparada às polpas obtidas por seqüências que empregam o cloro e/ou dióxido de cloro no branqueamento. Outro aspecto é que seu preço de produção ainda é muito superior aos custos de produção da polpa convencional, portanto, é um produto com menor competitividade no mercado internacional. Esses fatores criaram uma resistência por parte dos fabricantes em adotarem esse processo⁵.

No Brasil, assim como nos Estados Unidos e Canadá, os grandes fabricantes de celulose têm concentrado esforços em otimizar os processos tradicionais de branqueamento. Isto significa a utilização de um grau de substituição cada vez maior do cloro elementar pelo dióxido de cloro, associado a um pré-branqueamento com oxigênio e algumas vezes

⁵ No Brasil há pelo menos duas indústrias de celulose (Aracruz e Bancel) com linhas de branqueamento *Totally Chlorine Free*. (Comunicação pessoal): Aracruz (ES), Bancel (BA) e Bahia Sul (BA).

deslignificação prolongada no estágio de cozimento da polpa associados a maiores investimentos no tratamento externo (*end-of-pipe*), enquanto os países nórdicos tem enfatizado o desenvolvimento de tecnologias com eliminação total do cloro no processo de branqueamento da polpa (*Totally Chlorine Free*).

Existe a controvérsia sobre o tema “indústria de celulose *versus* impactos ambientais”. Alguns autores (SHIMP & OWENS, 1993; AMATO, 1994; FOLKE & BRODERSEN, 1996; OWENS, 1996) afirmam que as fábricas tidas como *TCF* não são ambientalmente mais corretas⁶, como se pensava no início desta década, do que as que utilizam o dióxido de cloro no branqueamento, isto é, as denominadas polpas *ECF* (*Elemental Chlorine Free*)⁷. Um dos argumentos utilizados por alguns pesquisadores está baseado no fato de que nem todos os organoclorados são tóxicos e xenobióticos. Alguns destes estão presentes no ambiente aquático e terrestre e são produzidos naturalmente por organismos. Outros afirmam que diversos organoclorados naturais ou artificiais são utilizados em medicamentos e diversos alimentos, portanto possuem efeitos benéficos ao ser humano⁸.

Ao que tudo indica, atualmente, as fábricas de celulose estão investindo fortemente na redução dos volumes de efluentes despejados, sejam elas *ECF*, *TCF*, integradas ou não às indústrias de papel.

⁶ O conceito de que a fábrica *TCF* seria mais adequada ambientalmente foi amplamente divulgado para a população através de estratégias agressivas de comunicação por Organizações Não-Governamentais, principalmente o *Greenpeace*, coordenada por um de seus fundadores e atual diretor de pesquisa, Joe Thornton. Essa ONG, elaborou uma campanha mundial para banir a utilização industrial do cloro, inclusive em outros setores industriais, acabando por influenciar modificações no processo fabril e, conseqüentemente no produto final de várias indústrias na Europa (Conferir THORNTON, 1993). Outras opiniões com a mesma linha de raciocínio podem ser encontradas em: HAWKEN, 1993 e JACKSSON, 1996).

⁷ Artigos e reportagens referentes à eliminação do uso de cloro elementar, utilização de dióxido de cloro e utilização de tecnologias ‘limpas’ na indústria de celulose e papel podem ser obtidas através da INTERNET na *Home-page* da organização *Alliance for Environmental Technology* no site <http://www.aet.org>.

⁸ Para maiores informações sobre os tipos de organoclorados existentes e as semelhanças e diferenças com os que são produzidos pela indústria de celulose e papel, assim como as “verdades e mentiras” a respeito do tema organoclorado, ver autores: NELSON, 1991; REVEE, 1995a, 1995b; FLEMING, 1995.

Há uma tendência cada vez maior de otimização do uso da água fresca captada, através do reuso no processo industrial com a recirculação da mesma, após tratamento interno por processos biológicos e físico-químicos (GELLMAN, 1993; ROSA & NOLASCO, 1994). Além da fábrica de celulose que utiliza grandes volumes de água, a fábrica de papel *kraft* integrada ou não à de polpa, também demanda uma grande quantidade de água.

Em alguns casos, a água captada do rio está tão poluída que é inadequada para a fabricação do papel, o que gera a necessidade de se investir maciçamente em seu tratamento ou até de comprar água potável de prefeituras ou de empresas engarrafadoras de água (GONÇALVES & NEVES, 1995).

Em outros casos, o rio tem uma vazão tão pequena que o efluente da fábrica deve ter uma vazão baixa e baixo índice de poluição antes de ser despeado no rio. A operação de captação também não é barata, pois há necessidade de bombear, decantar, utilizar reagentes químicos, filtrar e novamente, bombear, de modo que a recuperação interna acabe ficando senão mais econômica, ao menos competitiva (GONÇALVES & NEVES, 1995).

A adoção dessa abordagem, com a introdução de novas tecnologias para o fechamento de circuitos na indústria, visando assim a fábrica livre de efluentes, é denominada na literatura por *TEF (Totally Effluent Free)*.

Para exemplificar, uma indústria *kraft* de celulose utilizava um volume superior a 240 m³ de água para produzir uma tonelada de polpa em 1959; este número caiu para 72 m³/tonelada em 1988 (70% de redução) e 36 m³ para 1992 para as indústrias mais modernas (GUIDONI, 1996). Esta redução no consumo de água fresca continua a ter progressos contínuos e segundo OWENS (1996), a média de consumo de água para a indústria norte-americana para os próximos anos deve girar em torno de 8 a 10 m³ por tonelada de polpa branqueada, nas fábricas mais sofisticadas.

Muitas são as questões referentes ao futuro da indústria de celulose e papel e, em relação ao tema águas residuárias, a solução final, de

acordo com EVANS (1995), é o fechamento de circuitos na indústria, para minimizar ou mesmo eliminar os despejos. As estratégias de produção *ECF* e *TCF*, segundo o autor, não vão ao encontro da legislação futura sobre as descargas de efluentes. Somente a não-geração de efluentes (“efluentes zero”) é que realmente atende às necessidades ambientais.

Por outro lado, o fechamento de circuitos na indústria de celulose, ao solucionar a questão de utilização de água, levanta outro aspecto que, sob a ótica ambiental, é de grande importância: o aumento do consumo de energia, necessário à operação da indústria (FOLKE, 1996). A avaliação dos custos e benefícios envolvidos nesta questão ainda é um tema bastante controverso⁹, e os interesses econômicos envolvidos são grandes. Estes não são facilmente percebidos pois podem estar acobertados por “soluções” consideradas ambientalmente corretas (*environmentally friendly*)

2.2. O TRATAMENTO DE EFLUENTES

As principais formas de tratamento de efluentes na indústria de celulose e papel têm sido por processos biológicos aeróbios, sendo a lagoa aerada e os lodos ativados os sistemas de tratamento mais largamente empregados (GRAVES & JOYCE, 1994).

As lagoas foram as principais formas de tratamento na indústria até 1990, e a partir do início desta década, enquanto os lodos ativados passaram a predominar no tratamento de efluentes na indústria de celulose e papel, apesar dos custos mais elevados de instalação e operação, quando comparados ao tratamento por lagoas (SPRINGER, 1993).

⁹ Estas informações podem ser encontradas com maiores detalhes em publicação recente produzida por especialistas do setor, reunidas em um estudo de 2 anos, coordenada pelo Instituto Internacional para o Meio Ambiente e Desenvolvimento (IIED) com sede em Londres. Este estudo teve custo superior a US\$ 2 milhões e foi financiado pelo Conselho Mundial de Negócios para o Desenvolvimento Sustentado (WBCSD), com sede em Genebra. O resultado desse esforço conjunto produziu um extenso relatório sobre os impactos sociais, econômicos e sobre o meio ambiente da indústria celulose e papel em termos mundiais.

Segundo STREHLER & WELANDER, 1994, os lodos ativados amplamente utilizados pela indústria papelreira na maioria dos países, pois, além da economia de espaço com as instalações civis, produzem um efluente final de qualidade elevada, com baixa DBO, DQO, AOX e sólidos suspensos.

2.2.1. O PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

Apesar de amplamente conhecidos e apresentados na literatura técnica, serão descritos a seguir os conceitos fundamentais referentes ao processo de lodos ativados. Desse modo poder-se-á acompanhar mais facilmente e relacionar os resultados experimentais desta pesquisa com as características desse processo de tratamento de águas residuárias¹⁰.

O processo de lodos ativados foi desenvolvido na Inglaterra em 1914 por Arden e Lockett e foi assim chamado por que acarretava na produção de uma massa ativa de microrganismos capaz de estabilizar a matéria orgânica aerobiamente (METCALF & EDDY, 1991).

A remoção da DBO carbonácea, a floculação de sólidos coloidais não sedimentáveis são realizadas biologicamente por uma variedade de microrganismos, mas principalmente, pelas bactérias (METCALF & EDDY, 1991). Outros organismos, como fungos, rotíferos e nematóides são encontrados em menor escala e desempenham funções de polimento do efluente.

O processo convencional de lodos ativados é um sistema formado pelos seguintes componentes: 1) um tanque de aeração provido de dispositivos que fornecem o oxigênio e este é o local de formação dos flocos biológicos e da oxidação da matéria orgânica do afluente; 2) um decantador

¹⁰ A apresentação detalhada do processo de lodos ativados pode ser encontrada nas referências bibliográficas: RAMALHO, 1977; ALÉM SOBRINHO, 1983; METCALF & EDDY, 1991; GERARDI, 1994; ECKENFELDER JR. & MUSTERMAN, 1995; VON SPERLING, 1996, 1997; COLETTI, 1997.

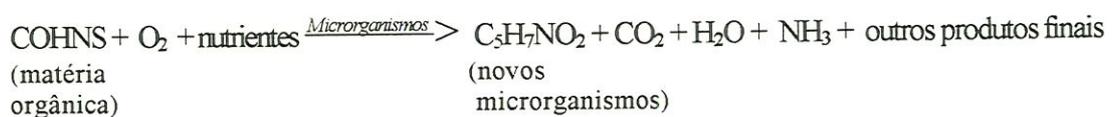
para separação da fase sólida (constituída principalmente da biomassa floculenta) e da fase líquida, que é o efluente final tratado.

Uma parte do lodo sedimentado no decantador é bombeado de volta ao tanque de aeração, enquanto a outra parte que constitui o excesso de lodo, é retirada do sistema e descartado. O excesso de lodo produzido passa geralmente por uma etapa de desaguamento, para aumentar a consistência, e deixar o lodo com uma concentração de sólidos adequada para ser transportado e receber o tratamento e/ou a disposição final indicada: digestão aeróbia e/ou anaeróbia, incineração, aterros sanitário ou industrial, e compostagem e aplicação no solo (uso agrícola ou para recuperação de áreas degradadas).

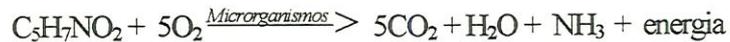
Os lodo ativado, ao retornarem ao tanque de aeração, inoculam o afluente do tanque e devido a sua alta capacidade de utilização desse afluente como substrato, ocorre a oxidação da matéria orgânica com maior rapidez. O excesso de lodo produzido retirado do sistema é para manter constante a concentração de sólidos biológicos suspensos no tanque de aeração. Desta forma, é possível manter elevada a eficiência de remoção da matéria orgânica e boa separação sólido/líquido.

Para que o processo de oxidação da matéria orgânica ocorra, algumas condições básicas se fazem necessárias: disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio, nutrientes, micronutrientes e condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento dos microrganismos.

De forma simplificada, pode-se dizer que o processo converte o material orgânico presente na água residuária em dióxido de carbono, água e células novas. De acordo com METCALF & EDDY, (1991), o mecanismo básico de oxidação e síntese no processo de lodos ativados pode ter a seguinte representação:



Para a respiração endógena, a representação se dá por:



Os microrganismos são capazes de utilizar matéria orgânica complexa como fonte de alimento para produzir mais microrganismos, gás carbônico, água, compostos inorgânicos e energia (utilizada para reprodução, movimento, digestão, etc.). De modo simplificado, os poluentes orgânicos presentes na água residuária são convertidos em microrganismos, os quais são, subseqüentemente, separados da água residuária.

O lodo ativado representa uma mistura auto ajustável de microrganismos e organismos multicelulares, em que, inicialmente, um tipo de microrganismos libera enzimas extracelulares para quebrar e degradar uma parte da estrutura complexa do material orgânico. Posteriormente, outra biota metaboliza as partes restantes da matéria orgânica. Durante este processo os microrganismos utilizam o oxigênio presente no tanque de aeração. Este processo de biodegradação continua até que o complexo original seja completamente quebrado e assimilado pela população biológica (GERARDI, 1994).

Em um sistema contínuo, os microrganismos são ininterruptamente alimentados por material orgânico. Essa alimentação contínua permite ao material estar presente de forma constante. Assim os microrganismos estão sempre se reproduzindo e mantendo um consumo de oxigênio (KLOPING, 1996).

2.2.1.1. A TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS NAS CÉLULAS MICROBIANAS

A geração de energia nas células microbianas pode ser efetuada por meio da respiração, também denominada de catabolismo oxidativo e

ocorre nos sistemas aeróbios e anóxicos. A fermentação, também conhecida por catabolismo fermentativo, ocorre em sistemas anaeróbios.

A oxidação implica na perda de elétrons da substância oxidada (doador de elétrons), ao passar para um estado de oxidação mais elevado. A substância oxidada pode ser tanto matéria orgânica, quanto compostos inorgânicos reduzidos. O elétron retirado da molécula oxidada é transferido, por meio de reações bioquímicas, com o auxílio de enzimas, a um outro composto inorgânico (agente oxidante), o qual recebe a denominação de receptor de elétrons (ou aceitante de elétrons). O receptor de elétrons, como resultado, tem o seu estado de oxidação reduzido (Tabela 2.1).

Tabela 2.1.: Receptores de elétron típicos das reações de oxidação no tratamento de despejos (listados em ordem decrescente de liberação de energia)¹¹.

Condições	Receptor de elétron	Forma do receptor após a reação	Processo
Aeróbias	Oxigênio (O ₂)	H ₂ O	Metabolismo aeróbio
Anóxicas	Nitrato (NO ₃ ⁻)	Nitrogênio gasoso (N ₂)	Redução de nitratos (desnitrificação)
Anaeróbias	Sulfato (SO ₄ ²⁻) Dióxido de Carbono (CO ₂)	Sulfeto (H ₂ S) Metano (CH ₄)	Redução de sulfatos (dessulfatação), Metanogênese

Fonte: METCALF & EDDY, 1991; VON SPERLING, 1996.

¹¹ Em bacteriologia, quando o oxigênio está quimicamente ligado (isto é, quando os receptores são: nitrato, nitrito ou sulfato) o processo é denominado anaeróbio. Em Engenharia Sanitária, se o oxigênio dissolvido não está presente nas reações bioquímicas, mas o nitrato está, o processo é denominado anóxico ao invés de anaeróbio (MARAIS, 1977).

Quando vários receptores de elétron se encontram disponíveis no meio, o sistema utiliza aquele que produz a mais alta quantidade de energia. No caso do sistema de lodos ativados, a estabilização da matéria orgânica ocorre predominantemente por mecanismos aeróbios, embora condições anóxicas e anaeróbias possam no entanto ocorrer, principalmente no período em que o lodo fica adensado no clarificador (decantador), antes do seu retorno ao tanque de aeração.

2.2.2. FORMAÇÃO DO LODO ATIVADO

O lodo ativado é formado em três estágios distintos: transferência, conversão e floculação. Estes três estágios ocorrem principalmente no tanque de aeração, mas também ocorrem em menor escala no decantador secundário. O estágio de transferência é aquele em que o material orgânico solúvel, presente no sistema, é absorvido através da parede celular do microrganismo. Considerando-se que os microrganismos são incapazes de absorver o material orgânico insolúvel, eles então liberam enzimas extracelulares para que hidrolizem o material insolúvel. Uma vez que o material orgânico já se encontra segregado no interior dos microrganismos, estes utilizam enzimas intracelulares para quebrar as substâncias.

Estando o material hidrolizado (solubilizado), a célula pode transportá-lo através da parede celular, para o seu interior. Tendo o material orgânico sido acumulado pelos microrganismos, este é submetido ao processo de conversão. O processo de conversão ou digestão celular, envolve a oxidação e a síntese celular. A oxidação representa a formação de dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e energia enquanto a síntese, representa a produção de novos microrganismos. Juntas, estas duas reações compõem o processo metabólico dos microrganismos heterótrofos.

O passo final envolve a floculação. Conforme os microrganismos são misturados no tanque de aeração, eles colidem entre si, aglutinando-se

para formar os flocos. Os flocos colidem com o material suspenso insolúvel e passam a ter seus tamanhos aumentados. Mesmo durante o fenômeno de floculação, os microrganismos estão continuamente digerindo a matéria orgânica disponível. A floculação é uma das etapas de grande importância no processo de lodos ativados e, por isso, será detalhada no item que se segue.

2.2.2.1. FLOCULAÇÃO BIOLÓGICA

Uma das funções mais importantes das bactérias heterotróficas é a formação de flocos. O floco biológico é uma estrutura heterogênea que contém material orgânico adsorvido, material inerte do afluente, material microbiano, células vivas e mortas (VAZOLLER, 1993). Dentre os microrganismos componentes do floco podem ser encontrados além de bactérias e fungos, rotíferos, nematóides e, ocasionalmente, larvas de insetos (BRANCO, 1986).

Segundo GERARDI (1994), a formação do floco é promovida pelas atividades da bactéria *Zoogleal*, que produz polímeros extracelulares (cápsulas, muco e glicocálix) que fazem com que as bactérias se agreguem formando partículas suficientemente grandes, para sedimentarem no clarificador. As bactérias incapazes de produzirem o polímero extracelular, aderem ao polímero formado pelos organismos "Zoogleais". Inicialmente acreditava-se que somente a bactéria *Zoogleia ramigera* era capaz de produzir a matriz aglutinante. Embora o mecanismo de floculação biológica não esteja completamente elucidado, sabe-se hoje que vários outros grupos de bactérias produzem esta massa gelatinosa, como por exemplo a *Pseudomonas*.

Outros mecanismos têm sido propostos por alguns pesquisadores para explicar a biofloculação, e entre estes MCKINNEY (1962), afirma que a

floculação é proporcionada por características coloidais da massa microbiana, relacionadas com suas atividades metabólicas.

Ainda, segundo o mesmo autor, o lodo ativado não é formado por bactérias especiais formadoras de flocos, sendo a flocculação um fenômeno comum à todas bactérias a um nível de energia definido. Segundo esta teoria, as bactérias comportam-se como colóides, em que duas forças antagônicas atuam; uma é de repulsão devida à própria carga superficial eletrocinética (ou potencial zeta), provocando a dispersão delas. A outra é uma força em sentido oposto, responsável pela atração, a força de Van der Walls. Devido ao movimento browniano¹² das bactérias, estas tendem a se chocar podendo como consequência, ocorrer repulsão ou aglutinação. Quando o potencial zeta das partículas é muito baixo, prevalecem as forças de Van der Walls e conseqüentemente ocorre a aglutinação.

Através de experimentações, descobriu-se que outras teorias poderiam ser aplicadas ao fenômeno de flocculação além dos fatores relacionados às propriedades coloidais. Nestes estudos, constatou-se que culturas puras de bactérias não formavam flocos antes que fosse alcançada a fase de metabolismo endógeno. A bactéria só se ligava ao floco quando não mais dispunha de energia para movimentar-se e afastar-se. Assim sendo, quando o valor energético é alto, as bactérias têm o seu metabolismo intensificado e suas atividades locomotoras impedem a flocculação. Quando baixo, as bactérias entram em inatividade, aderindo-se umas as outras, em contato proporcionado pelos movimentos brownianos. Ainda de acordo com os experimentos, a adição de substrato novo aos flocos formados, causava a dispersão das células em consequência da energia adicionada ao sistema (BRANCO, 1986).

É desejável, portanto, a manutenção adequada da relação F/M para que se tenha uma flocculação eficiente, que permita a sedimentação final

¹² Movimento errático de partículas coloidais que resulta do impacto de moléculas e íons de uma solução.

do material em suspensão, e produza um efluente tratado com baixa concentração de sólidos suspensos.

2.2.2.2. PROBLEMAS RELACIONADOS COM A FLOCULAÇÃO BIOLÓGICA

A formação de bons flocos é um dos aspectos de grande importância nos processos de lodos ativados, pois influi diretamente na sedimentação e conseqüentemente a separação da biomassa floculenta do efluente tratado. Quando a formação de flocos não ocorre adequadamente surgem problemas que incluem: crescimento disperso, flocos muito pequenos, e lodo com baixa sedimentabilidade. Quando os organismos filamentosos predominam, há formação de espuma e o intumescimento do lodo (*bulking*).

O lodo intumescido é definido como aquele que apresenta baixa sedimentabilidade (IVL alto). Muitas bactérias filamentosas, os actinomicetos e os fungos provocam este fenômeno. Sua dominância nos sistemas de tratamento parece ter origem a partir das características físicas e químicas do afluente, das limitações do projeto e da operação da estação (METCALF & EDDY, 1991).

Dentre as características do despejo que afetam a qualidade do lodo estão: as flutuações de vazão e carga orgânica, pH, temperatura, limitação de nutrientes e composição do resíduo. Entre as limitações de projeto, incluem-se a capacidade de fornecimento de ar, limitações na capacidade de retorno do lodo e a mistura incompleta no tanque de aeração. Dentre os problemas operacionais que provocam o intumescimento filamentoso pode-se citar: baixo nível de oxigênio dissolvido no tanque de aeração, insuficiente concentração de nutrientes, largas variações nas cargas orgânicas do afluente, baixos valores de F/M e presença de substâncias tóxicas (METCALF & EDDY, 1991).

Assim sendo, a solução para erradicar o problema de intumescimento do lodo consiste no diagnóstico correto do agente causativo e adoção de medidas corretivas. A avaliação microbiológica do lodo por microscopia é uma das alternativas existentes e fornece excelentes informações a respeito do lodo, facilitando principalmente a identificação de problemas relacionados com a operação da estação. Os organismos filamentosos e não filamentosos relacionados aos problemas de *bulking* e espuma nos processos de lodos ativados foi exaustivamente explorado por JENKINS *et al.* (1993).

2.2.3. FASES DO CRESCIMENTO MICROBIANO

As fases de crescimento dos microrganismos é outro aspecto importante na biologia do processo de lodos ativados. A fase *lag* de crescimento representa o período em que as células estão se reproduzindo lentamente. O número de células está aumentando gradualmente e os microrganismos estão se adaptando lentamente ao ambiente.

A fase *log* ocorre quando há matéria orgânica suficiente e a taxa de crescimento aumenta. No entanto, se a taxa de crescimento se torna muito alta durante esta fase, as células não formam bons flocos, resultando em uma sedimentação pobre no clarificador (crescimento disperso).

Após a fase *log* de crescimento, a população entra na fase de crescimento denominada declínio, em que a quantidade de alimento por célula diminui, causando uma redução na taxa de crescimento. Durante esta fase, os microrganismos aderem-se entre si rapidamente, resultando em uma melhor floculação, melhorando a sedimentação.

A fase final é conhecida como respiração endógena e tem início quando pouco ou nenhum alimento está disponível para os microrganismos, resultando em um decréscimo no número de microrganismos presentes no sistema. Uma vez que as bactérias consumiram a maior parte da matéria

orgânica presente nas células, elas se rompem e morrem. Este processo é conhecido como lise celular. Após ter ocorrido a lise, o conteúdo interno, a massa celular, pode servir como fonte de carbono e possivelmente de nutrientes aos outros microrganismos presentes no sistema. Se as fontes de matéria orgânica do sistema forem eliminadas completamente, o número de microrganismos irá diminuir drasticamente, terminando com a morte de toda a população.

2.2.4. ORGANISMOS PRESENTES NOS LODOS ATIVADOS

A comunidade biológica presente no sistema de lodos ativados é formada por uma grande variedade de organismos, sendo os principais representantes as bactérias, fungos, protozoários e metazoários. Os organismos predominantes são as bactérias heterótrofas e em menor quantidade as autótrofas. As bactérias autótrofas passam a ter importância maior nos processos em que se busca a nitrificação. A seguir serão descritos alguns dos principais grupos de microrganismos e sua importância no processo de lodos ativados.

A) FUNGOS

Os fungos também estão presentes, mas não são dominantes nos sistemas de lodos ativados. A habilidade que os fungos possuem de se desenvolverem em faixas de pH menores e em ambientes com poucos nutrientes faz com que os mesmos possam ser importantes no tratamento de certos despejos industriais. Entretanto, o desenvolvimento de fungos filamentosos pode prejudicar a decantação. Os gêneros *Geotrichum*, *Trichosporum*, *Penicillum*, *Cephalosporium* e *Cladogorum* são os fungos mais comuns encontrados em lodos ativados.

É interessante a idéia de utilização de fungos para o tratamento de efluentes da indústria de celulose. Algumas espécies de fungos produzem

enzimas ligninolíticas, capazes de degradar a lignina e remover cor além de compostos clorofenólicos de diversos pesos moleculares (DURAN, 1993; MILLAR *et al.*, 1996). Vários trabalhos têm sido publicados¹³ com relação à aplicação de fungos como alternativa aos processos convencionais de tratamento biológico. Todavia, aplicações em escala real ainda não têm sido apresentadas. O processo *MyCor* (“mycelial color removal”) utiliza um reator do tipo Contator Biológico Rotatório (RBC) cujo fungo *P. chrysosporium* é imobilizado por adsorção nos discos, os quais estão parcialmente submersos em tanques com a água residuária. Este processo é tecnicamente viável em escala real, mas não está em prática por razões econômicas.

B) BACTÉRIAS

Bactérias são microrganismos unicelulares, variando entre 0,5 a 10 μm de diâmetro para as esféricas; de 0,5 a 1,0 μm de largura por 1,5 a 3,0 μm de comprimento para os bastonetes; de 0,5 a 5 μm de largura por 6 a 15 μm de comprimento para as espiraladas. Elas podem se apresentar isoladamente ou em agregados, formando colônias de aspecto específico e são caracterizadas por uma estrutura celular relativamente simples. A água contribui com um percentual que varia entre 75 a 90% do peso total da célula. A composição dos microrganismos pode variar, dependendo da espécie e das condições ambientais do sistema, no entanto, a composição elementar básica de uma bactéria é semelhante de uma espécie para outra (Tabela 2.2).

As bactérias são consideradas organismos procarióticos, isto é, células únicas sem núcleo verdadeiro. Os componentes essenciais das células são: parede celular, membrana citoplasmática, ácido desoxirribonucleico (DNA), ribossomos e citoplasma (Figura 2.3). Os dois

¹³ Conferir referências: EATON *et al.*, 1980; AITKEN *et al.*, 1989; LAMBAIS, 1988, REID *et al.*, 1990.

primeiros são considerados críticos para a integridade da célula. A parede celular das bactérias é constituída de uma substância chamada peptidoglicano, composto principalmente de amino-açúcar (glicano) com ligações cruzadas com os constituintes protéicos. Considerando-se que as partes da parede celular são conectadas por ligações covalentes, a estrutura toda pode ser considerada como uma molécula gigante, responsável portanto pela forma e rigidez da célula.

Tabela 2.2.: Composição básica das células bacterianas.

Elemento	Valor percentual	Elemento	Valor percentual
Carbono	50	Sódio	1
Oxigênio	20	Cálcio	0,5
Nitrogênio	14	Magnésio	0,5
Hidrogênio	8	Cloro	0,5
Fósforo	3	Ferro	0,2
Enxofre	1	Outros	0,3
Potássio	1		

Fonte: METCALF & EDDY (1991); SAWYER et al. (1994).

As bactérias são responsáveis pela estabilização da matéria orgânica nos lodos ativados. Muitos gêneros de bactéria têm sido identificados no lodo, destacando-se: *Acromobacter*, *Flavobacterium* e *Pseudomonas*. A presença de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* nos lodos ativados caracteriza a ocorrência de nitrificação, que é a conversão de amônia (NH_4^+) para nitrito (NO_2^-) e de nitrito para nitrato (NO_3^-).

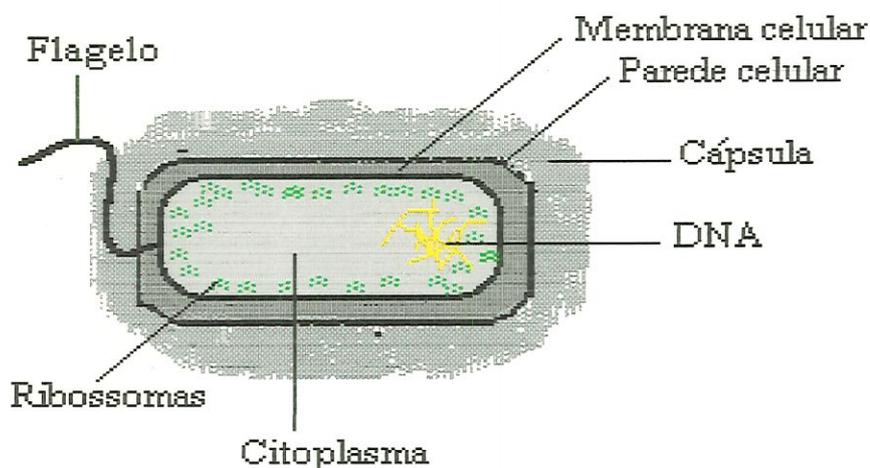


Figura 2.3.: Esquema de célula bacteriana

Além dos gêneros citados, há geralmente a presença das bactérias filamentosas. As mais comuns relacionadas com problemas de sedimentabilidade dos lodos ativados são: *Sphaerotilus natans*, *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Lieola longa*, os Actinomicetos *Nocardia*, *Streptomyces* e *Micromonospora* (ALÉM-SOBRINHO, 1983; BRANCO, 1986; GERARDI, 1994). Conforme citado anteriormente, a presença excessiva de bactérias filamentosas no lodo tem sido relacionada com problemas de separação de lodo do líquido no decantador secundário (*bulking*) e formação de espuma. Maiores detalhes sobre problemas de sedimentação foram descritos anteriormente no item 2.2.2.2.

C) PROTOZOÁRIOS

Os protozoários são um grupo diversificado (Tabela 2.3) de animais unicelulares microscópicos e que se reproduzem por divisão binária. Em comparação com as bactérias, os protozoários possuem funções fisiológicas mais complexas. Variam de tamanho e forma conforme a espécie e apresentam mobilidade durante ao menos um período do seu ciclo de vida. Depois das bactérias, os protozoários são os organismos mais

abundantes nos lodos ativados, quando existem boas condições de operação do processo. Eles representam aproximadamente 5% da população microbiana e podem ocorrer em concentrações entre 100 a 100.000 protozoários por mililitro (JENKINS, 1993). O principal grupo de protozoários encontrados nos lodos ativados são os ciliados.

Os protozoários têm participação importante no processo de lodos ativados. A ação predatória destes é o principal mecanismo pelo qual bactérias livres e fragmentos celulares são removidos do efluente, atuando na clarificação do efluente reduzindo a turbidez e conseqüentemente a DBO.

Estes microrganismos são úteis também no exame de microscopia óptica, porque podem ser facilmente observados e desta forma, a qualidade do efluente tratado pode freqüentemente ser classificado baseado nos tipos de protozoários presentes (BRANCO, 1986; JENKINS *et al.*, 1993; GERARDI, 1994).

O tipo predominante da microfauna irá depender das condições ambientais e operacionais. Os sacordinas e flagelados predominam no processo durante períodos de partida do reator ou em fase de recuperação de choques devido a excessos de carregamento orgânico. Sua predominância indica baixa eficiência de tratamento.

No entanto, conforme se eleva o número de bactérias, os Sacordinas e os flagelados não conseguem mais competir por alimento, e os ciliados de vida livre tornam-se então a principal forma de protozoários presentes. Havendo uma progressiva estabilização da matéria orgânica, não sobra alimento suficiente para suprir o elevado consumo de energia dos ciliados de vida livre. Desta forma, os ciliados fixos se tornam dominantes devido ao seus mecanismos mais eficientes de alimentação. A relativa predominância dos ciliados fixos indica boa eficiência no processo de tratamento de despejos (GERARDI, 1994).

D) METAZOÁRIOS

Os metazoários mais freqüentes no processo de lodos ativados são os rotíferos (Tabela 2.3). Os organismos são eficientes no consumo de bactérias dispersas ou nos flocos e de partículas de matéria orgânica, sua presença indica que o processo está sendo operado eficientemente, e está ocorrendo um elevado grau de depuração, pois eles se desenvolvem em ambientes com baixa DBO.

Tabela 2.3.: Agrupamento de organismos de diversos gêneros

Grandes Grupos	Gêneros Freqüentes
PROTOZOÁRIOS	
Classe Ciliata	<i>Paramecium, Colpidium, Litonotus,</i>
a) ciliados livre-natantes	<i>Trachelophyllum, Amphileptus,</i> <i>Chilodonella</i>
b) ciliados pedunculados	<i>Vorticella, Operculária, Epistylis,</i> <i>Charchesium e as suctórias Acineta e</i> <i>Podohrya</i>
c) ciliados livres, predadores de flocos	<i>Aspidisca, Euplotes, Stylonychia,</i> <i>Oxitricha</i>
Classe Mastigophora - flagelados	<i>Bodo, Cercobodo, Mona sp, Oicomonas</i> <i>sp, Euglena sp, Cercomonas sp, Peranema</i>
Classe Sarcodina - amebas	<i>Amoeba, Arcella, Actinophrys,</i> <i>Vahlkampfi, Astramoeba, Diffugia,</i> <i>Cochiopodium</i>
METAZOÁRIOS	
Classe Rotífera - rotíferos	<i>Philodina, Rotaria, Epiphanes</i>
Classe Nematoda - nematóides	<i>Rhabditis</i>

Fonte: CETESB, 1989; BRANCO, 1986.

A ocorrência de nematóides é mais rara e freqüentemente estão presentes em sistemas que estão sendo operados com tempos de retenção de sólidos elevados, isto é, sistemas com aeração prolongada. Estes organismos mais complexos são capazes de digerir grandes partículas de matéria orgânica comparados às bactérias e aos protozoários.

De um modo geral, todos os organismos vivos podem ser agrupados em categorias distintas, de acordo com o modo como eles retiram carbono e energia do ambiente. Organismos que utilizam o CO₂ como fonte de carbono para o seu desenvolvimento são denominados autótrofos, enquanto os organismos que retiram o carbono que necessitam dos compostos orgânicos são os heterótrofos.

O principal papel da bactéria heterótrofa no tratamento de despejos é a remoção de compostos orgânicos solúveis e insolúveis. Nos processos aeróbios a biomassa microbiana consiste principalmente de organismos heterótrofos e a porcentagem de células viáveis encontradas no *licor* está entre 1 e 10%, dependendo das condições de operação da estação. A idade de lodo elevada, por exemplo reduz a viabilidade das células enquanto a baixa idade do lodo aumenta a viabilidade (KLOPING, 1996).

2.2.5. A OPERAÇÃO DE LODOS ATIVADOS

Inúmeros fatores influenciam o desempenho do processo de lodos ativados. Alguns destes fatores estão relacionados às variações do afluente (efluente bruto) enquanto outros, referem-se às funções biológicas do sistema. Há algumas características do afluente que podem exercer impacto significativo na operação do sistema: variações na concentração de matéria orgânica, variações de vazão, nutrientes e a presença de compostos tóxicos.

- VARIACÕES NA CARGA ORGÂNICA DO AFLUENTE

O afluente serve como fonte de alimento aos microrganismos presentes no sistema. Qualquer mudança significativa na carga do afluente afeta o crescimento dos microrganismos. O excesso de alimento irá estimular aumento na reprodução e alterações na população com um crescimento mais acelerado. Isto produz um lodo jovem caracterizado por uma população com crescimento disperso, ocasionando uma qualidade pobre de sedimentação. Outra consequência é que os compostos presentes no afluente e que não conseguem ser metabolizados pelos microrganismos, podem passar pelo sistema e serem liberados no efluente final, prejudicando a qualidade do efluente tratado. Flm 9

Inversamente, se a carga orgânica do afluente diminui substancialmente, uma quantidade insuficiente de alimento estará disponível aos microrganismos, acarretando na redução do crescimento destes. Isto pode levar a diminuição da população biológica da estação de tratamento. Esta condição pode produzir um tipo de floco que sedimenta rápido, e como consequência, perde sua capacidade de adsorver o material coloidal fino conforme vai sedimentando. Isto resulta em um aumento na concentração de sólidos no efluente final. T 100

- TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICO (TDH)

O período em que os microrganismos ficam em contato com a água residuária tem que ser estipulado para que haja tempo suficiente aos organismos para assimilarem a matéria orgânica. O tempo de detenção hidráulica é um parâmetro de controle para o tanque de aeração e também para o clarificador. As alterações nesse parâmetro são geralmente realizadas em resposta às taxas de carregamento aplicadas, variações da vazão do afluente, devido, entre outras causas, às variações sazonais e às mudanças

relacionadas aos processos industriais (exemplo: aumento de produção na indústria).

Segundo ECKENFELDER & MUSTERMAN (1995), para indústrias kraft de celulose, o valor médio de TDH é de 13,9 horas para valores médios de DQO afluente de 1.153 mg/L.

- NUTRIENTES

Nos sistemas biológicos de tratamento de despejos, é necessário que nutrientes e micronutrientes estejam disponíveis aos microrganismos em concentrações suficientes para o seu desenvolvimento. Nos processos de lodos ativados a concentração dos nutrientes nitrogênio e fósforo, influi diretamente na eficiência da estação.

