

LUCIANA CERQUEIRA SOUZA

**TRATABILIDADE DE EFLUENTES PROVENIENTES DE DUAS
SEQÜÊNCIAS ECF DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE KRAFT DE
EUCALIPTO**

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

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL
2001
LUCIANA CERQUEIRA SOUZA

**TRATABILIDADE DE EFLUENTES PROVENIENTES DE DUAS
SEQÜÊNCIAS ECF DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE KRAFT DE
EUCALIPTO**

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

APROVADA: 31 de julho de 2001.

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Conselheiro)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Rafael K. Xavier Bastos

Dr^a. Ann Munteer

Prof. Cláudio Pereira Jordão

(Orientador)

A Deus, pela vida.

Aos meus pais, pelo incentivo, pela confiança e pelo apoio em todos os momentos.

Aos meus irmãos, pela amizade.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Laboratório de Celulose e Papel, pela oportunidade oferecida.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

À CENIBRA, pela proposta do projeto e pelo fornecimento das amostras, em especial ao Marcelo Moreira Costa, pela ajuda no decorrer do trabalho.

Ao professor Cláudio Mudado Silva, pelas sugestões, pelo aconselhamento e pelo entusiasmo durante o desenvolvimento da tese.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão, pela confiança no desenvolvimento da pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, pela atenção.

A todos do Laboratório de Celulose e Papel que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho, principalmente aos colegas Cassiano, Célio, Leandro, Gustavo, Arcanjo e Cassiana, pela amizade, pelo companheirismo e pela grande colaboração no desenvolvimento das pesquisas. Ao amigo José Luiz Pereira, pelo apoio.

À Eduarda, minha amiga de todas as horas; ao Rogério, pela amizade; ao Raphael, pelo companheirismo e pela coragem; ao amigo Mário, pelas conversas; e às minhas amigas de apartamento, Luciana, Sandra Lúcia, Cláudia e Andréia.

Às secretárias Marisa e Cida, pela atenção.

BIOGRAFIA

LUCIANA CERQUEIRA SOUZA, filha de Marcos Antonio Muniz Souza e Maria das Graças Cerqueira, nasceu no dia 31 de janeiro de 1977, em Itaperuna-RJ.

Em março de 1995, iniciou o curso de Química na Universidade Federal de Viçosa-MG, diplomando-se, em agosto de 1999, Bacharel e Licenciada em Química.

De agosto de 1996 a julho de 1999, desenvolveu trabalhos como estudante de iniciação científica, tendo como orientador o professor Cláudio Pereira Jordão.

Em setembro de 1999, iniciou o Programa de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em julho de 2001.

ÍNDICE

SÍMBOLOS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Poluição das águas pela indústria de celulose <i>kraft</i>	4
2.2. Recirculação dos filtrados do branqueamento	10
2.3. Tratamento dos efluentes líquidos	11
2.3.1. Princípios do tratamento biológico.....	12
2.3.2. Processo de lodos ativados	16
2.3.2.1. Reator em batelada seqüencial (RBS).....	18
2.4. Cinética de crescimento dos microrganismos	20
2.4.1. Curva de crescimento bacteriano	23
2.4.2. Crescimento bruto específico	25
2.4.3. Produção de sólidos.....	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1. Coleta e preservação dos efluentes	31
3.2. Caracterização dos efluentes	35
3.3. Instrumentos utilizados	36
3.4. Tratabilidade dos efluentes	36

3.4.1. Adaptação do lodo.....	38
3.4.2. Teste de eficiência dos sistemas	39
3.5. Cinética de crescimento da biomassa	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Caracterização dos efluentes	43
4.2. Tratabilidade do efluente	48
4.2.1. Adaptação do lodo.....	48
4.2.2. Eficiência do SISTEMA A	50
4.2.3. Eficiência do SISTEMA B	55
4.3. Cinética do crescimento microbológico.....	57
5. RESUMO E CONCLUSÕES	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

SÍMBOLOS

DQO = demanda química de oxigênio

DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio

AOX = halogênios orgânicos adsorvíveis

ECF = seqüência de branqueamento isenta de cloro gasoso

ITC = cozimento isotérmico

Estágios das seqüências de branqueamento:

C = cloro

D = dióxido de cloro

E = extração alcalina com hidróxido de sódio

O = oxigênio

H = hipoclorito de sódio

P = peróxido de hidrogênio

D_{HOT} = dióxido de cloro a quente

A = lavagem ácida

(C+D) = cloro e dióxido de cloro

(EO) = extração alcalina reforçada com oxigênio

(EOP) = extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio

(PO) = peróxido de hidrogênio pressurizado

RESUMO

SOUZA, Luciana Cerqueira, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2001. **Tratabilidade de efluentes provenientes de duas seqüências ECF de branqueamento de celulose *kraft* de eucalipto.** Orientador: Cláudio Pereira Jordão. Conselheiros: Cláudio Mudado Silva e Jorge Luiz Colodette.

O presente trabalho buscou simular, em escala de laboratório, um sistema de lodos ativados em batelada e em série, a fim de avaliar a tratabilidade dos efluentes provenientes de duas seqüências de branqueamento ECF, geradas em laboratório: A(EOP)D(PO) e $D_{HOT}(EOP)DP$. Foi realizado o mesmo estudo com um efluente industrial de branqueamento ECF de uma fábrica de celulose *kraft* de eucalipto. Inicialmente, os efluentes foram caracterizados e tratados biologicamente, e em seguida foram realizados testes para estimar os parâmetros cinéticos do crescimento biológico do sistema de tratamento empregado para cada efluente. Os efluentes apresentaram características próximas. O primeiro reator biológico foi eficiente quanto à remoção de DQO (73%), DBO_5 (98%) e AOX (50%), para ambos os efluentes, e compatível com os níveis atuais alcançados por fábricas de celulose *kraft* branqueada. Porém, o segundo reator biológico do sistema em série não foi eficiente, uma vez que praticamente toda matéria orgânica biodegradável existente nos efluentes foi consumida no primeiro reator. A taxa máxima de crescimento da biomassa estimada para o efluente gerado no laboratório foi de aproximadamente $1,3 d^{-1}$, enquanto o efluente industrial apresentou uma taxa

inferior, em torno de $0,6 \text{ d}^{-1}$. Os coeficientes de produção celular estimados para ambos os efluentes estudados foram próximos, em torno de $0,4 \text{ mgSSV mgDQO}^{-1}$. Este valor encontra-se próximo do disponível na literatura, para efluentes de celulose *kraft*. Quanto ao coeficiente de respiração endógena estimado, o efluente laboratorial apresentou valor próximo ao da literatura, $0,13 \text{ d}^{-1}$, já o efluente industrial apresentou um valor superior, em torno de $0,18 \text{ d}^{-1}$.

ABSTRACT

SOUZA, Luciana Cerqueira, M.S., Universidade Federal de Viçosa, July, 2001.
Treatability of two bleached ECF effluents of *kraft* pulp eucalyptus.
Advisor: Cláudio Pereira Jordão. Committee members: Cláudio Mudado Silva and Jorge Luiz Colodette.

This study tried to simulate in laboratory, a batch activated sludge system to treat two laboratory generated ECF bleaching effluents, A(EOP)D(PO) and D_{HOT}(EOP)DP as well as an industrial eucalyptus *kraft* pulp ECF bleaching effluent. The effluents were characterized, bio-treated and finally growth kinetics parameters of the biological system used to treat the effluents were estimated. The effluents had similar characteristics. The first biological reactor shaved efficient COD (73%), BOD (98%) and AOX (50%) removal for both effluents which was comparable to that observed for bleached *kraft* pulp mill effluents. However, the second biological reactor wasn't efficient because all effluent biodegradable organic material was oxidized in the first reactor. A estimate of the biomass maximum specific growth rate in the laboratory effluent was 1.3 d⁻¹, however the rate in the industrial effluent was 0.6 d⁻¹. The estimates of the yield coefficients in both effluents were similar, 0.4 mgVSS mgCOD⁻¹, and similar to values found in the literature for pulp effluents. The estimate of the endogenous decay coefficient in the laboratory effluent was similar to values reported in the literature, 0.13 d⁻¹, however that of the industrial effluent was higher, 0.18 d⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

As conseqüências da atividade industrial e do progresso tecnológico despertaram a consciência dos diversos setores da sociedade para a necessidade de preservar os recursos naturais do Planeta. Atualmente, pressionadas por essa tendência, as indústrias buscam adequar-se às exigências legais destinadas a proteger o meio ambiente, por meio de ações, como modificações do processo, que reduzam a geração de efluentes na fonte e viabilizem o reaproveitamento de insumos (RIBEIRO et al., 2000).