Os microrganismos utilizam o nitrogênio para produção do protoplasma e o fósforo para produzir o complexo enzimático. As águas residuárias geradas na indústria de celulose e papel geralmente necessitam de adição desses nutrientes. Na maioria dos casos, a literatura recomenda como padrão a seguinte proporção: 1 kg fósforo: 5 kg nitrogênio: 100 kg de carbono. Dentre os principais micronutrientes utilizados pelos microrganismos estão: potássio, magnésio, cálcio, ferro, sódio, cobalto, zinco, molibidênio, cobre e iodo.

Uma das causas do intumescimento filamentoso é a insuficiente disponibilidade de nutrientes aos microrganismos. Assim sendo, os fungos filamentosos passam a predominar sobre as bactérias devido a sua capacidade de formar protoplasma com menor conteúdo desses nutrientes (KATO, 1982; ALÉM SOBRINHO, 1983; JENKINS, *et al.*, 1993).

Segundo METCALF & EDDY (1991), a quantidade de nutrientes necessária, dependerá da quantidade de biomassa produzida. Desta forma, processos operados com elevadas idades de lodo necessitam de menores quantidades de nutrientes. Isto significa que processos que estejam sendo operados com aeração prolongada podem receber despejos que contenham

menor concentração de nutrientes, pois esse sistema libera alguns nutrientes da oxidação do material celular (ALÉM SOBRINHO, 1983).

- COMPOSTOS TÓXICOS

Compostos orgânicos tóxicos podem provocar a inibição do tratamento biológico, mesmo em concentrações baixas. A composição das águas residuárias nem sempre é constante e contém compostos orgânicos nas formas dissolvido, coloidal ou particulado. No entanto, alguns destes compostos se tornam associados com material coloidal ou particulado através de mecanismos de sorção (absorção ou adsorção), reduzindo sua disponibilidade e toxicidade às atividades biológicas (GERARDI, 1994).

Cargas elevadas de compostos, particularmente os considerados tóxicos, quando despejados no afluente da estação de tratamento biológico, podem causar danos ao processo e comprometer drasticamente a qualidade do efluente final. A toxicidade favorece o intumescimento filamentosos e prejudica a eficiência de remoção de substâncias consideradas não-tóxicas, por exemplo, o material de fácil biodegradação (Figura 2.4). Pode também levar à uma redução da taxa metabólica dos microrganismos (efeito inibitório) e provocar a desestabilização do sistema (GERARDI, 1994; KLOPING, 1996).

Para que a estação de tratamento biológico atinja níveis elevados de remoção de poluentes, o controle do processo de tratamento deve ser mantido em condições propícias ao desenvolvimento dos microrganismos e inclui: idade do lodo, índice volumétrico de lodo (IVL), pH, temperatura, relação alimento/microrganismos (F/M) e mistura.

Em geral, microrganismos podem se adaptar à diferentes tipos de substâncias tóxicas, se lhes é dado tempo suficiente para adaptação (ALÉM-SOBRINHO, 1983).

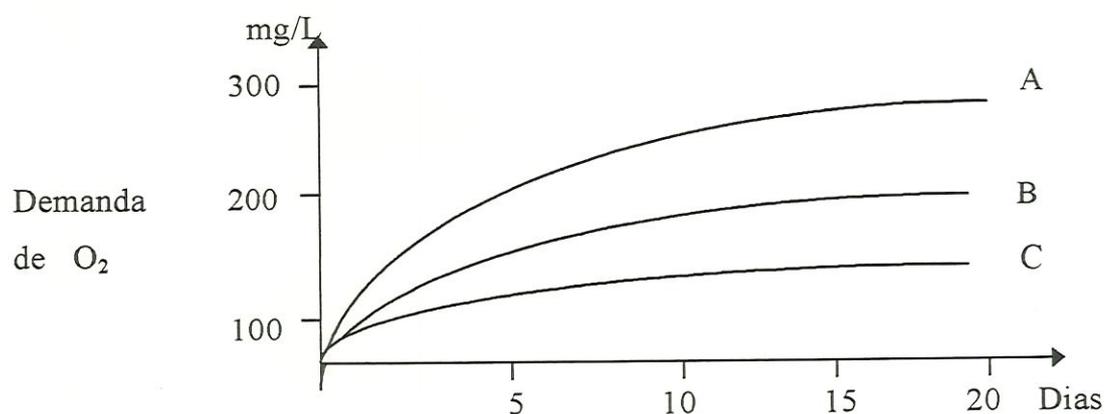


Figura 2.4.: A influência de compostos tóxicos sobre a DBO_{carbonácea}. As linhas A, B e C representam um despejo com três níveis diferentes de concentração de compostos tóxicos, sendo a linha A com a menor concentração de tóxicos, e a linha C com a concentração mais elevada. (Adaptado de: GERARDI, 1994).

• TEMPO DE RETENÇÃO DE SÓLIDOS (TRS)

A taxa com a qual o lodo é descartado afeta o ‘tempo médio de residência celular’, também chamado de ‘tempo de retenção de sólidos’ (TRS) ou ainda ‘idade do lodo’. A idade do lodo é calculada dividindo-se a massa de sólidos suspensos voláteis (SSV) mantida no sistema, pela massa de SSV que é retirada do sistema por dia. A idade do lodo adequada é, portanto, mantida pela taxa de descarte do lodo. Pode-se concluir que a idade do lodo é menor quando se aumenta a taxa de descarte e o inverso ocorre quando o descarte diminui.

É importante manter uma população biológica jovem e também em concentração adequada no tanque de aeração para que o sistema seja eficiente. No entanto, se a população for demasiada jovem, a sedimentação do lodo no clarificador pode ficar prejudicada, mas se for muito velha, resulta em um efluente final turbido.

Este parâmetro de controle será abordado novamente, ao final deste capítulo, quando serão descritos e discutidos sistemas não-convencionais de tratamento de despejos.

- ÍNDICE VOLUMÉTRICO DE LODO (IVL)

É o volume que um grama de lodo ocupa após 30 minutos de sedimentação. Os fatores que influem no IVL incluem: concentração de lodo, características das águas residuárias, demanda de nutrientes, etc. Sistemas que operam em boas condições apresentam valores de IVL entre 40 e 300 ml/g. Por questões práticas e de segurança, os valores de IVL devem ser mantidos sempre abaixo de 150 ml/g. Valores altos de IVL, muitas vezes, podem estar relacionados com o *bulking*, que é um fenômeno em que há presença de grande quantidade de bactérias filamentosas, dificultando o processo de sedimentação do lodo. Caso a sedimentação esteja prejudicada, pode ocorrer instabilidade do sistema e perda da qualidade do efluente tratado.

De acordo com ECKENFELDER & MUSTERMAN (1995) o IVL típico para indústria de celulose e papel é 83 (ml/g).

- pH

O pH tem grande influência sobre o desenvolvimento e seleção dos microrganismos. É essencial manter o pH adequado para que o sistema se mantenha ativo e saudável. As bactérias são capazes de sobreviver em valores de pH entre 5,0 e 10,0; no entanto, elas são mais ativas em valores que variam entre 6,5 e 8,5 (MCKINNEY, 1962), atingindo o crescimento ótimo quando o pH é 7,0.

Se o pH atinge valores altos, o fósforo começa a precipitar e se torna indisponível para os microrganismos, reduzindo a eficiência de remoção de DBO. Se o pH atinge valores inferiores a 6,5, os organismos

predominantes passam a ser os fungos. Em valores de pH baixos, o lodo ativado tende a desflocular-se e perder-se no efluente final.

Segundo SANT'ANNA (1982), em valor baixo de pH, a concentração do íon hidrogênio provoca desnaturação de enzimas importantes, mas quando o pH assume valor muito alto, o íon hidroxílico torna-se tóxico.

- TEMPERATURA

A temperatura tem grande influência sobre a taxa de crescimento dos microrganismos, atividade metabólica e seleção dos microrganismos. Em função da faixa de temperatura, as bactérias podem ser classificadas como psicrófilas, mesófilas ou termófilas. Os sistemas mais comuns são operados na faixa de atuação das mesófilas, isto é, entre 20 e 50°C, cujo intervalo ótimo está entre 25 a 40°C (METCALF & EDDY, 1991). Observa-se que em altas temperaturas a concentração de O₂ dissolvido diminui e o processo pode ficar inviabilizado. Algumas dessas temperaturas mais altas são válidas para tratamento de resíduos sólidos.

- OXIGÊNIO DISSOLVIDO

No processo de lodos ativados, faz-se necessário manter em todo o tanque de aeração, concentrações ótimas de oxigênio dissolvido, para manter eficiente o processo. A concentração mínima de O₂ dissolvido sugerida na literatura varia entre 0,5 a 2 mg/L. A deficiência de oxigênio no reator, interfere no desenvolvimento da biota, favorecendo o desenvolvimento de bactérias filamentosas, que por sua vez prejudica a compactação dos sólidos biológicos no clarificador (Figura 2.5).

A concentração de oxigênio deve ser suficiente para que haja difusão em todo o floco biológico, e não apenas na região mais superficial do floco.

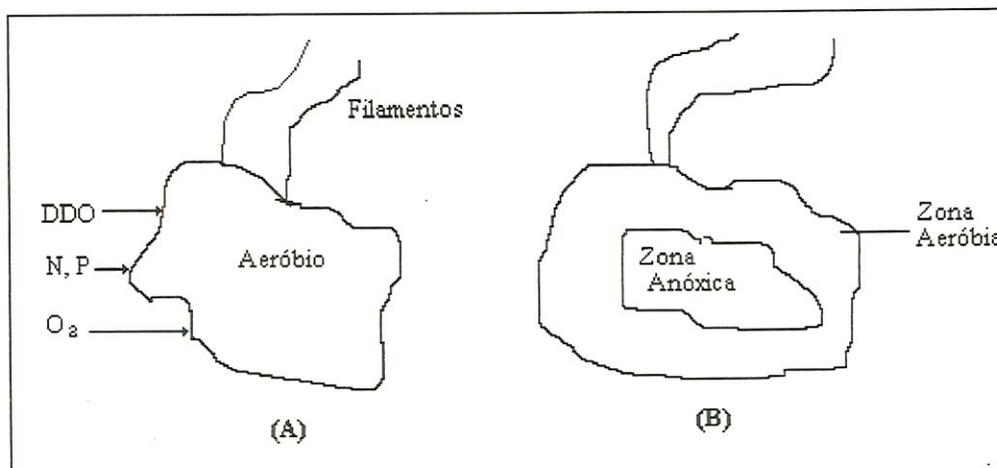


Figura 2.5.: Esquema de flocos biológicos representando diferentes situações com a mesma concentração de O.D. (1,0 mg/L). No caso A ($F/M = 0,1/\text{dia}$), as bactérias formadoras de flocos predominam sobre as filamentosas. Em B ($F/M = 0,4/\text{dia}$) há um aumento da utilização de oxigênio mas como o O.D. foi mantido em 1,0 mg/L, este é rapidamente consumido na periferia do floculo, privando a porção interior do floculo de oxigênio. No caso B, as bactérias filamentosas estarão mais favorecidas do que as formadoras de flocos. (Adaptado de: ECKENFELDER & MUSTERMAN, 1995).

- **RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTO E MICRORGANISMOS (F/M)**

Um balanço adequado deve ser mantido entre a quantidade de matéria orgânica que está sendo despejada na estação de tratamento e o número de organismos presentes no processo. Uma vez que é mais difícil controlar a carga de DBO que entra no sistema via afluente, é feito então o controle da concentração de microrganismos do sistema. A quantidade de microrganismos mantida é supostamente igual à massa de sólidos voláteis no tanque de aeração, que por sua vez é controlada pela taxa de descarte do lodo. Um decréscimo na taxa de descarte resulta em aumento na taxa de sólidos voláteis e vice-versa.

A explicação acima é aplicável ao controle do processo de lodos ativados. Em sistemas não-convencionais, o controle da concentração de biomassa pode ser feito de outras formas, conforme será apresentado adiante no item 2.4.4 (pag. 72).

- AGITAÇÃO

O tanque de aeração deve ser provido de um bom sistema de agitação prevenindo qualquer tipo de sedimentação. Os microrganismos devem ficar constantemente circulando para que ocorra um bom contato entre os flocos de microrganismos e a matéria orgânica presente na água residuária. Geralmente a agitação é feita pelos próprios aeradores, superficiais ou pelas pequenas bolhas de ar produzidas pelos difusores localizados no fundo do tanque de aeração.

2.3. MECANISMOS DE REMOÇÃO DE ORGANOCORADOS EM TRATAMENTO BIOLÓGICO DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE BRANQUEADA

Uma vez que grande parte dos impactos ambientais produzidos pela indústria de celulose e papel estão relacionados com a geração dos efluentes líquidos, serão abordados os principais trabalhos, que de alguma forma, estão mais relacionados com os propósitos desta pesquisa. O enfoque principal desses relatos é o efeito dos organoclorados gerados no processo industrial, sobre o tratamento secundário.

Os lodos ativados e as lagoas aeradas são os processos biológicos predominantes no tratamento de águas residuárias da indústria de celulose e papel, sendo que os lodos ativados é o sistema mais utilizado nas indústrias mais modernas (SPRINGER, 1993). Ambos os tratamentos foram originalmente desenvolvidos para a remoção de poluentes convencionais, tais como a matéria orgânica carbonácea e sólidos suspensos totais (SST).

As lagoas aeradas estabilizam entre 40 e 90% da DBO enquanto os sistemas de lodos ativados removem geralmente de 80 a 95% da DBO e 30 a 70% da DQO (SAUNAMAKI, 1989; MCFARLANE *et al.*, 1991b). A remoção de sólidos suspensos totais é variável, mas as lagoas aeradas, em

geral, removem 70% dos SST e os lodos ativados 85% (MCFARLANE *et al.*, 1991b). Quando bem operados, ambos os sistemas removem efetivamente a DBO e os sólidos suspensos das águas residuárias da indústria de celulose e papel.

Apesar dos valores de remoção de matéria orgânica serem relativamente elevados, o tratamento biológico não é eficiente na remoção de cor. A utilização de oxidantes químicos como o ozônio e o peróxido de hidrogênio se mostraram eficazes no tratamento de cor. O ozônio se mostrou melhor que o peróxido de hidrogênio, sendo necessários 20 mg/L do O₃ para produzir o mesmo efeito que 200 mg/L de H₂O₂. Não há dúvidas de que o ozônio é bastante eficiente para este propósito, mas o preço final do produto é um fator negativo. Devido a instabilidade deste gás, ele deve ser produzido no local de utilização, necessitando de investimentos elevados¹⁴.

A partir da década de 80, os poluentes tidos como não-convencionais, têm sido regulamentados e fiscalizados por agências nacionais e estaduais de proteção ambiental, nos países desenvolvidos e em alguns em desenvolvimento. Exemplos destes parâmetros são os halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX), dioxinas, nitrogênio, fósforo, resinas ácidas e toxicidade (MCFARLANE *et al.*, 1991b). O AOX é o poluente não-convencional que tem sido mais amplamente adotado como parâmetro para fiscalização das descargas dos efluentes das indústrias de celulose branqueada. Por controlar, através de fiscalização, as descargas de AOX no ambiente, considera-se que as descargas de compostos tóxicos estão, desta forma, sendo controladas.

Portanto, quando as emissões de AOX são reduzidas, as descargas de compostos tóxicos no ambiente também o são e os impactos ambientais supostamente ficam minimizados (CARLBERG, 1991; FOLKE *et al.*, 1993¹⁵ *apud* Zini, 1993).

¹⁴ *Industrial Pollution Control* por SPRINGER, A.M.. Miami University, Oxford – EUA, 1996. (Notas de aula).

¹⁵ FOLKE, J.; LANDER, L.; LEHTINEN, K.J.; MCCUBBIN, N. (1993). Simplified Bioassays and Chemicals Analysis to be Used for Regulatory Purposes in the Pulp and Paper Industry. In:

São consideradas complexas as interações entre a remoção de fontes alternativas de carbono (a exemplo de fenóis) e a remoção de poluentes tóxicos (por exemplo as dioxinas e os furanos) durante o tratamento de águas residuárias. Por exemplo, a presença de uma fonte alternativa de carbono pode promover a biodegradação de compostos orgânicos traço (tóxicos ou não), por sustentar o crescimento de microrganismos responsáveis pela degradação destes compostos, permitindo que este seja co-metabolizado.

A biodegradação de fontes alternativas de carbono resulta também na produção de novas células as quais podem atuar como sorbente para o composto tóxico, ou resultam na produção de dióxido de carbono e água, permitindo que subprodutos voláteis possam ser removidos da água residuária por volatilização (WOODS, 1985).

Em estudo de tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel, por lodos ativados (escala piloto), REMPEL *et al.* (1992), avaliaram a qualidade dos efluentes do sistema, quando submetidos a diferentes situações no modo de operação. Os parâmetros TRS e TDH mantiveram-se na faixa entre 2 e 28 dias e entre 4 e 26 horas respectivamente, durante os diferentes períodos da investigação (Tabela 2.4a). Estes parâmetros foram variados com a finalidade de se encontrar valores que pudessem otimizar o desempenho dos reatores principalmente no que diz respeito à redução de *AOX* durante o tratamento. Valores de TRS abaixo de 10 dias causaram redução nas eficiências de ambos os reatores para remoção de *AOX*, piorando drasticamente quando os reatores foram operados com TRS de 4 dias.

Os resultados destes autores indicam que o TRS tem grande influência sobre o desempenho dos reatores, concluindo-se que valores mais elevados de TRS, permitem aos microrganismos manterem maior contato com os compostos considerados menos biodegradáveis (ex.: a fração de *AOX*



constituída por compostos de alto peso molecular). A melhoria na eficiência de remoção destes compostos, é observada quando os valores de TRS estão entre 15 e 20 dias (Tabela 2.4b). Os resultados indicam que tanto o TRS quanto o TDH influenciam a remoção de organoclorados medidos isoladamente por cromatografia gasosa e na forma de AOX. A variação nestes parâmetros influenciou muito pouco a eficiência de remoção de DBO, no entanto, valores maiores de TDH e TRS elevaram a eficiência de remoção de DQO (Tabela 2.4.b).

Tabela 2.4.a.: Parâmetros de operação citados por REMPEL *et al.* (1992), com lodos ativados - escala piloto, para estudo de degradação de CoFCs.

Parâmetros de operação						
Período do estudo	Duração (Dias)	F/M	TRS (d)	TDH (h)	DQO Afluente (mg/L)	SSTTA (mg/L)
1	9	-	10	8	-	4500
2	16	0,4	7,5	6	1231	3900
3	9	0,6	4	6	1053	1900
4	12	2	2	4	1172	900
5	22	0,4	19	6	1211	3100
6	34	0,1	28	12	1288	5100
7	27	0,2	14,5	9	1078	4300
8	20	0,1	17	25,5	1538	2700

Tabela 2.4.b: Valores obtidos por REMPEL *et al.* (1992), durante a operação de lodos ativados em escala piloto, para estudo de degradação de CoFCs.

Resultados obtidos			
Período do estudo	Remoção (%) DQO e DBO	Remoção (%) AOX	Remoção (%) CoFCs *
1	-	-	30
2	36	96	20
3	37	95	20
4**	27	79	14
5	38	90	36
6	48	91	41
7	46	92	50
8	50	96	45

* Não foram descritos quais são os compostos fenólicos clorados (CoFCs) que foram removidos. Esses valores indicam as médias de remoção obtidas de todos os CoFCs juntos, com exceção do período 7 nos quais foram identificados as classes de compostos (serão posteriormente listados no capítulo 4).

** Valores atípicos: problemas de operação da estação.

Algumas estações de tratamento apresentam excelentes desempenhos para remoção de AOX, como indicam os resultados (85% de remoção de AOX) citados por ZINI (1993) em um estudo de caso, em uma indústria situada no Brasil, que emprega unidades de tratamentos primário, secundário e terciário. O sistema de tratamento secundário consiste de unidades de lodos ativados do tipo UNOX (com oxigênio puro ao invés de ar), e pós-tratamento físico-químico com adição de sulfato de alumínio e posterior sedimentação.

Apesar da autora não citar os parâmetros de operação da ETE, os valores de redução de CoFCs estão em média superiores aos citados na literatura. Os valores de remoção dos compostos fenólicos clorados foram calculados como a diferença da concentração que entra no tratamento primário em relação a concentração que sai do tratamento terciário. O tratamento terciário não é comum em indústrias de celulose e papel, e poderia, neste caso estar ocorrendo uma elevada redução de AOX devido a contribuição da sedimentação com sulfato de alumínio.

MOHAMED *et al.* (1989), em estudo desenvolvido em uma indústria integrada de celulose e papel na Malásia, que utiliza principalmente fibras curtas como matéria-prima, descreveu que a quantidade de compostos orgânicos clorados gerados no processo industrial estava em concentrações que variavam de 3 a 8 vezes menos que a concentração presente nos efluentes, quando a matéria-prima era fibras longas. Os compostos fenólicos clorados encontrados em concentrações maiores foram: triclorosiringol, 3,4,5-tricloroguaicol, 3,4,5-triclorocatecol, tetracloroguaicol e tetraclorocatecol.

No estudo acima citado, quando compararam-se os constituintes orgânicos presentes nos efluentes das diferentes fábricas de celulose, observou-se que o organoclorado mais abundante gerado pela indústria, quando utilizava a madeira de fibras curtas como matéria-prima, era o triclorosiringol, enquanto que o 3-4-5-triclorocatecol foi o organoclorado principal quando a madeira de fibras longas era utilizada. Os valores de remoção de organoclorados no sistema de tratamento por lodos ativados, ficaram na faixa entre 20% e 70%, sendo o valor menor para o composto tetracloroguaicol e o maior para o 2,3,4,6-tetraclorofenol.

LEUENBERGER *et al.* (1985), estudando a degradação de organoclorados na única indústria de celulose¹⁶ existente na Suíça, que produz 100.000 toneladas/ano de polpa, identificaram os seguintes compostos fenólicos clorados, como sendo os principais: 2,4,6-triclorofenol, 3,4,5-tricloroguaicol e tetraclorocatecol. Nesse estudo, os autores atribuem uma importante fonte de remoção de certos compostos clorados ao mecanismo de adsorção ao lodo biológico, e os tetraclorofenóis, pentaclorofenóis, tetracloroguaiacóis e tetraclorocatecóis, seriam os principais compostos removidos por essa via.

¹⁶ Fábrica sulfito de celulose branqueada de coníferas. Tratamento de efluentes com dois tanques de aeração em série, cada um seguido de um tanque de decantação e TDH de 12 horas. Não há maiores detalhes sobre a estação de tratamento.

Estes compostos de maior peso molecular, apresentam maior número de átomos de cloro ligados à molécula e são mais lipofílicos, isto é, apresentam K_{ow} maiores (“fat-lovers”) que os de menor peso molecular, possivelmente uma fração considerável destes compostos, é removido via descarte de lodo. Para os de menor peso molecular (compostos mono, di e triclorofenólicos), segundo os autores, a principal via de remoção seria a biodegradação.

Ainda em relação ao artigo acima citado, apesar das concentrações de compostos fenólicos clorados apresentadas nos afluentes e efluentes tratados serem relativamente baixas (2 a 21 ppb e 1,5 a 14 ppb respectivamente para cada organoclorado), pode-se inferir que o corpo receptor recebe quantidades consideráveis de substâncias tóxicas. Quando se leva em conta a vazão do despejo lançado (como nesta fábrica), no corpo hídrico, 6,5 m³/s de águas residuárias, e os mais variados componentes presentes nas águas residuárias (mais de 300 diferentes substâncias já foram identificadas), nota-se que as quantidades finais de poluentes não-convencionais e convencionais não podem ser desprezadas.

RANTALA *et al.* (1992), desenvolveram estudo para determinar a eficiência do processo de lodos ativados no tratamento de águas residuárias provenientes dos estágios de branqueamento, quando o oxigênio foi utilizado no pré-branqueamento da polpa e quando não houve pré-branqueamento (processo convencional com Cl₂). Os valores obtidos para remoção de AOX foram de 40% para o reator que recebeu o despejo com pré-branqueamento e 20% para o que recebeu o do despejo do processo convencional. As concentrações de AOX no afluente foram de 57 mg/L para o primeiro e de 136 mg/L para o segundo. Um aspecto interessante foi que os autores encontraram valores até dez vezes maiores para a concentração de cloroguaiacóis e clorocatecóis e, até cinco vezes, para os clorofenóis nas águas residuárias provenientes do processo convencional, comparadas ao do processo que utilizou o O₂ no pré-branqueamento.

É importante notar que os valores de remoção (40% e 20%) de *AOX* obtidos por RANTALA *et al.* (1992) estão abaixo dos valores médios reportado por outros autores (GERGOV *et al.*, 1988; SAUNAMAKI, 1989; ZINI, 1993; JOKELA *et al.*, 1993). Uma possível explanação seria a falta de um período maior de adaptação dos microrganismos aos constituintes dos despejos, uma vez que os experimentos desenvolvidos por estes pesquisadores não excederam mais que três semanas.

JOKELA *et al.* (1993), em estudo sobre a caracterização e biotratabilidade do *AOX* em efluentes da indústria de celulose e papel, afirmam que os compostos orgânicos halogenados presentes nos efluentes, anterior ao tratamento, são compostos principalmente por pequenas moléculas, sendo 90% inferior a 1.000 Da e menos de 10% do *AOX* acima de 10.000 Da. Não houve uma mudança significativa em relação a distribuição dos pesos moleculares do *AOX* não-biodegradado, após o tratamento biológico. Os valores obtidos para remoção de *AOX* foram em média de 50% para lodos, ativados (com TDH ao redor de 22 horas) e 65% para lagoas aeradas (com TRS ao redor de 6,3 dias). Este artigo, contraria a literatura em geral, quando afirma ser o processo por lodos ativados mais eficiente para remoção de compostos halogenados que as lagoas aeradas.

SASKI *et al.* (1996) realizaram estudos em duas fábricas de celulose *kraft* na Finlândia, em que uma delas empregava lodos ativados (com TDH de 12 horas) e a outra empregava um sistema misto composto por uma lagoa anaeróbia seguida por uma aeróbia (TRS de 3 e 7 dias respectivamente). O tratamento por lodos ativados removeu principalmente compostos de baixo peso molecular enquanto o sistema anaeróbio-aeróbio removeu compostos de baixo e alto peso molecular (acima de 1.000 Da).

No artigo acima citado, foi relatado que o tratamento biológico removeu entre 90 e 97% da DBO, no entanto nesses mesmos despejos, a remoção de *AOX* alcançada ficou entre 30 e 60%. Isto significa que somente uma parcela dos compostos halogenados contribui para a DBO.

Em uma indústria moderna nos EUA, relatada por KEMENY & BANERJEE (1996), com produção diária de 1.650 toneladas de polpa *kraft* de mercado, operando com 40% da produção com fibras curtas e 60% com fibras longas, não foi detectada a presença de compostos fenólicos clorados nos efluentes finais, quando analisados por cromatografia gasosa, a um nível de detecção de 5 ppb.

Ainda sobre o mesmo artigo, o tipo de tratamento de efluentes é por lodos ativados com aeração prolongada (TDH de 45 horas no tanque de aeração e TDH de 9,5 horas para cada um dos dois clarificadores). A indústria utiliza uma seqüência moderna de tratamento da polpa, que inclui polpação prolongada e pré-branqueamento com oxigênio e dióxido de cloro e o branqueamento propriamente dito com o dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio. Além disto, há vários tratamentos internos dos filtrados, com elevado grau de recirculação de águas.

Em relação aos microrganismos responsáveis pela degradação de compostos clorofenólicos no sistema de lodos ativados, BUITRÓN & GONZÁLES (1996), identificaram como as principais, as bactérias Gram-negativas (*Aeromonas* sp., *Pseudomonas* sp., *Flavimonas oryzihabitans*, *Chryseomonas lueola*) e a *Mycobacterium* sp. Em experimento realizado com reatores em escala de laboratório, os autores forneceram somente clorofenóis (4-CF, 2,4-DCF, 2,4,6-TCF) além dos nutrientes, como fontes de carbono e energia. Concluíram que a taxa de degradação dos clorofenóis foi maior no sistema misto (lodos ativados), do que quando as bactérias foram isoladas posteriormente em culturas puras e os mesmos clorofenóis foram fornecidos como fonte de alimento.

Neste estudo é interessante notar a grande diferença de eficiência entre o sistema misto e culturas puras. Enquanto o primeiro demorou 25 horas para degradar uma determinada quantidade de clorofenóis, o segundo demorou 9 dias para degradar a mesma quantidade. Segundo os autores, os estudos de cultura pura têm mostrado que compostos intermediários tóxicos se acumulam durante a biodegradação. Isto ocorre porque um único grupo

de organismos pode não ter a capacidade de mineralizar completamente os compostos xenobióticos. Este estudo mostra que a diversidade biológica é importante para a remoção, não somente de poluentes tradicionais, mas também para remoção de substâncias potencialmente tóxicas, como é o caso dos clorofenóis.

BRYANT & BARKLEY (1991), obtiveram bons resultados na remoção de compostos clorofenólicos: 2,4-DCF e PCF em efluentes sintéticos em tratamento aeróbio (filtros aeróbios) - escala de laboratório. Estes compostos foram fornecidos como as únicas fontes carbono, e foram medidos como *AOX*. A remoção de *AOX* atingiu valores de 90% após adaptação da biomassa. A remoção foi menor na fase inicial do experimento, e também quando os tempos de detenção hidráulica eram baixos (entre 30 minutos e 4 horas). Os valores de remoção mais elevados foram obtidos quando os tempos de detenção hidráulica foram superiores a 4 horas.

Os compostos presentes nos efluentes da indústria de celulose exibem uma distribuição muito ampla de pesos moleculares e composição, indo de moléculas monoméricas à moléculas grandes, acima de 30.000 Da. Os fatores que influenciam o tamanho e tipo destes compostos são, principalmente, as espécies de madeira e o processo de branqueamento. Por exemplo, os efluentes gerados na produção de polpa originada de madeira de folhosas (fibras curtas) contém em média material de baixo peso molecular (< 1.000 Da), comparado aos efluentes correspondentes à polpa com origem na madeira de coníferas (fibras longas), que apresentam grande espectro de moléculas de elevado peso molecular (> 1.000 Da).

O mesmo acontece quando é acrescentado um estágio adicional de oxidação com oxigênio (estágio de deslignificação no pré-branqueamento), gerando compostos de menor peso molecular do que seqüências antigas, onde o estágio de deslignificação não era utilizado. Da mesma forma, a utilização do ClO_2 no lugar do Cl_2 durante o processo de branqueamento da polpa, produz compostos de menor peso molecular (AXEGARD *et al.*, 1993; YIN *et al.*, 1994; TSAY, *et al.* 1994; SOLOMON *et al.*, 1996).

A concentração de CoFCs pode ser minimizada através da diminuição do número kappa¹⁷ da polpa não-branqueada, durante o estágio de pré-branqueamento, empregando-se a deslignificação prolongada. Este processo produz resultados ainda melhores que a deslignificação por oxigênio, pois promove uma retirada maior de compostos lignolíticos da polpa, fazendo com que esta chegue ao branqueamento com menor teor de lignina e seus derivados, isto é, a polpa chega à etapa de branqueamento com o número kappa menor (TSAI *et al.*, 1994).

GERGOV *et al.* (1988), realizaram estudo de 2 anos em duas indústrias de celulose *Kraft* com a finalidade de fazer o balanço de massa de clorofenóis, AOX e compostos clorados voláteis. Várias modificações foram feitas no processo industrial durante a fase de coleta de dados, tais como o uso de polpação prolongada, substituição do cloro pelo dióxido de cloro e utilização alternada de madeiras coníferas e folhosas.

Os autores acima, afirmaram que a formação de compostos clorados com a utilização da madeira folhosa era somente de 1/3 da quantidade daquela gerada pela conífera. A remoção de AOX foi em média de 35% para a lagoas de estabilização e aproximadamente 50% para os lodos ativados.

O tratamento biológico em sistemas de lagoas aeradas ou lodos ativados, muda o padrão de distribuição do peso molecular do material orgânico dos efluentes tratados da indústria de celulose em direção a um padrão de peso molecular mais elevado (DAHLMAN *et al.*, 1993; GRAVES & JOYCE, 1994). Isto indica que o tratamento aeróbio de efluentes remove preferencialmente material orgânico de baixo peso molecular (< 1.000 Da).

Esta conclusão foi também confirmada por STRÖMBERG *et al.* (1996), com relação a remoção de AOX. Estes autores, analisaram efluentes de cinco indústrias de celulose e papel que utilizam cloro e dióxido de cloro

¹⁷ O número kappa é o resultado de um teste que mede o grau de lignificação da polpa. Especificamente é o resultado de um ensaio em que o volume em mililitros de uma solução de permanganato de potássio 0,1 N, consumido por grama de polpa livre de umidade sob condições padronizadas (A.P.I., 1980).

no branqueamento e duas *TCF*, e verificaram que houve em média 50% de remoção de *AOX* no tratamento biológico aeróbio. Também observaram que o material não removido, era formado de compostos de elevado peso molecular (>1.000 Da). Os compostos monoclorofenóis, foram reduzidos de 45 à 89 %; os diclorofenóis de 24 a 93%; os triclorofenóis de 21 a 67%, os tetraclorofenóis foram removidos a valores entre zero e 40%.

Ainda em relação ao mesmo artigo, as duas indústrias *TCF*, apresentaram em seus efluentes, ao invés de clorofenóis, agentes quelantes metálicos (EDTA e DTPA)¹⁸ sendo que o tratamento secundário não foi capaz de remover estas substâncias. Conclusões semelhantes foram obtidas também por LARISH & DUFF (1996), que reportaram efeitos negativos na viabilidade da biomassa de lodos ativados, sendo a principal consequência, um decréscimo de 39% na remoção de DBO_5 , atribuída à presença daqueles compostos.

SAUNAMAKI (1995) e NELSON *et al.* (1995), descreveram que os efluentes provenientes de branqueamento *TCF* apresentam um maior nível de toxicidade a organismos aquáticos do que os oriundos de *ECF*, quando analisados antes do tratamento secundário. Após o tratamento, a toxicidade do *ECF* é menor. Isto se deve provavelmente ao peróxido de hidrogênio residual presente nestes despejos. SERVOS (1996), afirma que pouco se conhece sobre a toxicidade e composição química dos efluentes de indústrias *TCF* e esta é uma área que demandaria novas pesquisas.

Muitos compostos orgânicos se tornam altamente clorados durante o branqueamento (principalmente quando o Cl_2 é o agente alvejante), freqüentemente aumentando sua toxidade, reduzindo sua biodegradabilidade e aumentando seu nível de hidrofobia. Estes compostos são passíveis de serem removidos dos efluentes por uma variedade de mecanismos, que ainda não estão totalmente esclarecidos, tais como oxidação por ar, biossorção, biotransformação e biodegradação (LEUENBERGER *et al.*, 1985; BRYANT & BARKLEY, 1991; TRIPATHI, 1995; ZHENG & ALLEN, 1996; TRIPATHI &

ALLEN, 1997). Estas rotas de remoção de organoclorados são brevemente comentadas a seguir e encontram-se esquematizadas na Figura 2.6.

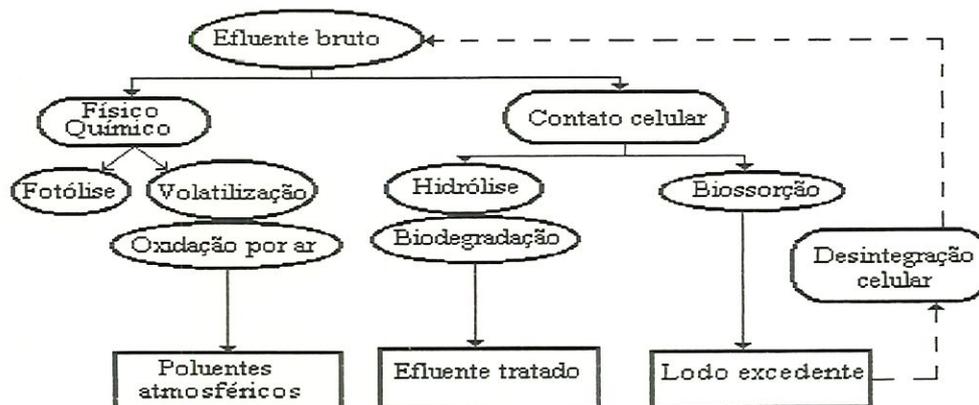


Figura 2.6.: Vias de remoção dos compostos orgânicos em um sistema de tratamento biológico. A linha tracejada representa a alteração introduzida nesta Tese (com recirculação do lodo após lise celular). (Modificado de TRIPATHI, 1995).

• FOTÓLISE

A fotólise é uma transformação química que ocorre quando um composto orgânico absorve energia luminosa. As reações fotoquímicas podem resultar em muitas reações nas moléculas orgânicas tais como fragmentação, rearrançamento e transferência de elétrons (GERARDI, 1994). Este tipo de decomposição adquire maior importância nas lagoas (aeradas e facultativas) comparada ao sistema de lodos ativados, uma vez que a exposição à radiação solar neste último é bem inferior, devido à área superficial menor, resultando conseqüentemente em uma menor absorção da radiação.

¹⁸ EDTA: etileno diamina tetraacetato. DTPA: dietileno triamina tetraacetato

• BIOSSORÇÃO

Biossorção é a acumulação de moléculas na biomassa microbiana através de eventos de absorção ou adsorção. YAN¹⁹ *apud* TRIPATHI (1995), concluiu que 30 a 70% do AOX pode adsorver à biomassa. Porém a biossorção não pode ser considerada como a principal rota de remoção de AOX, uma vez que esta contribui com valor estimado máximo entre 3 e 8% da porção do AOX removido com a descarga dos biosólidos. Segundo o autor, isto significa que o mecanismo de sorção precede a degradação, mas esse mecanismo (biodegradação) é definitivamente o responsável pela fração maior de remoção de AOX.

A adsorção é um mecanismo dependente da natureza do adsorvato (organoclorado), e do adsorvente (lodo, fibras, etc), da presença de misturas de solutos, do pH e da temperatura. Em reatores biológicos, o adsorvato é considerado como a variável mais importante. A principal característica do adsorvato é o coeficiente de partição água-octanol (K_{ow}) dos compostos (BOETHLING & SABLJIC, 1989). Compostos tendo valores de K_{ow} maiores que 1.000 (geralmente expressos como $\log K_{ow}$) são considerados potencialmente bioacumulativos (PRIHA, 1991; SOLOMON *et al.*, 1996).

As propriedades físico-químicas dos contaminantes são importantes na determinação da biodisponibilidade dos compostos (SUNTIO, *et al.*, 1988). Muitos dos contaminantes orgânicos são hidrófobos, e tendem a possuir constantes de biodegradação menores que os contaminantes que apresentam elevada solubilidade na água. O K_{ow} indica a tendência da substância em ser adsorvida à biomassa, isto é, de bioacumular. Compostos com elevado K_{ow} (Tabela: 2.5) tendem a ficar adsorvidos à biomassa, diminuindo sua disponibilidade para biodegradação (BOWER & ZEHNDER, 1993). Geralmente, quanto maior o peso molecular e a extensão da substituição do cloro, maior é o valor de K_{ow} (SUNTIO *et al.*, 1988).

¹⁹ YAN, G. P.. *The Role of Biosorption in Removing High Molecular Weight Organochlorines in Bleached Kraft Pulp Mill Effluent*. Master's Sc. Thesis, University of Toronto, Canada, 1992.

Tabela 2.5.: Grau de hidrofobia (K_{ow} e $\log K_{ow}$) de alguns compostos que podem estar presentes nos efluentes da fabricação da polpa de celulose com o uso do cloro.

Substância química	$\log K_{ow}$	K_{ow}	Grau de hidrofobia
Catecol	0,88	7,6	
Guaiacol	1,33	21,4	
Fenol	1,46	29	essencialmente
Monoclorocatecóis	2,0	100	não-hidrófobo
Monocloroguaiacóis	2,15	141	
Monoclorofenóis	2,5	316	
Diclorofenóis	3,1	1.259	levemente hidrófobo
Dicloroguaiacóis	3,2	1.586	(“zona cinza”)
Triclorofenóis	3,7	5.012	
Tricloroguaiacóis	4,0	10.000	
Tetraclorocatecóis	4,2	15.849	
Tetraclorofenóis	4,5	31.623	hidrófobo
Tetracloroguaiacóis	4,6	39.811	
Pentaclorofenol	5,0	100.000	
2,3,7,8-TCDF	6,1	1.258.925	muito hidrófobo
2,3,7,8-TCDD	6,8	6.309.573	

Fonte: SOLOMON *et al.*, 1996.

O grau de sorção não somente afeta a mobilidade química de um poluente orgânico, como também é fator importante nos processos de volatilização e biodegradação. Dessa forma, informações sobre sorção são úteis quando se avaliam técnicas de disposição e tratamento de lodos porque os compostos tóxicos presentes no lodo podem afetar a digestão anaeróbia, o *landfarming* e a incineração (DOBBS *et al.*, 1989).

A biossorção de compostos orgânicos em adsorventes, tais como células de bactérias, é particularmente dependente da concentração de lipídeos das células. A sorção na massa microbiana é também dependente das propriedades da superfície das células, tais como o tipo e profundidade da camada mucosa e carga elétrica da superfície da membrana celular.

• BIODEGRADAÇÃO

O tipo de degradação mais importante de compostos orgânicos no tratamento biológico é o mediado por microrganismos. Conforme citado anteriormente, a biodegradação é um processo cujo substrato usualmente serve como fonte de energia e carbono para os microrganismos. Sob condições aeróbias, a biodegradação idealmente resulta na mineralização total do substrato com produção de dióxido de carbono, água, amônia, cloreto, sulfato e células. No entanto, a biodegradação também pode formar em menor quantidade, uma variedade de outros compostos estáveis e instáveis.

O mecanismo de utilização de substrato pelos microrganismos é geralmente descrito por três processos complexos: o contato das células com o substrato, o transporte de moléculas para o interior das células e os metabolismos completo ou intermediário do substrato. Moléculas grandes que não podem ser prontamente transportadas para o interior das células têm que ser quebradas ou transformadas externamente por enzimas extracelulares ou por enzimas conjugadas às paredes celulares, e posteriormente, transportadas para o interior do microrganismo.

Pouco é conhecido sobre a mineralização aeróbia de compostos de elevado peso molecular, mas os materiais de baixo peso molecular são mineralizados de forma mais completa, devido à dificuldade que os substratos formados por compostos de elevado peso molecular apresentam em atravessar as membranas celulares (MCFARLANE *et al.*, 1991b).

A biodegradação dos organoclorados é influenciada pelo número de átomos de cloro e pela sua posição na estrutura molecular, assim como pelo consórcio de microrganismos presentes.

Segundo STEIERT & CRAWFORD (1985), a degradação dos compostos aromáticos pelos microrganismos requer a participação de enzimas oxigenases, que incorporam o oxigênio atmosférico nos seus substratos. Em ambientes aeróbios, o catabolismo dos clorofenóis com

poucos átomos de cloro em suas estruturas (exemplo: mono e diclorofenóis), ocorre com a abertura dos anéis aromáticos pelas bactérias, com o uso das enzimas oxigenases, antes mesmo que os átomos de cloro sejam removidos. Já com os clorofenóis com maior quantidade de átomos de cloro (exemplo: TCF, TeCF e PCF), os átomos de cloro são geralmente removidos antes da clivagem do anel aromático.

Um outro processo de degradação de clorofenóis é conhecido por desalogenação redutiva, e ocorre em ambientes anaeróbios e anóxicos. Este processo consiste basicamente em reações em que o cloro é substituído por grupos hidroxilas derivados da água. Não há utilização de oxigênio molecular nestas reações. Embora os processos de lodos ativados sejam tipicamente aeróbios, esse tipo de biodegradação pode ocorrer em situações específicas em que pode ocorrer anaerobiose, tal como durante o adensamento do lodo no clarificador secundário ou em regiões com baixa difusão de oxigênio no próprio tanque de aeração.

Baseado em estudos de laboratório, TOMAR²⁰ *apud* TRIPATHI (1995), afirma que a remoção dos organoclorados (*AOX*) em lagoas aeradas ocorre principalmente nas zonas aeróbias, e a variação da temperatura é um fator significativo no aumento da remoção de *AOX*. O fator temperatura parece alterar as características físico-químicas dos organoclorados, aumentando sua volatilidade e sua reatividade química com a elevação da temperatura, contribuindo desta forma para a remoção dos compostos organoclorados.

Segundo FEWSON (1988), não existe uma propriedade única relativa à estrutura química de uma substância, que determine o seu grau de biodegradabilidade. Algumas propriedades (tamanho, grau de ramificação e grau de hidrofobia) afetam a concentração da substância dissolvida, a acessibilidade ao ataque enzimático e as chances de serem transportadas para o interior da célula. Outras propriedades (substituição, tipos de

²⁰ TOMAR, P. *The Performance of Aerated Lagoon for the Removal of Organochlorine from Bleached Kraft Pulp Mill Effluent*. Master's Sc. Thesis. University of Toronto, Canada, 1991.

ligações e carga elétrica), determinam a habilidade da substância em servir como substrato ou mesmo como inibidor de várias enzimas e transporte de proteínas.

BOETHLING & SABLJIC (1989), em seus estudos, obtiveram conclusões semelhantes às de SOLOMON, (1996) e BOWER & ZEHNDER (1993) e afirmam que a biodegradabilidade de organoclorados em sistemas aeróbios é reduzida quando é aumentado um ou mais das seguintes variáveis:

- ⇒ o peso molecular dos compostos;
- ⇒ a ramificação molecular;
- ⇒ o grau de cloração;
- ⇒ o número de anéis substituídos.

SPENGLER *et al.* (1994), em estudos de efluentes de fábricas de celulose, obtiveram resultados que indicam que uma quantidade insignificante (inferior a 5%) dos organoclorados ficaram adsorvidos ao lodo. Levando-se em consideração este resultado mais as informações que os compostos identificados possuem baixos coeficientes de volatilização, foi concluído que a principal via de remoção dos organoclorados era a biodegradação. As outras possíveis formas de remoção tiveram pouca influência na redução total dos CoFCs.

Em estudo recente, TRIPATHI & ALLEN (1997) obtiveram valores de até 64% de redução de *AOX* no tratamento por lodos ativados de efluentes da indústria de celulose *kraft* - escala de laboratório. Essa redução inclui a remoção por: bioadsorção ao lodo 21%, biodegradação 24% e outras vias (não especificadas pelo autor) ficaram com 19%.

Resumindo, a remoção do *AOX* é obtida pela somatória dos seguintes fatores (Figura 2.6):

- adsorção no lodo

- hidrólise de moléculas grandes,
- biodegradação microbiana
- oxidação por ar.

A volatilização e oxidação por ar são consideradas independentes do contato celular. A maioria do *AOX* de peso molecular elevado, presente no efluente bruto é rapidamente absorvido após entrar em contato com o lodo. O restante do *AOX* é então gradualmente removido do efluente bruto por oxidação por ar (se for volátil) e por biodegradação.

2.4. GERAÇÃO E DISPOSIÇÃO DO LODO

2.4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Lodo é um termo genérico utilizado para se referir à massa de sólidos acumulados e separados de líquidos, de água ou água residuária, durante um processo de tratamento. Assim sendo, o lodo é o resíduo ou subproduto do tratamento do resíduo líquido. São constituídos predominantemente por água contendo matéria orgânica e inorgânica e geralmente tem coloração em tons de cinza ou marrom.

A consistência dos lodos depende sobretudo da concentração de sólidos presentes, que por sua vez é função do processo e operação da estação. Pode-se afirmar que para ETEs, estes valores estão na faixa entre 0,25 e 12 % de sólidos em peso (METCALF & EDDY, 1991).

Em uma ETE convencional (por exemplo utilizando o processo de lodos ativados), o lodo é geralmente produzido em 3 etapas: 1) Pré-tratamento: material particulado grande é geralmente removido por gradeamento. 2) Tratamento primário: a concentração de sólidos suspensos totais (SST) é reduzida por sedimentação ou flotação. Os sólidos

removidos nesta unidade são denominados por lodo primário. 3) Tratamento secundário: a finalidade principal é a redução da demanda bioquímica de oxigênio. A matéria orgânica é consumida pelas bactérias e convertida em dióxido de carbono (por digestão) e mais bactérias (por reprodução). O excesso de bactérias é removido como lodo secundário.

A Tabela 2.6 fornece algumas estimativas das quantidades de lodo produzidas por ETEs nos Estados Unidos.

Tabela 2.6.: Exemplos de quantidades de lodos produzidas nos EUA (década de 80).

Fonte	Quantidade (tonelada úmida/ano)	Concentração de sólidos (%)
ETE municipal	300 milhões	3
Indústrias químicas	250 milhões	1 a 10
Indústria de celulose e papel	100 milhões	3

Fonte: Modell, 1990.

2.4.2. O TRATAMENTO E A DISPOSIÇÃO FINAL DOS LODOS

O desaguamento do lodo faz parte do processo de operação da ETE, e é considerado uma etapa importante, pois determina o volume de lodo a ser manuseado. Se um lodo é desaguado para uma concentração entre 1 e 5% de sólidos, obtém-se uma redução no volume da ordem de 4/5. Para 10% de sólidos, o volume representa uma redução de 9/10.

Uma característica dos lodos biológicos é que eles são difíceis e caros para serem desaguados. Quando inicialmente produzidos ou coletados, eles são muito diluídos (0,5 a 5 % de sólidos) e usualmente contém sólidos coloidais e massa bacteriana que retém água com tenacidade.

Os lodos podem ser concentrados ou desaguados em vários níveis, mas raramente superiores a 45% de sólidos (Tabela 2.7).

Tabela 2.7.: Métodos geralmente utilizados pela indústria de celulose²¹ & papel para o desaguamento do lodo.

Processo/equipamento	Pré-tratamento	Concentração finalde sólidos (%)
Centrifugação	Nenhum	5 a 10
Centrifugação	Coagulantes	10 a 20
Filtro a vácuo	Coagulantes	15 a 25
Filtro prensa	Coagulantes	25 a 35
Filtro rosca	Polímero	35 a 45

Fonte: Blosser & Miner apud Modell, 1990²².

A disposição de lodos e resíduos gerados como resultados da operação do tratamento de águas residuárias é um problema que demanda considerável atenção no campo do controle da poluição ambiental (METCALF & EDDY, 1991). Dentro dos próximos 5 a 10 anos, a quantidade de lodo a ser produzido irá crescer substancialmente, como resultado do aumento do número de novas estações de águas residuárias. Neste contexto, será necessária a implantação de tecnologias inovadoras que venham atender a padrões ambientais satisfatórios no tratamento e disposição final do lodo, a um custo aceitável (HUDSON & LOWE, 1996).

²¹ Para outras alternativas de secagem e desaguamento/secagem de lodo, utilizados principalmente em ETEs municipais, conferir referências: METCALF & EDDY, 1991 e JORDÃO & PESSOA, 1995.

²² Blosser, R.O.; Miner, R.A. (1986). *Sludge Handling and Disposal Practices in U.S. Pulp and Paper Industry*. In: ENVIRONMENTAL PROTECTION IN THE 90's - EUCEPA SYMPOSIUM. Helsinki, Finlândia, Maio 19-22, 1986.

Se a questão de tratamento e disposição final de lodo é problema digno de atenção na indústria de celulose e papel, os grandes centros urbanos enfrentam situações ainda piores. CARRIO *et al.* (1985), investigaram diferentes métodos de redução de volume de lodo para as estações de lodos ativados da cidade de Nova Iorque (EUA). Para se ter uma idéia da dimensão do problema, no início da década de 80, havia 12 estações de tratamento e duas adicionais estavam em fase de construção. O tratamento do lodo em todas as estações incluía espessamento por gravidade e digestão anaeróbia de alta taxa. Em seguida, esse lodo digerido (com produção de 8.400 m³/dia) era armazenado em tanques com disposição final no oceano²³. Entre os problemas encontrados pela administração das estações inclui: os custos (elevados) de operação com o transporte marítimo do lodo (US\$ 4,1 milhões ao ano); cuidados na operação para não danificar os tanques de armazenamento e produzir vazamentos; condições climáticas adversas e riscos ambientais elevados.

Desta forma, foi necessário investir em outros métodos não-convencionais de redução na produção do lodo, tais como: recirculação do lodo digerido anaerobiamente, decantação, elutriação e digestão termófila. Os melhores resultados foram obtidos com a combinação dos vários métodos operando simultaneamente na estação. Foi possível reduzir em 67% o volume de lodo produzido.

Nas indústrias do setor papelero, pesquisadores e consultores têm procurado identificar alternativas para o controle da poluição industrial, objetivando uma indústria com menor impacto ambiental.

Estes esforços resultaram em um volume considerável de pesquisas e experiências em escala real sobre técnicas de gerenciamento de resíduos. A abordagem e tecnologia empregadas atualmente pela indústria de celulose e papel são direcionadas às disposições finais do lodo, isto é, um conjunto de técnicas baseadas na incineração, compostagem e aplicação no

²³ Esta forma de disposição final (lançamento marítimo) está atualmente proibida na Europa e EUA.

solo: aterros sanitário e industrial e *landfarmings* (GELLMAN, 1993; WIEGAND & UNWIN, 1994; NOLASCO *et al.*, 1997).

Segundo SPRINGER *et al.* (1996), dados fornecidos pela U.S.EPA, indicam que é gerado em média 0,1 kg de lodo seco/habitante/dia. Este número é equivalente a 9,6 milhões de toneladas de lodo seco por ano nos Estados Unidos, gerados nas estações de tratamento de esgoto municipais. Para a cidade de Limeira, no estado de São Paulo, com cerca de 220.000 habitantes, espera-se a produção de 23 toneladas/dia de lodo seco quando a estação de tratamento de esgotos de Tatu entrar em operação²⁴. Esse valor é próximo dos padrões americanos.

Geralmente, grandes quantidades de lodo biológico são formadas nos processos biológicos convencionais de tratamento de águas residuárias e a separação, desaguamento e o tratamento final deste lodo representa custos que podem atingir até 60% dos gastos totais de operação da ETE (SPRINGER *et al.*, 1996).

No tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel²⁵ pelo processo de lodos ativados, são produzidos em média, 37 kg de lodo seco (somados primário e secundário) por tonelada seca (*air dried tonne*: kg/adt) de celulose produzida (RUSSEL & ODENTHAL, 1996). Somente nos Estados Unidos, 4,6 milhões de toneladas de lodo seco foram produzidos no ano de 1989, pela indústria de celulose e papel (MINER, R.A. & UNWIN, J., 1991²⁶ *apud* SPRINGER, 1993).

Diante da problemática descrita, é de grande importância encontrar alternativas de projeto e operação de estações de tratamento de águas residuárias, de tal forma que a quantidade de lodo produzida seja cada

²⁴ Fonte: Empresa Águas de Limeira S/A. (Comunicação pessoal).

²⁵ Dados para as indústrias canadenses.

²⁶ Miner, R.A.; Unwin, J. (1991). *Progress in Reducing Water Use and Wastewater Load in the U.S. Paper Industry*. Technical Bulletin No 603, National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement (NCASI). New York, NY, EUA.

vez menor. No caso do tratamento secundário, o objetivo é que a biomassa excedente, geralmente descartada, seja minimizada.

A incineração é uma das alternativas eficientes no tratamento do lodo, mas tem como inconvenientes, o lançamento de compostos indesejáveis na atmosfera e o consumo de grande quantidade de combustível para os lodos que apresentam dificuldade de desaguamento, como é o caso do lodo biológico. Estes fatores contribuem para elevar os custos de utilização da incineração como forma de tratamento do lodo.

No tratamento anaeróbio de águas residuárias, uma menor quantidade de lodo biológico é formada comparada ao tratamento aeróbio. Todavia, o uso do tratamento anaeróbio pode ficar restrito aos efluentes não tóxicos. Além de compostos sulfurosos reduzidos, compostos halogenados diversos, resinas e ácidos graxos clorados, as novas seqüências de branqueamento, que utilizam oxigênio, ozônio e/ou peróxido de hidrogênio podem atuar negativamente no tratamento.

WELANDER (1989)²⁷ *apud* LARISH & DUFF (1997), considerou problemático o tratamento anaeróbio de efluentes da indústria de celulose, devido ao surgimento de condições aeróbias no reator, provocadas pela presença de H₂O₂ na composição da água residuária. Portanto, o tratamento anaeróbio sozinho não é solução para o problema das grandes quantidades de lodo geradas pelos lodos ativados (LEE & WELANDER, 1996).

No entanto, os custos para o manuseio e tratamento de lodo estão aumentando, principalmente porque os locais para disposição estão se tornando mais escassos devido à legislações mais exigentes (MODELL, 1990; MILLER *et al.*, 1996).

Nos Estados Unidos, o problema de disposição de lodos de ETEs na indústria de celulose se tornou maior, em função da presença de dioxinas e AOX nestes. Discute-se, inclusive, a possibilidade de que os lodos contendo compostos halogenados sejam classificados como 'resíduos

²⁷ Welander, T. (1989). *Anaerobic Treatment of CTMP Effluent*. Doctoral Dissertation. Department of Applied Microbiology. Lund University, Lund, Suécia.

perigosos', restringindo a disposição final para aterros especiais (MODELL, 1990). Isto necessariamente resulta em elevação ainda maior dos custos de disposição do lodo da indústria de celulose e papel.

Na Alemanha, a questão de disposição final de lodos tem se tornado problema cada vez maior. A legislação ambiental alemã restringe a quantidade de material orgânico ao limite de 5% no resíduo sólido a ser disposto em aterros (WELKER & SCHIMITT, 1997). Geralmente os lodos da indústria de celulose e papel contém concentrações de matéria orgânica superiores a 25%. A disposição no solo para o aproveitamento na agricultura pode ser um fator limitante devido a concentração de compostos halogenados presentes nestes lodos: freqüentemente atingem ou mesmo ultrapassam o limite de 500 mg por kg de lodo seco (WELKER & SCHIMITT, 1997).

No Japão, a quantidade de lodo está aumentando a uma taxa de 5% ao ano, e os métodos convencionais de disposição de lodo não têm sido suficientes para atender a demanda (YASUI *et al.*, 1996).

Muitos são os tratamentos convencionais e não convencionais de lodos, e entre estes, incluem-se a digestão anaeróbia mesófila e termófila, a digestão aeróbia termófila, compostagem e lagoas de armazenamento de lodo. Alguns dos tratamentos convencionais são bem antigos e considerados de baixo custo, como é o caso da digestão anaeróbia, lagoas de lodo e aplicação no solo. Mas entre as desvantagens estão o baixo grau de estabilização do lodo, tempos elevados de retenção dos sólidos, necessidade de grandes áreas, problemas com odor, possibilidades de contaminação do solo e lençol freático para as lagoas de lodo e a aplicação no solo (ECKENFELDER, 1980; METCALF & EDDY, 1991; SPRINGER, 1993).

2.4.3. ALTERNATIVAS AO TRATAMENTO DE LODOS

Uma abordagem alternativa ao problema de disposição do lodo, consiste na modificação da planta de tratamento biológico das águas residuárias, visando minimizar a geração de lodos secundários, que requerem disposição final (GAUDY *et al.*, 1976). Tal processo é conhecido por sistemas de aeração prolongada.

O conceito de aeração prolongada como processo para minimizar a geração de lodo, baseia-se na teoria de que a taxa de produção da biomassa devido ao crescimento, pode ser balanceada por taxas de destruição resultantes de eventos digestivo e de autodigestão, de tal forma que a taxa de crescimento líquido da biomassa aproxima-se de zero (Obayashi & GAUDY 1973; LOWE *et al.*, 1992). Em outras palavras, os sistemas de aeração prolongada, têm como princípio, realizar o tratamento dos despejos líquidos e dos lodos utilizando ambos como substrato, em um mesmo reator (ROZICH & GAUDY, 1986).

Em pesquisa pioneira, publicada por PORGES *et al.* (1953), foi sugerido que uma estação de tratamento de despejos por lodos ativados poderia ser operada com o retorno total de sólidos ao reator, e que em um determinado momento, a auto-oxidação iria balancear a síntese do lodo novo, permitindo que o sistema fosse operado próximo ao equilíbrio biológico do sistema. A partir deste artigo, houve um considerável interesse de pesquisadores em propor modificações na concepção de projetos e operação do processo convencional de lodos ativados.

Em pesquisa realizada por BUSH & MYRICK (1960), foi estudado o processo de oxidação total em experimentos de laboratório, utilizando-se a recirculação total de lodo em um sistema de lodos ativados, com a idade do lodo tendendo a infinito. A conclusão obtida (contrária a de Porges) foi a de que o processo era inviável, devido ao aumento crescente de sólidos no sistema, provocando prejuízos à sedimentação. A menos que o transporte de

sólidos no efluente fosse suficiente para manter o equilíbrio, o sistema estaria inviabilizado.

WASHINGTON *et al.* (1964)²⁸ *apud* OBAYASHI & GAUDY (1973), reportaram que houve adaptação dos microrganismos a uma massa de lodo acumulada bastante alta, onde a relação alimento por microrganismos é extremamente baixa. Nesse estudo, reatores de batelada foram operados durante um ano sem nenhum descarte de lodo. Sob essas condições, os sólidos biológicos mostraram uma tendência cíclica de aumento na concentração, seguido por um decréscimo. Os autores afirmaram que não houve perda substancial de sólidos voláteis no efluente, nem aumento nos valores de DQO do efluente tratado, e portanto, a redução na quantidade de sólidos não poderia ser atribuída à perda de sólidos pelo efluente tratado, e sim, por prováveis mecanismos intrínsecos de auto-regulação.

GAUDY *et al.* (1970), fizeram estudo em reatores - escala de bancada - para verificar a estabilidade de um sistema em que não foi feito nenhum descarte de lodo durante todo o período de operação (superior a 1 ano). A única porção de lodo que era descartada, era aquela retirada diariamente para análise, correspondente a uma quantidade não superior a 0,2% (TRS ao redor de 500 dias) do volume total do reator. O afluente sintético com substrato solúvel apresentava uma DQO ao redor de 530 mg/L. Como resultado, os autores observaram que o reator experimentou períodos de grande acumulação e decréscimo na concentração de sólidos, com valores que iam de 1.000 mg/L no início do experimento, atingindo 6.000 mg/L em 30 dias, e gradualmente caindo para 4.700 mg/L (em 9 dias), subindo novamente para um valor de 12.000 mg/L (em 30 dias), para decrescer para 8.500 mg/L dez dias depois. A concentração de sólidos continuou a aumentar até atingir o valor máximo de 30.000 mg/L no 192^o dia de operação.

²⁸ WASHINGTON, D.R., *et al.* (1964). *Long-Term Adaptation of Activated Sludge Organisms to Accumulated Sludge Mass*. In: PROCEEDINGS of the 19th INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. Purdue University., Lafayette, IN, EUA, 117, pg. 665.

Ainda neste estudo, o reator passou a apresentar espuma no topo após atingir tão elevada biomassa, e apenas 4 dias depois de atingir o valor máximo, a concentração de sólidos caiu para 17.600mg/L. Os autores concluíram que a espuma poderia estar implicada com o fenômeno de lise celular, e os produtos gerados nesse processo estariam sendo metabolizados pela biomassa ativa. É importante frisar que durante todo o período do experimento, os sólidos que foram carregados pelo efluente, decorrentes de uma sedimentação prejudicada em função da elevada concentração de SSTA, era diariamente retornado ao reator, com o auxílio de uma centrífuga. A remoção de DQO durante a maior parte do experimento foi de 90%.

No estudo destes autores foi colocada uma observação importante, para tentar explicar porque a concentração de sólidos inertes não aumenta infinitamente no sistema. Segundo os autores, parece óbvio que uma célula microbiana não pode oxidar a si mesmo totalmente, mas é possível que a matéria orgânica e inorgânica de uma determinada bactéria possa servir de alimento para outras espécies no ecossistema. O material capsular tido como não biodegradável (formado principalmente por polissacarídeos) pode ser utilizado como fonte de energia pelo próprio microrganismo que o produz, ou ainda por outros. Enzimas hidrolíticas seriam responsáveis por quebrar os polímeros em fragmentos e solubilizá-los. Concluiu-se, portanto, que o sistema é tecnicamente viável ao menos em escala laboratorial.

Ainda sobre o mesmo o trabalho de GAUDY *et al.* (1970), pode-se considerar que uma vez que os sólidos não foram descartados inadvertidamente ou propositadamente, a única interpretação lógica desses resultados seria a de que durante o período de decréscimo da concentração de sólidos, a biomassa anteriormente acumulada, estaria servindo agora como fonte de carbono para uma nova população de microrganismos.

Seguindo esta mesma linha de raciocínio, GAUDY *et al.* (1971), afirmam que quando o termo 'fase endógena' é utilizado em sistemas heterogêneos, este não pode simplesmente ser considerado como um período

de utilização de fontes internas de carbono pelas próprias células. Isto se deve porque o processo de lodos ativados é formado por culturas heterogêneas, representando um ecossistema extremamente complexo, no qual várias espécies podem servir de alimento para outros membros da população. Desta forma, os autores tentaram demonstrar que os processos de oxidação total não são incompatíveis sob o ponto de vista microbiológico.

Com o objetivo de aperfeiçoar os processos de oxidação total, GAUDY *et al.* (1971), utilizaram alguns processos mecânicos e químicos em seus estudos, de tal forma que pudessem facilitar os mecanismos de digestão celular. O ultra-som seria o instrumento para fazer a lise celular e a digestão química para fazer a hidrólise.

Os estudos foram baseados em proposições anteriores, em que foi considerado o seguinte: 1) se uma membrana celular pode ser rompida, o material orgânico no interior da célula, que é na maioria solúvel, pode se tornar uma fonte de alimento para outras células; 2) a porção não-solúvel pode também, representar uma fonte de alimento, mas ela deve primeiro ser hidrolisada enzimaticamente; 3) uma outra categoria possível de fonte de alimento seria a camada mucosa ou cápsula (formada principalmente de polissacarídeos).

Algumas espécies de bactérias podem ser ingeridas diretamente por predadores (microfauna), mas para que uma célula microbiana se torne alimento para outra, as três porções acima devem estar disponíveis em formas metabolizáveis.

Desta forma, utilizando-se o ultra-som para provocar a lise celular, o material citoplasmático pôde ser liberado para o exterior, e valores obtidos de solubilização do lodo ficaram em 75%. Em experimento paralelo, o lodo passou por digestão química e as condições para que ocorresse a hidrólise ácida dos sólidos foram: pH 1 em autoclave (5 horas a 15 psi). Em seguida o material hidrolisado foi neutralizado e retornado ao tanque de aeração. Segundo os autores, sob estas condições todo o material pôde ser solubilizado.

O único problema encontrado pelos pesquisadores foi uma ligeira queda de pH no tanque de aeração, e que conseqüentemente, levou a uma redução no tamanho dos flocos biológicos e uma relativa inatividade dos protozoários com conseqüente perda de sólidos pelo efluente tratado. Este problema não reduziu a eficiência de remoção, que em geral se manteve ao redor de 90%. O problema do pH foi contornado, aumentando-se a capacidade tampão do afluente.

Um dos aspectos dos estudos publicados por Anthony Gaudy, que causou certa controvérsia na época (início da década de 70), foi a afirmação que todo o material celular é suscetível de ser auto-digerido. Isto contraria o conceito de que a célula possui na sua composição, uma fração inerte, não-biodegradável, constituída de polissacarídeos diversos. Foi então que OBAYASHI & GAUDY (1973), realizaram experimentos de microbiologia com o objetivo de fornecer maiores subsídios à aquela afirmação, que será brevemente descrito e comentado.

Como citado anteriormente, a aeração prolongada ou oxidação total difere do processo de lodos ativados convencional porque é operado com retorno total do lodo produzido, e é utilizado um tempo maior de retenção celular para permitir a auto-oxidação dos sólidos biológicos. A premissa teórica sobre a qual o conceito operacional está baseado pressupõe que o aumento na concentração de sólidos biológicos resultante da degradação do despejo, é balanceado pelo decréscimo dos sólidos biológicos devido à digestão aeróbia. A teoria diz que todos os constituintes orgânicos da célula, que compreende o material citoplasmático, as paredes e membranas e a camada mucosa podem ser metabolizadas e convertidas em dióxido de carbono, água, sais e outros gases.

Assim sendo, no sentido de fazer uma determinação da disponibilidade e grau de utilização de polissacarídeos extracelular pelos microrganismos, os pesquisadores OBAYASHI e GAUDY (1973) realizaram um estudo em que heteropolissacarídeos foram fornecidos às culturas de bactérias, como fontes únicas de carbono.

Para realizar este experimento, os pesquisadores isolaram cinco gêneros de bactérias coletados em diferentes ambientes: solo, água e de uma ETE municipal (lodos ativados). Utilizando técnicas de microbiologia, esses microrganismos foram cultivados posteriormente em laboratórios, tiveram suas cápsulas removidas e o polissacarídeo pôde ser purificado após tratamento alcalino e centrifugação.

Esse material isolado foi fornecido como única fonte de alimento às culturas de bactérias. Os resultados obtidos indicam que a remoção de DQO foi de 80 a 93% , dependendo da cultura. Em uma das culturas, em que os polissacarídeos fornecidos foram provenientes da bactéria *Zooglea ramigera*, consideradas uma das principais representantes do processo de lodos ativados, foi justamente a que apresentou o valor mais alto de remoção de DQO. A DQO residual, segundo os autores, era constituída por produtos metabólicos recém produzidos decorrentes da utilização do material capsular como substrato, e não por fragmentos biologicamente inertes, presentes no substrato. Portanto, esse “esqueleto” celular, que até então era considerado inerte, pôde ser biologicamente degradado.

Novamente em outra publicação (YANG & GAUDY, 1974), os resultados confirmam que a hidrólise do lodo realizado por digestão química é viável tecnicamente. Em experimento semelhante ao descrito por GAUDY *et al.* (1971), ficou demonstrado que a concentração de sólidos no tanque de aeração não teve grandes oscilações, e o controle de sólidos era realizado retirando-se um volume variável de sólidos do reator, e hidrolisando este material antes do retorno ao tanque de aeração. Quando a concentração de sólidos começava a subir, um volume maior de sólidos era retirado do tanque para a hidrólise. Durante aproximadamente 200 dias de operação, a remoção de DBO situou-se entre 90 e 97%, a DBO do afluente fornecido ao reator era de 300 a 500 mg/L e a concentração de sólidos suspensos no efluente tratado esteve na faixa de 5 a 50 mg/L. O efluente tratado mostrou-se bem nitrificado, como pôde ser medido por meio dos baixos níveis de amônia-N e altos níveis de nitrato-N no efluente tratado.

GAUDY *et al.* (1976), dando continuidade a suas pesquisas relacionadas ao processo de aeração prolongada, realizou experimentos, utilizando substrato com elevada concentração de sólidos inorgânicos. Esse substrato era preparado com lodo concentrado (sólidos totais entre 40.000 e 80.000 mg/L) proveniente de um filtro biológico de escala real. O lodo era então hidrolisado em solução ácida, posteriormente neutralizado com solução alcalina (processo utilizado semelhante ao descrito em trabalho anterior do mesmo autor: GAUDY *et al.*, 1971) resultando em um afluente sintético com concentração alta de cinzas (50 a 60%).

Utilizando reatores em escala de bancada do tipo lodos ativados (6,2 L de tanque de aeração e 3,2 L de clarificador) - esta estação foi operada com tempo de detenção hidráulica de 16 horas e temperatura de 22 °C por um período superior a um ano.

Considerando-se que o gerenciamento de uma estação torna-se mais complicada se a concentração de sólidos torna-se muito alta, pois pode alterar a sedimentabilidade do lodo, os autores utilizaram a digestão química do lodo excedente, para evitar uma possível acumulação do mesmo. O lodo era submetido ao processo de hidrólise química (igual ao preparo do substrato) e era bombeado ao tanque de aeração.

Os resultados demonstraram que, após a modificação do processo com a introdução da hidrólise do lodo, o efluente tratado sofreu algumas alterações; ou seja, houve redução de sólidos voláteis suspensos, mas em contrapartida, houve um aumento na concentração de sólidos voláteis dissolvidos (de 9 para 36%), aumentando a DQO do efluente. O aumento da DQO também foi influenciado pela soma da concentração de sólidos inorgânicos dissolvidos, resultantes da digestão química (com utilização de H₂SO₄ e KOH), do preparo do substrato, acrescido daqueles provenientes da digestão química do lodo excedente.

Entre os aspectos positivos do trabalho pode-se citar que o efluente tratado mostrou-se bastante nitrificado, a remoção de matéria orgânica foi elevada, não houve um aumento da concentração (relativa) de cinzas na biomassa

(que ficou ao redor de 55%) e a não-utilização de sedimentação primária (uma vantagem econômica).

Entre os aspectos negativos, observa-se que o sistema acrescenta concentrações significantes de sólidos orgânicos dissolvidos ao efluente tratado. Isto significaria a necessidade de um pós-tratamento dependendo dos padrões ambientais vigentes. Sob o aspecto econômico é importante ressaltar que há maior gasto com aeração, pois o sistema trabalha com uma concentração de sólidos maior do que a do sistema convencional.

LOWE *et al.*, (1992), realizaram estudo em escala piloto, utilizando também um modelo modificado de aeração prolongada. Essa pesquisa assemelha-se a outras em ao menos um aspecto: a busca de novas soluções para aperfeiçoar o tratamento biológico por aeração prolongada. A diferença nessa é que foi utilizado um digestor aeróbio ao invés de tratamentos por ultra-som ou digestão química para alterar as características do lodo excedente. O digestor pôde reduzir consideravelmente a quantidade de lodo excedente, reduzindo assim a quantidade a ser retornada ao tanque de aeração. Neste experimento, assim como nos outros citados, não houve descarte de lodo durante momento algum. Os sólidos suspensos, presentes no efluente tratado, eram retornados ao reator, diariamente, após a recuperação dos mesmos em uma centrífuga. Os tempos de retenção celular calculados foram bem altos, acima de 100 dias. A produção de biomassa durante a maior parte do tempo era relativamente baixa ($Y_0 = 0,14$).

Alguns pesquisadores têm estudado o processo de pirólise e oxidação supercrítica da água (SCWO) como formas de redução dos volumes de lodos produzidos. A pirólise é a gaseificação da matéria orgânica por calor na ausência de oxigênio ou na presença de uma quantidade controlada deste gás. Os subprodutos gerados neste processo podem ainda serem reaproveitados (gases e óleos) como combustível (WIEGANG & UNWIN, 1994).