A indústria de celulose e papel é uma das maiores usuárias de água no mundo. Em 1959, uma indústria *kraft* de celulose utilizava, em média, um volume superior a 240 m³ de água para produzir 1 tonelada de polpa, porém este valor vem caindo a cada ano. Atualmente, no Brasil, o consumo médio de água é de aproximadamente 60 m³/tsa, sendo este valor maior em fábricas mais antigas ou naquelas em que há pouca preocupação com a disponibilidade de água fresca, tendendo a diminuir em fábricas mais modernas ou naquelas que apresentam limitações de captação e tratamento de água (SILVA, 1999).

Nas últimas décadas, as fábricas de celulose vêm buscando reduzir o consumo de água e, conseqüentemente, o volume gerado de efluentes líquidos a serem tratados e lançados no meio ambiente. Não somente por pressões ambientais, mas sobretudo por questões econômicas, tais esforços tendem a

ser intensificados em um futuro próximo. A reutilização de águas e a conservação ou recuperação de substâncias são de grande interesse, principalmente no setor de branqueamento, uma vez que é neste setor que se gera a maior carga de poluentes no efluente líquido de uma fábrica de celulose *kraft*.

Várias são as formas de reduzir o consumo de água no processamento industrial, sendo as mais comuns: i) a substituição de equipamentos e, ou, de processos que requerem grandes quantidades de água; e ii) a reciclagem e reutilização de efluentes setoriais. A reutilização de água no mesmo setor, ou em setores distintos, deve ser realizada após detalhado estudo sobre as conseqüências que esse procedimento pode acarretar no processo. O acúmulo de substâncias prejudiciais pode causar problemas graves de corrosão, incrustação e até mesmo deterioração na qualidade da polpa.

A redução no consumo de água pode ainda ter reflexos importantes na qualidade da água residuária, que é encaminhada para a estação de tratamento de efluentes.

Normalmente, a estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria de celulose e papel é constituída de um sistema de tratamento secundário (biológico), responsável pela degradação da matéria orgânica. A remoção da toxicidade e dos compostos organoclorados é também observada nos processos biológicos, enquanto a remoção de cor é pouco significativa nesses sistemas. Outros benefícios do uso do tratamento biológico na indústria de celulose são a redução da formação de espuma, a redução da turbidez dispersa, devido aos aditivos inorgânicos, e a eliminação da produção de lodo nos corpos receptores (SPRINGER et al., 1993).

A remoção dos compostos organoclorados é obtida por adsorção do lodo, hidrólise de moléculas grandes, biodegradação microbiana e oxidação pelo ar. A volatilização e oxidação por ar são consideradas independentes do contato celular. A maioria dos organoclorados presentes no efluente bruto é rapidamente absorvida após entrar em contato com o lodo. O restante dos organoclorados é, então, gradualmente removido do efluente bruto por oxidação

pelo ar e por biodegradação. Supõe-se que nas plantas de tratamento parte dos compostos organoclorados absorvidos é oxidada pelos microrganismos, sendo o restante removido junto com o excesso de lodo, representando os compostos removidos por biossorção (NOLASCO, 1997).

O tipo de tratamento biológico mais utilizado na indústria de celulose é o aeróbio, sendo mais freqüente o emprego de lagoas aeradas e o processo de lodos ativados.

O objetivo deste trabalho foi estudar a biotratabilidade de efluentes de branqueamento ECF de celulose *kraft*, por meio de um sistema de lodos ativados em batelada e em série, sendo um efluente laboratorial e um efluente industrial. O efluente laboratorial foi proveniente de duas seqüências de branqueamento ECF, A(EOP)D(PO) e D_{HOT}(EOP)DP. A primeira seqüência foi realizada com recirculação parcial dos filtrados, a fim de minimizar o volume de água fresca requerido nas lavagens durante o branqueamento e, conseqüentemente, reduzir a geração de efluentes nesse processo. A tratabilidade dos efluentes foi avaliada por meio da caracterização, da eficiência no tratamento e da estimativa dos parâmetros cinéticos do crescimento microbiológico do sistema de lodos ativados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Poluição das águas pela indústria de celulose *kraft*

O branqueamento é a principal fonte de poluição hídrica na indústria de celulose, podendo atingir valores superiores a 60% da carga orgânica do efluente da indústria. A matéria orgânica proveniente do branqueamento consiste da degradação e dissolução da lignina residual, das hemiceluloses e dos extrativos (HEIMBURGER et al., 1988). A utilização do cloro como agente de branqueamento tem sido criticada devido à geração de compostos organoclorados, devendo ser ressaltado que alguns podem ter relação direta com a toxicidade do efluente. Tais compostos podem apresentar características carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, e alguns são resistentes à degradação biológica. Recentemente, outros compostos, como os fitoesteróides, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e ácidos graxos clorados, têm despertado o interesse quanto aos potenciais efeitos contaminantes (SPRINGER et al., 2000).

Estudos com efluentes de fábricas de polpa *kraft* branqueada e não-branqueada mostraram evidências de enfraquecimento nas funções vitais de peixes expostos a esses efluentes (OIKARI e NAKARI, 1982) e de que elas causaram mortalidade de espécie de larvas de pesca após 72 horas de exposição, em concentrações de 8 a 20% (v/v) (BURTON et al., 1983). Estudos

conduzidos nos Estados Unidos e no Canadá, no início dos anos 90, demonstraram que a população de peixes que viviam a jusante das indústrias de celulose *kraft* branqueada apresentava retardo na maturidade sexual, mudança na reprodução dos peixes e depressão nas características sexuais secundárias (Munkittrick, citado por THOMPSON et al., 2000).

Independentemente do processo de fabricação utilizado, os efluentes da indústria de celulose são misturas complexas, constituídas de vários compostos químicos derivados de materiais extraídos de madeira, utilizadas durante a produção da polpa (NOLASCO, 1997).

A seguir, serão descritos os principais fundamentos do processo de produção de celulose *kraft* (Figura 1) e o tipo de efluente líquido gerado em cada setor.

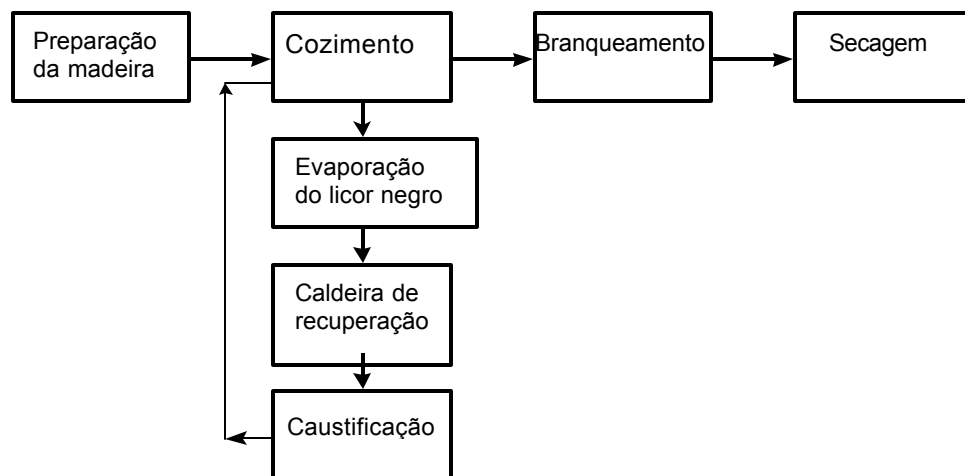


Figura 1 - Esquema do processo de produção de celulose *kraft*.

Preparação da madeira

A madeira, principal matéria-prima usada na indústria de celulose, é composta de fibras de celulose, carboidratos, amido e açúcares, bem como de lignina, que age como substância adesiva nas fibras de celulose (SPRINGER et al., 2000). As toras de madeira são descascadas, uma vez que a casca possui poucas fibras utilizáveis. O descascamento da madeira pode ser feito a seco ou

a úmido, devendo ser ressaltado que o segundo produz alta carga de poluentes hídricos. Posteriormente as toras são picadas em cavacos, reduzindo-as a fragmentos, de modo a facilitar a penetração do licor de cozimento.

Os despejos líquidos gerados na preparação da madeira apresentam sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, toxidez e pH em torno de 7.

Cozimento

O objetivo do cozimento é separar as fibras de celulose e hemicelulose de outros componentes da madeira (lignina e extrativos, entre outros), em condições que as deixem o mais puras possível e sem danos. No processo *kraft* de produção de celulose, os cavacos selecionados por meio de peneiramento são encaminhados para os digestores, que são reatores pressurizados a temperaturas entre 160 e 180⁰C, nos quais são introduzidos reagentes químicos, como o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio (licor de cozimento), sendo a lignina despolimerizada e dissolvida.

Os reagentes químicos e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira são denominados licor negro. Posteriormente, esse licor é concentrado por meio de evaporação e, então, queimado em caldeira de recuperação, com o objetivo de gerar energia e recuperar os compostos inorgânicos que serão reutilizados no processo industrial. A fração inorgânica, denominada licor verde, é coletada no fundo da caldeira, seguindo para o processo de caustificação, em que é transformada novamente em licor de cozimento.