O processo SCWO implica no tratamento de águas residuárias com elevadas temperatura e pressão e o material orgânico é oxidado acima

do ponto crítico da água (374° C e 200 atm.). Neste estado, o material orgânico se torna mais solúvel na água e é oxidado rapidamente (MODELL, 1990). No entanto, esta tecnologia tem algumas desvantagens, que inclui a corrosão do equipamento, a concentração elevada de cloretos e deposição de sais e carvão pirolítico, que resultam em manutenção constante dos equipamentos.

As publicações de Gaudy e seus colaboradores foram mais tarde aproveitadas por LEE *et al.* (1976), que utilizaram a digestão química para um estudo do tratamento do lodo em ETE da indústria de celulose e papel. Foi utilizada a digestão alcalina em pH 12 e temperaturas entre 30 e 90 °C, obtendo-se como resultado a solubilização do lodo em torno de 80%.

Os custos elevados relativos aos reagentes químicos e posterior neutralização, geralmente acrescido por uma fase com tratamento térmico, faz com que este processo seja economicamente inviável. Assim sendo, outras formas de tratamento de lodo acabaram sendo pesquisadas. TURAI & PARKINSON (1980), estudaram o efeito do ultra-som (frequência 20 a 25 kHz) na atividade de bactérias típicas de estações de águas residuárias. Os resultados indicaram que as espécies possuíam diferentes resistências à lise celular, promovida pelo ultra-som. Diferentes taxas de respiração e crescimento foram observadas entre as espécies sobreviventes. Algumas inclusive tiveram o desenvolvimento estimulado pelo ultra-som.

WOJNOWSKA & YOUNG (1983), investigaram os efeitos da adição de extratos celulares (preparados com a lise por ultra-som), sobre o desempenho do processo de lodos ativados. Constatou-se que tais extratos melhoraram o desempenho dos reatores quando adicionados em concentrações de 50 mg/L.

YASUI & SHIBATA (1994), realizaram estudos de laboratório com um processo modificado de lodos ativados. O lodo excedente era recirculado ao tanque de aeração após tratamento por oxidação com ozônio. O experimento durou apenas 6 semanas, mas os autores afirmam ser possível obter a mineralização do lodo através da ozonização. O balanço de

biomassa no reator pôde ser controlado, através da quantidade de lodo a ser tratado, e também pelo grau de degradação a ser atingido, que pôde ser controlado pela dosagem maior ou menor de ozônio.

YASUI *et al.* (1996), apresentaram aplicação do mesmo processo de tratamento de lodo por ozonização, e com duração aproximada de 10 meses, utilizando lodos ativados em escala real, no Japão.

O processo foi eficiente no tratamento de vários tipos de despejos tratados. Além do que, foi possível reduzir a adição de nutrientes (nitrogênio e fósforo), que eram adicionados diariamente nas ETEs. Isto indica um aspecto importante: que os nutrientes liberados durante o tratamento do lodo com o ozônio pôde ser utilizado pelos microrganismos no tanque de aeração. Durante 10 meses as estações de tratamento de efluentes industriais e domésticos operaram sem descarte de lodo.

Ainda sobre o mesmo estudo, os reatores obtiveram eficiências elevadas de remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos, houve apenas um pequeno acréscimo de carbono orgânico total nos efluentes tratados, comparados a fase anterior do estudo. Em uma avaliação dos custos e benefícios da aplicação desta tecnologia no Japão, concluiu-se que o ozônio, apesar de ser um insumo caro, resulta em uma economia de 53% sobre o método convencional de disposição final (aterro sanitário) do lodo de ETEs.

Um trabalho muito interessante foi apresentado por LEE & WELANDER (1996), com o objetivo de desenvolver um sistema de tratamento biológico, para a redução da produção de lodo com aplicação no tratamento de despejos da indústria de celulose e papel. O sistema foi descrito pelos pesquisadores como sendo um tratamento compreendido por dois estágios de oxidação, formado por dois tanques de aeração com mistura completa em série. No primeiro tanque, não há retenção de sólidos, isto é, a idade do lodo tem o mesmo tempo que a detenção hidráulica, favorecendo o desenvolvimento de bactérias dispersas de crescimento rápido, objetivando o consumo do material orgânico facilmente biodegradável. Após este estágio, a água residuária é conduzida ao segundo tanque (estágio 2), com um tempo

de retenção celular grande, possibilitando o desenvolvimento de predadores de bactérias: protozoários e metazoários.

No primeiro estágio, o tempo de retenção de sólidos (igual ao TDH - de 1 a 12 horas em função da temperatura), segundo os autores, deve ser suficientemente curto para evitar que ocorra predação. E o segundo estágio deve ser alto o suficiente para que o ciclo de reprodução e crescimento de predadores seja otimizado. Para o segundo tanque, o tipo de crescimento microbiano a ser empregado pode ser o fixo ou o suspenso. A utilização de material suporte para fixação favorece ainda mais o desenvolvimento de predadores. No modelo de lodos ativados empregado, a microfauna que se desenvolveu era bem diversificada, formada principalmente por organismos filtrantes que desempenharam o papel de predadores, ganhando uma importância maior que os metazoários grandes.

Nos laboratórios da Miami University, onde foi desenvolvida a fase experimental desta Tese, pesquisadores vêm trabalhando desde o início desta década em estudos relacionados à minimização de resíduos líquidos e sólidos, principalmente aqueles relacionados à indústria de celulose e papel. Algumas pesquisas realizadas anteriormente, e na mesma linha dos trabalhos citados nesta revisão bibliográfica, foram importantes como ponto de partida, para o desenvolvimento desta. Os resultados destes trabalhos estão reunidos em recente publicação (SPRINGER *et al.*, 1996) e são brevemente comentados a seguir.

Tratamentos por ultra-som e digestão físico-química foram utilizados com o objetivo de destruição de lodo biológico antes do retorno deste ao reator como opção, visando promover uma maior estabilidade no controle do processo de aeração prolongada. Estes tratamentos mostraram bons resultados e, em ambos os experimentos, os reatores obtiveram bom desempenho, mas os custos elevados no processo físico-químico e elevado consumo de energia com o ultra-som, os tornaram economicamente proibitivos (SPRINGER *et al.*, 1996).

Os trabalhos realizados com lise celular e recirculação completa do lodo tiveram como objetivo buscar um processo que fosse ao mesmo tempo eficiente para a desintegração do lodo, tecnicamente possível de ser implementado em escala real e economicamente viável quando comparado a processos convencionais de disposição final de lodos em indústrias de celulose e papel: aterros sanitário e industrial e incineração. Estas investigações utilizaram diversas técnicas e equipamentos com o objetivo de provocar a lise celular no lodo biológico, facilitando posteriormente a degradação biológica desse pelas bactérias. Estas técnicas são:

- Digestão química do lodo sob pH ácido e alcalino;
- Tratamento do lodo com ultra-som;
- Fervura do lodo;
- Equipamentos que produzem cisalhamento do lodo: dispersor *COWLES*, moinho de bola, *KADY MILL*, dispersor *IKA*.

A técnica utilizada na digestão química para provocar a lise celular foi baseada no método que hidrolisa o lodo sob condições extremamente ácidas, isto é, em pH 1 e em temperaturas elevadas (acima de 100 °C). Em seguida o lodo hidrolisado é neutralizado a pH 7 e é retornado ao tanque de aeração. Esta técnica necessita de grande quantidade de energia para elevar a temperatura do lodo, assim como ácidos para deixar o pH baixo, para que ocorra a hidrólise do lodo e posteriormente mais substâncias alcalinas para elevar o pH até 7 (DIETRICH-VELASQUEZ, 1991).

A técnica que utiliza a radiação por ultra-som para desintegrar o lodo secundário consiste no bombardeamento das células com espectro largo de alta frequência. A cavitação acústica resultante da radiação por ultra-som causa a destruição imediata da maioria dos microrganismos, enquanto que temperaturas elevadas e pressões localizadas durante o colapso das cavidades de vapor rompem as células restantes.

No entanto, este método, apesar de se mostrar eficiente para os propósitos de provocar a lise celular, demanda elevado consumo de energia. Por inferência, a energia necessária para hidrolisar óleos graxos através da radiação por ultra-som seria a mesma necessária para provocar a lise nos microrganismos. No caso da emulsificação de óleos graxos, a energia total necessária está em torno de 1.384 Joules/ml. Por comparação, a energia total necessária para provocar a lise celular utilizando a *KADY mill* está em torno de 30 Joules/ml ou 2,2% da energia gasta pelo ultra-som para a desintegração do lodo (DIGIACOMO, 1995).

O principal parâmetro analisado para medir a eficiência dos equipamentos ou técnicas, era a capacidade desta em converter a DQO total do lodo em DQO solúvel. A digestão química obteve 61% de conversão, quando o lodo foi tratado sob pH 11,5 e em seguida pH 2. O moinho de bola converteu somente 38% da DQO total do lodo em DQO solúvel, o dispersor *IKA* converteu 71 %, o ultra-som 87,7%, a *KADY MILL* 76% e a fervura 40% (SPRINGER *et al.*, 1996).

Portanto, nos estudos comparativos entre a *KADY MILL* e os outros dispositivos também causadores de lise celular, foi concluído que a *KADY MILL* era adequada tecnicamente para provocar a desintegração do lodo (DIETRICH-VELASQUEZ, 1991; HIGBY, 1992), e também que o equipamento apresentava custos competitivos de operação em relação aos outros métodos convencionais de tratamento e disposição final do lodo, nos EUA (Tabela 2.8.).

Estimativas de custos foram realizadas para fins de avaliação de viabilidade econômica²⁹ do projeto. Algumas conclusões foram obtidas para instalação e operação da *Kady mill* com recirculação total do lodo para uma estação de tratamento de lodos hipotética. Tomou-se como exemplo uma indústria *kraft* de celulose branqueada com produção de 1.000 toneladas/dia gerando 43.200 m³ de despejos ao dia. Os custos de energia foram estimados em

²⁹ Valores em dólares americanos. Os preços e tarifas considerados são estimativas médias cobradas nos Estados Unidos.

US\$ 0,07/kwh . A consistência do lodo do retorno do clarificador secundário foi estimado em 0,8%. Assumiu-se que o lodo poderia ser espessado a 20% em prensa desaguadora.

Os custos de disposição foram estimados em US\$ 50 a tonelada. Os custos de manutenção foram estimados como sendo 10% dos custos capitais. A vida útil dos equipamentos foi estimada em 15 anos e os custos capitais foram calculados por dia, a uma taxa de juros de 10% para os 15 anos de duração.

Apesar do estudo ser bastante simplificado conforme observado na Tabela 2.8, os custos relativos estimados para a disposição do lodo em aterro foi de US\$ 1.787 ao dia, enquanto que o custo de operação do sistema *Kady mill* seria de apenas US\$ 296 ao dia.

Tabela 2.8.: Estimativa relativa de custos para tratamento em um sistema convencional e em um sistema com lise e recirculação do lodo (sistema *KADY MILL*³⁰).

SISTEMA CONVENCIONAL DE LODOS ATIVADOS		
eletricidade	----	
manutenção	----	
manuseio do lodo biológico	850 toneladas/dia X (0.8%/20%)	= 34 t/dia
	34 toneladas X US\$ 50/tonelada	= US\$ 1700/dia
polímero		= US\$ 87/dia
Total		= US\$ 1.787/dia
SISTEMA DE LISE E RECIRCULAÇÃO DO LODO (<i>KADY MILL</i>)		
- custo capital (unids. de lise celular)	6 unidades X US\$ 33.500= US\$ 201.000. Amortizado sobre 15 anos a 10%	= US\$ 72/dia
eletricidade	134 HP X 0,75 kW/HP X 24 h = 2412 kWh 2412 Kwh X US\$ 0.07	= US\$ 169/dia
manutenção	(US\$ 201.000 X 10%) / 365 dias	= US\$ 55/dia
Total		= US\$ 296/dia

Fonte: SPRINGER, et al., (1996).

³⁰ Esta tabela é uma tradução fiel ao original. É óbvio que para uma estimativa real dos custos, outras variáveis deveriam ser levadas em consideração.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS ANALÍTICAS

A fase experimental desta pesquisa foi realizada no Departamento de Engenharia e Ciência da Celulose e papel da Miami University (Oxford, Ohio, EUA) no período entre outubro de 1995 e janeiro de 1997.

Nesse capítulo apresentam-se os procedimentos experimentais e métodos analíticos empregados durante a pesquisa, desenvolvida em duas fases seqüenciais e ininterruptas, detalhadas a seguir.

A fase I teve o propósito de avaliar o desempenho de um sistema de lodos ativados com recirculação total do lodo, após desintegração mecânica do mesmo. Uma unidade controle foi mantida durante toda a fase experimental, e operada sob as mesmas condições em que a unidade tratamento foi mantida, com exceção do retorno do lodo lisado. A fase II foi realizada em continuação a fase I, e nesta etapa avaliaram-se os efeitos dos compostos organoclorados no desempenho dos reatores. Também nesta segunda etapa operou-se em paralelo uma unidade idêntica excetuando-se a etapa do retorno do lodo excedente (lisado).

Os reatores biológicos em escala de bancada foram operados com inóculo, trazido da estação de tratamento da cidade de Oxford-OH, que utiliza o processo de lodos ativados. O substrato era sintético, simulando indústria de celulose e papel integrada. Os experimentos foram feitos utilizando-se várias concentrações de organoclorados e DQO, sendo que os parâmetros analisados e as técnicas analíticas utilizadas foram:

- sólidos suspensos totais no tanque de aeração (SSTTA)
- sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração (SSVTA)
- demanda química de oxigênio (DQO)
- índice volumétrico de lodo (IVL)
- sólidos suspensos no efluente (SSE)
- cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (CG/EM)
- halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX)
- microscopia ótica (MO)

3.1. OS REATORES BIOLÓGICOS

Duas unidades de bio-oxidação com capacidade de 6,5 litros cada, fabricados pela empresa *Horizon Ecology Co.*, foram utilizadas para o tratamento biológico, representando um sistema de lodos ativados. Nestas unidades, o tanque de aeração e o clarificador secundário ficam em uma mesma unidade de tratamento, sendo separados somente por compartimentos interligados entre si. Esta configuração de sistema de lodos ativados constitui uma forma simplificada de disposição em relação aquela freqüentemente encontrada nos processos convencionais. Um diagrama esquemático pode ser visualizado na Figura 3.1. Este sistema, segundo o fabricante (manual de uso - *Horizon Ecology Co.*), “permite a experimentação em escala de bancada, o tratamento da maioria dos resíduos domésticos ou industriais por simular o ambiente físico/químico, comparável a uma estação piloto ou a uma estação de tratamento de águas residuárias em escala real” (ver Figuras: 3.1 a 3.4).

Estas unidades de bio-oxidação utilizadas são constituídas por 3 câmaras (compartimentos) interligadas entre si. São dois cones, um grande,

um menor e um tubo cilíndrico, confeccionados em vidro (Figuras 3.3 e 3.4 nas páginas 90 e 91).

O afluente era enviado por bombas dosadoras (peristálticas) de tanques externos para o reator. O cone de maior volume, era o tanque de aeração. O afluente era distribuído e misturado por quatro difusores de ar (feitos de cerâmica porosa), fixos no fundo desse cone. Uma bomba de ar era responsável pela oxigenação do meio, além de manter o SS em constante circulação.

O fluxo hidrodinâmico dentro do reator ocorria da seguinte forma: as bolhas de ar produzidas pelos difusores do fundo, carregavam para cima os sólidos suspensos no cone maior. Ao chegar próximo à superfície, os sólidos suspensos passavam para o interior do cone menor, que se encontrava logo abaixo da superfície. Estes então iniciavam a descida em movimento quiescente, até atingir a região inferior do cone interno e passarem ao cone externo, para serem novamente lançados para cima. Neste momento, iniciava-se a clarificação do efluente tratado, de dentro do cone menor para o clarificador (tubo cilíndrico), que ficava alojado no seu interior. A fase sólida ficava retida no reator, e era separada da fase líquida (o efluente tratado), bombeado continuamente para um tanque de armazenamento externo a este complexo. A configuração dessas unidades de bio-oxidação pode ser mais facilmente compreendida observando-se as Figura 3.1 e 3.3.

As figuras 3.2, 3.3. e 3.4 mostram, respectivamente, as unidades de tratamento de despejos em operação, uma das unidades desmontada e o reator vazio com seus compartimentos (cones) interligados.

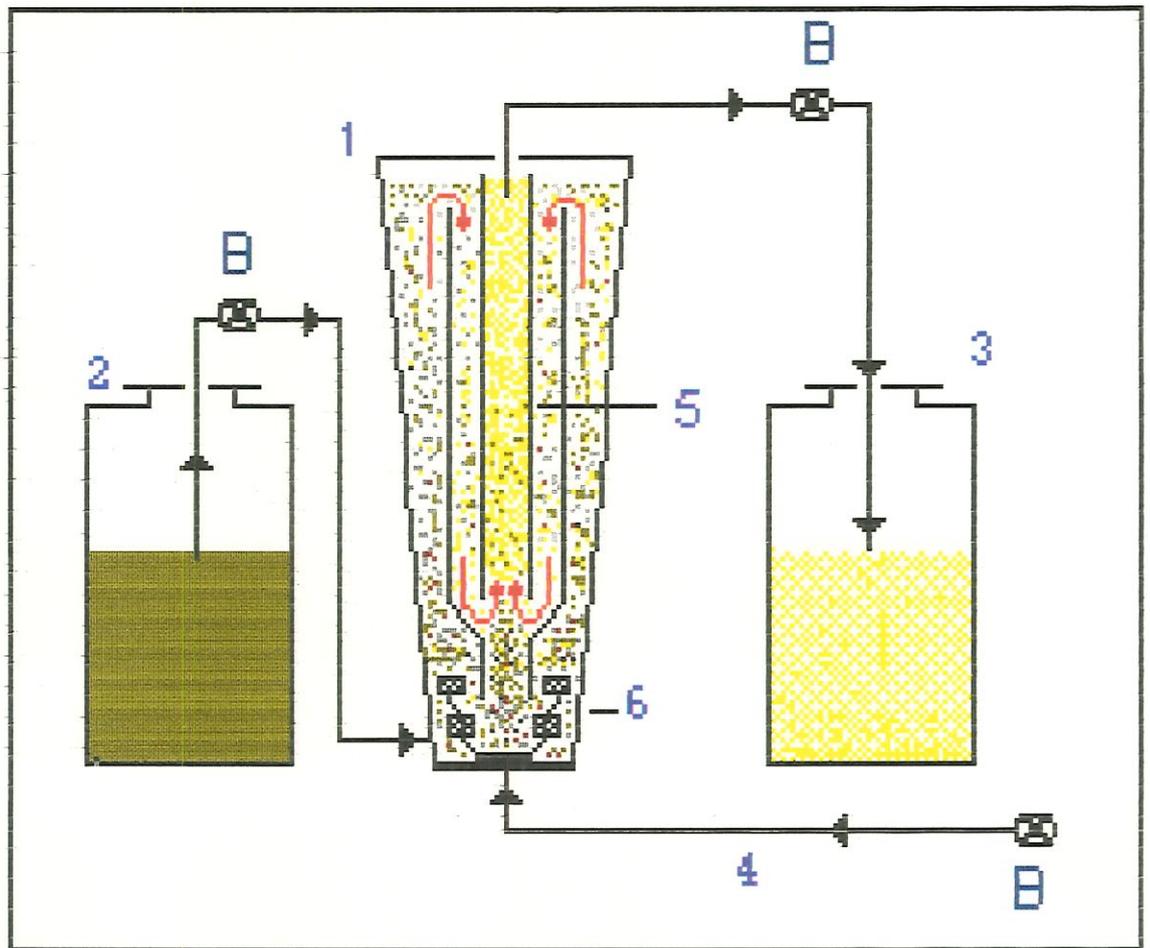


Figura 3.1.: Estação de tratamento biológico utilizada neste estudo. 1. Unidade de bio-oxidação; 2. Tanque com o afluente; 3. Tanque com efluente tratado; 4. Fornecimento de ar; 5. Clarificador; 6. Aeradores; B. Bombas (As flechas vermelhas indicam o trajeto do lodo ativado e do efluente clarificado dentro do reator).

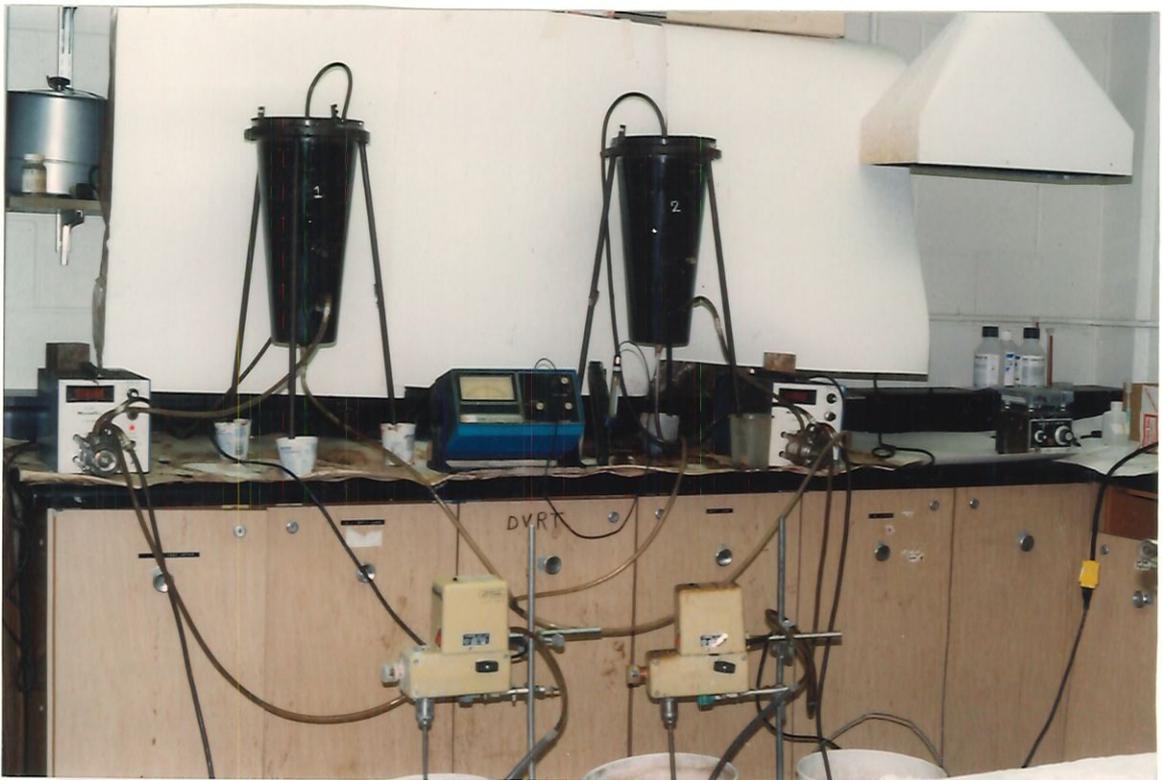


Figura 3.2.: Vista do sistema experimental: 2 unidades de tratamento de despejos.



Figura 3.3.: Vista do reator desmontado: 3 compartimentos que formam o conjunto de bio-oxidação



Figura 3.4.: Vista do reator montado: 3 compartimentos e os 4 difusores de ar ao fundo

3.2. PREPARAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA (SUBSTRATO)

Para simular o efluente foi utilizado licor negro, trazido de uma indústria integrada de celulose e papel, em tanque de 100 litros, antes dos experimentos terem início, e mantido até o final dos estudos em refrigerador a 4°C, para melhor conservar suas propriedades originais. Um pequeno volume deste licor negro foi utilizado diariamente com amido solúvel, nutrientes e água para a preparação do efluente sintético (ver composição do substrato na Tabela 3.1). A composição do substrato é baseado nos trabalhos realizados por HIGBY (1992).

O licor negro cuja DQO está na faixa de 200.000 a 250.000 mg/L foi portanto, a principal fonte de carbono fornecida durante o estudo. O amido foi adicionado para simular as perdas ocorridas durante as operações na fabricação do papel. O pH do substrato foi ajustado para valores entre 7,0 e 8,0, utilizando-se ácido sulfúrico (o pH do licor negro é originalmente de 12 a 13) e hidróxido de sódio (quando necessário). Por último, foi adicionado um coquetel com compostos clorofenólicos selecionados para fornecer a concentração desejada de organoclorados. A Tabela 3.2, apresenta o nome dos organoclorados clorados que foram utilizados, assim como as concentrações empregadas.

Na fase I do experimento, não foram adicionados os compostos organoclorados no afluente. Na fase II, compostos organoclorados foram adicionados em diversas concentrações. O afluente preparado na fase I poderia, portanto, ser classificado como uma simulação de uma indústria de celulose não branqueada, enquanto a fase II seria semelhante ao de uma fábrica de celulose branqueada.

A carga orgânica do afluente foi fornecida principalmente pelo licor negro, produzido durante o processo de polpação da celulose. Uma parcela menor da carga orgânica foi produzida pela adição de amido solúvel. O licor negro foi obtido da indústria de celulose e papel integrada, *Mead*

Corporation localizada em Chillicote, Ohio, EUA. A matéria prima utilizada pela indústria era uma mistura de madeiras de fibras curtas e longas para produção de polpa *ECF* e papel para impressão.

Tabela 3.1.: Composição do substrato sintético (afluente).

Componentes	Concentrações
Licor negro	1,7 a 2,3 ml/L
Amido solúvel <i>OK</i>	110 mg/L
KH_2PO_4 <i>OK</i>	13,17 mg/L
K_2HPO_4 <i>OK</i>	35,11 mg/L
Na_2PO_4 <i>OK</i>	48,28 mg/L
Uréia	109,72 mg/L
NH_4Cl <i>OK</i>	4,39 mg/L
CaCl_2 <i>OK</i>	73,89 mg/L
MgSO_4 <i>sulfato de Mg</i>	82,22 mg/L
FeCl_3	0,1 mg/L
Organoclorados	*
Metanol	**
Água de torneira	22 ml/L
Água deionizada	~ 34 L

* A descrição dos organoclorados e as concentrações utilizadas encontram-se na Tabela 3.2.

** A quantidade de metanol era variável, proporcional à concentração de organoclorados adicionada. Foi utilizada somente na Fase II.

Tabela 3.2.: Organoclorados utilizados e as cinco diferentes concentrações de compostos fenólicos clorados preparadas ao longo do estudo.

Compostos	Concentrações (mg/L)				
	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0
2 Clorofenol	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0
2-4 Diclorofenol	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0
2-6 Diclorofenol	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0
2-4-6 Triclorofenol	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0
4-5-6 Tricloroguaiacol	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0
Tetraclorocatecol	0,5	0,7	1,0	2,0	4,0

Obs.: Todos os organoclorados eram utilizados em conjunto, nas cinco diferentes concentrações empregadas durante o experimento.

Tabela 3.3.: Descrição dos compostos fenólicos clorados utilizados.

Nome do Composto	Fórmula	Peso Molecular	Coefficiente de Partição da água	Ponto de Fusão	Ponto de Ebulição
2-Clorofenol	C ₆ H ₅ OCl	128,56	2,15	9	174,9
2,4-Diclorofenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163	2,75	45	210
2,6-Diclorofenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163	2,88	68	210
2,4,6-Triclorofenol	C ₆ H ₃ OCl ₃	197,45	3,69	69,5	246
4,5,6-tricloroguaiacol	C ₇ H ₅ O ₂ Cl ₃	227,47	3,69	N/R	N/R
Tetraclorocatecol	C ₆ H ₂ O ₂ Cl ₄	247,89	N/R	N/R	N/R

Fonte: SUNITIO *et al.*, 1988; EPA, 1994.

Durante a preparação da água residuária, tomou-se o cuidado de manipular os ingredientes, dentro de capela com exaustão para o exterior do laboratório. O licor negro contém uma grande quantidade de gases dissolvidos, incluindo-se as mercaptanas que possuem compostos à base de enxofre na sua composição, e entre eles o sulfeto de hidrogênio. O odor é bastante acentuado e ofensivo.

No momento da preparação do substrato, um volume entre 60 e 70 ml para a Fase I e entre 71 e 80 ml para a Fase II de licor negro é adicionado a um litro de água em um béquer de vidro, e o pH é reduzido para 7 com ácido sulfúrico 10 N. Neste momento, tem-se formação de espuma (com duração alguns minutos e a solução muda sua coloração do negro para o marrom). Quanto maior a quantidade de ácido adicionado, maior a quantidade de espuma produzida e mais fraca se tornava a coloração final da solução. Provavelmente a reação química do ácido sulfúrico com o licor negro provoca a liberação e/ou formação de gases durante o ajuste de pH.

A preparação do substrato (afluente simulado da indústria de celulose e papel) era feita diariamente no mesmo horário, e em um único tanque para ambos os reatores (controle e tratamento). Em seguida, separava-o em dois tanques de 18 litros cada.

Ainda em relação à preparação do substrato, cabe dizer que se tornou necessário fazer o cozimento do amido antes de ser misturado aos outros ingredientes. Foram preparadas soluções estoques para os nutrientes e micronutrientes, os quais eram adicionados em concentrações iguais para ambas unidades.

Na unidade tratamento, onde utilizou-se a *KADY MILL* para lise celular, foi adicionado o lodo desintegrado e preenchido com água até atingir 18 litros. Na unidade controle, o volume de 18 litros foi completado somente com água, uma vez que nesta unidade o lodo não era recirculado. Após a preparação, os tanques onde estavam os afluentes eram cobertos e colocados sob um misturador lento que, permanentemente, mantinha a mistura do afluente. Por último, era adicionado o coquetel, contendo os organoclorados nas concentrações desejadas em ambos os tanques de alimentação (somente na fase II do experimento).

Preparação dos organoclorados: inicialmente pesava-se cada um dos 6 organoclorados em balança analítica, em seguida, adicionava-se as quantidades estipuladas dos organoclorados em metanol, misturando-os em conjunto em um balão volumétrico de 500 ml. Essa solução estoque

(coquetel) era guardada em refrigerador a 4°C em um frasco de vidro âmbar bem vedado e revestido externamente com papel alumínio, para evitar interferências externas. Essa solução estoque era utilizada durante o decorrer do estudo e, posteriormente outras soluções estoques foram preparadas, empregando-se exatamente os mesmos procedimentos anteriormente adotados. A cada 15 dias aproximadamente, era preparada uma nova solução estoque com novas concentrações maiores de organoclorados (Tabela 3.2).

No início da fase II, foram utilizados concentrações de 0,5 mg/L de cada CoFCs, totalizando 3,0 mg/L compostos fenólicos clorados. Durante 15 dias os reatores receberam efluente com esta concentração. Após este período, uma nova concentração maior, com 0,7 mg/L de cada CoFC foi preparada, somando-se 4,2 mg/L. O mesmo procedimento foi feito para as outras concentrações (1,0 mg/L; 2,0 mg/L e 4,0 mg/L).

Conforme será mostrado e discutido no capítulo Resultados e Discussão, os valores de concentrações obtidos na preparação da água residuária, nem sempre coincidiram com os valores esperados (valores teóricos).

3.3. SOBRE A *KADY MILL*

O propósito de utilização da *KADY MILL* para lise celular foi o de avaliar a viabilidade de reciclar todo o lodo biológico gerado em um sistema de lodos ativados após lise do mesmo, de volta ao reator. Dessa forma, esse processo deveria reduzir o volume excessivo de sólidos biológicos produzidos, minimizando a disposição final de sólidos associado ao tratamento secundário.

O processo *KADY MILL* emprega um dispositivo para romper as células microbianas e transformá-las em lodo residuário líquido. Este equipamento provoca lise celular quando submete o material orgânico particulado a um violento cisalhamento e colisão, ocorrendo a desintegração da parede celular dos microrganismos e redução do tamanho das partículas

sólidas. Ao quebrar a parede celular, o conteúdo citoplasmático se torna disponível, em forma de alimento, para a biomassa presente no tanque de aeração. A Figura 3.5 mostra um esquema da estação de tratamento empregando a lise celular.

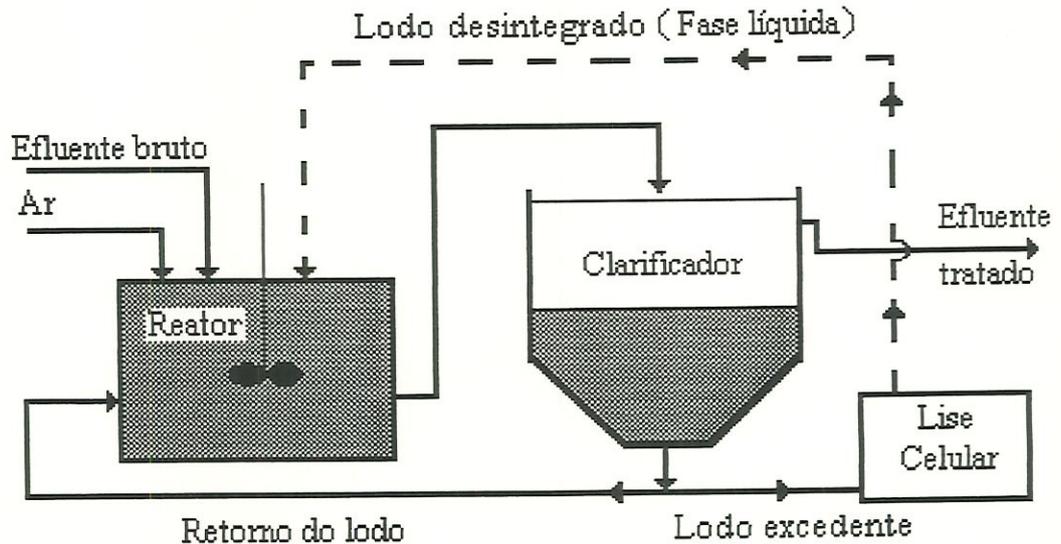


Figura 3.5.: Processo experimental proposto com desintegração do lodo e retorno do mesmo ao tanque de aeração após lise celular.

A *KADY MILL* (Figura 3.6, 3.7 e 3.8), utilizada neste trabalho consiste de um modelo para uso em laboratórios, equipado com um motor de 3 HP e tanque com capacidade para dois litros. É um equipamento muito utilizado como dispersor em estudos e projetos relacionados a revestimentos e pigmentação de papel, devido a sua propriedade de gerar cisalhamento e mistura ao fluido com grande eficiência. O processo *KADY MILL* opera pelo princípio de impacto e atrito e, utilizando colisão em alta velocidade, pode-se operar materiais de baixas viscosidades, como aquelas próximas a da água.

A cabeça de dispersão da *KADY MILL* é o dispositivo principal deste equipamento, que consiste de um rotor com fendas e um estator girando no seu interior, isto é, são duas peças de metal cilíndricas e anulares, sendo uma

estacionária e a outra giratória (Figura 3.9). O rotor atua como uma bomba centrífuga e força o fluido a atravessar as fendas do rotor radial lançando-o para fora das fendas a velocidades altíssimas (entre 1.000 e 16.000 RPM, dependendo do modelo do equipamento) contra a face perpendicular das fendas do estator (KRITZER, 1995). No modelo utilizado na presente pesquisa, o motor é de 3.600 RPM.

Portanto essas forças mecânicas atuando junto ao calor gerado no sistema, que atinge temperaturas ao redor de 70°C, atuam de forma sinérgica para a desintegração das células dos microrganismos, solubilizando o lodo biológico para o seu retorno ao tanque de aeração.

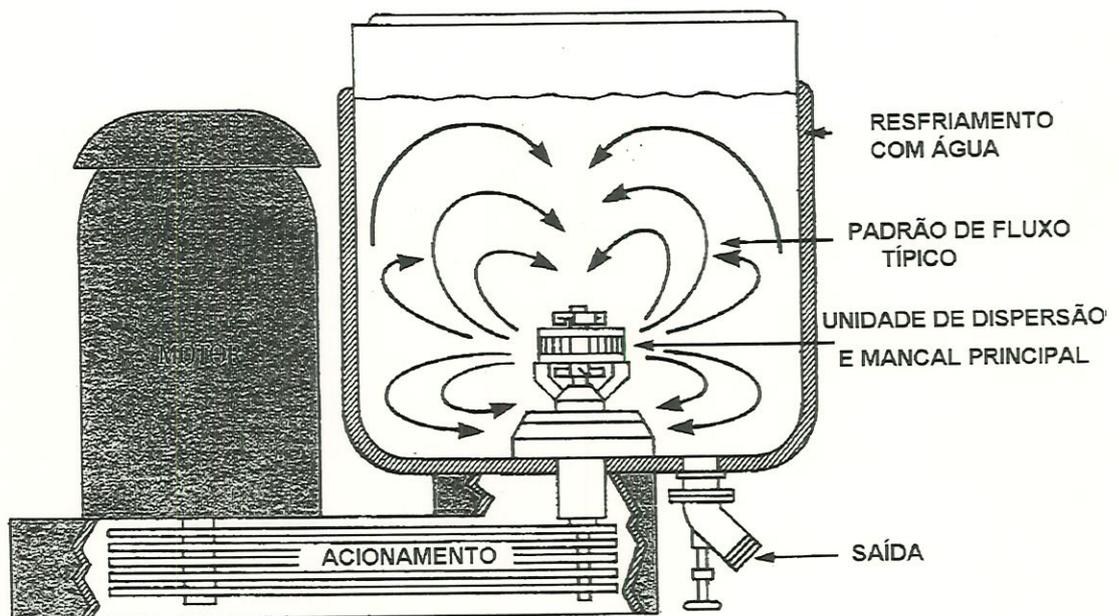


Figura 3.6.: Equipamento *KADY MILL*. Fluxo hidrodinâmico de fluido no tanque de desintegração.



Figura 3.7.: Vista lateral do equipamento *Kady mill* utilizado para fazer a lise celular do lodo.

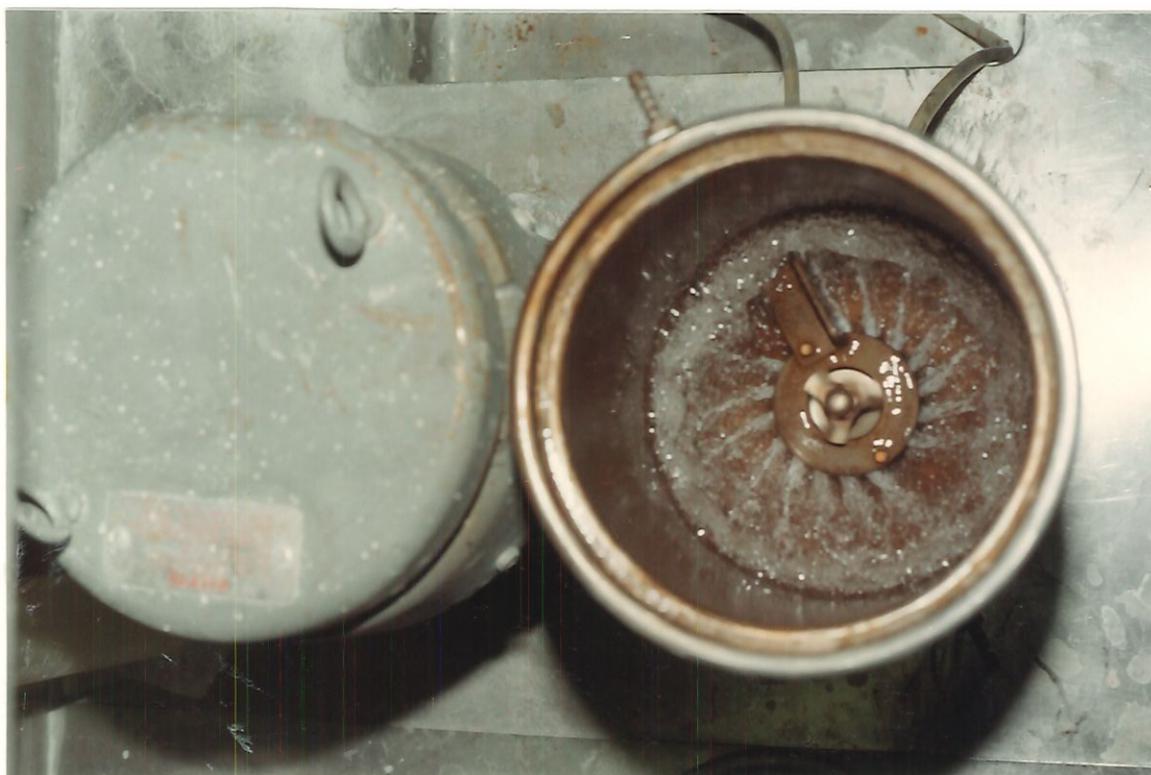


Figura 3.8.: Vista por cima da *kady mill* em funcionamento.

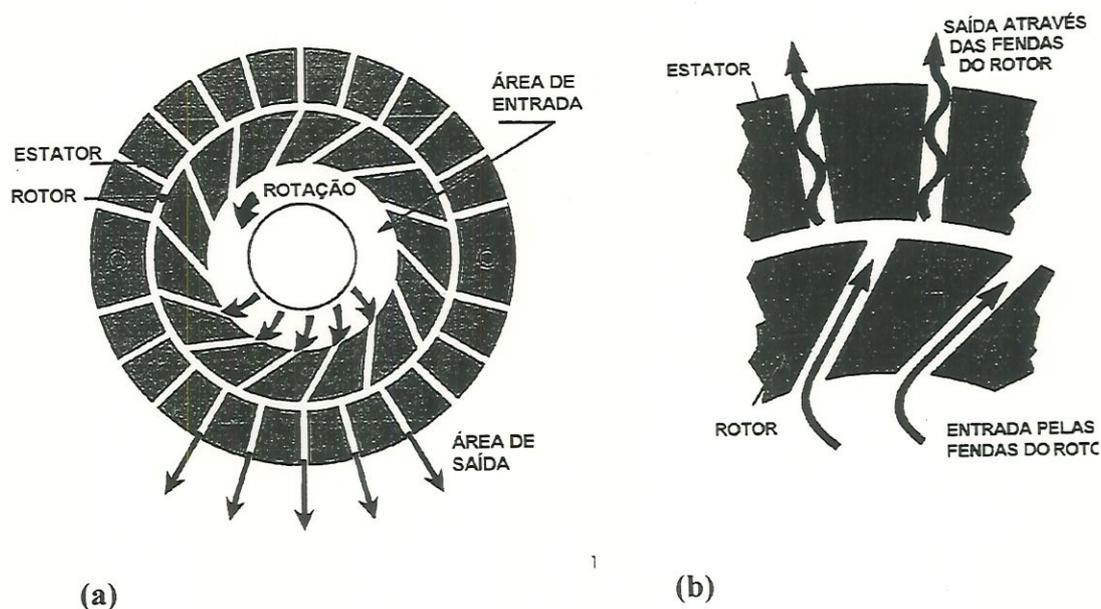


Figura 3.9.: a) Esquema da cabeça de dispersão da *KADY MILL* e sentido do fluxo de fluido atravessando as fendas do rotor e estator; b) Detalhe ampliado do fluxo do fluido.

3.4. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS REATORES

A partida nos reatores foi realizada com o lodo coletado na ETE da cidade de Oxford, OH, EUA. Inicialmente, os microrganismos foram adaptados por um período de seis dias e o modo de operação foi por batelada. Ao final deste período, as unidades passaram a ser operadas em regime de alimentação contínua, mas com vazão 30% inferior ao valor de projeto (0,75 L/h), por um período de mais seis dias.

Decorridos doze dias, os reatores passaram a ser operados com a vazão normal (0,75 L/h ou 18 L/dia). Ambas as unidades foram submetidas às mesmas condições padrão de operação por um período de 15 dias, para certificar que as duas unidades estavam se comportando da mesma forma. Durante esta fase (denominada Fase Inicial), ambas as unidades funcionaram como um sistema de lodos ativados convencional, isto é, sem a utilização do desintegrador de lodo (*KADY MILL*).

Devido à configuração dos reatores biológicos utilizados, o descarte de lodo era feito manualmente, retirando-se diariamente um volume determinado, diretamente do tanque de aeração. Após esse período de 27 dias, os reatores foram submetidos a um regime de operação contínua, com tempo de detenção hidráulica de 8,7 horas e uma média de 7,5 dias, para o tempo de retenção de sólidos, que era mantido retirando-se diariamente um volume de 0,9L do lodo ativado do tanque de aeração, independente da concentração de sólidos totais no momento da retirada. Ou seja, retirava-se um volume fixo diariamente.

Na unidade utilizada como controle, este volume de sólidos biológicos era descartado, com a finalidade de manter a idade do lodo dentro dos valores desejados, enquanto na unidade tratamento, este lodo era colocado no moinho (*KADY MILL*) para sua desintegração e posteriormente misturado com o afluente e bombeado para o reator em modo contínuo (0,75 L/h). Em um sistema convencional de lodos ativados, o lodo é retornado ao tanque de aeração na forma de inóculo, enquanto que neste sistema, o lodo desintegrado retorna como substrato.

3.5. MONITORAMENTO DO PROCESSO E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Para documentar o comportamento dos reatores várias medidas de controle do processo foram efetuadas diariamente, a saber: sólidos suspensos totais e voláteis nos tanques de aeração, sólidos suspensos totais nos efluentes tratados, pH, e regularmente: temperatura e oxigênio dissolvido. Os compostos clorofenólicos foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa pelo método da U.S.EPA - n. 625. A análise do AOX foi determinada pelo método da U.S. EPA - n. 1650A.

As análises dos compostos fenólicos clorados foram realizadas em laboratórios particulares. As análises cromatográficas foram realizadas no laboratório *Environmental Enterprises Inc.*, em Cincinnati, OH, EUA,

enquanto as análises de AOX foram realizadas no laboratório *Columbia Analytical Services Inc.*, em Kelso, WA, EUA. Todas as outras análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciências da Celulose e papel e Engenharia da Miami University, Oxford, OH, EUA. Para a avaliação dos poluentes convencionais foram utilizados os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 19^o edição da APHA (1995).

3.5.1. A DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A concentração de DQO era determinada empregando-se o método do refluxo fechado, descrito no mesmo *Standard Methods...*(1995). Utilizou-se os procedimentos e kits prontos da *Hach (Hach Company, EUA)*. A absorbância era medida em um espectrômetro modelo *Spectronic 20* da *Bausch & Lomb*, EUA. As amostras foram analisadas em duplicatas. As determinações de DQO_{total} eram feitas no afluente da unidade experimental, que continha o lodo lisado, cujo objetivo era saber o acréscimo que o material lisado poderia acrescentar em termos de DQO. As análises de DQO filtradas foram feitas nos afluentes e efluentes de ambos os reatores. A remoção de DQO foi calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ de eficiência de remoção DQO} = \frac{\text{DQOf do afluente} - \text{DQOf do efluente}}{\text{DQOf do afluente}} \times 100$$

Para o cálculo de eficiência de remoção de DQO, não foi considerado o incremento de DQO resultante do lodo desintegrado no afluente. Utilizou-se os valores de DQO do afluente do reator R 1 para o cálculos de eficiências de remoção das duas unidades.

3.5.2. A SEDIMENTAÇÃO

Para analisar a sedimentabilidade do lodo foi utilizado o teste do 'índice volumétrico de lodo' (IVL). Este é definido como o volume, em mililitros, ocupado por um grama de lodo seco, após 30 minutos de sedimentação de uma amostra coletada na saída do tanque de aeração num cone ou cilindro graduados de 1 litro e é dado por:

$$IVL = \frac{VLS - 0,5 \text{ h (ml/L)}}{SSTTA \text{ (mg/L)}} \times 1.000 \text{ (ml/g)}$$

onde:

IVL = índice volumétrico de lodo

VLS - 0,5h = volume de lodo sedimentado em 0,5 hora num cone Imhoff

SSTTA = concentração de sólidos suspensos totais no tanque de aeração

3.5.3. OS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E VOLÁTEIS NO TANQUE DE AERAÇÃO (SST E SSV) E OS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS NOS EFLUENTES (SSTE)

A quantidade de biomassa no lodo ativado foi estimada medindo-se a concentração de sólidos suspensos totais voláteis no tanque de aeração. Os sólidos totais também foram medidos, com a finalidade de verificar se compostos considerados não-biodegradáveis estariam se acumulando no sistema. Os sólidos suspensos totais e voláteis foram determinados, a partir de amostras de 25 ml, retiradas do tanque de aeração e filtradas em membranas de fibra de vidro de porosidade de 1,2 µm, utilizando-se uma bomba a vácuo. Para a determinação do SST, o filtro de peso conhecido com a amostra era colocada em uma estufa a 105°C por um período não inferior a 6 horas; em seguida as amostras eram resfriadas em um dessecador à

temperatura ambiente e pesadas. Após determinação dos SST, o material era submetido a ignição para a determinação dos sólidos suspensos voláteis, utilizando-se uma mufla a 550 °C. Os demais detalhes e os cuidados com a amostra e procedimentos, estão detalhadamente descritos no *Standard Methods* da APHA (1995).

3.5.4. OS ORGANOCLORADOS

O compostos clorofenólicos utilizados e descritos anteriormente, foram selecionados baseados nos seguintes critérios:

- ⇒ compostos que são gerados por indústrias que utilizam o cloro e/ou dióxido de cloro no branqueamento da pasta celulósica;
- ⇒ compostos considerados tóxicos e que fizessem parte da lista de substâncias tidas como prioritárias pela EPA¹;
- ⇒ compostos disponíveis comercialmente na época do estudo
- ⇒ compostos que pudessem ser analisados por um mesmo método de cromatografia gasosa;
- ⇒ compostos cujo comportamento no reator fornecesse resultados que pudessem ser comparados a outros disponíveis na literatura.

Para o estudo de organoclorados, foram realizadas análises de CG/EM e AOX. As amostras dos afluentes eram coletadas assim que preparadas, enquanto que as amostras dos efluentes eram coletadas a cada 15 dias). As amostras eram então mantidas em frascos de vidro âmbar bem vedados e envoltos em papel alumínio a uma temperatura de 4°C e pH 2 mantido com ácido sulfúrico até o momento das análises.

¹ Com exceção do 2-CF, todos os outros compostos fenólicos clorados estão dentro da lista descritos por FISHER *et al.* (1996), passíveis de serem regulamentados pela EPA. Obs.: na lista o composto 4-CF é o representante dos monoclorofenóis.

O transporte até os laboratórios de análises eram realizados com o uso de caixas térmicas e gelo.

3.5.4.1. A ANÁLISE DO AOX

A análise dos halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX), como citado anteriormente, são utilizados como teste padrão para medir a concentração de organoclorados em uma amostra, e é o parâmetro no qual as indústrias que fabricam polpa branqueada são monitoradas (ODENTHAL *et al.*, 1990, TRIPATHI, 1995).

A opção em realizar este tipo de análise, justifica-se pela abrangência da literatura especializada disponível e pela possibilidade de fazer comparações com os resultados de trabalhos realizados pela indústria, institutos de pesquisas do setor de celulose e papel, órgãos governamentais de controle ambiental e universidades.

Definição:

A análise do *AOX* indica a quantidade de elementos de cloro, bromo e iodina em uma amostra de água ligados à matéria orgânica dissolvida ou suspensa e determinada sob condições específicas. Em amostras de águas residuárias de indústrias de celulose e papel predomina o cloro, são consideradas desprezíveis as quantidades dos outros halogênios. O valor de *AOX* é considerado como a massa de cloro organicamente ligado, presente em um volume de água e determinado de acordo com as especificações descritos na Norma Técnica U.S.EPA 1650A.

Princípio:

As principais etapas envolvidas na medida do AOX (Método EPA 1650A) são (ver Figura 3.10):

1) Separação: os compostos orgânicos contendo átomos de cloro ligados covalentemente são adsorvidos em carvão ativado granular e a amostra adsorvida é posteriormente lavada (com solução de nitrato) para retirada do material inorgânico contendo íons cloreto.

2) Mineralização: através da combustão (a 950 °C) da amostra, os átomos de cloro ligados ao material orgânico são convertidos a HCl.

3) Análise: o HCl produzido é determinado por titulação microcolorimétrica, utilizando um eletrodo de prata. Os resultados são reportados como mg de Cl⁻ por litro .

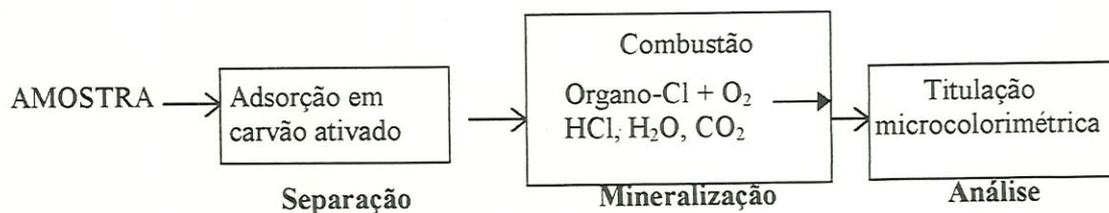


Figura 3.10.: Principais etapas na análise do AOX (Adaptado de ODENTHAL *et al.*, 1990).

3.5.4.2. SOBRE O ENSAIO POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM).

Definição:

A cromatografia gasosa implica na vaporização de uma amostra líquida, seguida pela separação dos vários componentes gasosos formados, de tal forma, que possam ser individualmente quantificados e quantitativamente medidos. O espectrômetro de massa é um instrumento que classifica moléculas de gás carregadas ou íons de acordo com suas massas ou cargas elétricas. A cromatografia gasosa utilizada em conjunto com o espectrômetro de massa pode fornecer a identificação e quantificação para um grande número de compostos orgânicos presentes na água residuária (SAWYER *et al.*, 1994).

Princípio:

Sumário do método U.S.EPA nº 625 para cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/EM): um volume de amostra, entre 500 ml e 1.000 ml é extraído série com diclorometano (CH_2Cl_2). Primeiro em pH maior que 11 e depois em pH menor do que 2, utilizando um funil separador ou um extrator contínuo. Posteriormente, o extrato de diclorometano é seco e concentrado para um volume final de 1 ml, e então analisado por CG/EM. A identificação qualitativa dos componentes presentes no extrato é efetuada comparando-se o tempo de retenção do composto em questão, em uma coluna cromatográfica com os tempos de retenção de três compostos conhecidos (padrões internos).

3.6. OPERAÇÃO E CONTROLE

Nas duas unidades de tratamento biológico, os lodos eram retirados aproximadamente no mesmo horário. O volume retirado era utilizado para o

teste de índice volumétrico de lodo, que era posteriormente descartado (na unidade controle) ou era levado ao moinho (*KADY MILL*) para desintegração (unidade tratamento).

As paredes internas dos reatores eram escovadas entre duas a três vezes por semana, para evitar eventuais acúmulos de lodo, tomando-se cuidado para não causar turbulências no interior dos reatores para não prejudicar a clarificação.

Os tanques de alimentação eram lavados diariamente, antes do preparo de cada nova batelada de substrato, afim de se evitar acúmulos de sólidos nas paredes internas. As mangueiras de silicone, por onde passavam os afluentes e efluentes, eram limpas uma ou duas vezes por semana, evitando-se entupimentos e variações nas vazões. A substituição destas era freqüente. As vazões eram regularmente aferidas, utilizando-se um teste com proveta de 500 ml e um cronômetro.

Medidas de OD foram realizadas com o uso de medidor de oxigênio da marca YSI modelo 58. O pH do afluente foi mantido entre 7 e 7,5, e 8 mais ao final do experimento. A temperatura dos reatores não foi controlada, sendo aproximadamente a mesma do laboratório que era mantida pelo termostato do ar condicionado ($22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$).

A oxigenação dos dois reatores era feita pelos difusores e uma mesma bomba foi utilizada para os dois reatores. Foi mantido um nível de oxigenação acima do necessário para o tratamento aeróbio. Este fato foi devido à necessidade de manter a boa circulação em todo o tanque de aeração. O valor mantido foi de aproximadamente 5 mg OD por litro.

Foram realizadas observações microscópicas durante todo o período de estudo, sendo possível observar a dinâmica das populações presentes. Para melhor documentação destas avaliações, fotografaram-se algumas amostras, em diferentes períodos do estudo, utilizando-se um microscópio ótico da marca *Olympus*.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos durante a fase experimental serão apresentados e discutidos a seguir, em três seções: denominadas por Fase Inicial, Fase I e Fase II.

4.1. FASE INICIAL

Esta fase teve como principal finalidade colocar os reatores R1 (Unidade Controle) e R2 (Unidade Tratamento) em condições semelhantes de operação, para que as Fases I e II pudessem ter início. Nesta etapa ambos os reatores utilizaram exatamente o mesmo substrato, e foram submetidos a condições de operação idênticas durante um período de 10 dias.

O afluente era preparado diariamente e bombeado continuamente para os reatores R1 e R2, utilizando-se a composição descrita na Tabela 3.1 do capítulo anterior. Quando os reatores passaram a apresentar comportamentos semelhantes, deu-se início a Fase I. Entende-se por comportamento semelhante, valores que foram obtidos para a remoção de DQO e valores de concentração de sólidos suspensos totais nos efluentes tratados dos reatores R 1 e R 2.

4.2. FASE I

Esta etapa do experimento teve como finalidade avaliar o desempenho do reator no tratamento de águas residuárias da indústria de celulose e papel, utilizando um sistema convencional de lodos ativados, e um sistema modificado, com recirculação total do excesso de lodo após desintegração mecânica na *KADY MILL*. Esta fase teve a duração aproximada de 4 meses.

O sistema convencional foi denominado de unidade controle (U.C.) ou reator 1 (R 1), enquanto que o sistema modificado foi denominado por unidade tratamento (U.T.) ou reator 2 (R 2). Ambos os sistemas foram operados simultaneamente, em paralelo.

A seguir são apresentados e discutidos os valores obtidos nesta fase.

4.2.1. CONTROLE DO SISTEMA

A temperatura dos reatores e tanques com os afluentes e efluentes tratados não foi controlada propositadamente. A temperatura a que eram submetidos, era a mesma do laboratório: $22^{\circ}\text{C} \pm 2$, estando portanto dentro da faixa mesófila (METCALF & EDDY, 1991). A vazão fornecida foi mantida constante em 18 litros/dia (0,75 L/h) para cada um dos reatores durante todo o experimento

Os níveis de oxigênio dissolvido nos tanques de aeração dos reatores R 1 e R 2, foram mantidos entre 4 e 5 mg/L durante todo o período de operação dos reatores. Estes valores são considerados elevados, quando comparados aos valores normalmente recomendados na literatura: $\simeq 2\text{mg/L}$.

Estes valores altos de OD foram devidos a vazão grande de ar fornecida aos sistemas, necessária para manter uma mistura eficiente de sólidos e substrato. (ver configuração do reator no capítulo anterior, Figuras 3.1, 3.2 e 3.4).

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados médios obtidos na caracterização dos afluentes utilizados, dos efluentes produzidos e também dos tanques de aeração dos reatores.

Tabela 4.1: Fase I: Valores médios dos parâmetros medidos.

Parâmetros	Unidade Controle	Unidade Tratamento
DQO _{filtrada} Afluente (mg/L)	370	400
DQO _{Bruta} Afluente (mg/L)	---	518
DQO _{filtrada} Efluente (mg/L)	122	128
SS Efluente (mg/L)	27	33
SSTTA (mg/L)	1424	1495
SSVTA (mg/L)	1217	1298
IVL (ml/g)	107	112
OD (mg/L)	4 a 5	4 a 5
pH	7,1	7,3
Vazão (L/dia)	18	18
TDH (hora)	9,1	9,1
TRS (dia)	5,42	5,32
F/M	0,82	0,85

4.2.2. DQO

Os valores das análises de DQO¹ dos afluentes das unidades controle e tratamento, os resultados de DQO dos efluentes tratados e os valores percentuais de eficiência de remoção de DQO estão descritos no Anexo A. As médias dos parâmetros medidos podem ser visualizados na Tabela 4.1. Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão plotados graficamente os valores medidos durante esta fase.

As variações das concentrações de matéria orgânica dos afluentes ao longo desta fase, expressas como ‘demanda química de oxigênio’ podem ser observadas na figura 4.1. Pode-se notar que os valores de DQO da unidade

¹ Neste trabalho, quando é citada a expressão DQO, está sendo considerada a DQO_{filtrada} e não a DQO_{bruta}.

controle foram inferiores aos da unidade tratamento. É possível também observar os valores de DQO_{bruta} da unidade tratamento.

Os afluentes apresentaram variações de DQO, decorrentes de pequenos aumentos nas concentrações de licor negro adicionado. Contudo, o afluente do reator R 2 apresentou variações maiores que o afluente do reator R 1.

Como pode ser observado, o afluente do reator R 2, apresentou valores de DQO superiores ao afluente do reator R 1 durante toda a duração do experimento. Essa diferença já era esperada, pois o afluente do R 2 era composto do substrato igual ao R 1 acrescido do lodo desintegrado.

A diferença de concentração da DQO_f entre os afluentes dos reatores R 1 e R 2 foi em média 7,7%. Esta diferença em geral era maior quando a concentração de sólidos suspensos no tanque de aeração era mais alta e a diferença era menor quando a concentração de biomassa era mais baixa. Uma maior concentração de biomassa a ser lisada significou um aumento da concentração de DQO no afluente.

Uma vez que a concentração de material orgânico dissolvido e particulado no efluente final do reator R 2 resultou em DQO maior que o reator R1 (Tabela 4.1 e Anexo A). Conclui-se que os microrganismos não processaram todo o material lisado. Por outro lado, também é possível que a diferença desta DQO residual entre os efluentes do reator R 1 e R 2 tenha sido causada por subprodutos do metabolismo microbiano, e não pelo material desintegrado que não fora processado.

A Figura 4.2 mostra os valores obtidos de DQO para os efluentes tratados dos reatores R 1 e R 2. Pode ser observado que durante os primeiros 15 dias, a DQO dos efluentes foram mais elevadas. Provavelmente isto ocorreu devido ao período de adaptação dos microrganismos. Após este período, a DQO se estabilizou ao redor de 100 mg/L, aumentando ligeiramente após 90 dias.

As variações nos valores de DQO dos efluentes foram relativamente pequenas, mesmo em períodos em que houve aumento da DQO nos afluentes, mostrando que o sistema respondeu bem ao aumento de carga.

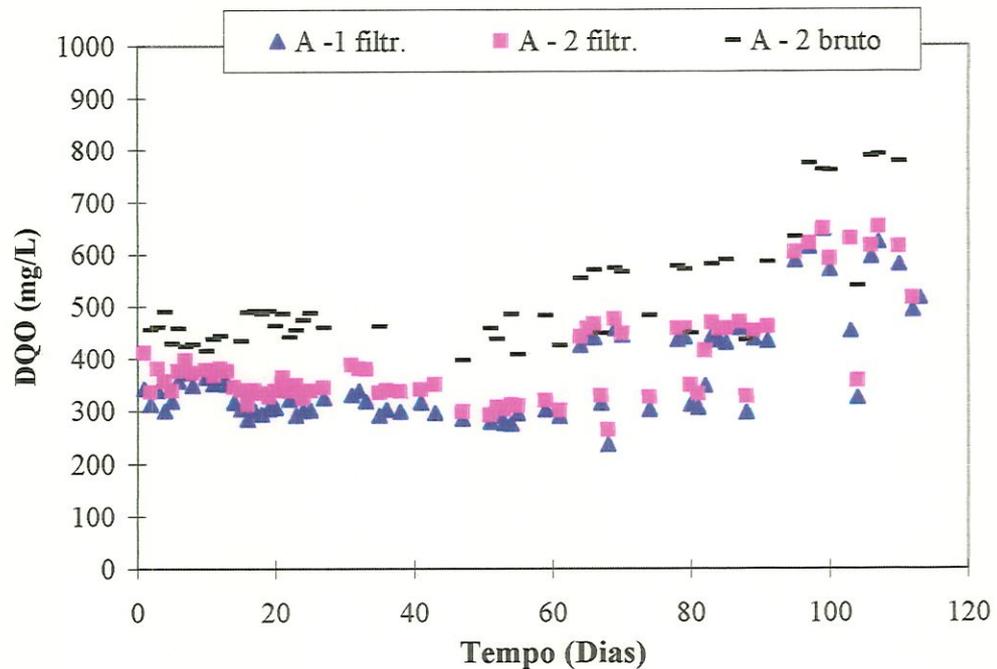


Figura 4.1: Fase I. Valores de $DQO_{filtrada}$ dos afluentes das unidades controle e tratamento (A-1 filtr. e A-2 filtr. respectivamente) e DQO_{bruta} do afluente da unidade tratamento (A-2 bruto).

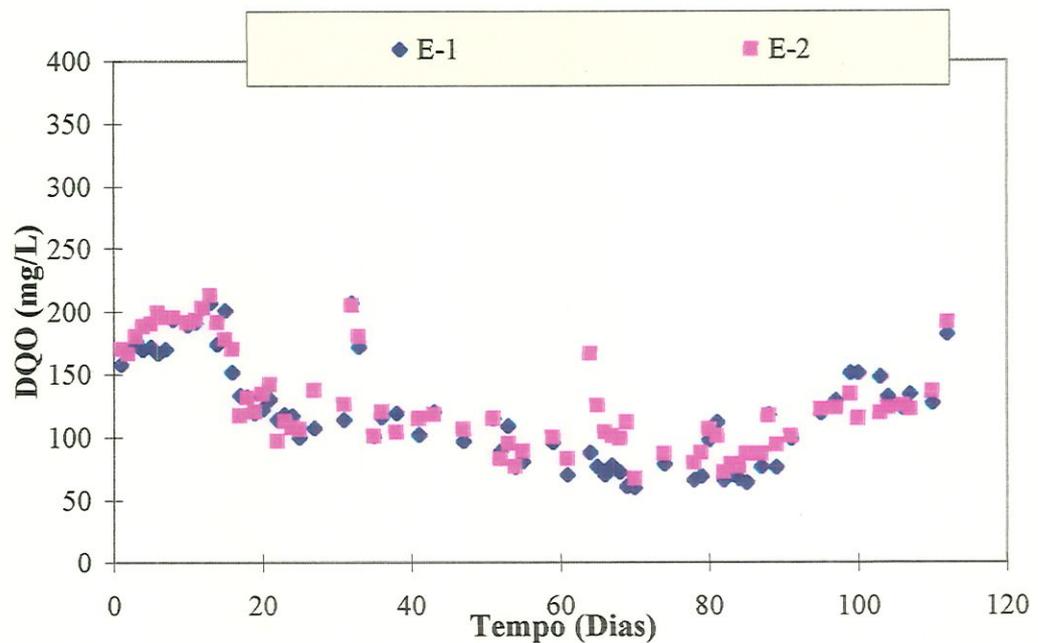


Figura 4.2: Fase I. Valores de $DQO_{filtrada}$ dos efluentes tratados para as unidades controle (E-1) e tratamento (E-2).

4.2.3. DESEMPENHO DOS REATORES

A eficiência de remoção de DQO, como obtida neste trabalho, inclui a somatória de todas as possíveis formas de remoção sem distinção entre elas: biodegradação, volatilização, adsorção ao lodo e fotólise (se é que ocorre em lodos ativados). Observa-se adicionalmente que foi considerada a $DQO_{filtrada}$ para os cálculos de eficiência de remoção (foram gerados poucos dados de DQO_{total} para o afluente da unidade controle).

Para a unidade tratamento o cálculo foi feito utilizando os mesmos valores de DQO_f do afluente da unidade controle, que teoricamente são iguais aos da unidade tratamento, antes da adição do material lisado (lodo de descarte desintegrado) ao tanque de armazenamento do afluente. Considerando-se que o reator R 2 recebe uma DQO maior que o reator R 1 devido ao incremento do lodo desintegrado junto ao afluente, decidiu-se não incluir esta diferença nos cálculos² para avaliação do desempenho do reator R 2. Esta decisão foi baseada no fato de que em uma estação em escala real, a água residuária bruta não contém este material (lodo desintegrado), além do que, o retorno do lodo desintegrado poderia alternadamente ser adicionado direto ao tanque de aeração, ou seja, representaria uma recirculação interna ao reator, ao invés de ser misturado ao afluente, como realizado neste estudo.

Desta forma, para a fase I, os valores médios de redução de DQO para os reatores R 1 e R 2 foram 65 e 63 % respectivamente. A correlação entre estes valores pode ser observada na Figura 4.3.

Observa-se que ambos os reatores se comportaram de forma semelhante quanto à remoção de DQO (Figura 4.3). A unidade tratamento, com recirculação total de lodo, após o mesmo ter sido desintegrado na *KADY MILL*, apresentou índices de remoção próximos aos da unidade controle.

² Quando calculou-se a eficiência de remoção da unidade de tratamento, utilizando-se a DQO do afluente com o lodo desintegrado, foi observado que os valores percentuais de remoção eram iguais ou mesmo ligeiramente superiores aos obtidos pela unidade controle.

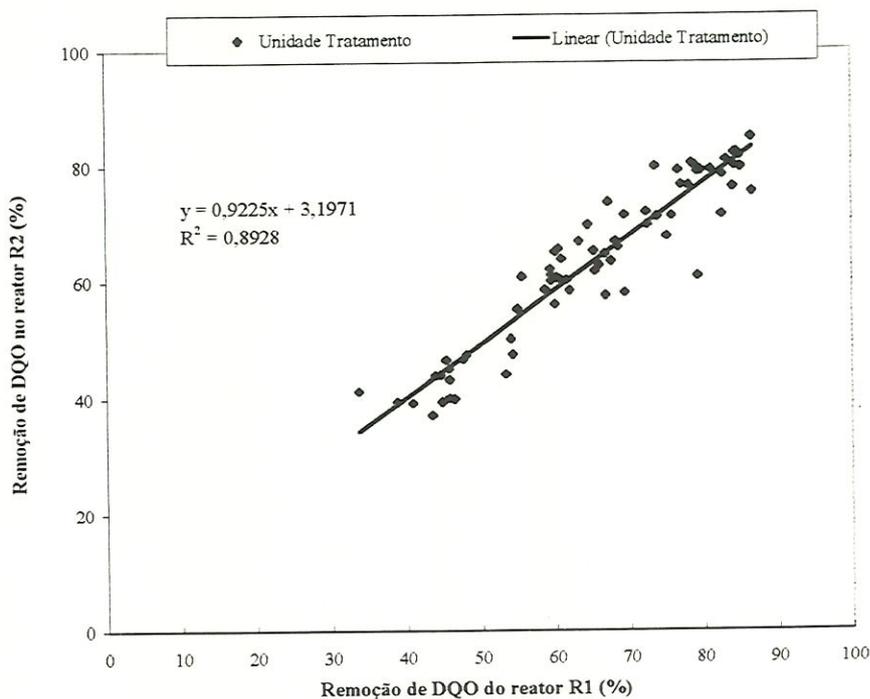


Figura 4.3: Fase I. Correlação dos valores percentuais de remoção de DQO entre reatores R 1 (U. Controle) e R 2 (U. Tratamento.).

4.2.4. SÓLIDOS

Os resultados obtidos na determinação dos sólidos suspensos totais dos tanques de aeração (SSTA) das unidades controle e tratamento podem ser visualizados nas Figuras 4.4 e 4.5.

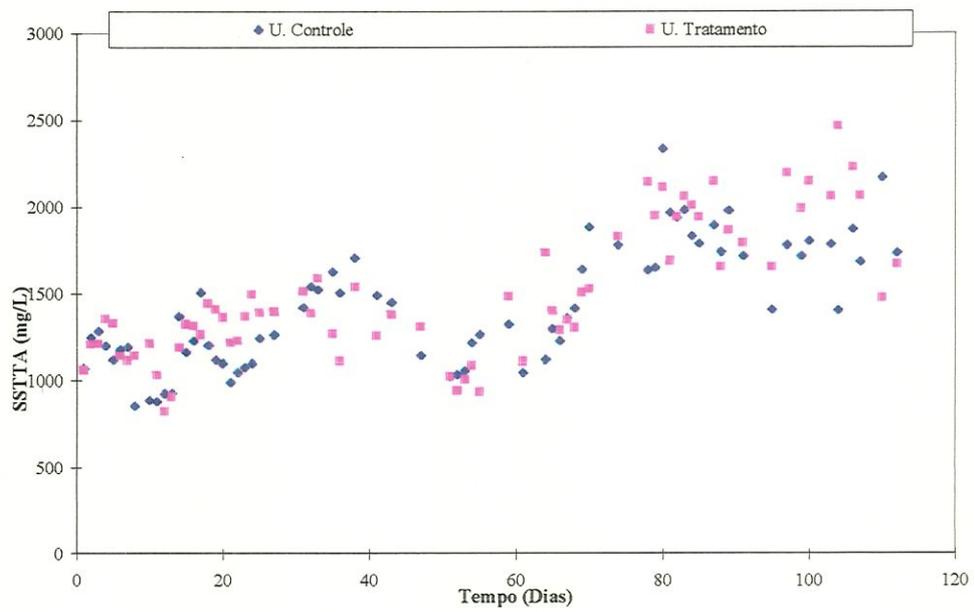


Figura 4.4: Fase I: Valores de sólidos suspensos totais nos tanques de aeração das unidades controle e tratamento

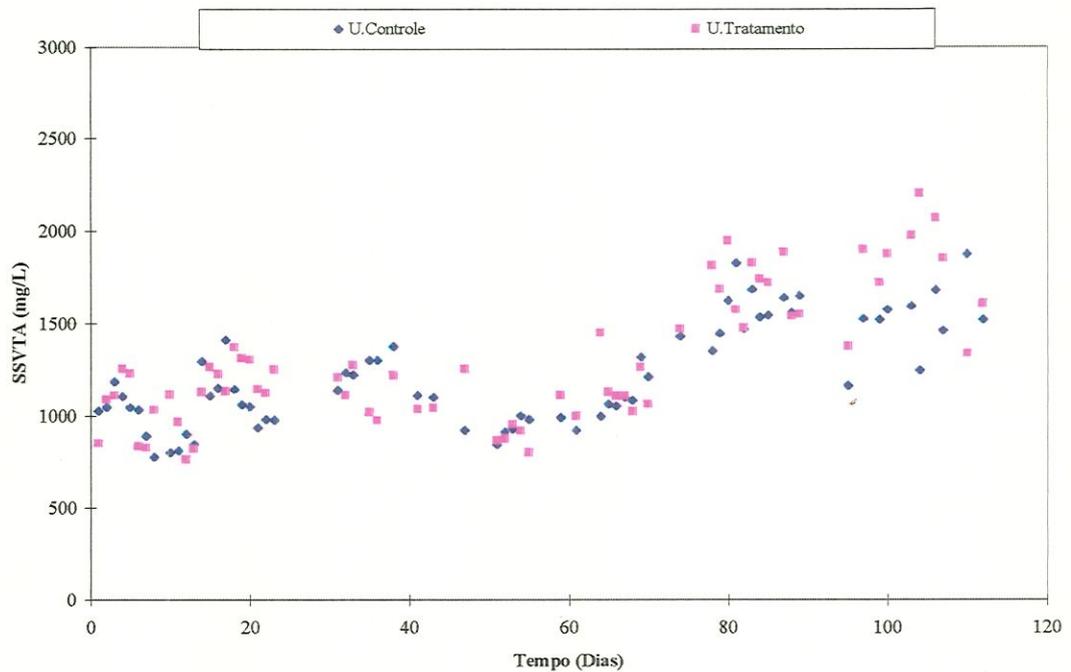


Figura 4.5: Fase I: Valores de sólidos suspensos voláteis nos tanques de aeração das unidades controle e tratamento

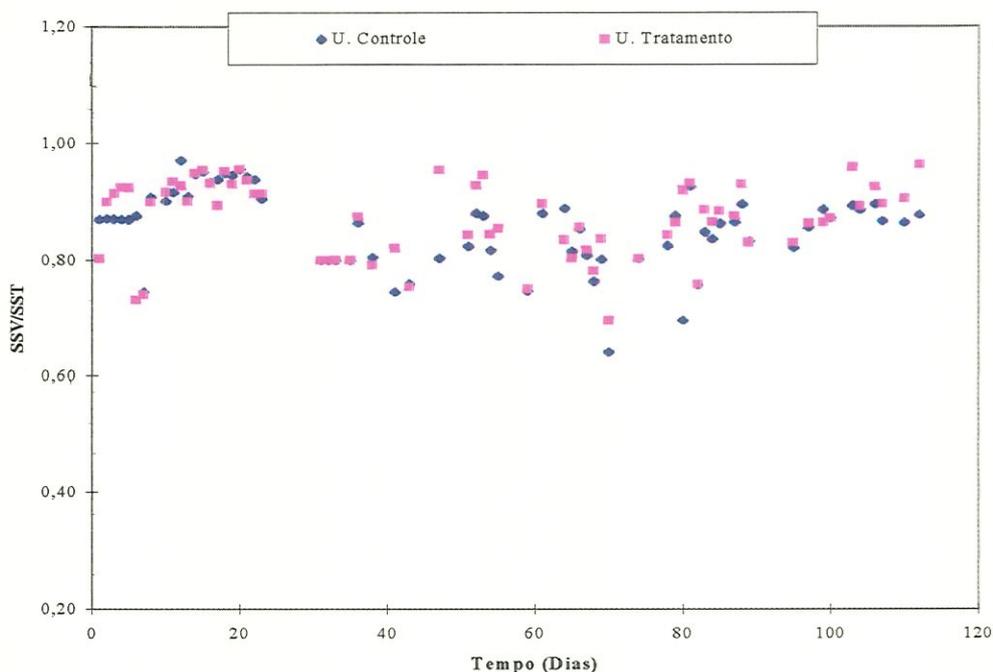


Figura 4.6: Fase I: relação entre a concentração de sólidos voláteis e sólidos totais (SSV/SST) para as unidades controle e tratamento.