O ciclo de recuperação do licor ocorre em circuito fechado, o que torna o processo economicamente viável e elimina uma fonte potencial de poluição da água. O processo de polpação termina quando a polpa ainda contém entre 5 e 10% de lignina, pois a deslignificação mais extensa pode danificar a fibra e prejudicar a qualidade da polpa.

As principais fontes de poluição hídrica nessa etapa do processo são os condensados contaminados, ricos em material orgânico, especialmente metanol e compostos reduzidos de enxofre, provenientes dos digestores, dos evaporadores e das unidades de recuperação.

Os condensados contaminados podem ser tratados por meio de arraste por vapor em colunas de destilação (*stripping*), de forma a serem reutilizados em outras etapas do processo ou enviados para a estação de tratamento de efluentes.

Branqueamento

No branqueamento, a lignina residual é removida por meio de aplicação de reagentes químicos em múltiplos estágios, que purificam a celulose e removem a cor da polpa, sendo esta remoção o principal objetivo dessa etapa. As seqüências de branqueamento podem variar, mas normalmente são estágios ácidos, com a utilização de cloro e dióxido de cloro, combinados ou não, seguidos de estágios alcalinos, com a utilização de hidróxido de sódio, oxigênio e peróxido de hidrogênio, combinados ou não. Entre cada estágio, a polpa pode ser lavada com água fresca, com o filtrado do estágio seguinte ou com água do processo como água branca, proveniente da máquina de papel ou do condensado contaminado, proveniente da caldeira de recuperação. Os filtrados dos estágios ácidos e alcalinos são despejados na forma de efluentes, considerados como as principais fontes de material orgânico (ricos em ligninas e subprodutos clorados), contribuindo com a maior parcela de poluentes da indústria de celulose *kraft*.

Os objetivos gerais de alguns estágios de seqüências de branqueamento estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Funções gerais de alguns estágios de branqueamento

Estágios de Branqueamento	Função
Cloro - C	Oxida a lignina
Ácido - A	Hidrólise em condições seletivas de estruturas químicas da fibra, como os ácidos hexenurônicos
Dióxido de cloro - D	Oxidação, descoloração e solubilização da lignina
Dióxido de cloro - D_{HOT}	Deslignificação e hidrólise dos ácidos hexenurônicos
Peróxido de hidrogênio - P	Deslignificação e agente de branqueamento
Peróxido de hidrogênio pressurizado - PO	Deslignificação
Extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio – EOP	Hidrólise da clorolignina e remoção da lignina potencialmente solúvel, proveniente do estágio de oxidação ácida anterior. Reativação da polpa para futura oxidação

Alguns processos de branqueamento têm sido usados em indústrias que não utilizam cloro gasoso e nem reagentes à base de cloro, e sim outros agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, o ozônio, o oxigênio, as enzimas e, ou, a combinação entre eles. Esses processos são denominados seqüências de branqueamento TCF, isto é, sem reagente à base de cloro. No entanto, a polpa TCF ainda não atingiu o grau de qualidade desejada, apresentando alvura e resistência inferiores quando comparadas às das polpas obtidas por seqüências que empregam o cloro e, ou, o dióxido de cloro no branqueamento. Outro aspecto é o custo de produção, ainda muito elevado em relação ao da polpa convencional.

Segundo DENCE e REEVE (1996), a conversão das seqüências de branqueamento para ECF (seqüências que não utilizam o cloro gasoso) e TCF, quanto aos efeitos subletais em peixes devido à produção de compostos clorados persistentes e bioacumulativos nos efluentes, tem mostrado que não apenas peixes expostos a efluentes de seqüências de branqueamento ECF, mas também aqueles expostos a efluentes de fábricas de celulose TCF apresentam alteração em seus sistemas reprodutivos. Assim, tais alterações não são necessariamente causadas pelos compostos organoclorados dos efluentes do branqueamento, mas, provavelmente, pelos extrativos ou pelas substâncias naturais da madeira, como os aldeídos alifáticos, as cetonas, os ácidos resinóicos e os ácidos graxos insaturados (STAUBER et al., 1996).

Secagem

Neste setor, a polpa é seca e embalada, ou segue para a máquina de papel nas fábricas integradas.

O Quadro 2 mostra a quantidade de efluente líquido gerado em cada setor da fábrica, em termos de volume, sólidos suspensos, DBO₅ e AOX.

Quadro 2 - Caracterização dos efluentes líquidos gerados no processo de produção de celulose *kraft*

Processo de Produção	Volume (m³ tsa⁻¹)	Sólidos Suspensos (kg tsa⁻¹)	DBO₅ (kg tsa⁻¹)	AOX (kg tsa⁻¹)
Preparação da madeira	1,3 - 6,0	1,0 - 30,0	0,1 - 5,0	—
Digestor	1,2 - 2,0	0,3 - 0,6	0,8 - 1,2	—
Linha de fibras	3,0 - 7,0	3,5 - 6,0	5,0 - 8,0	—
Evaporação	0,5 - 2,0	0,1 - 0,5	0,2 - 1,0	—
Caldeira de recuperação	1,0 - 2,0	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	—
Caustificação	1,0 - 2,0	2,0 - 4,0	—	—
Branqueamento	15 - 30	3,0 - 5,0	3,5 - 5,0	0 - 7,0

Secagem	4,0 -7,0	2,0 - 3,5	0,5 - 2,0	—
---------	----------	-----------	-----------	---

As fábricas de celulose estão investindo bastante na redução dos volumes de efluentes despejados, sejam elas ECF ou TCF, integradas ou não às indústrias de papel.

2.2. Recirculação dos filtrados do branqueamento

A reutilização de águas e a conservação ou recuperação de substâncias são conhecidas como fechamento de circuito. Este processo diminui o volume e a carga da demanda química de oxigênio (DQO) e dos compostos clorados dos efluentes que vão para a estação de tratamento. Em um sistema convencional, o efluente é lançado diretamente na estação de tratamento. O processo de fechamento de circuito é de grande interesse, principalmente no setor de branqueamento, pois neste setor é gerado o maior volume de efluente líquido de uma fábrica de celulose *kraft*. A perda de fibras, que ocorre no processo e é normalmente enviada juntamente com o efluente para a ETE, é minimizada diante da recirculação dos efluentes.

Em 1967, W. Howard Rapson propôs a recirculação de todo efluente gerado no processo, tendo como consequência a eliminação da coleta de água fresca. A primeira aplicação dessa idéia foi em Thunder Bay, Ontario, na antiga Great Lakes Forest Products Limited. Os efluentes clorados e alcalinos eram recirculados para o ciclo de recuperação do licor negro. A evaporação do licor branco era usada para remover o cloreto de sódio do ciclo do licor, e o filtrado alcalino do branqueamento era usado para diluir o licor branco concentrado antes de ir para os digestores (REEVE, 1984).

Vários problemas são causados pela recirculação dos efluentes do branqueamento no processo *kraft*, incluindo o acúmulo de contaminantes denominados elementos não-processáveis. Estes elementos são introduzidos aleatoriamente no processo por meio da madeira, da água e, ou, dos insumos químicos utilizados. Além disto, ocorre um aumento considerável na concentração de cloretos. A presença de cloretos e de elementos não-processáveis causa problemas ao processo, como a formação de depósitos,

que provoca entupimento, corrosão e desgaste de tubulações e equipamento, sobretudo na área de recuperação (SILVA, 1997).

O fechamento de circuito, no entanto, nem sempre representa uma solução final para os problemas com os efluentes, devendo ser complementado com um sistema de tratamento externo da água residual (GONÇALVES e NEVES, 1995).

A maioria das fábricas de polpa branqueada vem tentando utilizar o processo de recirculação dos filtrados do branqueamento. Porém, a utilização desse processo deve ser minuciosamente pesquisada, pois existem vários problemas estratégicos e operacionais causados por essa implementação (BLOMBÄCK et al., 1999).

A tributação dos recursos hídricos no Brasil, em fase de regulamentação, é outro fator motivador para implementação de projetos de fechamento de circuitos e otimização de água fresca (RIBEIRO et al., 2000).

2.3. Tratamento dos efluentes líquidos

Os processos empregados para o tratamento de águas residuárias dependem das características físico-químicas do efluente não-tratado, da qualidade requerida para o efluente tratado, dos custos operacionais e das exigências futuras da qualidade da água-padrão.

Em fábricas de celulose, o tratamento de efluentes líquidos é basicamente composto por tratamento preliminar, primário e secundário, podendo conter, ainda, tratamento terciário. Este tratamento visa a remoção da cor e melhora a qualidade do efluente proveniente do tratamento secundário, porém é raramente adotado. Muitas vezes, o tratamento secundário é suficiente para enquadrar os efluentes dentro os padrões estabelecidos para o lançamento em corpo receptor, de acordo com a legislação vigente (SILVA, 1999).