A concentração média dos SSTTA do reator R2 apresentou-se maior que para o reator R1. Os valores médios para esta fase foram de 1424 e 1495 mg/L para os reatores R1 e R2 respectivamente. Para a concentração dos sólidos voláteis (SSVTA), as concentrações foram 1217 e 1298 mg/L para os reatores R1 e R2 respectivamente.

A diferença no aumento de sólidos no sistema ainda que pequena, era esperada pois havia uma maior concentração de DQO no afluente do reator R 2, devido à reciclagem do lodo lisado ao reator. Esta diferença na concentração de biomassa do reator R 2 em relação ao R 1, é provavelmente formada por biomassa ativa devido ao incremento de matéria orgânica nesta unidade, mas também é possível que uma parcela seja de células desintegradas e fragmentos de outros microrganismos destruídos mecanicamente. A Figura 4.6 mostra a razão entre as concentrações de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais (SSVTA/SSTTA) para os reatores R1 e R2. Na média esta razão foi de 0,85 e

0,87 para R1 e R2 respectivamente. Isto significa que no reator R2, a concentração de sólidos fixos (ST-SV) é relativamente menor que em R1. Pode-se inferir que não houve aumento considerável na concentração de sólidos fixos (a diferença entre os valores de sólidos voláteis e totais) no reator R 2, comparados ao reator R1.

Esta observação está de acordo com os resultados publicados por GAUDY *et al.* (1971) e YANG & GAUDY (1974), significando que não houve acúmulo de material inerte no sistema, devido a recirculação total do lodo excedente. Contudo, é importante salientar que o fato de ter sido utilizado efluente sintético (e também solúvel) nesta pesquisa, pode ter contribuído para que não houvesse acumulação deste material ao longo do tempo.

Observando as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 onde apresentam-se as variações de sólidos nos reatores, é possível verificar que não houve acúmulo de sólidos nos reatores ao longo do tempo. Os gráficos mostram certa tendência a aumento da concentração de sólidos nas duas unidades. Teoricamente esperava-se que o reator R2 apresentasse um acúmulo de sólidos (lodo) maior ao longo do tempo no tanque de aeração.

O aumento de sólidos nos reatores R1 e R2 pode ser atribuída à DQO maior dos afluentes e também devido ao melhor desempenho dos reatores, comprovado por valores de remoção de DQO mais elevados durante o mesmo período. É bem provável que tenha ocorrido maior adaptação dos microrganismos ao substrato e as condições de operação impostas, no decorrer do tempo.

4.2.5. SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS NOS EFLUENTES (SSTE)

A Tabela 4.1 (pag. 111) mostra os valores médios de sólidos suspensos nos efluentes finais. O efluente do reator R 2 apresentou em média 22% a mais de sólidos suspensos no efluente final do que o reator R 1. Essa diferença pode ser atribuída em parte, devido ao material que não pôde ser processado pelos

microrganismos, incluindo material celular. É importante salientar, que em um sistema em escala real estes sólidos contribuiriam com um incremento de DQO no efluente final deteriorando sua qualidade. A utilização de polímeros e/ou aumento do tempo de detenção hidráulica do lodo no clarificador poderiam melhorar a separação sólido/líquido.

Devido à configuração dos reatores utilizados, em que o clarificador é pequeno em relação ao tanque de aeração, a clarificação acabou ficando ligeiramente prejudicada em ambas as unidades. Houve dias em que a perda de sólidos pelo efluente tratado foi relativamente grande. Nesta situação, os sólidos foram separados da fase líquida e foram manualmente retornados ao tanque de aeração.

Assim sendo, os valores expressos na forma de sólidos suspensos referem-se àqueles que não voltaram ao reator. Não foi utilizado nenhum polímero para auxiliar a sedimentação. Possivelmente se os reatores tivessem sido operados com tempos de detenção hidráulica maiores (ver parâmetros de operação na tabela 4.1), a separação sólidos/líquido poderia ter sido melhor.

4.2.6. TEMPO DE RETENÇÃO DE SÓLIDOS (TRS)

O tempo de retenção de sólidos no reator R1 teoricamente era para ser mantido em 7,5 dias, entretanto, a perda de sólidos pelo efluente final causou uma redução do tempo de retenção de sólidos para 5,4 dias em média durante esta fase, para o reator R 1.

A idade do lodo para o reator R2 deve ser analisado separadamente da idade do lodo do reator R1. Teoricamente a idade do lodo do reator R2 deveria tender ao infinito, devido a recirculação total do lodo excedente (lodo de descarte). Contudo, isto na prática não aconteceu devido a perda constante de sólidos pelo efluente final e também por causa da fração diária (20 a 30 ml) de sólidos suspensos retirada do tanque de aeração para determinação de sólidos totais e voláteis e observação microscópica. A idade do lodo do reator R2

resultou em função disto, em 19 dias em média. Para a obtenção deste valor no cálculo do TRS, levou-se em consideração para descarte de lodo somente aquela fração perdida pelo efluente final acrescida das quantidades retiradas para análise. Não considerou-se no cálculo, o volume retirado diariamente do tanque de aeração para desintegração, uma vez que o lodo ficava no sistema (ainda que desintegrado)

No entanto, ao utilizar-se uma outra abordagem para a estimativa da idade do lodo, partindo-se do pressuposto que o lodo excedente, lisado na *KADY MILL*, retorna ao reator somente como um acréscimo de matéria orgânica (medidos como DQO), e não como microrganismos viáveis ou seja, excluindo-se este material retornado do cálculo da idade do lodo, o tempo de residência de sólidos resulta em 5,32 dias, e se aproxima ao valor obtido na unidade controle (Tabela 4.1). Esta segunda abordagem é mais próximo do que se espera para o controle operacional do sistema. Se não houvesse desintegração do lodo excedente, e este fosse retornado intacto ao tanque de aeração, a abordagem descrita no parágrafo anterior poderia ser utilizada para o cálculo da idade do lodo.

Independente de qual das duas abordagens é utilizada para o cálculo do tempo de retenção de sólidos, este foi maior quando houve menor perda de sólidos pelo efluente e conseqüentemente foi menor quando houve maior perda de sólidos pelo efluente final. Cabe considerar que em um sistema de pequeno porte como o deste estudo, pequenas perdas de sólidos podem influir consideravelmente na interpretação final dos resultados.

Um outro aspecto a ser mencionado, é que devido a tendência de formação de espuma, característica do tipo de afluente utilizado, somado a forte aeração fornecida, observou-se a ocorrência freqüente de sólidos aderidos a tampa do reator. Estes eram manualmente raspados e devolvidos ao tanque de aeração. Cabe ressaltar que neste procedimento, sempre há perda de sólidos ou comprometimento da viabilidade desta porção da biomassa.

Portanto para um balanço de massa preciso, seria interessante a utilização de outro tipo de configuração de estação de tratamento diferente da utilizada no presente estudo, onde o gerenciamento de sólidos pudesse ser melhor controlado.

4.2.7. ÍNDICE VOLUMÉTRICO DE LODO (IVL)

O IVL médio nesta fase foi 107 e 112 ml/g para R 1 e R 2 respectivamente. Em geral, os dois reatores apresentaram valores de IVL correspondentes a sistemas que estão sendo bem operados. Conforme citado anteriormente, é importante manter valores de IVL abaixo de 300 ml/g para evitar a perda de sólidos pelo efluente final. Valores elevados de IVL geralmente estão associados ao intumescimento filamentososo do lodo.

Houve um dia especificamente em que os valores de IVL foram mais elevados, atingindo os valores de 241 para R 1 e 295 para R 2. Contudo, não havia presença de grande quantidade bactérias filamentosas no lodo. O IVL mais alto pode ter sido provocado por um outro tipo de intumescimento, que é resultante da produção de excesso de material gelatinoso produzido por bactérias Zoogleas (VAZOLLER, 1993).

Pode-se afirmar com segurança que os lodos das duas unidades apresentaram boa qualidade de sedimentação. Embora o teste de IVL não tenha sido realizado diariamente, os resultados da unidade tratamento demonstraram que o sistema com lise e recirculação total do lodo pode ser operado sem problemas de intumescimento do lodo.

Durante um determinado período do estudo, anterior a estas 3 fases da Tese (fases inicial, I e II), os reatores passaram por diversas experiências para ajuste do substrato, modo de operação, modo de preparação dos afluentes entre outras. Este período com duração de alguns meses, surgiram diversos problemas de operação dos reatores, sendo necessário dar início (partida) no reator diversas vezes.

Nesta época, um dos principais problemas encontrados foi com relação ao grande desenvolvimento de bactérias filamentosas, que dominavam no tanque de aeração, provocando o intumescimento do lodo (*bulking*) e perda de grande quantidade de microrganismos pelo efluente tratado. A cada 12 ou 15 dias era necessário esvaziar os reatores, pegar lodo novamente na ETE municipal e reiniciar os experimentos. Somente quando houve um ajuste adequado da biomassa ao substrato (licor negro, amido e nutrientes) e ao modo de operação é que começou-se coletar os dados para a Tese.

4.2.8. MICROSCOPIA ÓPTICA

Em geral, flocos de formato arredondado, sem crescimento disperso e com diversidade da microfauna, indicam um sistema em bom funcionamento (Kloping, 1996). A presença de bactérias filamentosas e fungos indica condições ambientais adversas, tais como: carga orgânica elevada, pH baixo, deficiência em fósforo e/ou nitrogênio e concentração insuficiente de OD.

A fotografia (Figura 4.12) tirada neste período de adaptação do lodo e ajuste do substrato apresenta flocos biológicos com quantidades apreciáveis de bactérias filamentosas e, possivelmente fungos pois freqüentemente o pH do tanque de aeração chegava próximo a 6, favorecendo portanto, o desenvolvimento de ambos.

Após este período de ajuste e adaptação dos microrganismos, o número de bactérias filamentosas decresceu sensivelmente e as poucas espécies presentes atuaram de forma benéfica, auxiliando a formação de flocos mais firmes.

A presença de rotíferos e ciliados fixos, são indicativos de bom desempenho dos reatores e apesar de não ter sido feita contagem dos microrganismos presentes, foi nitidamente possível observar que no reator R 2, havia uma presença maior de protozoários pedunculados (fixos) e livres (Figuras 4.13 e 4.14). Além destes, foi constatada a presença de metazoários. No reator R 1, não foi detectada a presença destes últimos.

O fato de que o reator R 2 ter apresentado uma quantidade (número de indivíduos) visivelmente maior de microrganismos que o reator R 1, se deve ao diferente modo de operação entre eles. A unidade tratamento, sendo operada com o retorno do lodo lisado, proporcionava uma quantidade expressiva de alimento facilmente assimilável a estes organismos, favorecendo portanto o seu desenvolvimento. Conseqüentemente, a população de predadores cresceu, e os fragmentos e vestígios de células mortas e bactérias dispersas eram por eles digeridos.

As observações acima, estão de acordo com os resultados publicados por LEE & WELANDER (1996) e comentados anteriormente (capítulo: Fundamento Teóricos), em que um sistema de lodos ativados modificado foi projetado para proporcionar condições adequadas ao crescimento disperso de bactérias e ao desenvolvimento de predadores de flocos, com a finalidade de reduzir a produção do lodo gerado.

4.3. FASE II

O objetivo principal desta fase foi o de avaliar se compostos tóxicos agiriam negativamente sobre o desempenho do reator. A principal diferença entre esta fase e a anterior é que nesta, foram adicionados organoclorados na preparação dos afluentes.

No decorrer dos estudos, ocorreram variações nas concentrações de DQO nos afluentes (Figura 4.7) dos dois reatores devido as seguintes motivos: 1) utilizou-se uma concentração de licor negro superior a concentração empregada na fase I: 2,2 ml por litro de afluente; 2) foram adicionados organoclorados e metanol em concentrações crescentes ao longo do estudo; 3) usou-se uma menor quantidade de ácido durante o ajuste de pH na preparação dos afluentes e, conseqüentemente, uma menor volatilização de gases ocorria, contribuindo para a elevação da DQO.

As condições impostas, provocaram comportamentos diferentes nos reatores em relação à fase I, no entanto, poucas foram as diferenças observadas entre as unidades controle e tratamento. A adição de uma concentração maior de licor negro, teve como objetivo aumentar a concentração de biomassa nos reatores, através de aumento de matéria orgânica nos afluentes. A concentração de organoclorados, que era aumentada a cada quinze dias, também contribuiu para esta elevação. A redução na concentração de ácido adicionado na preparação dos afluentes, foi uma tentativa de verificar se a biomassa seria capaz de se adaptar a um pH mais elevado (pH ao redor de 8).

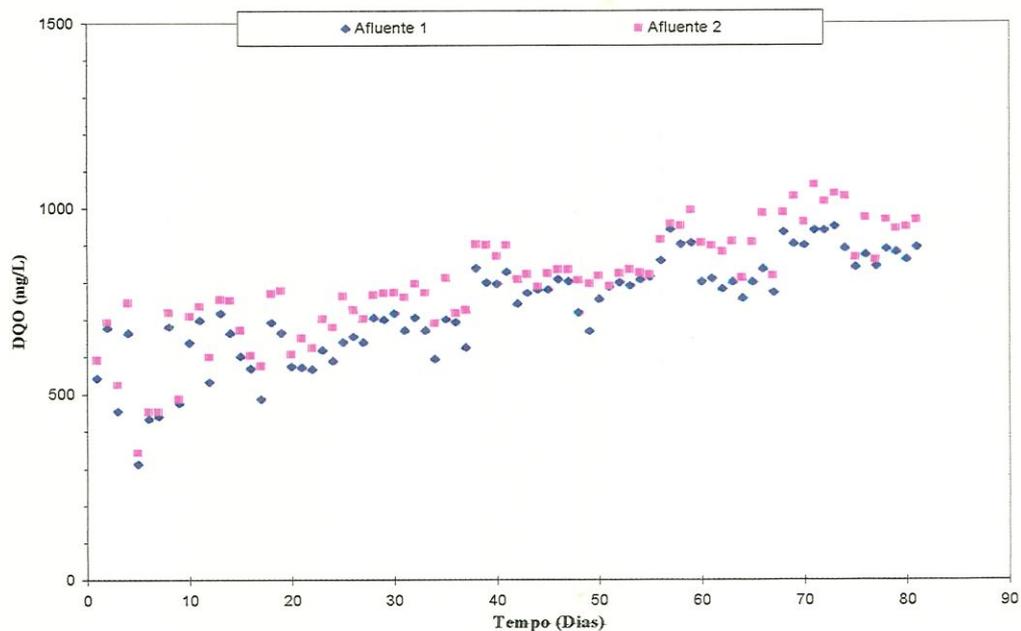


Figura 4.7: Fase II: Valores de DQO_f dos afluentes das unidades controle (afluente 1) e tratamento (afluente 2).

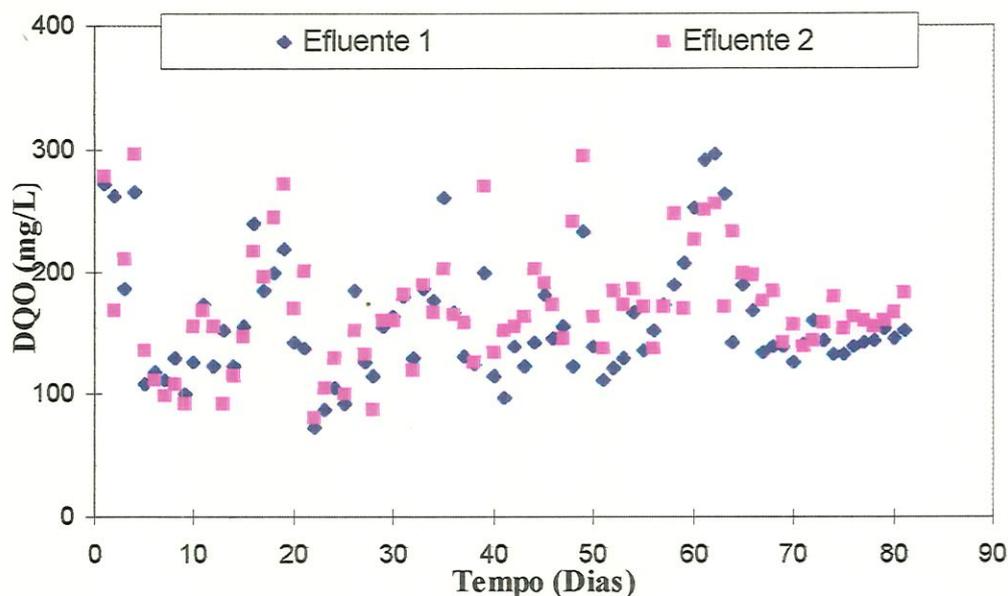


Figura 4.8: Fase II: Valores de DQO_f dos efluentes das unidades controle e tratamento.

4.3.1. DESEMPENHO DOS REATORES

As eficiências de remoção de DQO obtidas nesta fase foram maiores que as obtidas na fase I. Os organoclorados não prejudicaram o desempenho dos reatores, quando analisados por meio da eficiência de remoção de DQO e por perda de sólidos pelo efluente final. É importante ressaltar, que o aumento de DQO nos afluentes e nos índices relativamente altos de remoção de DQO, provocou um aumento considerável na concentração de sólidos nos reatores. No entanto, é possível que uma pequena parte desta DQO tenha sido removida por volatilização ao invés de biodegradação.

Esta afirmação não foi comprovada através de análises de gases, mas sim com o uso de comparações entre soluções diluídas de licor negro em diferentes concentrações de ácido durante o ajuste do pH na preparação do afluente. Quando se colocava uma quantidade maior de ácido durante a preparação do afluente para reduzir o pH de 12 a 13 para valores entre 6 a 7, poderia estar

correndo oxidação química, pois a DQO final do substrato apresentava-se menor (até 30% inferior) que quando o mesmo substrato tinha o seu pH reduzido para a faixa entre 7 e 8,5. Além do que, no momento de adição do ácido, a liberação de odor característico de gás H_2S era forte, enquanto que o odor era menor quando se colocou menos ácido.

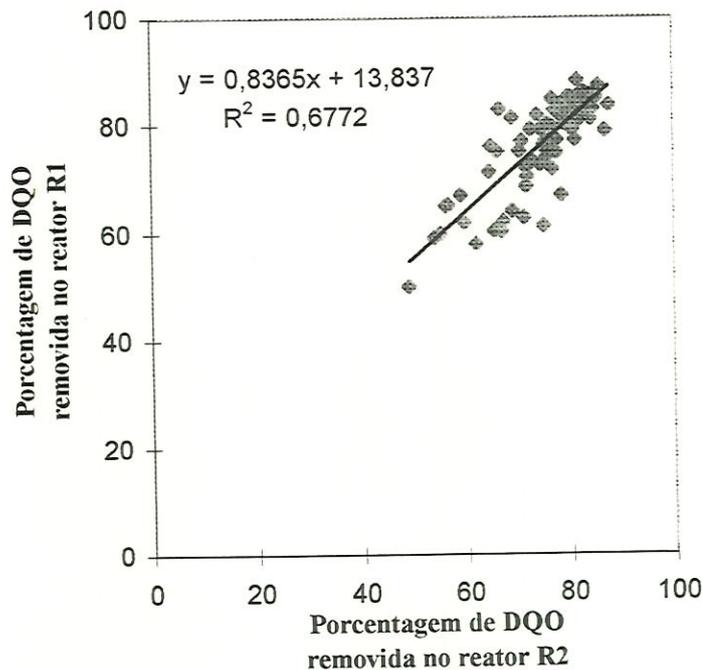


Figura 4.9: Fase II: Correlação entre os valores percentuais de remoção de DQO para as unidades controle e tratamento.

4.3.2. SÓLIDOS TOTAIS E VOLÁTEIS NOS TANQUES DE AERAÇÃO

Comparando-se a Fase I do experimento com a Fase II, é possível observar que em ambas houve períodos cíclicos de aumento e decréscimo na concentração de sólidos totais e voláteis nos tanques de aeração, tanto no reator R 1 quanto no reator R 2 (Figuras 4.10 e 4.11). As quedas nas concentrações de sólidos neste caso, não está implicada diretamente a eficiências de remoção de DQO, pois estas se mantiveram relativamente estáveis.

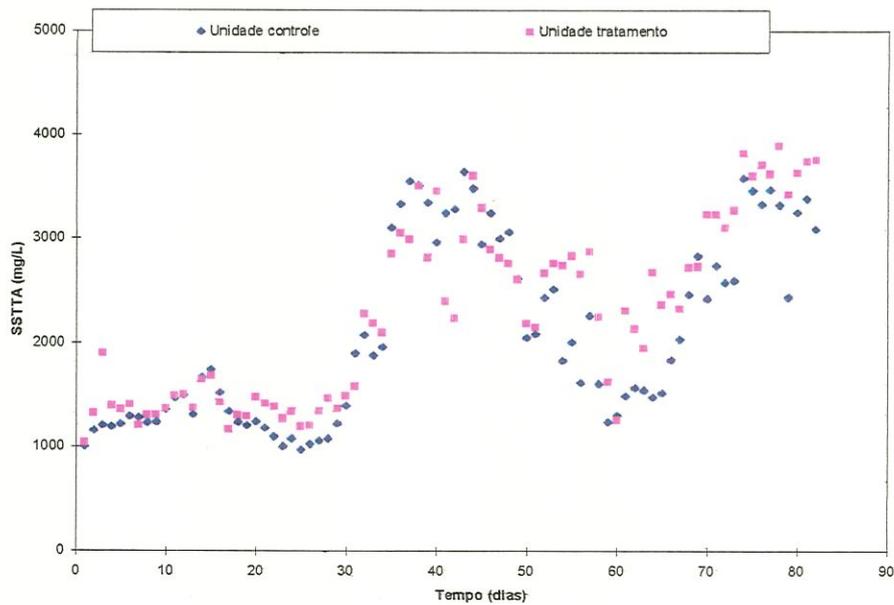


Figura 4.10: Fase II: Variação de sólidos suspensos totais nos tanques de aeração (SSVTA) das unidades controle e tratamento.

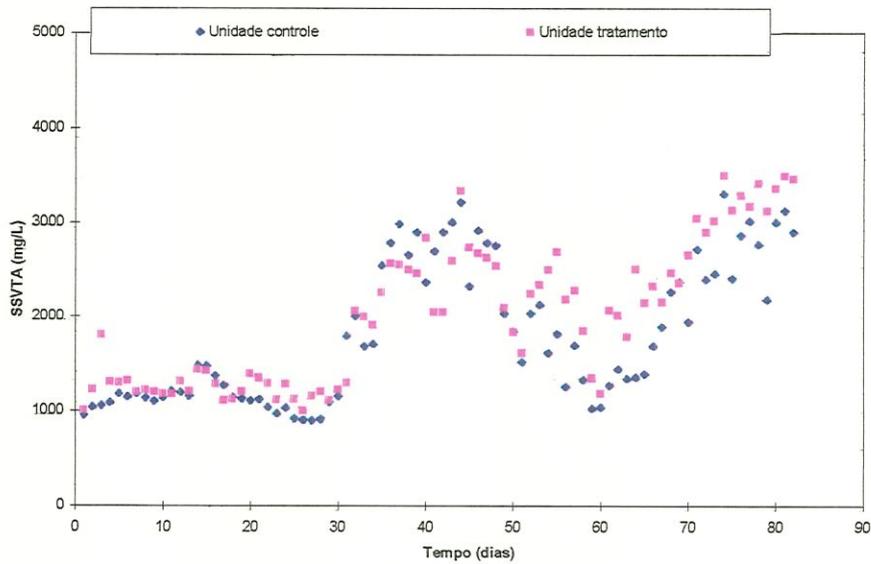


Figura 4.11: Fase II: Variação de sólidos suspensos voláteis nos tanques de aeração (SSVTA) das unidades controle e tratamento.

Tabela 4.2: Valores médios dos parâmetros medidos na fase II (com exceção da análise dos organoclorados)

Parâmetros	Unidade Controle	Unidade tratamento
DQO _f afluyente (mg/L)	730	796
DQO _f efluente (mg/L)	159	172
Remoção de DQO (%)	77	75
IVL (ml/g)	136	144
SSTTA (mg/L)	2073	2268
SSVTA (mg/L)	1801	2000
SS efluente (mg/L)	38	55

A Tabela 4.2 apresenta os valores médios dos parâmetros medidos na fase II e Tabela 4.3 lista os valores percentuais de remoção de organoclorados. A Tabela 4.4 mostra as concentrações medidas nas entradas e saídas dos reatores R 1 e R 2. As Tabelas 4.5 a 4.7, têm a finalidade de mostrar os mesmos dados, no entanto estão agrupados de formas diferentes em cada uma das tabelas, de acordo como o modo em que cada autor divulgou seus resultados.

Tabela 4.3: Fase II: Valores médios de remoção de compostos fenólicos clorados (CoFCs), medidos por cromatografia gasosa (CG/EM).

Composto	Remoção (%)	
	U. controle	U. tratamento
2 clorofenol	91	92
2,4 diclorofenol	80	84
2,6 diclorofenol	80	77
2,4,6 triclorofenol	75	77
4,5,6 tricloroguaiacol	88	91
tetraclorocatecol	90	79

Tabela 4.4: Fase II: Valores obtidos nas análises cromatográficas dos organoclorados (concentração em mg/L).

Organoclorados	Controle		Tratamento	
	afluente	efluente	afluente	efluente
2 Clorofenol	0,573	0,123	0,55	0,09
	0,704	n/d (<0.01)	0,715	n/d (<0.01)
	0,945	n/d (<0.01)	1,069	n/d (<0.01)
	1,9	0,171	2,14	0,2
	3,62	0,43	3,56	0,322
2,4 Diclorofenol	0,45	0,25	0,45	0,198
	0,64	0,131	0,69	0,158
	0,956	n/d (<0.01)	1,049	0,11
	1,26	n/d (<0.01)	1,25	n/d (<0.01)
	3,3	0,63	2,93	n/d (<0.01)
2,6 Diclorofenol	0,44	0,216	0,415	0,183
	0,644	0,093	0,715	0,182
	0,958	0,11	0,949	0,194
	1,2	0,153	1,7	0,209
	3,34	0,398	3,12	0,325
2,4,6 Triclorofenol	0,38	0,212	0,395	0,216
	0,638	0,074	0,669	0,088
	0,942	0,12	1,1	0,099
	1,9	0,58	1,49	0,32
	3,67	0,36	3,7	0,53
4,5,6 tricloroguaiacol	0,319	0,03	0,399	n/d (<0.02)
	0,622	n/d (<0.02)	0,613	n/d (<0.02)
	0,842	n/d (<0.02)	0,937	n/d (<0.02)
	1,61	0,27	2,02	0,34
	3,25	0,77	3,18	0,52
Tetraclorocatecol	0,486	0,055	0,52	n/d (<0.05)
	0,656	n/d (<0.05)	0,55	n/d (<0.05)
	0,823	n/d (<0.05)	0,961	n/d (<0.05)
	1,73	n/d (<0.05)	1,92	0,67
	3,49	0,74	3,18	1,43

Obs.: n/d significa composto não detectado e os valores entre parênteses são os limites de detecção (ppm).

Tabela 4.5: Fase II: Comparação entre os valores percentuais de remoção de CoFCs³ obtidos neste estudo, com os resultados de outras publicações.

Referências	ZINI (1993)	LEE ** (1989)	LEUENBER- GER (1985)	YIN (1994)	BARTON (1996)	MOHAMED 1989	Presente estudo	
							U.C.	U.T.
Compostos								
2-CF	*	-	-	*	*	*	91	92
2,4-DCF	100	100	27	*	64 a 82	*	80	84
2,6-DCF	*	-	-	*	*	*	80	77
2,4,6-TCF	100	85	28	100	7 a 54	33	75	77
4,5,6-TCG	67	86	35	57 a 100	*	46	88	91
TeCC	*	*	*	95	*	62	90	79

Obs.: U.C. é unidade controle e U.T. é unidade tratamento

Tabela 4.6: Fase II: Comparação entre os valores percentuais de remoção de CoFCs utilizados neste estudo, com os resultados de outras publicações, classificados por grau de cloração da molécula.

Referências	LEUENBER- GER (1985)	REMPEL 1992	WILSON 1991 [@]	SPENDEL 1994	YIN 1994	MOHAMED 1989	Presente estudo	
							U.C.	U.T.
Compostos								
Monoclorofenóis	*	*	*	85 a 100	*	*	91	92
Diclorofenóis	27	*	78	62 a 100	*	*	80	81
Triclorofenóis	28	60 a 69	51 a 69	30 a 100	*	33	75	77
Tetraclorofenóis	33	86 a 91	86 a 100	80 a 100	100	70	*	*
Pentaclorofenol	26	50 a 80	50 a 80	*	*	*	*	*
Dicloroguaicóis	54	*	67 a 97	*	*	24	*	*
Tricloroguaicóis	27	93 a 97	18 a 97	*	*	35 a 46	88	91
Tetracloroguaicol	13	99	59 a 99	*	93 a 96	20	*	*
Diclorocatecóis	-	*	37	*	*	*	*	*
Triclorocatecóis	-	95	63 a 95	*	99	46	*	*
Tetraclorocatecol	-	90	59 a 90	*	95	62	90	79

Obs.: U.C. é unidade controle e U.T. é unidade tratamento

³ Os CoFCs (compostos fenólicos clorados) incluem todos os organoclorados utilizados nesta pesquisa, enquanto que clorofenóis são restritos aos compostos: 2-CF; 2,4DCF; 2,6-DCF; 2,4,6-TCF.

Tabela 4.7: Fase II: Comparação entre os valores percentuais de remoção de CoFCs utilizados neste estudo, com os resultados de outras publicações, agrupados por classes de compostos.

Referências	ZINI	LEE**	LEUEN-	NEVALAI	GERGOV	RANTALA		WILSON	HALL &	Presente	
	(1993)	(1989)	BERGER	-NEN	(1988)	(1992)		(1992)**	RANDLE	Estudo	
			(1985)	(1991)**		A	B	*	(1994)	U.C.	U.T.
Compostos											
Fenóis clorados	94	63	21	*	72 a 87	46	39	*	55	81	82
Catecóis clorados	100	41	-	*	86 a 99	63	50	*	58	90	79
Guaiacóis clorados	95	89	36	*	73 a 82	79	41	*	32	88	91
Vanilinas cloradas	43	96	-	*	14 a 83		*	*	43	*	*
Siringóis clorados	39	89	-	*	67 a 100		*	*	*	*	*
Médias de remoção de CoFCs	84	79	30	93	85		*	49	*	86	84

Obs.: U.C. é unidade controle e U.T. é unidade tratamento

Legenda para as Tabelas 4.3 a 4.7.

* Não analisado (ou não relatado) - Não detectado

- **LEE *et al.*, (1989); Nevalainen (1991). (Citados por Zini 1993)
- RANTALA 1992: A: Fábrica moderna com O₂ no branqueamento. B: Fábrica com branqueamento convencional (Cl₂) Não são considerados no trabalho as espécies de fenóis, guaiacóis e catecóis estudadas.
- ***WILSON (1992) (citado por HALL & RANDLE, 1994): lodos ativados, não há descrição de quais foram os organoclorados analisados. TRS 14,5 Dias e TDH de 9,12 horas. Não há maiores detalhes da ETE.
- HALL & RANDLE (1994), Lodos ativados. escala de bancada. Valores citados são médias obtidas para remoção de organoclorados. TRS médio de 20 dias.
- SPENGLER (1994),): lodos ativados - escala real - valores de remoção de AOX entre 32 a 39%. Para lagoas aeradas os valores de remoção ficaram entre 45 a 70%. Não foi listado os parâmetros de operação das ETEs.
- YIN, (1994) Lagoa aerada - escala de bancada. não há descrição de parâmetros operacionais da ETE.
- @WILSON, (1991): Lodos ativados. Não há dados de operação da ETE. (Citado por GRAVES & JOYCE, 1994).
- LEUENBERGER (1985): lodos ativados - escala real efluente de indústria sulfite de celulose branqueada. TDH de 12 horas. Não foi descrito outros parâmetros, como TRS, etc.

- MOHAMED, 1989: Lodos ativados com oxigênio - escala real. Estão listados os valores médios obtidos. A remoção entre os diversos tipos CoFCs ficou entre 20 e 70%. TDH de 10 a 12 horas. Não há dados para TRS.
- REMPEL 1992,: Considera-se apenas o somatório das concentrações de fenóis, guaiacóis e catecóis. Os autores não especificam quais são destes compostos foram analisados. Lodos ativados escala laboratório. Os valores foram obtidos quando os reatores operam com TRS de 11,5 dias, TDH de 11 horas, F/M 0,5.
- STRÖMBERG 1996: Não há descrição de quais fenóis, guaiacóis e catecóis foram considerados no estudo. Os compostos são considerados de acordo com o número de moléculas de cloro na molécula. Lodos ativados escala real e piloto. TDH em média é de 13 horas.
- BARTON 1996: lodos ativados - escala de laboratório: TDH de 4 horas e TRS de 6,7 dias.
- ZINI (1993): Lodos ativados (tipo UNOX) - escala real acrescido de tratamento terciário com precipitação química. O valor médio de entrada na ETE é de 12, 41 g/L. Não foi listado valores de operação da ETE.

Como pode ser observado, os valores obtidos com as unidades controle e tratamento comparados aos resultados de outros autores (tabelas 4.3 a 4.7), mostram que as eficiências de remoção de organoclorados apresentam-se dentro da faixa dos valores reportados na literatura, ou são até mesmo maiores.

Os organoclorados utilizados neste estudo são de baixo peso molecular (menores que 1.000 Da) e tamanhos relativamente pequenos, que possivelmente são transportados para o interior das células dos microrganismos e biodegradados.

Os valores de remoção de DQO e o IVL, não foram influenciados pelas concentrações de organoclorados.

Tabela 4.8: Fase II: Concentrações de organoclorados medidos na forma de AOX.

	Afluente reator R 1	Efluente reator R 1	Remoção (%)	Afluente reator R 2	Efluente reator R 2	Remoção (%)
Dose 1	1,22	0,404	66,9	1,41	0,526	62,7
Dose 2	1,52	0,248	83,7	1,84	0,365	80,2
Dose 3	2,21	0,143	93,5	2,09	0,135	93,5
Dose 4	5,18	0,356	93,1	4,84	0,302	93,8
Dose 5	11,5	0,77	93,3	10,2	0,726	92,8
Média	4,33	0,38	86,1	4,08	0,41	84,6

Tabela 4.9: Fase II: Comparação entre os valores médios obtidos para remoção de AOX no presente estudo com os resultados apresentados por outros autores.