No Estado de Minas Gerais, o COPAM (Conselho Permanente do Meio Ambiente) estabeleceu limites para o lançamento de efluentes líquidos. Os limites de maior relevância para os efluentes da indústria de celulose são: pH

entre 6 e 9, temperatura $< 40^{\circ} \text{C}$, DBO $< 60 \text{ mg L}^{-1}$, DQO $< 90 \text{ mg L}^{-1}$ e sólidos suspensos $< 60 \text{ mg L}^{-1}$. Não foram estabelecidos limites para o AOX.

Dois tipos de tratamentos preliminares são normalmente adotados em fábricas de produção de celulose: resfriamento e remoção de sólidos grosseiros.

O tratamento primário visa a remoção de sólidos em suspensão, sendo normalmente efetuado pela decantação, e, em alguns casos, por flotação, atingindo remoção superior a 80% (SILVA, 1999).

No tratamento secundário (ou biológico), o objetivo principal é a remoção da matéria orgânica biodegradável, ocorrendo, muitas vezes, a remoção de compostos organoclorados e a redução de toxidez.

2.3.1. Princípios do tratamento biológico

São considerados biológicos os processos que dependem da ação de microrganismos e que procuram reproduzir, em dispositivos racionalmente projetados, os fenômenos observados na natureza, condicionando-os em espaço e tempo economicamente viáveis (RODRIGUES, 2000).

A matéria carbonácea presente nos efluentes a serem tratados é dividida, quanto à sua biodegradabilidade, em inerte ou biodegradável. A matéria orgânica não-biodegradável solúvel não sofre transformações, deixando o sistema na mesma concentração em que entrou, enquanto a particulada (em suspensão) é envolvida pela biomassa, sendo removida conjuntamente com o lodo. A matéria orgânica biodegradável sofre alterações no sistema. A rapidamente biodegradável geralmente se apresenta na forma solúvel e consiste de moléculas simples, que podem ser utilizadas diretamente pelas bactérias heterotróficas. Normalmente, a matéria orgânica lentamente biodegradável apresenta-se na forma particulada e não é utilizada diretamente pelas bactérias, sendo necessária sua conversão em matéria solúvel, por meio da atuação de enzimas extracelulares (VON SPERLING, 1996).

As reações aeróbias para estabilização da matéria orgânica carbonácea ocorrem em três etapas, simultaneamente:

Etapa inicial: *oxidação (produção de energia)*

CHONS + O₂ + bactérias → CO₂ + NH₃ + outros + energia
(matéria orgânica)

Etapa assimilatória: *síntese (produção de material celular)*

CHONS + O₂ + bactérias + energia → C₅H₇NO₂
(material celular)

Etapa endógena: *auto-oxidação*

C₅H₇NO₂ + 5O₂ → 5CO₂ + NH₃ + 2H₂O + energia

A compreensão da microbiologia do tratamento de efluentes é, portanto, essencial para a otimização do projeto e a operação dos sistemas de tratamento biológico. Os principais organismos envolvidos no tratamento são bactérias não-filamentosas e filamentosas, protozoários ciliados, flagelados e rizópodes e micrometazoários dos grupos dos anelídeos, rotíferos, nematóides e tardígrafos. O equilíbrio dinâmico entre as diversas populações microbianas garante a estabilidade e eficiência do sistema (JENKINS et al., 1993). As bactérias são as mais importantes na estabilização da matéria orgânica. As bactérias, por não apresentarem núcleo diferenciado (procariotas), são consideradas seres mais simples. Apesar de as algas, os fungos e os protozoários serem também seres simples, apresentam núcleo diferenciado (eucariotas) (Silva e Sasson, 1993, citados por VON SPERLING, 1996).

No tratamento biológico, a matéria orgânica biodegradável serve como fonte de energia e carbono para os microrganismos.

Em termos da fonte de carbono, os organismos podem ser autótrofos, em que a fonte de carbono é o gás carbônico, ou heterótrofos, em que a fonte de carbono é a matéria orgânica. Em termos de fonte de energia, os organismos podem ser fototróficos, em que a fonte é a energia luminosa, ou quimiotróficos, em que a fonte é a energia de reações químicas. Os organismos responsáveis pela maior parte das reações que ocorrem no tratamento biológico são quimioheterótrofos.

As bactérias podem ser ainda classificadas como aeróbias, facultativas ou anaeróbias. Os microrganismos aeróbios só se desenvolvem na presença de oxigênio livre no meio, enquanto os facultativos se desenvolvem tanto em ambientes que apresentam oxigênio livre como naqueles que são isentos de oxigênio livre. Os anaeróbios só se desenvolvem em ambientes sem oxigênio.

As bactérias constituem o grupo de maior presença e importância nos sistemas de tratamento biológico. Considerando que a principal função de um sistema de tratamento é a remoção da DBO, as bactérias heterotróficas são os principais agentes deste mecanismo. No entanto, além de desempenharem o papel de depuradores da matéria orgânica, as bactérias possuem a propriedade de aglomerar-se em unidades estruturais, como flocos, biofilmes ou grânulos (VON SPERLING, 1996).

As principais ações dos protozoários no tratamento dos efluentes são o consumo de matéria orgânica e o consumo de bactérias livres, auxiliando na depuração do lodo. De acordo com La Rivière (1977) e Horan (1990), citados por VON SPERLING (1996), embora os protozoários contribuam para a remoção da matéria orgânica, sua principal atuação no tratamento se dá pela atividade predatória que exercem sobre as bactérias livremente suspensas no meio líquido. Essas bactérias que não participam do floco encontram-se em suspensão no meio e não são removidas na decantação final, contribuindo, desta forma, para a deteriorização do efluente final em termos de sólidos em suspensão, de matéria orgânica (das próprias bactérias) e mesmo de patogênicos. Geralmente, a presença de protozoários no tratamento biológico pode estar relacionada com a eficiência do tratamento e a qualidade do efluente final (JENKINS et al., 1993).

A eficiência nos processos de tratamento biológico é dependente da temperatura. Esta variável não só influencia as atividades metabólicas dos microrganismos, como também causa efeitos nas taxas de transferência de gases e altera as características dos sólidos biológicos (METCALF e EDDY, 1991). As bactérias podem ser classificadas em psicrófilas (de -10 a +30°C), mesófilas (de 20 a 50°C) e termófilas (de 45 a 75°C), porém a maioria das

bactérias nas plantas de tratamento de efluentes é mesofílica (SPRINGER, 1993). A temperatura ideal em plantas de lodos ativados para efluentes de indústria de celulose e papel está entre 35 e 37°C, havendo a necessidade de um resfriamento para efluentes com temperaturas superiores a 40°C (HYNNINEN, 1998).

O pH também é um fator importante no crescimento bacteriano. A maior parte das bactérias não sobrevive em valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0, estando o pH ótimo em torno da neutralidade (de 6,5 a 7,5) (METCALF e EDDY, 1991).

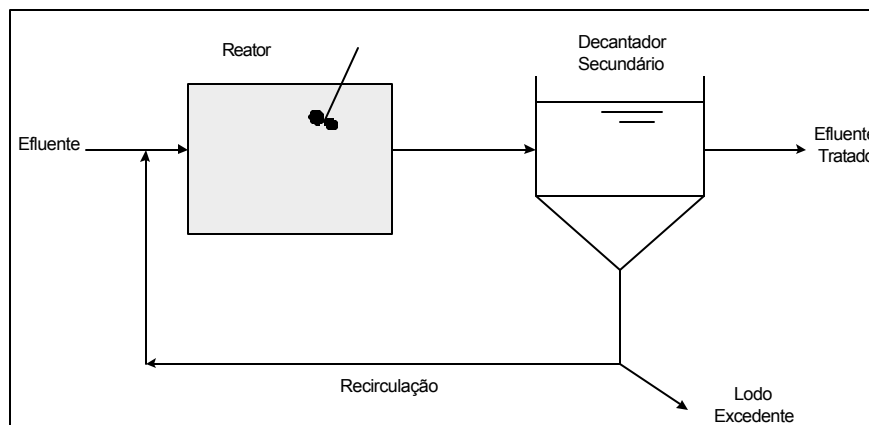
Alguns compostos tóxicos, como fenóis, organoclorados, cianetos, sulfetos e metais pesados, acima de certa concentração podem inibir o crescimento bacteriano. Na maioria dos casos, a população de bactérias pode ser adaptada na presença de um composto tóxico e aprender a tolerá-lo a concentrações mais altas, sem inibição (SPRINGER, 1993).

Os macronutrientes nitrogênio e fósforo são essenciais para se obter sucesso em sistemas de tratamento biológico. Outros macronutrientes necessários são carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre. Os micronutrientes essenciais no processo incluem o ferro, manganês, cobre, cobalto, magnésio, potássio e cálcio. Em geral, os efluentes da indústria de celulose contêm quantidades suficientes desses micronutrientes, porém eles requerem a adição de certas quantidades de nitrogênio e fósforo, o que, em sistemas convencionais de lodos ativados, obedece à relação $DBO_5:N:P$ igual a 100:5:1, dependendo das condições da planta de tratamento (SPRINGER, 1993). A quantidade de nitrogênio e fósforo requerida para alcançar um tratamento eficiente é calculada a partir da relação estequiométrica da matéria orgânica presente no efluente que está sendo degradada com a biomassa que está sendo produzida (GRADY, 1999).

O fósforo atua como função vital na transferência de energia no interior das células vivas, enquanto a principal função do nitrogênio é como constituinte das proteínas e dos ácidos nucleicos (DNA e RNA).

2.3.2. Processo de lodos ativados

A tecnologia dos lodos ativados é um processo biológico no qual o efluente não-tratado e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados em reatores biológicos. O lodo biológico é separado do efluente tratado por sedimentação em decantadores secundários (PESSÔA e JORDÃO, 1982). Esses sólidos são parcialmente reciclados para o tanque de aeração, elevando a concentração de biomassa e contribuindo para uma maior eficiência do processo. Parte do lodo é retirada e segue para tratamento específico, antes do destino final, por exemplo: adensamento, estabilização e desidratação. A taxa do retorno da biomassa depende da eficiência que se deseja no reator e de outras considerações relacionadas com o crescimento cinético (METCALF e EDDY, 1991). O ambiente aeróbio é alcançado pelo uso de difusores ou por aeração mecânica, que também serve para manter o sistema em completo regime de mistura. A Figura 2 ilustra um esquema de lodos ativados.



Fonte: METCALF e EDDY (1991).

Figura 2 - Fluxograma típico de um sistema convencional de lodos ativados.

A biomassa consegue ser facilmente separada no decantador secundário devido à sua propriedade de flocular, pois as bactérias possuem uma matriz gelatinosa, o que permite a aglutinação das bactérias e de outros microrganismos, como os protozoários. O floco possui maiores dimensões, o

que facilita a sedimentação. A propriedade de separação dos sólidos (biomassa) em um sistema de lodos ativados é dependente do tipo, da abundância, das condições e das formas de crescimento das bactérias filamentosas. Quando o lodo biológico apresenta um balanço entre os organismos formadores de flocos e as filamentosas, consegue-se um floco ideal de boa sedimentabilidade. Porém, um lodo que não apresenta filamentosas, com flocos fracos e pequenas partículas dispersas, não possui características ideais para decantar. Da mesma forma, quando existe excesso de filamentosas e os flocos são grandes e fortes, ocorre o fenômeno chamado de *bulking* filamentoso, e o lodo não consegue sedimentar (JENKINS et al., 1993).

A recirculação da biomassa, comumente conhecida como lodo biológico, permite manter altas concentrações de microrganismos no tanque de aeração (2.000-6.000 mg L⁻¹). O tempo de retenção hidráulico é definido como o tempo médio de permanência do líquido no tanque de aeração, podendo ser relativamente reduzido (6-8 horas), devido à alta concentração de biomassa no reator. Os tanques de aeração geralmente possuem profundidade de 4-5 m e requerem áreas relativamente pequenas (SILVA, 1999). No entanto, devido à recirculação dos sólidos, estes permanecem no sistema por tempo superior ao do líquido. O tempo de retenção dos sólidos é denominado idade do lodo. É a maior permanência das células no sistema que garante a elevada eficiência dos sistemas de lodos ativados, uma vez que a biomassa tem tempo suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica. A operação desse sistema é complexa e demanda controle intenso das condições no reator biológico.

O sistema de lodos ativados atinge alta eficiência de remoção de matéria orgânica, com redução média na ordem de 90 a 95 % de DBO₅ e de 40 a 60 % de DQO (HEIMBURGER et al., 1988).

O processo de lodos ativados foi desenvolvido na Inglaterra, por Arden e Lockett, em 1914, e recebeu esse nome pelo fato de envolver a produção de biomassa ativa capaz de estabilizar aerobicamente efluentes. Desde a sua concepção, sofreu diversas modificações na sua forma, dando origem às variantes conhecidas atualmente (BRILLE, 1979, METCALF e EDDY, 1991):

mistura completa, aeração escalonada, aeração modificada, estabilização por contato, aeração prolongada, processo Krause, aeração de alta taxa e sistemas de oxigênio puro. No entanto, o mais utilizado em fábricas de celulose é o processo convencional (SILVA, 1999).

O processo de lodos ativados pode ser classificado em lodo ativado convencional ou de aeração prolongada, quanto à idade do lodo. Quanto ao fluxo, o processo pode ser de fluxo contínuo ou de fluxo intermitente (batelada).

2.3.2.1. Reator em batelada seqüencial (RBS)

Os processos que envolvem lodos ativados com alimentação intermitente ou em batelada, mais conhecidos como RBS (reator em batelada seqüencial), têm sido propostos como alternativa aos processos contínuos convencionais.

No reator em batelada seqüencial (RBS), a biomassa encontra-se em suspensão, tal como ocorre no processo de lodos ativados. No entanto, as etapas do processo, ou seja, a decantação primária, a oxidação biológica e a decantação secundária, ocorrem em um único tanque, onde a reação e a separação processam-se em diferentes momentos. Tal processo é conseguido por meio de ciclos de operação com duração definida. Deste modo, o RBS pode ser considerado um processo periódico, isto é, as condições do meio variam com o tempo (CYBIS, 1995).

O RBS pode ser composto por um ou mais tanques, devendo ser ressaltado que no tratamento biológico de efluentes ocorrem, em cada tanque, as cinco operações básicas, de acordo com sua função primária: enchimento ou alimentação (entrada de efluente bruto ou decantado no reator), reação (aeração/mistura da massa líquida contida no reator), clarificação ou sedimentação (sedimentação e separação dos sólidos em suspensão do efluente tratado), retirada do efluente ou descarga (retirada do efluente tratado do reator) e repouso (ajuste de ciclo e remoção do lodo excedente). O número de tanques utilizados para o tratamento de resíduos dependerá, essencialmente, das necessidades volumétricas do efluente a ser tratado.

Enchimento/alimentação

Durante a alimentação, o efluente é adicionado à biomassa, isto é, aos microrganismos responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica. Nesta fase, a alimentação do processo pode ser estática, misturada ou aerada, dependendo dos objetivos do tratamento.

O enchimento sem agitação/aeração resulta em consumo mínimo de energia e elevadas concentrações do substrato no final desta fase. Se houver agitação durante essa fase, a concentração de substrato e a concentração de oxigênio dissolvido variam durante este período.

Se a alimentação for aerada, iniciam-se reações aeróbias, com redução no tempo do ciclo, obtendo-se ao final da operação concentrações mais baixas de substrato. Tal procedimento pode ser de interesse, caso os constituintes biodegradáveis no efluente sejam tóxicos a altas concentrações (KETCHUM, 1997).

O tempo de retenção hidráulica pode variar de 12 a 24 horas, dependendo das características do efluente e dos objetivos a que se destina o tratamento. O volume total de um RBS inclui o volume ocupado pela biomassa sedimentada e o ocupado pelo efluente a ser tratado, ou seja, o volume obtido ao final da alimentação. Segundo METCALF e EDDY (1991), o volume adequado de biomassa, nos tratamentos que envolvem lodos ativados, corresponde a 20% do volume total do reator.

Reação

As reações que se iniciaram durante a fase de enchimento são completadas durante a fase de reação. Durante esta fase, a biomassa pode ser misturada e aerada, de acordo com os objetivos operacionais.

Clarificação/sedimentação

Nesta fase, os sólidos são sedimentados em condições quase perfeitas, devido à inexistência de fluxo na entrada do reator. O tempo de operação típico para esta fase varia de 0,5 a 1h30.

Retirada do efluente ou descarga

O efluente clarificado/tratado é removido. Feito isto, a biomassa permanece em repouso no reator, até que se inicie o próximo ciclo. Esta fase é

necessária quando são utilizados sistemas de tanques múltiplos, podendo também ser utilizada para possível adição de lodo, perdido durante a descarga, ou para a retirada do excesso de lodo (Aurora *et al.*, 1985, citados por FREIRE, 1999).

2.4. Cinética de crescimento dos microrganismos

As indústrias que geram efluentes usam reatores em batelada para estimar a taxa máxima de oxidação do substrato e o crescimento das bactérias (POLLARD, 1998).