Citação	Valores Médios de Remoção de AOX (%)	
GERGOV (1988)		57
RANTALA (1992)		31
REMPPEL (1992)		35
OLESKIEWICZ (1992)		30
ZINI (1993)		85
JOKELA (1993)		50
FROSTELL (1993)		64
DAHLMAN (1993)		55
MORTHA (1993)		67
HALL & RANDLE (1994)		25
YIN (1994)		50
SPENGEL (1994)		35
SAUNAMAKI (1995)		24
STRÖMBERG (1996)		46
TRIPATHI (1997)		54
Presente estudo	86 (U.C.)	85 (U.T.)

U.C.: unidade controle; U.T.: unidade tratamento.

Legenda para a Tabela 4.9

- GERGOV (1988): Processo lodos ativados - escala real - Finlândia. Não foi fornecido valores de operação da ETE.
- RANTALA (1992): Lodos ativados - escala laboratório. Valor médio de remoção de AOX. O valor médio mínimo de remoção foi 22% (TRS médio de 12 dias) quando o afluente foi de industria convencional e o maior foi 40% (TRS de 9 dias) quando foi de industria mais moderna.
- REMPEL (1992): lodos ativados . Valores médios de TDH e TRS é 9 horas e 14,5 dias respectivamente. Valores de remoção de AOX entre 20 a 50 %.
- OLESKIEWICZ (1992): Lagoas facultativas - escala laboratório com efluente real. Valor máximo de remoção de AOX com TRS: 40 dias e TDH de 1,5 dias.
- ZINI (1993): Lodos ativados (tipo UNOX) - escala real acrescido de tratamento terciário com precipitação química. O valor médio de entrada de AOX na ETE é de 12, 41 g/L. Não foi listado valores de operação da ETE.
- FROSTELL (1993): Lodos ativados e lodos ativados com pós tratamento com reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente- escala piloto. O valor de remoção foi máximo quando combinado com reator anaeróbio.
- MORTHA (1993): Lodos ativados em batelada (sistema descontínuo) - escala laboratório. valor máximo de remoção com SRT de 8 dias.
- HALL & RANDLE (1994): Lodos Ativados. escala laboratório: remoção de AOX entre 10 e 40 % Efluente de indústria kraft integrada simulado. Temperatura 32 e TRS de 30 dias, produziram os melhores resultados.
- YIN (1994): Lagoa aerada - escala de laboratório: efluente real de indústria Celulose e Papel. Valores de remoção entre 35 a 65% O valor de remoção aumenta proporcionalmente ao nível de substituição do Cl_2 pelo ClO_2 .
- SPENGL (1994): lodos ativados - escala real - valores de remoção de AOX entre 32 a 39%. Para lagoas aeradas os valores de remoção ficaram entre 45 a 70%. Não foi listado os parâmetros de operação das ETEs.
- SAUNAMAKI (1995): Lodos ativados - escala de laboratório. TRS e TDH foram de 25.3 dias e 15.9 horas respectivamente. A remoção de AOX foi 24.1% e 35,2% para os tratamentos dos efluentes de branqueamentos com Cl_2 e ClO_2 respectivamente.
- STRÖMBERG (1996): Lodos ativados - escalas real e piloto.
- TRIPATHI (1997): Lodos ativados - escala de laboratório - efluente real. T.= 35C, TRS 10 dias, TDH de 12 horas. Valores de remoção oscilaram entre 47 e 62

Esperava-se que os organoclorados (simulando efluentes de branqueamento) presentes nos efluentes brutos, pudessem provocar reações adversas em ambos os reatores, possivelmente tornando-os instáveis, principalmente a unidade tratamento. Poderia neste caso ter ocorrido uma acumulação de organoclorados (CoFCs) na unidade tratamento, se estes compostos não fossem biodegradados, com conseqüências na estabilidade do reator.

O que se observou em relação à remoção dos organoclorados, foram valores de remoção mais baixos, durante a primeira dosagem, mesmo sendo esta, a dosagem com a menor concentração destes compostos. Cabe ressaltar que as amostras desta primeira dosagem foram coletadas durante o período de 10 a 15 horas após terem sido introduzidas nos afluentes de ambos os reatores. É importante salientar que as amostras seguintes, coletadas dos efluentes tratados em ambos os reatores, eram feitas após um período de duas idades de lodo (15 dias) ou seja, cada vez que uma nova dosagem era adicionada aos afluentes.

Os resultados levam a concluir que a biomassa microbiana pôde ser aclimatada a estas dosagens crescentes de organoclorados a que os reatores eram submetidos. É importante citar que, a primeira dosagem ($\sim 0,45$ mg/L para cada composto) causou uma menor eficiência de remoção destes compostos, devido provavelmente ao fato de os microrganismos não estarem ainda adaptados a estes compostos. As dosagens mais elevadas ($\sim 3,35$ mg/L para cada composto), não provocaram reações adversas nos sistemas. Mesmo os valores de eficiência de remoção de DQO se mantiveram elevados na presença destes compostos.

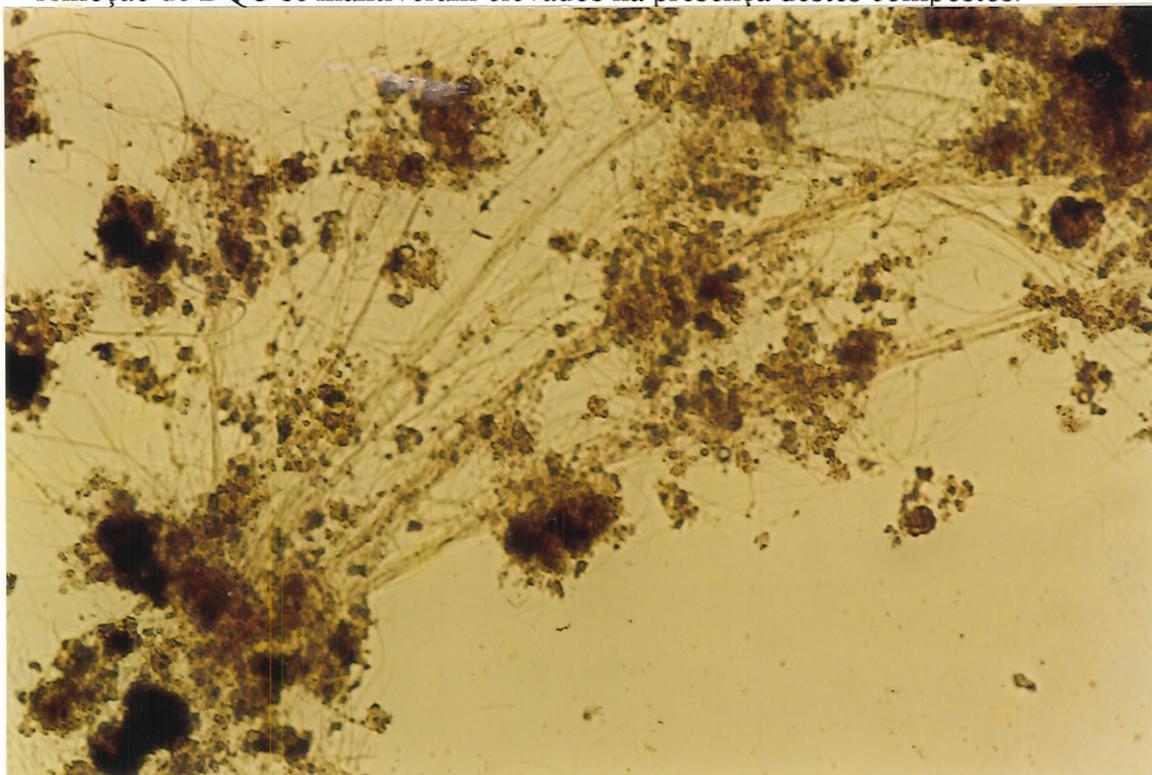


Figura 4.12: Presença de bactérias filamentosas no início da operação dos reatores (400x).

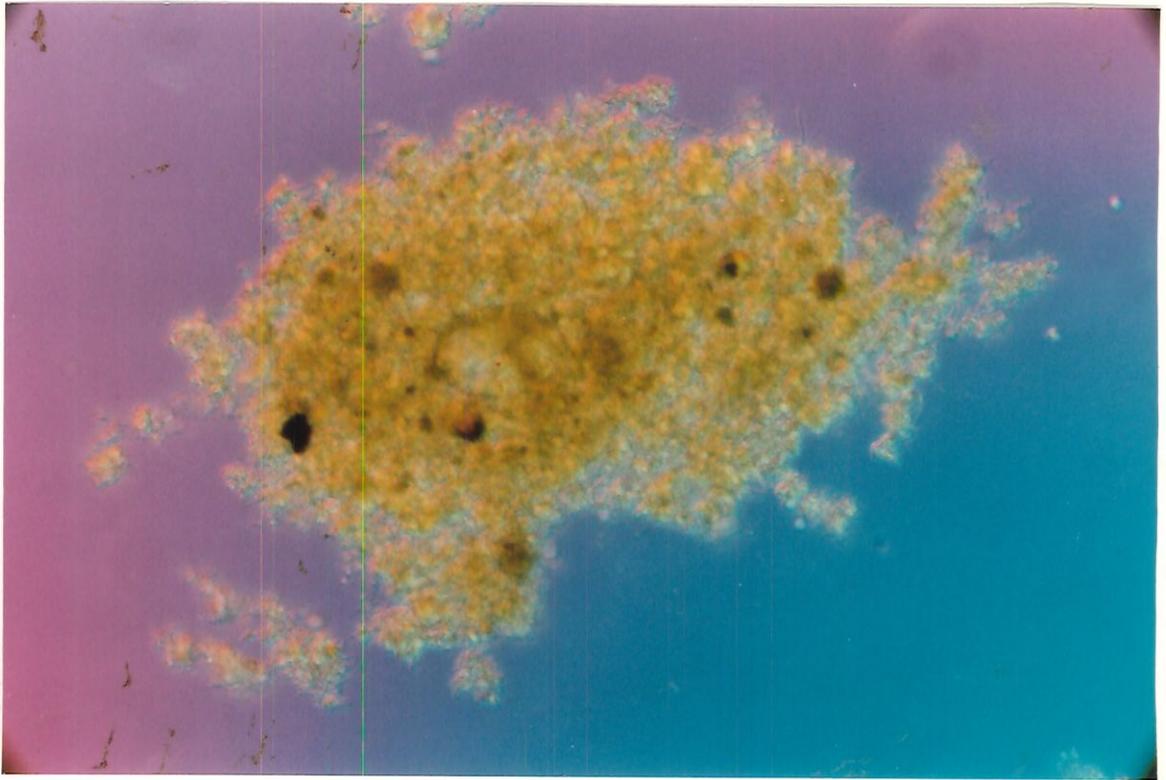


Figura 4.13: Lodo da unidade controle (200x).

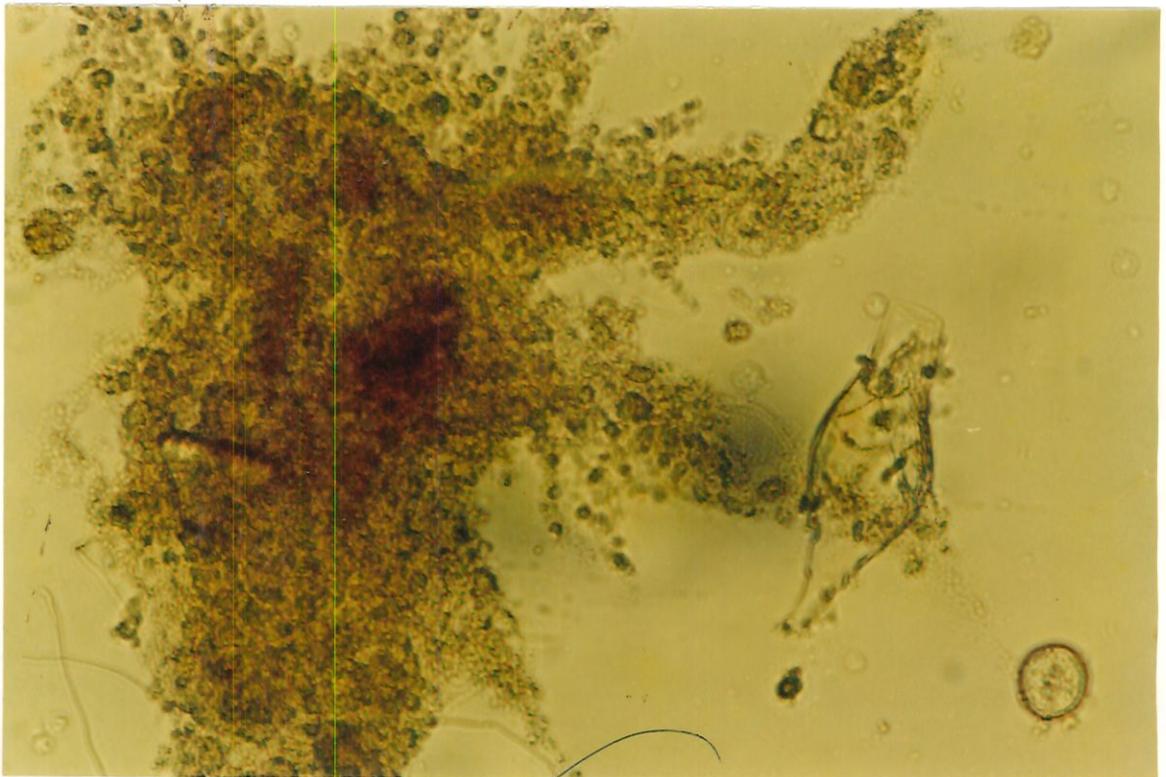


Figura 4.14: Floco da unidade tratamento (presença de protozoários fixos e livres e metazoários) (400x).

5. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de utilização de um sistema de tratamento aeróbio de águas residuárias na indústria de celulose e papel, com recirculação total do lodo após desintegração do mesmo. Os efeitos dos compostos clorofenólicos durante o tratamento biológico foram examinados em duas unidades de bio-oxidação, simulando o sistema de lodos ativados. Uma das unidades (controle), foi operada de modo convencional, enquanto que a outra unidade (tratamento), foi operada com recirculação total do lodo após desintegração termo-mecânica do mesmo no equipamento *KADY MILL*.

Com base nos resultados obtidos em um período superior a seis meses de operação dos reatores, pode-se concluir que:

- Ambos os sistemas foram operados sem problemas de *bulking* (perda excessiva de lodo pelo efluente) durante as duas fases do experimento, mesmo com concentrações elevadas de organoclorados (fase II).
- O processo utilizado para fazer a lise celular é de simples operação, não envolve riscos para o operador, principalmente quando comparados aos outros processos citados na literatura.

- A modificação do processo convencional de lodos ativados com a finalidade de redução do lodo excedente não produziu nenhum efeito adverso no sistema.
- As percentagens médias de remoção de DQO obtidas 65 e 63% para os reatores R 1 e R 2 na fase I e 77 e 75% na fase II, estão dentro da faixa normalmente encontradas para o tratamento convencional de águas residuárias da indústria de celulose & papel.
- Os valores de remoção de organoclorados quando medidos por CG/EM estão dentro da faixa de valores citados na literatura.
- Os valores de remoção de organoclorados quando medidos na forma de AOX encontram-se em média, acima da faixa de valores citados na literatura.
- Mesmo com oscilações nas concentrações de sólidos nos tanques de aeração, os reatores mantiveram índices satisfatórios para remoção de DQO.
- As concentrações de organoclorados medidos na forma de AOX nas concentrações de 11 e 10 mg/L para os reatores R 1 e R 2 respectivamente, foram removidos eficientemente pelos dois reatores, significando que foram utilizados como substrato pelos microrganismos.
- Os valores de IVL se situaram ao redor de 120 a 140 ml/g, o que indica lodo com boas características de sedimentabilidade.
- A presença de metazoários e ciliados fixos no lodo dos reatores, associada a remoção de matéria orgânica, indicaram uma boa estabilidade do sistema.

- A quantidade elevada de protozoários no reator R 2, comparada ao reator R 1, indica que houve elevada participação de predadores de bactérias no processo, contribuindo para a redução do lodo gerado.
- Nenhuma diferença significativa nos desempenhos entre as unidades de bio-oxidação foi observada para os valores obtidos com a remoção de DQO e a remoção de organoclorados. A unidade controle e a unidade tratamento apresentaram efluentes de qualidades semelhantes.

6. RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista futuras pesquisas no tratamento de águas residuárias, com o objetivo de minimizar a geração de lodo produzido, recomenda-se:

1. Realizar estudo utilizando um outro tipo de configuração de lodos ativados, semelhante aos projetos convencionais atualmente em uso, com o objetivo fazer um balanço de massa do sistema e fornecer parâmetros de projeto.
2. Pesquisar o sistema proposto em escala piloto, utilizando efluente real. O sistema provavelmente poderia fornecer respostas relacionadas a questão de variabilidade da água residuária.
3. Projetar um sistema de lodos ativados utilizando o mesmo equipamento para desintegração do lodo, utilizando modo contínuo de lise.
4. Investigar os efeitos da desintegração de lodo primário e secundário no tratamento posterior por digestores de lodos anaeróbios e aeróbios.
5. Utilizar outras formas de desintegração mecânica do lodo para aplicar nas estações de tratamento de águas residuárias.

6. Fazer um estudo para verificar a viabilidade econômica de aplicação em escala real do sistema proposto, levando-se em consideração os preços praticados no Brasil para a disposição final do lodo.
7. Utilizar outros compostos tóxicos (cádmio, mercúrio, PCBs, etc.) no substrato e verificar os efeitos no sistema.
8. Realizar experimento com lise e recirculação total do lodo utilizando outros tipos de águas residuárias: esgoto doméstico, efluentes de indústrias de alimentos, etc.
9. Verificar se é possível operar um sistema tratando despejos pobres em nutrientes (fósforo e nitrogênio), sem que estes sejam adicionados no processo, analisando a posterior reutilização pelas bactérias dos próprios nutrientes liberados durante a lise celular.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AITKEN, M.D.; VENKATADRI, R.; IRVINE, R.L. (1989). Oxidation of Phenolic Pollutants by a Lignin Degrading Enzyme from the White-Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, 23(4), p.443-450.
- ALÉM SOBRINHO, P. (1983). Estudo dos Fatores que Influem no Desempenho do Processo de Lodos Ativados - Determinação de Parâmetros de Projeto para Esgotos Predominantemente Domésticos. *Revista DAE*, São Paulo, 132, p.49-85.
- AMATO, I. (1994). The Crusade to Ban Chlorine. In: GOLDFARB, T.D. (ed.), *Taking Sides - Clashing Views on Controversial Environmental Issues*, 1995, (6th ed.). The Dushkin Publishing Group, Inc., Guilford, CT - EUA, p.132-141.
- A.P.I. (1980). *The Dictionary of Paper*. American Paper Institute, Inc. 4th ed. New York, NY, EUA, 489p.
- AXEGARD, P.; DAHLMAN, O.; HAGLIND, I.; JACOBSON, B.; MÖRCK, R.; STRÖMBERG, L. (1993). Pulp Bleaching and the Environment - the Situation of 1993. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, n.04, p.365-378.
- BARTON, D.; AHEARN, P.; BOUSQUET, T.; EMGUSHOV, B.; HATLEVIG, S. (1996). *Treatability of the RESOURCE CONSERVATION AND RECOVERY ACT (RCRA) Regulated Compounds in CLEAN WATER ACT (CWA) Surface Impoundments*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI) - Book 1. Orlando - FL - EUA, p.409-418.
- BOETHLING, R.S.; SABLJIC, A. (1989). Screening-level for Aerobic Biodegradability Based on a Survey of Expert Knowledge. *Environmental Science and Technology*, 23(6), p.672-678.

- BOUWER, E.J.; ZEHNDER, A.J.B. (1993). Bioremediation of Organic Compounds - Putting Microbial Metabolism to Work. *Trends in Biotechnology*, 11(9), p.360-367.
- BRANCO, S.M. (1986). *Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária*. CETESB/ASCETESB, São Paulo-SP., 3ed., 616p.
- BRYANT, C.W.; BARKLEY, W. A. (1991). Biological Dehalogenation of Kraft Mill Wastewaters. *Water Science and Technology*, 24 (3/4) 287-293.
- BRYCE, J.C. (1980). Alkaline Pulping. In: CASEY, J.P. (ed.). *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. Volume I. John Wiley & Sons, New York, NY - EUA, p.377-492.
- BUITRON, G.; GONZALEZ, A. (1996). Characterization of the Microorganisms from an Acclimated Activated Sludge Degrading Phenolic Compounds. *Water Science and Technology*, 34(5-6), p.289-294.
- BUSH, A.W.; MYRICK, N. (1960). Food-Population Equilibria In Bench-Scale Bio-Oxidation Units. *Journal WPCF*, 32(9), p.949-959.
- CAMPOS, J.R. (1990). Alternativas para o Tratamento de Esgotos Sanitários. Publicação nº 03, CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DAS BACIAS DOS RIOS PIRACICABA E CAPIVARI. Americana, SP. 73p.
- CAPO, P. (1997). Planejamento Estratégico do Setor Deve Estar Centrado no Ser Humano. *O Papel*, 58(6), 41-46. (Reportagem).
- CARLBERG, G.E. (1991). *Composition of Effluents from Bleached Kraft Pulp Mills*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLEACHED KRAFT PULP MILLS OF TAPPI -. Melbourne - Australia. p.181-200.
- CARRIO, L.A; LOPEZ, A.R.; KRASNOFF, P.J; DONNELLON, J.J. (1985). Sludge Reduction by In-Plant Process Modification: New York City's Experiences. *Journal WPCF*, 57(2), p.116-121.
- CASEY, J.P. (1980). *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. Volume I. John Wiley & Sons, New York, NY - EUA.
- CEPA. (1993). CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT. Priority Substances List Assessment Report - Chlorinated Wastewater Effluents. Canadá. 33p.
- CETESB. (1989). *Microbiologia de Lodos Ativados*. São Paulo-SP, 23p. (Manual).

- COLETTI, F.J. (1997). *Pós-Tratamento por Lodos Ativados de Efluente de um Reator Anaeróbio Compartimentado no Tratamento de Esgoto Sanitário*. São Carlos-SP, 300p. - 2V. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- D'ALMEIDA, M.L.O. (1981). *Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica* - Vol. I. SENAI e Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP. 492p.
- DAHLMAN, O.; HAGLIND, I.; MÖRCK, R.; DE-SOUZA, F.; STRÖMBERG, L. (1993). *Chemical Composition of Effluents from Chlorine Dioxide Bleaching of Kraft Pulp Mills Before and After Effluent Treatment*. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM - EUCEPA. Paris, França, Vol. 1, p.193-215.
- DIETRICH-VELAZQUES, G. (1991). *Feasibility Study of Modified Extended Aeration in the Activated Sludge System*. Master's Thesis, Pulp and Paper Science and Engineering Department, Miami University, Oxford, OH, EUA.
- DiGIACOMO, D. (1995). *Feasibility Study of Cavitation Sludge Lyse and Effluent Recycling in the Activated Sludge Process*. Master's Thesis, Pulp and Paper Science and Engineering Department, Miami University, Oxford, OH, EUA.
- DOBBS, R.A.; WANG, L.; GOVIND, R. (1989). Sorption of Toxic Organic Compounds on Wastewaters Solids: Correlation with Fundamental Properties. *Environmental Science and Technology*, 23(9), p.1092-1097.
- DURÁN, N. (1993). *Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose e Papel: Estratégia e Estado da Arte*. In: II CURSO DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS. LIVRO V. IPT, São Paulo-SP.
- EATON, D. & CHANG, H-M. (1980). Fungal Decolorization of Kraft Bleach Plant Effluents. *TAPPI Journal*, Vol. 63(10), p.103-106.
- ECKENFELDER, W.W., Jr. (1980). Aerobic Digestion of Organic Sludges. *Environmental Technology Letters*, Vol. 1, p.537-546.
- ECKENFELDER, W.W., Jr.; MUSTERMAN, J.L. (1995). *Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, PA - EUA, 281p.
- EPA, United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (1994). *RREL Treatability Data Base* (Software Version 5.0). Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, OH - EUA.

- EPA, United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (1995). Pt. 136, App. A, METHOD 625 - 40 CFR Ch.I, Wahington, D.C. - EUA. p.821-848.
- EVANS, T. (1995). Applying proven technology to eliminate *kraft* bleach plant effluents. *Pulp & Paper Canada*, 96(3), p.60-64.
- FEWSON, C.A. (1988). Biodegradation of Xenobiotic and Other Persistent Compounds: the Causes of Recalcitrance. *Trends in Biotechnology* 6(6), p.148-153.
- FISHER, R.P.; BARTON, D.A.; WIEGAND, P.S. (1996). An Assessement of the Significance of Chlorinated Phenolic Compounds from Bleached *Kraft* Pulp Mills. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.107-117
- FLEMING, B.I. (1995). *Organochlorine in Perspective*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). Atlanta, GA - EUA, p.451-456.
- FOLKE, J. (1996). Future Directions for Environmental Harmonization of Pulp Mills. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.693-700.
- FOLKE, J.; BRODDERSEN, L. (1996). *Historic Aspects of Organochlorines in Relation to the Pulp Industry*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI) Book 1. Orlando - FL - EUA, p.163-168.
- FOLKE, J.; RENBERG, L.; McCUBBIN, N. (1996). Environmental Aspects of ECF Vs. TCF Pulp Bleaching. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.681-691.
- FROSTELL, B.M.; EK, M.; BERGLUND, M.; LINDSTRÖM, A. Biological Treatment of *Kraft* mill Effluent in Four Different Anaerobic-Aerobic Pilot Scale Systems. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM - EUCEPA. Paris, França, Vol. 2, p.37-49.
- GAUDY, A.F. Jr.; RAMANATHAM, M.; YANG, P.Y.; DeGEARE, TV. (1970). Studies on the Operational Stability of the Extended Aeration Process. *Journal WPCF*, 42(2), p.165-179.

- GAUDY, A.F. Jr.; YANG, P.Y.; OBAYASHI, A.W. (1971). Studies on the Total Oxidation of Activated Sludge With and Without Hydrolytic Pretreatment. *Journal WPCF*, 43(1), p.40-54.
- GAUDY, A. F. Jr.; MANICKAM, S; SAIDI, H.; REDDY, M. (1976). Biological Treatment of Waste with High Ash Content Using a Hydrolytically Assisted Extended Aeration. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 18, p.701-721.
- GELLMAN, I. (1993). Ecological Aspects of Future Paper Industry Development. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM - EUCEPA. Paris, França, Vol. 2, p.67-74.
- GERARDI, M.H. (1994). *Wastewater Biology: The Life Process - A Special Publication*. Water Environment Federation, Alexandria, VA - EUA, 184 p.
- GERGOV, M.; PRIHA, M.; TALKA, E.; VALTTILA, O.; KANGAS, A.; KUKKONEN, K. (1988). Chlorinated Organic Compounds in Effluent Treatment at Kraft Mills. *TAPPI Journal*, 71(12), p.175-184.
- GIFFORD, J.S. (1991). An Evaluation of the Toxicity of Effluents from New Zealand Pulp and Paper Mills. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLEACHED KRAFT PULP MILLS OF TAPPI. Melbourne - Australia, p.239-251.
- GIFFORD, J.S. (1996). Recent Advances in Environmental fate of Chemicals from Pulp Mills. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.271-279.
- GONÇALVES, C.; NEVES, J.M. (1995). Fechamento de Circuito de Águas numa Fábrica de Papel Kraft e sua Influência no Processo. *O Papel*, 56(11), p.61-73.
- GRAVES, J.W.; JOYCE, T.W. (1994). A Critical Review of the Ability of Biological Treatment Systems to Remove Chlorinated Organics Discharged by Paper Industry. *Water S.A. (Pretoria)*, 20(2), p.155-160.
- GUIDONI, G. (1986). Sustainable Development Progress on the Green Front. *Papermaker*, n.08, p.38-40.
- HALL, E.R.; RANDLE, W.G. (1994). Chlorinated Phenolic Removal from Bleached Kraft Mill Wastewater in Three Secondary Treatment Processes. *Water Science & Technology*, 29(5-6), p.177-187.

- HAWKEN, P. (1993). *The Ecology of Commerce: A Declaration of Sustainability*. HarperCollins Publishers, New York, NY - EUA. 250p.
- HIGBY, C.M. (1992). *Feasibility Study of Sludge Lysis and Recycle in the Activated Sludge System*. Master's Thesis, Pulp and Paper Science and Engineering Department, Miami University, Oxford, OH, EUA.
- HORIZON ECOLOGY CO. *Instruction Manual for the Bio-Oxidation System*. Bulletin A-1299-32, Horizon Ecology Company, Chicago, IL, EUA.
- HOSTACHY, J.C.; LACHENAL, D.; COSTE, C. (1996). *Ozonation of Pulp Bleaching Effluent to Reduce the Polluting Charge*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI) Book 2. Orlando - FL - EUA, p.817-823.
- HUDSON, J.A; LOWE, P. (1996). Current Technologies for Sludge Treatment and Disposal. *Journal CIWEM*, 10(12), p.436-441.
- IIED - International Institute for Environment and Development & The World Business Council for the Sustainable Development. (1996). *Towards a Sustainable Paper Cycle*, Genebra, Suíça, 258p.
- JACKSON, T. (1996). *Material Concerns: Pollution, Profit and Quality of Life*. Routledge - International Thompson Publishing company, New York, NY - EUA. 218p.
- JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; GAIGGER, G.T. (1993). *Manual on the Causes and Control of the Activated Sludge Bulking and Foaming*. 2nd Ed., Lewis Publishers, Boca Raton - FL, EUA, 193p.
- JOKELA, J.K.; LAINE, M.; EK, M.; SALKINOJA-SALONEN, M. (1993). Effect of Biological Treatment on Halogenated Organics in Bleached Kraft Pulp Mill Effluents Studied by Molecular Weight Distribution Analysis. *Environmental Science and Technology*, 27(3), p.547-557.
- JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. (1995). *Tratamento de Esgotos Domésticos*. Rio de Janeiro, RJ. ABES. 3 ed., cap. 15, p.371-452: Processo dos Lodos Ativados.
- KATO, M.T. (1982). *Estudo e Tratamento de Águas Residuárias de Abatedouro de Aves*. São Carlos - SP, 262p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- KEMENY, T.E.; BANERJEE, S. (1996). Correlations Among Contaminant Profiles in Mill Process Streams and Effluents. In: SERVOS, M.R., MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.),

Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.151-158.

- KINSTREY, R.B. (1993). An Overview of Strategies for Reducing the Environmental Impact of Bleach-Plant Effluents. *TAPPI Journal*, 76(3), p.105-112.
- KLOPING, P. (1996). *International Course on Activated Sludge Operations for Pulp and Paper Mills*. Environmental Training Consultants. TAPPI - INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE - Orlando, FL - EUA. (Apostila).
- KRINGSTAD, K.P.; LJUNQUIST, P.O.; DE-SOUZA, F. STRÖMBERG, L. (1981). Identification an Mutagenic Properties of Some Chlorinated Aliphatic Compounds in the Spent Liquor from Kraft Pulp Chlorination. *Environmental Science & Technology*, 15(5), p.562-566.
- KRINGSTAD, K.P.; LINDSTROM, K. (1984). Spent Liquor from Pulp Bleaching. *Environmental Science and Technology*, 18(8), p.236-248.
- KRITZER, R.M. (1995). *Dispersion and Mechanical Deaeration* - KADY International - Scarborough, ME, EUA, - (Catálogo).
- LACHENAL, D. (1993). *The Bleaching Issue: Discussion and Perspectives*. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM - EUCEPA. Paris, França, Vol. 2, p.35-44.
- LaFLEUR, L.E. (1996). Sources of Pulping and Bleaching Derived Chemicals in Effluents. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.21-31.
- LAMBAIS, M.R. (1988). Descoloração Microbiológica do Efluente de uma Indústria de Celulose Branqueada. *Rev. Microbiol.*, São Paulo, 19(4), p.425-429, 1988.
- LARISCH, B.C.; DUFF, S.J.B. (1996). *Effect of H₂O₂ and DTPA on the Characteristics and Treatment of TCF and ECF Bleached Pulping Effluent*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI) - Book 2. Orlando - FL - EUA, p.551-557.
- LARISCH, B.C.; DUFF, S.J.B. (1997). Effect of H₂O₂ on the Characteristics and Biological Treatment of TCF Bleached Pulp Effluent. *Water Research*, 31(7), 1694-1700.

- LEE, E.G-H.; MUELLER, J.C.; WALDEN, C.C. (1976). Ultimate Disposal of Biological Sludges - A Novel Approach. *Pulp and Paper Canada*, 77(6), p.88-95.
- LEE, M.N.; WELANDER, T. (1996). Reducing Sludge Production in Aerobic Wastewater Treatment Through Manipulation of the Ecosystem. *Water Research*, 30(8), p.1781-1790.
- LEUENBERGER, C; GIGER, W.; CONEY, R.; GRAYDON W.; MOLNAR-KUBICA, E. (1985). Persistent Chemicals in Pulp Mill Effluents. *Water Research*, 19(7), p.885-894.
- LOWE, W.L.; GAUDY, A.; ROZICH, A. (1992). *Operating Characteristics of an External Recycle Extended Aeration Pilot Plant for Soluble Organic Wastes*. In: 46th PURDUE WASTE CONFERENCE PROCEEDINGS. Lafayette, IN - EUA, p.597-609.
- MARAIS, G.,v.R.; Ekama, G.A. (1997). *Fundamentals of Biological Behaviour*. In: SEMINARIO INTERNACIONAL SOBRE TRATAMIENTO DE DESAGÜES CLOACALES - LODOS ATIVADOS. AIDIS (Associação Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente). Buenos Aires - Argentina, 19 a 22 de maio de 1977.
- McFARLANE, P.N.; ALISON, R.W.; CLARK, T.A.; MACKIE, K.L. (1991a). The effects of Chlorination Conditions on the AOX and Chlorinated Phenol Content of Kraft Bleach Plant Wastewaters. *Water Science and Technology*, 24(3/4), p.55-63.
- McFARLANE, P.N.; STUTHRIDGE, T.; CLARK, T. (1991b). *Fundamental Aspects of the Biological Treatment of Bleached Kraft Mill Wastewaters*. In: PROCEEDINGS BLEACHED KRAFT PULP MILLS CONFERENCE - TAPPI - EUA, p.363-380.
- McKINNEY, R.E. (1962). *Microbiology for Sanitary Engineers*. New York, N.Y., EUA. McGraw-Hill, 293p.
- METCALF & EDDY. (1991). *Wastewater Water Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. New York, NY - EUA, McGraw-Hill. 3rd ed., 1334p.
- MILLAR, K.R.; CAREY, J.H.; BURNISOSN, B.K.; LEE, H.; TREVORS. (1996). Degradation of the High Molecular Weight Fraction of Bleached Kraft Mill Effluent by Biological and Photochemical Processes. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL - EUA, p.239-252.



- MILLER, S.; McMILLEN, D.D.; SOBER, G. (1996). *A Method to Eliminate Anaerobic Odors, Reduce Sludges Volumes and Increase Biologic Treatment Efficiency in Effluent Treatment Plants*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI) - Book 2. Orlando - FL - EUA, p.941-946.
- MISRA, D.K. (1980). Pulp and Bleaching of Nonwood Fibers. In: CASEY, J.P. (ed.), *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. Volume I. John Wiley & Sons, New York, NY - EUA, p.504-601.
- MODELL, M. (1990). *Treatment of Pulp Mill Sludges by Supercritical Water Oxidation. - Final Report DOE/CE/40914-T1*. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. OFFICE OF INDUSTRIAL PROGRAMS. Washington, D.C. - EUA. 53p.
- MOHAMED, M.; MATAYUN, M.; LIM, T. (1989). Chlorinated Organics in Tropical Hardwood Kraft Pulp and Paper Mill Effluents and Their Elimination in an Activated Sludge Treatment System. *Pertanika*, 12(3) p.387-394.
- MORTHA, G.; MORCHADI, J.; ROUGER, J. (1993). AOX Transformation and Chloride Formation in Batch Activated Sludge Treatments of kraft Bleaching Effluents. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM - EUCEPA. Paris, França, Vol. 2, p.51-59.
- MYRÉEN, B. (1994). Pulp and Paper Manufacture in Transition. *Water Science and Technology*, 29(5-6), p.01-09.
- NELSON, P.F. (1991). Organochlorines - Environmental Aliens? In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLEACHED KRAFT PULP MILLS - TAPPI - Melbourne, Australia, Fevereiro, 1991. p.169-179.
- NELSON, P.J.; STAUBER, J.L.; GUNTHORPE, L.; DEAVIN, J.G.; MUNDAY, B.L.; KRASSOY, R.; SIMON, J. (1995). Study Shows ECF, TCF Effluents Have Long-Term Toxic Impact on Sea Life. *Pulp and Paper*, n.08, p.103-109.
- NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P.; KUBES, G.J. (1993). Mechanism of Formation of Cloro-Organics During Chlorine Dioxide Prebleaching of Kraft Pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, n.04, p.351-353.