Para que se obtenha um sistema de tratamento biológico eficaz, é necessário o entendimento dos princípios básicos que governam o crescimento dos microrganismos. Grande parte das reações que ocorrem no tratamento de efluentes é lenta, e a consideração da sua cinética é, então, importante. A taxa de reação é o termo usado para descrever o desaparecimento ou a formação de um composto ou espécie química. A relação entre a taxa de reação, a concentração do reagente e a ordem da reação é dada pela expressão:

$$r = kC^n \quad (1)$$

em que

r = taxa de reação ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$);

k = constante de reação (d^{-1});

C = concentração do reagente (g L^{-1}); e

n = ordem de reação.

A reação pode ser de ordem zero, primeira ordem ou segunda ordem. Na reação de ordem zero, a taxa de reação independe da concentração do reagente, ou seja, ela é a mesma para qualquer concentração do reagente. A de primeira ordem possui uma taxa de reação diretamente proporcional à concentração do reagente, enquanto a de segunda ordem possui taxa de reação proporcional ao quadrado da concentração do reagente.

As ordens de reação mais freqüentemente encontradas em tratamento de esgotos são as de ordem zero e de primeira ordem. As reações de segunda ordem podem ocorrer no caso de alguns despejos industriais específicos.

Ainda não se sabe o suficiente sobre os mecanismos de crescimento da biomassa, logo não existe uma equação mecanística que caracterize exatamente o crescimento. Portanto, têm-se observado os efeitos dos diversos fatores que interferem no crescimento e tentou-se ajustar as equações empíricas às observações.

A equação com precedência histórica e de melhor aceitação é a proposta por Monod (GRADY et al., 1999). A equação da taxa de reação do substrato proposta é dada por:

$$r = r_{\text{máx}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (2)$$

em que

r = taxa de reação ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$);

$r_{\text{máx}}$ = taxa máxima de reação ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$);

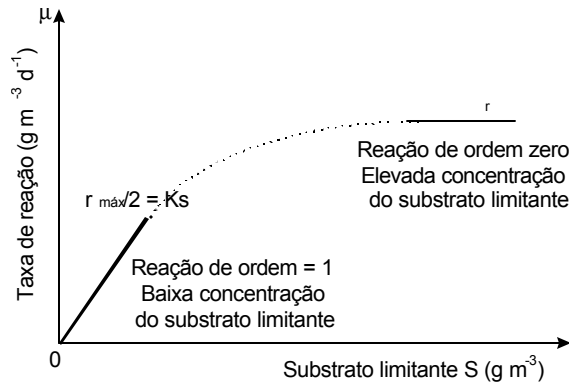
S = concentração do substrato limitante (g L^{-1}); e

K_s = constante de saturação (g L^{-1}), isto é, a concentração do substrato na qual a taxa de reação $r = r_{\text{máx}}/2$ (VON SPERLING, 1996).

A equação de Monod tem bastante similaridade com a equação de cinética enzimática de Michaelis-Menten. Enquanto esta última é baseada nas taxas de reações químicas catalisadas por enzimas e tem base mecanística, a equação de Monod é estritamente empírica. Apesar de essa aproximação não ser cegamente aceita, é ainda a mais usada (GRADY, 1999).

No início de uma reação de decomposição do substrato (matéria orgânica), quando a sua concentração é ainda elevada, não há limitação do mesmo no meio, e a taxa de remoção global aproxima-se da cinética de ordem zero. À medida que o substrato passa a ser consumido, a taxa de reação começa a decrescer, caracterizando uma região de transição, ou de ordem mista. Quando a concentração de substrato torna-se baixa, a taxa de reação

passa a ser limitada pela sua pouca disponibilidade no meio. Nestas condições, a cinética ocorre como em primeira ordem. A Figura 3 representa a reação de saturação segundo Michaelis-Menten.



Fonte: VON SPERLING (1996).

Figura 3 - Representação das condições extremas na reação de saturação (cinética de Michaelis- Menten).

A cinética da reação da matéria orgânica remanescente (DBO remanescente) é freqüentemente modelada segundo uma reação de primeira ordem. A equação da progressão da DBO remanescente pode ser expressa de acordo com a seguinte equação diferencial:

$$\frac{dS}{dt} = -K.S \quad (3)$$

em que

S = concentração de substrato (DBO) remanescente (mg L⁻¹);

t = tempo (dia); e

K = coeficiente de reação (dia⁻¹).

A taxa de oxidação da matéria orgânica é proporcional à matéria orgânica ainda remanescente (S), em um tempo t qualquer. Assim, quanto maior a DBO, mais rapidamente se processará a taxa de estabilização. Após um certo tempo, em que a concentração de DBO estiver reduzida pela

estabilização, a taxa de reação será menor, em virtude da menor concentração da matéria orgânica (VON SPERLING, 1996).

A temperatura ideal é muito importante para se conseguir atingir a eficiência desejada no processo de tratamento biológico. O efeito da temperatura nas taxas de reação dos processos biológicos é expresso da seguinte forma:

$$\frac{r_T}{r_{20}} = \theta^{(T-20)} \quad (4)$$

em que

r_T = taxa de crescimento à temperatura T;

r_{20} = taxa de crescimento à temperatura de 20°C; e

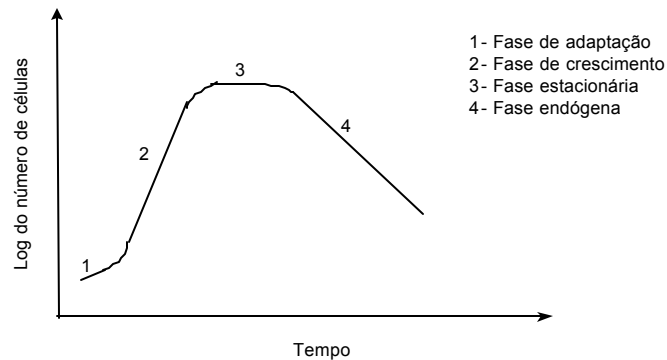
θ = coeficiente da atividade da temperatura.

Os valores de θ para processo de lodos ativados varia de 1,00 a 1,04 para esgoto doméstico (METCALF e EDDY, 1991). Em plantas biológicas de fábricas de celulose *kraft* à temperatura entre 15 e 37°C, o valor de θ é 1,072 (SPRINGER, 1993).

2.4.1. Curva de crescimento bacteriano

As bactérias geralmente se reproduzem por fissão binária, ou seja, por divisão: uma célula se divide em duas novas células. O tempo para ocorrer a divisão é de alguns minutos até dias.

A curva típica do crescimento bacteriano pode ser representada conforme a Figura 4.



Fonte: VON SPERLING (1996).

Figura 4 - Curva típica do crescimento bacteriano.

Durante a fase de adaptação, as bactérias estão ajustando-se enzimaticamente ao novo substrato. Essa fase pode ser reduzida, caso as bactérias já tenham adquirido o necessário emparelhamento enzimático. Na fase de crescimento exponencial, as células se dividem em uma taxa constante, em que não há limite de substrato e nutrientes. Nestas condições, o número de células aumenta exponencialmente e cresce linearmente com o tempo. É nesta fase que os valores do coeficiente de crescimento microbiano máximo ($\mu_{\text{máx}}$) e a taxa de produção de biomassa (Y) são calculados. Quando o alimento começa a escassear no meio e a taxa de morte das células fica igual à taxa de crescimento, as bactérias encontram-se na fase estacionária. Na fase de declínio ou morte, a disponibilidade de substrato no meio é reduzida. Nessas condições, prevalecem as características da respiração endógena, em que as bactérias são forçadas a utilizar o seu próprio protoplasma como fonte de substrato, e é nesta fase que a taxa de decaimento bacteriano (K_d) é calculada (VON SPERLING, 1996).

A matéria orgânica na qual a bactéria se alimenta em uma planta de tratamento biológico é o fator no qual o crescimento pode ser eventualmente limitado. As características do sistema determinam em que fase predomina o crescimento, porém é comum alguma fração de bactérias manter-se na fase endógena (SPRINGER, 1993).

2.4.2. Crescimento bruto específico

O crescimento bacteriano pode ser expresso em função da própria concentração de bactérias, em um dado instante no reator. A taxa de crescimento líquido é igual à taxa de crescimento bruto menos a taxa de mortandade das bactérias.

A taxa de crescimento bruto de uma população bacteriana é função do seu número, da massa ou da concentração em um dado instante e pode ser expressa como:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (5)$$

em que

X = concentração de biomassa no reator, representada por SSV (sólidos suspensos voláteis)(gSSV L⁻¹);

μ = taxa de crescimento específico (d⁻¹); e

t = tempo (d).

A relação anterior indica a taxa de crescimento sem limitação do substrato. No entanto, o crescimento bacteriano é função da disponibilidade do substrato no meio. Quando o substrato apresenta-se em baixa concentração, a taxa de crescimento é proporcionalmente reduzida.