- NOLASCO, M.A.; PIRES, E.C.; SPRINGER, A.M. (1997). Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose e Papel por um Processo Modificado de Lodos Ativados. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE FECHAMENTO DE CIRCUITOS - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP). Vitória, ES, Setembro/1997.
- OBAYASHI, A.W.; GAUDY, A.F., Jr. (1973). Aerobic Digestion of Extracellular Microbial Polysaccharides. *Journal Water Pollution Control Federation*, 45(7), p.1585-1595.
- ODENDAHL, S.; WEISHAR K.; REEVE D. (1990). Chlorinated Organic Matter in Bleached Chemical Pulp Production - Part II: A Review of Measurement Techniques for Effluents. *Pulp and Paper Canada*, 91(4), p.136-140.
- OLESKIEWICZ, J.; TREBACZ, W.; THOMPSON, D.B. (1992). Biological Treatment of Kraft Mill Wastewater. *Water Environment Research*, 64(6), p.805-810.
- OWENS, J.W. (1996). Regulation of Pulp Mill Discharges: Current Status and Needs from an International Perspective. In: SERVOS, M.R. (1996). In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA.
- PINHO, M.R.R.; CAHEN, R. (1981). Polpação Química. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Coord. Técnica), *Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica* - Vol. I. SENAI e Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP. p.165-315.
- PORGES, N.; JASEWICZ, L.; HOOVER, S.L. (1953). Aerobic treatment of Dairy Wastes. *Journal of Applied Microbiology*, 1:262.
- PRANKATZ, T.M. (1996). *Concise Dictionary of Environmental Engineering*. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, FL - EUA, 406p.
- PRIHA, M. (1991). *Toxic Characteristics of Effluents from Bleached Kraft Pulp Mills Using Modern Technologies*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLEACHED KRAFT PULP MILLS OF TAPPI. Melbourne - Australia. Fevereiro de 1991. p.203-218.
- RAMALHO, R.S. (1977). *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. Academic Press, Inc. New York, N.Y., EUA, 409p.
- RANTALA, P.R.; NEVALAINEN J.; JUNNA, J.; LAMMI, R. (1992). Oxygen Bleaching Effluents versus Conventional Bleaching Effluents in Activated Sludge Treatment. *Aqua Fennica* 21(2), p.201-210.

- REEVE, D.W. (1995a). *Chlorine Mythology*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). Atlanta, GA - EUA, p.439-444.
- REEVE, D.W. (1995b). *Banning AOX is Not Justified*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). Atlanta, GA - AT - EUA, p.483-490.
- REID, I.D.; PAICE, M.G.; HO, C.; JURASEK, L. (1990). *Biological Bleaching of Softwood Kraft Pulp with the Fungus Trametes (Coriolus) Versicolor*. *TAPPI Journal*, 73(8), p.149-153.
- REMPEL, W.; TURK, O.; SIKES, J. (1992). Side by Side Activated Sludge Pilot Plant Investigations Focusing on Organochlorines. *Journal of Pulp and Paper Science*, 8(3), p.77-84.
- ROSA, J.; NOLASCO, M.A. (1994). *Physical-Chemical and Toxicological Characterization of an Integrated Pulp and Paper Industry*. In: I SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE SAÚDE DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS E SIGNIFICADO ECOLÓGICO DE BIOENSAIOS. São Carlos - SP. Outubro, 1994.
- ROSA, J.; PIRES, E.C. (1995). Propriedade Mutagênica de Efluentes de Indústrias de Celulose ou Integradas - Uma Revisão. *O Papel*, 56(7), p.51-62.
- ROZICH, A.F.; GAUDY, A.F., Jr. (1986). Applications of Modified Extended Aeration for Minimizing Sludge Production. *Overall POTW Sludge Management*, p.71-77. /Separata/.
- RUSSEL, C.; ODENTHAL, S. (1996). Environmental Considerations for Landfill Development in the Pulp and Paper Industry: A Review of the Issues and Regulations. *Pulp & Paper Canada*, 97(1), 52-56.
- SACON, V.; VENTURA, J.W.; HEINRICH, F. (1996). Balanço de Metais e Não-Metais numa Fábrica de Celulose Kraft - Um Conceito para Circuito Fechado. *O Papel*, 57(7), p.64-73.
- SANT'ANNA, F.S.P. (1982). *Tratamento de Águas Residuárias da Industrialização de Frutas Cítricas pelo Processo de Lodos Ativados*. São Carlos - SP, 165p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- SASKI, E.K.; JOKELA, J.K.; SALKINOJA-SALONEN, M.S. (1996). Biodegradability of Different Size Classes of Bleached Kraft Pulp Mill Effluent Organic Halogens During Wastewater Treatment and in Lake Environments. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.179-193.
- SASSEVILLE, D; BARG, M.; SHORTELE, A.B. (1995). Dioxin: Current Perspectives. *Journal of Environmental Regulation*, Summer 1995. p.11-17.
- SAUNAMAKI, R. (1989). Biological Wastewater Treatment in the Finnish Pulp and Paper Industry. *Paperi ja Puu*, 22, p.158-164.
- SAUNAMAKI, R. (1995). Treatability of Wastewater from Totally Chlorine-Free Bleaching. *TAPPI Journal*, 78(8), p.185-192.
- SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw Hill Book Co. New York, EUA, 658p.
- SCHWANTES, T.A. (1994). *Characterization of Effluent Fraction from ClO₂ and Cl₂ Bleaching of Unbleached and O₂ Bleached Softwood Kraft Pulps*. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE -TAPPI. Atlanta, GA, EUA.
- SERVOS, M.R. (1996). Origins of Effluent Chemicals and Toxicity: Recent Research and Future Directions. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.159-166.
- SHIMP, R.J.; OWENS, J. W. (1993). Pulp and Paper Technologies and Improvements in Environmental Emissions to Aquatic Environments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 40, p.213-233.
- SIERRA-ALVAREZ, R. (1990). *The Role of Natural Wood Constituents on the Anaerobic Treatability of Forest Industry Wastewaters*. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University. Wageningen, Netherlands.
- SOLOMON, K.; BERGMAN, H.; HUGGETT, R.; MCKAGUE, B.; MACKAY, D. (1996). A Review and Assessment of the Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp. *Pulp & Paper Canada*, 97(10).
- SPENGEL, D.B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D.F.; SMITH, M.; BODIEN, D.G. (1994). A Comparison of Chlorinated Phenolic Compound

- Concentrations and Loadings in Bleach-Plant and Treatment-System Samples at Eight Mills. *TAPPI Journal*, 77(11), p.155-166.
- SPRINGER, A. M. (1993). *Industrial Environmental Control: Pulp and paper Industry*. TAPPI Press, Atlanta, GA - EUA, 2nd ed., 699p.
- SPRINGER, A.M.; DIETRICH-VELAZQUEZ, G.; HIGBY, C.M; DiGIACOMO, D. (1996). Feasibility Study of Sludge Lysis and Recycle in the Activated-Sludge Process. *TAPPI Journal*, 79(5), p.162-170.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. (1995). American Public Health Association (APHA), 19th ed., Washington, DC, EUA.
- STEIERT, J.G.; CRAWFORD, R.L. (1985). Microbial Degradation of Chlorinated Phenols. *Trends in Biotechnology*, 3(12), p.300-305.
- STREHLER, A.; WELANDER, T. (1994). A Novel Model for Biological Treatment of Bleached Kraft Mill Wastewaters. *Water Science and Technology*, 29(5-6), p.295-301.
- STRÖMBERG, L; MÖRCK, R.; DE SOUZA, F.; DAHLMAN, O. (1996). Effects of Internal Process Changes and External Treatment on Effluent Chemistry. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R., CAREY, J.H. VAN DER KRAAK, G.J. (eds.), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St. Lucie Press, Delray Beach, FL, EUA, p.3-19.
- SUNTIO, L.R.; SHIU, W.Y.; MACKAY, D. (1988). A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents. *Chemosphere* 17(7), p.1249-1290.
- THORTON, J. (1993). Chlorine: Can't Live With it, Can Live Without it. In: GOLDFARB, T.D. (ed.), *Taking Sides - Clashing Views on Controversial Environmental Issues*, 1995, (6th ed.). The Dushkin Publishing Group, Inc., Guilford, CT - EUA, p.120-131.
- TRIPATHI, C. (1995). *Kinetics of Organochlorine Removal from Bleached Kraft Pulp Mill Effluent During Biological Treatment*. Master's Thesis, University of Toronto, Toronto - Canada.
- TRIPATHI, C.; ALLEN, D.G. (1997). Kinetics of Organochlorine Removal from Bleached Kraft Pulp Mill Effluent During Biological Treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(2), p.104-112.
- TSAI, T.Y.; RENARD, J.J.; PHILLIPS, R.B. (1994). Formation of Polychlorinated Phenolic Compounds During High Chlorine Dioxide

Substitution Bleaching. Part 1: Laboratory Investigation. *TAPPI Journal*, 77(8), p.149-157.

TURAI, L.L.; PARKINSON, C.M. (1980). Effect of Ultrasound on the Biological Activity of Bacteria Used in Wastewater Treatment. *TAPPI Journal*, 63(7), p.81-85.

→ UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - EESC. (1993). *Diretrizes para Apresentação de Dissertações e Teses na EESC*. Serviço de Biblioteca. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos - SP, 56p.

* VAZOLLER, R.F. (1993). *Características e Interações Microbianas nos Processos de Tratamento Biológico Aeróbio e Anaeróbio*. In: II CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS. IPT - São Paulo. (Apostila).

VON SPERLING, M. (1996). *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Vol. 2. *Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos*. DESA-UFMG, 211p.

VON SPERLING, M. (1997). *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Vol. 4. *Lodos Ativados*. DESA-UFMG, 415p.

VOSS, R.H.; WEARING, J.T.; MORTIMER, R.D.; KOVACS, T.; WONG, A. (1980). Chlorinated Organics in Kraft Bleachery Effluents. *Paperi ja Puu*, n.12, p.809-814.

VOSS, R.H.; WEARING, J.T.; WONG, A. (1981). Effect of Hardwood Chlorination Conditions on the Formation of Toxic Chlorinated Compounds. *TAPPI Journal*, 64(3), p.167-170.

WALDEN, C.C.; McLEAY, D.J.; McKAGUE, A.B. (1986). Cellulose Production Process. In: HUTZINGER, O. (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3, Part D: *Anthropogenic Compound*. Springer-Verlog; Berlin - Heidelberg - New York - Tokio. p.1-34.

WELANDER, T. (1991). Minimizing the Release of Toxic Compounds in Effluents from the Pulp and Paper Industry. In: ENVIRONMENT NORTHERN SEAS - SEMINAR ON CHALLENGES FOR INDUSTRY. Proceedings, Vol. 4. Stavanger, Noruega, Agosto 1991.

WELKER, A.; SCHIMITT, T.G. (1997). A Basic Investigation in Origins of AOX-Substances in Paper Sludges. *Water Research*, (31)4, 805-815.

WIEGAND, P.S.; UNWIN, J.P. (1994). Alternative Management of Pulp and Paper Industry Solid Wastes. *TAPPI Journal*, 77(4) 91-97.

- WOJNOWSKA-BARYLA, B.; YOUNG, J.C. (1983). Measuring the Effects of Catalic Additives on Treatment Process Performance. *Journal WPCF*, 55(10), p.1373-1380.
- WOODS, S.L. (1985). *The Fate of Chlorinated, Hydroxylated and Metoxylated Benzenes in Anaerobic Wastewater Treatment*. PhD Thesis, University of Washington, EUA.
- YANG, P.I.; GAUDY, A.F., Jr. (1974). Control of Biological Solids Concentration in Extended Aeration. *Journal WPCF*, 46(3), p.543-553.
- YASUI, H.; SHIBATA, M. (1994). An Innovative Approach to Reduce Excess Sludge Production in the Activated Sludge Process. *Water Science & Technology*, 30(9), p.11-20.
- YASUI, H.; NAKAMURA, K.; SAKUMA, S.; IWASAKI, M.; SAKAI, Y. (1996). A Full-Scale Operation of a Novel Activated Sludge Process Without Excess Sludge Production. *Water Science & Technology*, 34(3), p.395-404.
- YIN, C.; RENARD, J.J.; PHILIPS, R.B. (1994). Formation of Polychlorinated Phenolic Compounds During High Chlorine Dioxide Substitution Bleaching. Part 2: Biotreatment of Combined Bleach Plant Effluents. *TAPPI Journal*, 77(8), p.158-162.
- ZHENG, Y.; ALLEN, D.G. (1996). Biological Dechlorination of Model Organochlorine Compounds in Bleached Kraft Mill Effluents. *Environmental Science & Technology*, 30(6), p.1890-1895.
- ZINI, C.A. (1993). *Compostos Fenólicos Clorados em Efluente de Fábrica Kraft de Celulose Utilizando 80% de Substituição por Dióxido de Cloro no Estágio D_c*. In: 26º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL (ABTCP), São Paulo-SP, p.437-450.

ANEXO A

Tabela A 1: DQOfiltrada e bruta e remoção de DQO

Dia	DQO mg/l			Rem. de DQO (%)			
	Afl 1	Afl 2	Afl 2 bruto	Efl 1	Efl 2	R 1	R 2
1	342	411	---	158	170	54	50
2	311	336	455	170	166	45	47
3	338	381	460	177	180	48	47
4	299	356	489	169	188	43	37
5	317	338	428	172	190	46	40
6	356	376	458	166	199	53	44
7	372	397	423	170	195	54	48
8	348	372	427	193	195	45	44
9	---	---	---	---	---	---	---
10	364	378	415	189	191	48	48
11	352	367	437	191	193	46	45
12	362	381	443	203	203	44	44
13	350	376	---	207	213	41	39
14	315	346	---	174	191	45	39
15	303	340	433	201	178	34	41
16	283	311	488	152	170	46	40
17	299	339	490	133	117	56	61
18	293	333	485	132	131	55	55
19	303	326	490	119	120	61	60
20	305	338	462	122	134	60	56
21	342	364	486	130	142	62	58
22	321	337	440	114	97	64	70
23	291	349	454	118	113	59	61
24	299	323	473	117	108	61	64
25	301	338	487	100	106	67	65
26	---	---	---	---	---	---	---
27	323	344	459	107	137	67	58
28	---	---	---	---	---	---	---
29	---	---	---	---	---	---	---
30	---	---	---	---	---	---	---
31	330	388	---	114	126	65	62
32	338	381	---	207	205	39	39
33	317	379	---	172	180	46	43
34	---	---	---	---	---	---	---
35	291	334	461	101	101	65	65
36	302	340	---	116	120	62	60
37	---	---	---	---	---	---	---
38	298	337	---	119	104	60	65
39	---	---	---	---	---	---	---

(Continuação)

Tabela A 1: DQOfiltrada e bruta e remoção de DQO.

Dia	DQO mg/l			Rem. de DQO (%)			
	Afl 1	Afl 2	Afl 2 bruto	Efl 1	Efl 2	R 1	R 2
40	---	---	---	---	---	---	---
41	315	341	---	102	115	68	63
42	---	---	---	---	---	---	---
43	296	350	---	120	118	59	60
44	---	---	---	---	---	---	---
45	---	---	---	---	---	---	---
46	---	---	---	---	---	---	---
47	285	298	397	97	106	66	63
48	---	---	---	---	---	---	---
49	---	---	---	---	---	---	---
50	---	---	---	---	---	---	---
51	278	292	457	115	115	59	59
52	291	306	437	89	83	69	71
53	276	303	---	109	95	61	66
54	275	311	484	76	77	72	72
55	295	309	407	81	89	73	70
56	---	---	---	---	---	---	---
57	---	---	---	---	---	---	---
58	---	---	---	---	---	---	---
59	302	320	482	96	100	68	67
60	---	---	---	---	---	---	---
61	289	301	425	70	83	76	71
62	---	---	---	---	---	---	---
63	---	---	---	---	---	---	---
64	425	441	553	88	166	79	61
65	440	458	---	77	125	83	72
66	439	466	569	70	104	84	76
67	314	328	448	78	101	75	68
68	236	264	---	72	99	69	58
69	456	476	573	61	112	87	75
70	444	448	566	60	67	86	85
71	---	---	---	---	---	---	---
72	---	---	---	---	---	---	---
73	---	---	---	---	---	---	---
74	302	326	482	79	87	74	71
75	---	---	---	---	---	---	---
76	---	---	---	---	---	---	---
77	---	---	---	---	---	---	---
78	436	458	577	66	80	85	82
79	440	458	570	69	88	84	80

(Continuação)

Tabela A 1: DQOfiltrada e bruta e remoção de DQO.

Dia	DQO mg/l			Rem. de DQO (%)			
	Afl 1	Afl 2	Afl 2 bruto	Efl 1	Efl 2	R 1	R 2
80	312	349	448	98	106	69	66
81	305	332	---	112	101	63	67
82	348	415	---	66	72	81	79
83	444	468	580	70	79	84	82
84	434	456	---	67	77	85	82
85	429	457	589	64	87	85	80
86	---	---	---	---	---	---	---
87	457	470	---	77	87	83	81
88	297	327	434	118	117	60	61
89	438	452	---	76	94	83	79
90	---	---	---	---	---	---	---
91	433	461	585	99	101	77	77
92	---	---	---	---	---	---	---
93	---	---	---	---	---	---	---
94	---	---	---	---	---	---	---
95	587	604	633	119	122	80	79
96	---	---	---	---	---	---	---
97	613	621	774	129	123	79	80
98	---	---	---	---	---	---	---
99	647	648	761	151	134	77	79
100	571	591	760	151	115	74	80
101	---	---	---	---	---	---	---
102	---	---	---	---	---	---	---
103	452	629	---	148	119	67	74
104	325	358	539	132	123	59	62
105	---	---	---	---	---	---	---
106	595	615	787	123	125	79	79
107	623	652	791	134	122	78	80
108	---	---	---	---	---	---	---
109	---	---	---	---	---	---	---
110	580	614	777	127	136	78	77
111	---	---	---	---	---	---	---
112	493	516	---	182	191	63	61

(Continuação)

Tabela A 2: Sólidos totais, fixos e voláteis nos tanques de aeração

Dia	SSTTA		SSVTA		Sólidos fixos		SSV/SST	
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)			
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2
40	---	---	---	---	---	---	---	---
41	1490	1260	1110	1035	380	225	0,74	0,82
42	---	---	---	---	---	---	---	---
43	1450	1380	1100	1040	350	340	0,76	0,75
44	---	---	---	---	---	---	---	---
45	---	---	---	---	---	---	---	---
46	---	---	---	---	---	---	---	---
47	1145	1310	920	1250	225	60	0,80	0,95
48	---	---	---	---	---	---	---	---
49	---	---	---	---	---	---	---	---
50	---	---	---	---	---	---	---	---
51	1025	1025	845	865	180	160	0,82	0,84
52	1034	943	910	875	124	68	0,88	0,93
53	1057	1005	926	950	131	55	0,88	0,95
54	1220	1085	997	917	223	168	0,82	0,85
55	1266	936	978	800	288	136	0,77	0,85
56	---	---	---	---	---	---	---	---
57	---	---	---	---	---	---	---	---
58	---	---	---	---	---	---	---	---
59	1325	1480	990	1110	335	370	0,75	0,75
60	---	---	---	---	---	---	---	---
61	1045	1110	920	995	125	115	0,88	0,90
62	---	---	---	---	---	---	---	---
63	---	---	---	---	---	---	---	---
64	1120	1735	995	1450	---	285	0,89	0,84
65	1300	1400	1060	1125	240	275	0,82	0,80
66	1230	1290	1050	1105	180	185	0,85	0,86
67	1360	1350	1100	1105	260	245	0,81	0,82
68	1415	1305	1080	1020	335	285	0,76	0,78
69	1640	1505	1315	1260	325	245	0,80	0,84
70	1885	1525	1210	1060	675	465	0,64	0,70
71	---	---	---	---	---	---	---	---
72	---	---	---	---	---	---	---	---
73	---	---	---	---	---	---	---	---
74	1780	1830	1430	1470	350	360	0,80	0,80
75	---	---	---	---	---	---	---	---
76	---	---	---	---	---	---	---	---
77	---	---	---	---	---	---	---	---
78	1635	2145	1350	1810	285	335	0,83	0,84
79	1650	1950	1445	1685	205	265	0,88	0,86

(Continuação)

Tabela A 2: Sólidos totais, fixos e voláteis nos tanques de aeração

Dia	SSTTA		SSVTA		Sólidos fixos		SSV/SST	
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)			
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2
80	2335	2115	1625	1945	710	170	0.70	0.92
81	1970	1690	1825	1575	145	115	0.93	0.93
82	1940	1945	1470	1475	470	470	0.76	0.76
83	1985	2060	1685	1825	300	235	0.85	0.89
84	1835	2010	1535	1740	300	270	0.84	0.87
85	1790	1945	1545	1720	245	225	0.86	0.88
86	---	---	---	---	---	---	---	---
87	1895	2151	1640	1883	255	268	0.87	0.88
88	1741	1655	1560	1540	181	115	0.90	0.93
89	1980	1865	1650	1550	330	315	0.83	0.83
90	---	---	---	---	---	---	---	---
91	1715	1795	---	---	---	---	---	---
92	---	---	---	---	---	---	---	---
93	---	---	---	---	---	---	---	---
94	---	---	---	---	---	---	---	---
95	1410	1655	1160	1375	250	280	0.82	0.83
96	---	---	---	---	---	---	---	---
97	1780	2197	1525	1896	255	301	0.86	0.86
98	---	---	---	---	---	---	---	---
99	1715	1990	1520	1720	195	270	0.89	0.86
100	1805	2150	1575	1875	230	275	0.87	0.87
101	---	---	---	---	---	---	---	---
102	---	---	---	---	---	---	---	---
103	1785	2060	1595	1975	190	85	0.89	0.96
104	1405	2465	1245	2200	160	265	0.89	0.89
105	---	---	---	---	---	---	---	---
106	1875	2230	1680	2065	195	165	0.90	0.93
107	1685	2065	1460	1850	225	215	0.87	0.90
108	---	---	---	---	---	---	---	---
109	---	---	---	---	---	---	---	---
110	2170	1475	1875	1335	295	140	0.86	0.91
111	---	---	---	---	---	---	---	---
112	1735	1670	1522	1608	213	62	0.88	0.96

(Continuação)
Tabela A 3: Variação de parâmetros ao longo do tempo

Dia	F/M		TRS (dia)			SS Efl (mg/l)		IVL (mg/L)	
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 2'	R 1	R 2	R 1	R 2
40	---	---	---	---	---	---	---	---	---
41	0,75	0,87	4,58	4,40	10,55	38	39	---	---
42	---	---	---	---	---	---	---	---	---
43	0,71	0,89	4,47	4,37	10,34	40	40	---	---
44	---	---	---	---	---	---	---	---	---
45	---	---	---	---	---	---	---	---	---
46	---	---	---	---	---	---	---	---	---
47	0,82	0,63	4,67	4,49	11,05	30	45	---	---
48	---	---	---	---	---	---	---	---	---
49	---	---	---	---	---	---	---	---	---
50	---	---	---	---	---	---	---	---	---
51	0,87	0,89	4,45	4,33	10,12	31	34	---	---
52	0,85	0,93	4,83	4,29	9,94	27	35	---	---
53	0,79	0,84	5,96	5,40	18,89	13	20	---	---
54	0,73	0,90	5,32	4,49	11,05	22	33	---	---
55	0,80	1,02	4,66	4,35	10,26	32	31	---	---
56	---	---	---	---	---	---	---	---	---
57	---	---	---	---	---	---	---	---	---
58	---	---	---	---	---	---	---	---	---
59	0,81	0,76	4,57	4,67	12,26	34	36	---	---
60	---	---	---	---	---	---	---	---	---
61	0,83	0,80	4,79	4,28	9,89	28	40	---	---
62	---	---	---	---	---	---	---	---	---
63	---	---	---	---	---	---	---	---	---
64	1,13	0,80	4,33	5,23	16,96	39	34	---	---
65	1,10	1,08	---	---	---	---	---	---	---
66	1,11	1,12	4,16	4,77	12,92	45	34	---	---
67	0,76	0,79	4,42	4,87	13,73	41	32	---	---
68	0,58	0,68	4,78	4,57	11,59	33	35	---	---
69	0,92	1,00	5,73	5,80	25,05	22	20	---	---
70	0,97	1,12	5,75	5,03	15,05	20	28	---	---
71	---	---	---	---	---	---	---	---	---
72	---	---	---	---	---	---	---	---	---
73	---	---	---	---	---	---	---	---	---
74	0,56	0,59	5,85	5,39	18,86	22	31	---	---
75	---	---	---	---	---	---	---	---	---
76	---	---	---	---	---	---	---	---	---
77	---	---	---	---	---	---	---	---	---
78	0,85	0,67	5,77	4,99	14,69	22	49	---	---
79	0,81	0,72	---	---	---	---	---	---	---

(Continuação)

Tabela A 3: Variação de parâmetros ao longo do tempo

Dia	F/M		TRS (dia)			SS Efl (mg/l)		IVL (mg/L)	
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 2'	R 1	R 2	R 1	R 2
80	0,51	0,47	5,69	4,71	12,48	28	62	---	---
81	0,44	0,56	6,54	5,27	17,40	15	36	---	---
82	0,63	0,74	6,77	4,94	14,31	9	41	88	92
83	0,70	0,68	6,17	5,15	16,13	20	45	---	---
84	0,75	0,69	5,77	4,85	13,57	25	51	117	109
85	0,73	0,70	5,83	4,67	12,21	24	56	---	---
86	---	---	---	---	---	---	---	---	---
87	0,74	0,66	5,91	4,86	13,61	24	55	---	---
88	0,50	0,56	5,63	4,37	10,38	28	59	---	---
89	0,70	0,77	---	---	---	---	---	116	96
90	---	---	---	---	---	---	---	---	---
91	---	---	---	---	---	42	52	---	---
92	---	---	---	---	---	---	---	---	---
93	---	---	---	---	---	---	---	---	---
94	---	---	---	---	---	---	---	---	---
95	1,34	1,16	4,75	4,47	10,94	36	50	241	295
96	---	---	---	---	---	---	---	---	---
97	1,06	0,87	6,79	5,21	16,75	9	45	105	160
98	---	---	---	---	---	---	---	---	---
99	1,13	1,00	5,81	5,24	17,10	24	40	144	156
100	0,96	0,83	5,31	5,15	16,21	35	46	---	---
101	---	---	---	---	---	---	---	---	---
102	---	---	---	---	---	---	---	---	---
103	0,75	0,84	5,99	5,73	23,80	22	33	100	160
104	0,69	0,43	5,35	5,65	22,43	27	39	121	182
105	---	---	---	---	---	---	---	---	---
106	0,94	0,79	5,33	5,52	20,53	37	40	85	139
107	1,13	0,93	4,89	5,73	23,73	42	31	---	---
108	---	---	---	---	---	---	---	---	---
109	---	---	---	---	---	---	---	---	---
110	0,82	1,22	6,74	5,35	18,31	12	29	---	---
111	---	---	---	---	---	---	---	---	---
112	0,86	0,85	6,43	5,48	19,98	14	32	117	148

Tabela A 4: Valores médios de DQO na Fase I.

Afluente 1 filtrado		Afluente 2 filtrado		Afluente 2 bruto	
M \pm dp	N	M \pm dp	N	M \pm dp	N
370 \pm 98	71	400 \pm 97	71	518 \pm 110	51

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

Tabela A 5: Valores médios de DQO obtidos na Fase I.

Efluente 1 filtrado		Efluente 2 filtrado	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
122 \pm 42	71	128 \pm 40	71

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

Tabela A 6: Valores médios de sólidos suspensos totais e voláteis nos tanques de aeração durante a Fase I.

Reator 1		Reator 2	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
SSTTA		SSTTA	
1424 \pm 348	71	1494 \pm 385	71
SSVTA		SSVTA	
1217 \pm 278	67	1298 \pm 358	67

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

Tabela A 7: Valores médios de sólidos suspensos nos efluentes (ESS) e de índice volumétrico de lodo (IVL) durante a Fase I.

Reator 1		Reator 2	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
ESS		ESS	
27 \pm 10	68	32 \pm 13	68
IVL		IVL	
107 \pm 27	36	112 \pm 42	36

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

ANEXO B

Tabela B 1: DQO filtrada e bruta e remoção de DQO

Dia	DQO mg/l				Remoção de DQO (%)	
	Afl 1	Afl 2	Efl 1	Efl 2	R 1	R 2
1	544	592	272	278	50	49
2	676	692	262	168	61	75
3	455	525	186	210	59	54
4	663	744	265	297	60	55
5	313	342	109	136	65	57
6	434	452	119	111	73	74
7	440	452	111	99	75	78
8	680	719	129	108	81	84
9	476	487	100	92	79	81
10	638	707	127	155	80	76
11	697	734	174	169	75	76
12	534	599	123	156	77	71
13	717	752	152	93	79	87
14	663	750	123	115	81	83
15	601	670	156	147	74	76
16	570	604	239	217	58	62
17	487	576	185	196	62	60
18	691	768	199	245	71	65
19	664	776	219	272	67	59
20	574	607	143	170	75	70
21	572	650	137	201	76	65
22	567	624	73	81	87	86
23	619	701	87	105	86	83
24	589	678	106	129	82	78
25	640	761	93	101	85	84
26	654	725	185	152	72	77
27	639	701	127	133	80	79
28	704	765	115	87	84	88
29	699	769	156	160	78	77
30	717	771	164	161	77	78
31	670	758	179	181	73	73

(continuação)

Tabela B 1: DQO filtrada e bruta e remoção de DQO

Dia	DQO mg/l			Remoção de DQO (%)		
	Afl 1	Afl 2	Efl 1	Efl 2	R 1	R 2
32	705	795	130	120	82	83
33	670	770	187	189	72	72
34	595	689	176	167	70	72
35	700	810	260	202	63	71
36	693	717	166	165	76	76
37	625	725	131	159	79	75
38	837	902	125	126	85	85
39	799	900	199	270	75	66
40	795	868	115	134	86	83
41	827	899	97	153	88	81
42	742	807	140	156	81	79
43	770	821	123	164	84	79
44	780	787	142	203	82	74
45	780	822	181	191	77	76
46	807	833	145	174	82	78
47	803	833	156	146	81	82
48	719	805	123	241	83	66
49	668	795	234	294	65	56
50	754	817	140	163	81	78
51	787	789	111	138	86	82
52	799	823	121	185	85	77
53	791	832	130	174	84	78
54	806	825	166	187	79	77
55	815	819	136	172	83	79
56	857	914	152	138	82	84
57	942	956	174	172	82	82
58	902	952	189	247	79	73
59	905	993	207	170	77	81
60	801	905	252	226	69	72
61	809	897	291	251	64	69
62	781	881	296	256	62	67
63	800	908	264	172	67	79
64	756	811	142	234	81	69

(continuação)

Tabela B 1: DQO filtrada e bruta e remoção de DQO

Dia	DQO mg/l			Remoção de DQO (%)		
	Afl 1	Afl 2	Efl 1	Efl 2	R 1	R 2
65	800	907	190	199	76	75
66	834	986	168	197	80	76
67	771	817	134	176	83	77
68	934	988	140	185	85	80
69	903	1029	140	142	84	84
70	899	962	127	157	86	83
71	940	1062	141	140	85	85
72	940	1015	161	144	83	85
73	950	1038	144	158	85	83
74	891	1029	133	180	85	80
75	840	866	132	154	84	82
76	874	974	140	163	84	81
77	842	859	142	160	83	81
78	889	967	144	155	84	83
79	880	942	154	160	83	82
80	860	948	146	166	83	81
81	893	966	152	183	83	80
82						

Tabela B 2: Sólidos totais, fixos e voláteis nos tanques de aeração								
Dia	STTA (mg/L)		SSVTA (mg/L)		IVL (ml/g)		SS efluente (mg/l)	
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2
1	1005	1035	950	1000	104	98	54	20
2	1155	1315	1035	1220	100	87	17	15
3	1200	1895	1050	1800	115	139	49	74
4	1192	1390	1085	1300	96	141	38	90
5	1215	1355	1175	1290	70	82	29	29
6	1290	1400	1145	1310	104	115	162	69
7	1278	1200	1176	1192	85	149	80	91
8	1229	1296	1133	1209	75	108	97	88
9	1235	1299	1100	1197	94	110	52	56
10	1359	1360	1135	1170	103	135	30	59
11	1465	1488	1203	1174	106	149	38	79
12	1497	1501	1191	1305	140	131	39	57
13	1305	1370	1155	1200	91	137	31	16
14	1670	1645	1480	1435	88	96	21	23
15	1740	1680	1475	1420	144	202	32	27
16	1522	1426	1369	1277	131	167	36	41
17	1340	1164	1268	1104	122	124	49	67
18	1236	1296	1140	1119	155	92	27	32
19	1204	1288	1124	1200	130	118	29	30
20	1240	1476	1108	1384	115	126	31	18
21	1180	1412	1120	1344	150	137	46	34
22	1096	1380	1036	1284	183	164	50	61
23	1005	1267	968	1109	142	121	28	31
24	1076	1336	1028	1276	122	101	24	19
25	972	1196	916	1120	106	175	47	51
26	1024	1203	902	1000	110	112	29	28
27	1056	1340	900	1152	120	109	29	36
28	1076	1464	909	1198	123	131	25	21
29	1220	1364	1091	1107	133	129	15	62
30	1392	1487	1155	1223	97	115	20	53
31	1900	1580	1788	1296	110	100	26	44

Tabela B 2: Sólidos totais e voláteis nos tanques de aeração,
Sólidos suspensos no efluente e índice Volumétrico de lodo

Dia	STTA (mg/L)		SSVTA (mg/L)		IVL (ml/g)		SS efluente (mg/l)	
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2
32	2080	2280	2005	2053	118	146	105	154
33	1880	2190	1677	1998	162	116	60	93
34	1962	2100	1703	1904	125	141	12	19
35	3100	2850	2540	2250	161	147	59	91
36	3330	3050	2780	2560	165	164	47	49
37	3550	2990	2980	2550	169	194	36	40
38	3510	3500	2650	2490	188	189	12	22
39	3340	2810	2890	2450	222	174	18	27
40	2960	3450	2360	2830	236	283	64	40
41	3240	2400	2690	2040	216	250	23	43
42	3280	2240	2890	2040	223	250	68	93
43	3640	2990	3000	2590	192	221	97	99
44	3480	3600	3210	3330	167	192	35	31
45	2940	3290	2320	2730	153	194	28	56
46	3240	2890	2910	2670	136	228	60	75
47	3000	2810	2780	2620	145	162	34	156
48	3060	2760	2750	2530	163	134	26	29
49	2620	2610	2030	2090	73	184	91	150
50	2055	2190	1840	1830	122	173	48	21
51	2090	2150	1520	1610	124	149	62	22
52	2440	2670	2030	2240	127	135	23	20
53	2520	2760	2120	2330	119	109	13	31
54	1835	2740	1610	2495	104	112	26	25
55	2010	2830	1815	2680	139	81	26	34
56	1620	2660	1255	2180	140	78	16	39
57	2265	2870	1690	2270	132	71	33	38
58	1610	2250	1330	1850	137	160	32	89
59	1240	1625	1020	1345	151	110	24	26
60	1300	1260	1035	1180	234	95	24	47
61	1490	2310	1270	2060	110	121	49	60
62	1570	2140	1440	2010	130	119	28	88
63	1550	1950	1340	1780	141	97	32	35
64	1480	2680	1350	2500	135	104	25	39

Tabela B 2: Sólidos totais e voláteis nos tanques de aeração, Sólidos suspensos no efluente e índice Volumétrico de lodo								
Dia	STTA (mg/L)		SSVTA (mg/L)		IVL (ml/g)		SS efluente (mg/l)	
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2
65	1520	2370	1390	2140	118	118	25	36
66	1840	2470	1680	2320	185	142	32	49
67	2040	2330	1890	2150	240	176	24	50
68	2470	2720	2260	2460	202	158	20	36
69	---	---	---	---	---	---	---	---
70	2430	3230	1940	2650	164	186	31	94
71	2740	3230	2710	3040	182	180	13	102
72	2580	3100	2390	2890	128	174	11	52
73	2600	3270	2450	3010	173	168	20	63
74	3580	3820	3300	3500	160	171	15	66
75	3460	3600	2400	3130	150	178	29	118
76	3330	3705	2860	3285	110	162	29	97
77	3470	3620	3010	3170	95	171	29	89
78	3320	3890	2760	3410	121	154	18	45
79	2445	3420	2175	3120	102	132	42	30
80	3250	3630	3000	3360	68	121	22	51
81	3380	3740	3120	3490	59	122	26	50
82	3090	3750	2890	3460	55	125	16	60

Tabela B 3: Valores médios de DQO na Fase II.

Afluentes 1 filtrado		Afluentes 2 filtrado	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
730 \pm 137	81	796 \pm 146	81

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

Tabela B 4: Valores médios de DQO obtidos na Fase II.

Efluentes 1 filtrado		Efluentes 2 filtrado	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
159 \pm 49	81	171 \pm 48	81

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

Tabela B 5: Valores médios de sólidos suspensos totais e voláteis nos tanques de aeração durante a Fase II.

Reator 1		Reator 2	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
SSTTA		SSTTA	
2027 \pm 872	81	2280 \pm 862	81
SSVTA		SSVTA	
1807 \pm 742	81	2013 \pm 762	81

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras

Tabela B 6: Valores médios de sólidos suspensos nos efluentes (ESS) e de índice volumétrico de lodo (IVL) durante a Fase II.

Reator 1		Reator 2	
M \pm dp	N	M \pm dp	N
ESS		ESS	
37 \pm 24	81	54 \pm 32	81
IVL		IVL	
135 \pm 41	36	143 \pm 42	41

Obs: M \pm dp: valor médio, mais ou menos desvio padrão.

N: número de amostras