A taxa de crescimento específico μ deve ser expressa, portanto, em função da concentração de substrato. Monod, em seus estudos de crescimento bacteriano, utilizando culturas puras e apenas um substrato orgânico, apresentou tal relação segundo a seguinte fórmula empírica:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (6)$$

em que

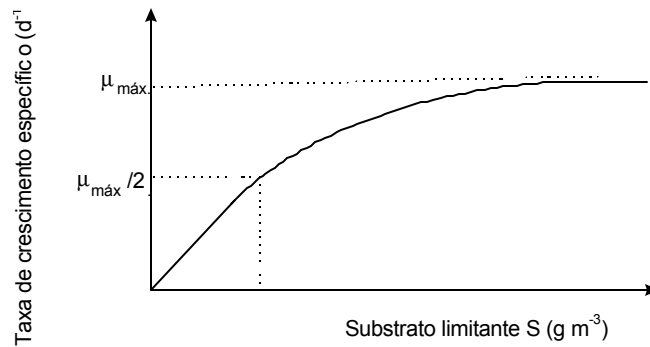
$\mu_{\text{máx}}$ = taxa máxima de crescimento específico (d⁻¹);

S = concentração do substrato limitante (gDBO₅ L⁻¹); e

K_s = constante de saturação, que é definida como a concentração do substrato para qual $\mu = \mu_{\text{máx}}/2$ (gDBO₅ L⁻¹).

Como a equação de Monod foi desenvolvida para crescimento de apenas uma cultura de bactéria, metabolizando substratos orgânicos isolados, é recomendado que faixas de valores de K_s e $\mu_{\text{máx}}$ sejam caracterizadas, e não valores isolados (GRADY et al., 1999).

A Figura 5 mostra a representação gráfica dessa equação (VON SPERLING, 1996).



Fonte: VON SPERLING (1996).

Figura 5 - Taxa de crescimento específico da concentração do substrato limitante.

Quando a concentração do substrato for muito maior que K_s , o valor da taxa de crescimento bacteriano (μ) pode ser aproximada da taxa máxima de crescimento ($\mu_{m\acute{a}x}$). Tal fato acontece sob condições específicas, em que a taxa de crescimento independe da concentração do substrato, sendo conhecida como reação de ordem zero.

Quando a concentração de substrato for bem menor que K_s , o denominador aproxima-se de K_s , e a equação 6 torna-se:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_s} \quad (7)$$

Nesse caso, a reação é de primeira ordem e é dependente da concentração de substrato.

Os valores de K_s e $\mu_{m\acute{a}x}$ geralmente utilizados na modelagem matemática de sistemas aeróbios para esgotos domésticos são de 1,2 a 6 d^{-1} para $\mu_{m\acute{a}x}$ e de 25 a 100 $mgDBO_5 L^{-1}$ para K_s (METCALF e EDDY, 1991).

2.4.3. Produção de sólidos

Produção bruta

A taxa de produção de sólidos é definida como a quantidade de biomassa formada por unidade de substrato removido quando toda energia for para a síntese (GRADY et al, 1999). Quanto mais alimento for assimilado, maior a taxa de produção de sólidos. Tal relação pode ser expressa como:

produção de sólidos = Y. taxa de remoção de substrato

ou

$$\frac{dX}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} \quad (8)$$

em que

X = concentração de sólidos em suspensão voláteis, SSV (g L^{-1});

Y = coeficiente de produção celular (massa de sólidos em suspensão voláteis produzidos por unidade de massa de DBO removida) (g g^{-1});

S_0 = concentração de DBO₅ total afluyente (g L^{-1});

S = concentração de DBO₅ solúvel efluente (g L^{-1}); e

t = tempo (d).

Sob condições finitas de tempo, a equação 8 pode ser descrita da forma a seguir, para representar a produção de sólidos por unidade de tempo:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = Y \cdot \frac{\Delta S}{\Delta t} \quad (8.1)$$

Há, portanto, uma relação linear entre a taxa de crescimento bacteriano e a taxa de utilização de substrato, ou de remoção da DBO.

Tanto a taxa máxima de crescimento bacteriano ($\mu_{\text{máx}}$) como a taxa de produção de biomassa (Y) são dependentes da degradação do substrato pela ação dos microrganismos. Entretanto, Y reflete a energia disponível no substrato e $\mu_{\text{máx}}$ refere-se à forma que os microrganismos processam essa energia e crescem. Logo, não há correlação entre esses dois parâmetros, pois eles representam diferentes características (GRADY, 1999).

Com base em estudos de laboratório, Ribbons, citado por METCALF e EDDY (1991), concluiu que a produção de biomassa depende: do estado de oxirredução da fonte de carbono e elementos nutrientes; do grau de polimerização do substrato; do caminho metabólico; da taxa de crescimento; e da variação dos parâmetros físicos de cultivo.

O valor de Y pode ser obtido em testes de laboratório, com o esgoto a ser tratado. Para o tratamento aeróbio de esgotos domésticos, o Y para as bactérias heterotróficas responsáveis pela remoção da matéria carbonácea varia de 0,4 a 0,8 gSSV gDBO₅⁻¹ removida, sendo a faixa de 0,5 a 0,7 g g⁻¹ mais comum (METCALF e EDDY, 1991), e de 0,3 a 0,7 gSSV gDQO⁻¹ removida (EPA, 1993; Orton e Artan, 1994, citados por VON SPERLING, 1996)). Embora tais faixas de valores dêem uma idéia da magnitude esperada, é necessário obter esses valores com base em estimativas laboratoriais para um efluente específico a ser tratado.

Quando as bactérias permanecem no sistema de lodos ativados por mais de um ou dois dias, passa a atuar também a etapa de metabolismo endógeno. Tal fato implica que parte do material celular seja destruído por alguns dos mecanismos atuantes na etapa de respiração endógena. Para obter a taxa líquida de crescimento, deve ser descontada, portanto, esta perda, que é também função da concentração ou massa de bactérias. Deve-se considerar apenas a fração biodegradável da biomassa, uma vez que a fração orgânica inerte, não-biodegradável, não é sujeita ao decaimento bacteriano.

Modelos simplificados têm sido adotados por muitos anos e com várias aplicações. Assim, uma das formas simplificadas da taxa de decréscimo pode ser expressa como uma reação de primeira ordem da forma (VON SPERLING, 1996):

$$\frac{dX}{dt} = -K_d \cdot X \quad (9)$$

em que

X = concentração de SSV biodegradáveis (mg L⁻¹); e

K_d = coeficiente de respiração endógena (d⁻¹).

O valor de K_d é dependente das espécies de microrganismos envolvidos e do substrato. Dold e Marais, citados por GRADY e DAIGGER (1999), concluíram que sistemas de tratamento aeróbico e anóxico de efluentes possuem valores típicos de K_d para biomassa heterotrófica de $0,01 \text{ h}^{-1}$. Porém, outros pesquisadores reportaram valores bem inferiores, de $0,002 \text{ h}^{-1}$, para sistemas similares. Logo, conclui-se que uma faixa ampla de k_d pode ser observada.

Para o tratamento aeróbio de esgotos domésticos típicos, K_d varia de $0,03$ a $0,08 \text{ d}^{-1}$ (base: DBO_5) (METCALF e EDDY, 1991) ou de $0,05$ a $0,12 \text{ d}^{-1}$ (base: DQO) (EPA, 1993 e Orton e Artan, 1994, citados por VON SPERLING, 1997).

Produção líquida

A produção bruta não leva em consideração a redução da biomassa devido à respiração endógena. Assim, a produção líquida de sólidos passa a ser:

$$\frac{dX}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} - K_d \cdot X \quad (10)$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e preservação dos efluentes

Foi realizado o estudo dos efluentes gerados no laboratório a partir de duas seqüências ECF, A(EOP)D(PO), com recirculação parcial dos filtrados, e D_{HOT}(EOP)DP, simuladas em laboratório. Estudou-se também uma seqüência ECF industrial, com a finalidade de comparar os efluentes gerados das duas seqüências laboratoriais.

A etapa de branqueamento de celulose da fábrica é dividida em duas linhas de produção. A linha 1 possui a seqüência de branqueamento (C+D)(EO)HDED, gerando volume de efluentes de 52,15 m³ tsa⁻¹, com concentração de DQO em torno de 900 e 1.200 mg L⁻¹. A linha 2, cuja seqüência é D(EOP)DD, é uma linha recente e gera volume de 16 m³ tsa⁻¹, com concentração de DQO em torno de 800 e 1.400 mg L⁻¹. Escolheu-se o efluente da seqüência da linha 2, por ser uma seqüência ECF semelhante àquela simulada em laboratório.

Foram simuladas, no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, duas seqüências de branqueamento. A polpa utilizada para realizar o branqueamento foi uma polpa *kraft* -O industrial (Quadro 3).

Quadro 3 - Característica da amostra de polpa industrial utilizada

Polpa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (%ISO)	Número kappa
<i>kraft</i> - O	23,4	47,0	8,6

As seqüências de branqueamento foram simuladas de acordo com o Quadro 4. A simulação foi realizada de forma a obter um valor de DQO constante nos efluentes, ou seja, após cada estágio de branqueamento foi medido o valor da DQO nos filtrados, até chegar a um valor constante, e somente após esta estabilidade na DQO é que o efluente foi encaminhado para ser caracterizado e tratado biologicamente. Este procedimento foi feito com o objetivo de obter um efluente próximo do que é gerado industrialmente. As Figuras 6 e 7 mostram os esquemas de branqueamento das seqüências.

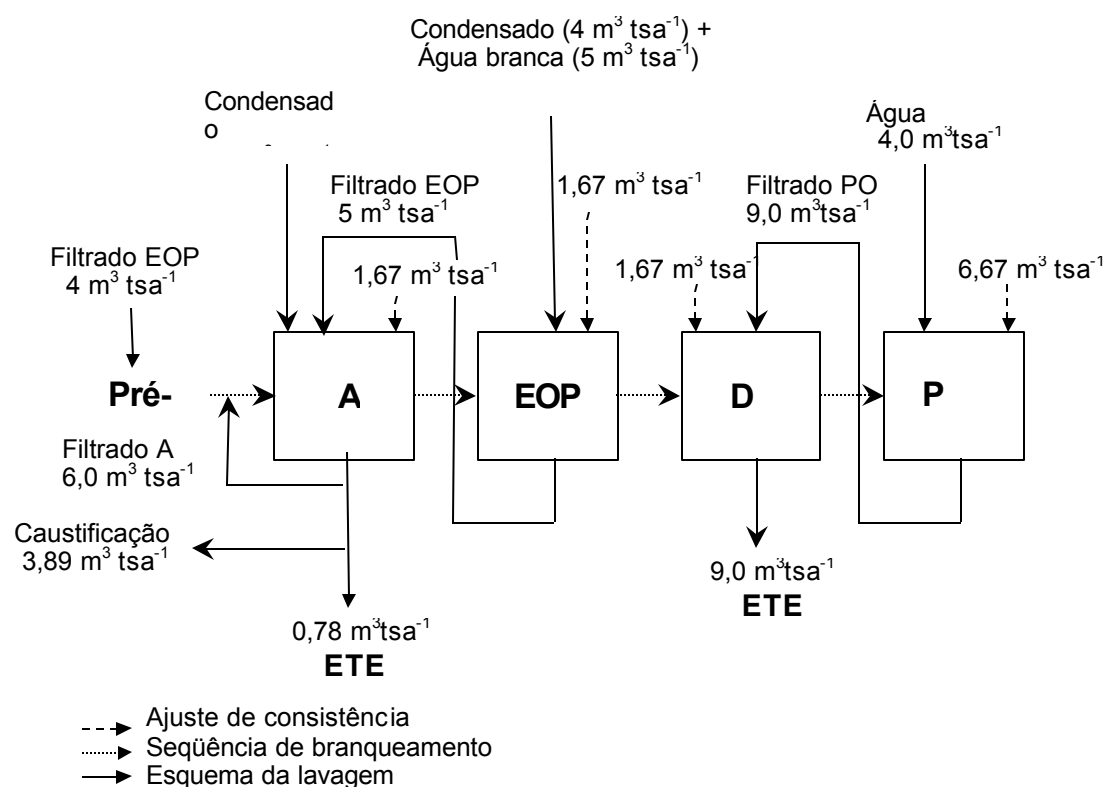


Figura 6 - Esquema de geração de filtrados providos da seqüência de branqueamento A(EOP)D(PO).

Quadro 4 - Condições das seqüências de branqueamento

Seqüências	Estágios	Carga (kg tsa ⁻¹)	H ₂ SO ₄ (kg tsa ⁻¹)	NaOH (kg tsa ⁻¹)	MgSO ₄ (kg tsa ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Consistência (%)	Pressão (kPa)
D _{HOT} (EOP) DP (laboratorial)	D _{HOT}	13,8 - 16,8	5,5	—	—	95	140	9	—
	EOP	3,0	—	9	—	85	15 + 70	9	200 + 0
	D	15 – 20	—	0,45 – 0,9	—	75	150	9	—
	P	7,7	—	7,2	1,5	90	150	9	—
A(EOP)D(P O) (laboratorial)	A	10,8	—	—	—	95	140	10	—
	EOP	3,0	—	8	—	85	15 + 70	10	200 + 0
	D	25	—	3 – 4,5	—	75	150	10	—
	PO	9,0 – 12,0	—	8	1,5	102	60	10	400
D(EOP)DD (industrial)	D	17,7	—	—	9	60	40	10	—
	EOP	3,0	—	7,2	—	85	70	9	200
	D	22,5	—	2,7	—	75	160	9	—

	D	3,6	—	0,45	—	75	160	9	—
--	---	-----	---	------	---	----	-----	---	---

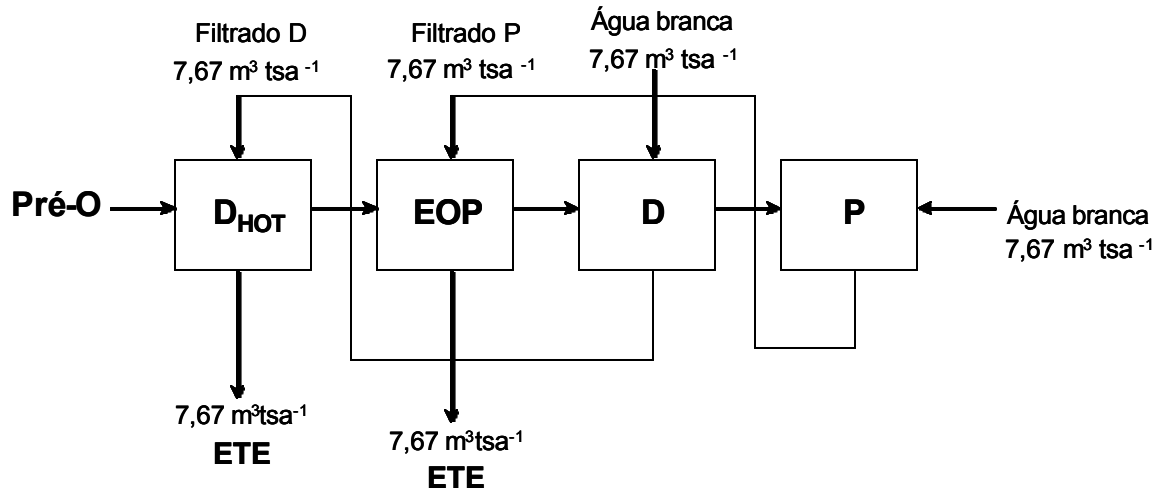


Figura 7 - Esquema de geração de filtrados provindos da seqüência de branqueamento $D_{HOT}(EOP)DP$.

Os filtrados gerados nas duas seqüências foram misturados como descrito no Quadro 5, representando o efluente a ser estudado.

Quadro 5 - Volumes dos filtrados utilizados para obtenção do efluente NOVO

Seqüência	Filtrado	Volume ($m^3 t^{-1}$)
A(EOP)D(PO)	A	0,78
	D	9
$D_{HOT}(EOP)DP$	D_{HOT}	7,67
	EOP	7,67

Os efluentes coletados foram mantidos refrigerados e sob condições de preservação de acordo com APHA (1998), para posteriores análises e tratamento.

3.2. Caracterização dos efluentes

Foi realizada a caracterização dos filtrados obtidos do branqueamento separadamente, para facilitar uma posterior manipulação. O tratamento biológico foi efetuado na mistura dos filtrados e no efluente industrial.

Para caracterização físico-química dos filtrados, de sua mistura (efluente NOVO) e do efluente industrial, foram feitas análises de pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), cor, sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD) e halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX). As técnicas empregadas para as análises de DQO, DBO₅, cor, SS e SD seguiram o procedimento descrito em APHA (1998). A metodologia para análise de AOX foi a descrita pela norma SCAN – W 9:89.

3.3. Instrumentos utilizados

Quadro 6 - Descrição dos equipamentos utilizados nas análises

Instrumentos	Marca	Modelo
Medidor de pH	Digimed	DM 20μP
Controlador da temperatura	Cole Parmer	Polystat
Medidor de oxigênio dissolvido	Hanna	HI9142
Espectrofotômetro de UV/VIS	Varian	Cary 50 Probe
Analizador de AOX	Euroglas	ECS 1600
Termoreator	Merck	TR 205
Balança analítica	Ohaus	Explorer

Todos os reagentes utilizados foram de grau P.A.

3.4. Tratabilidade dos efluentes

A Estação de Tratamento Biológico da fábrica possui atualmente duas plantas de lodos ativados em paralelo, constituídas por um tanque de aeração de 20.000 m³ de volume, seguido por dois decantadores secundários,

perfazendo uma área superficial de 3,620 m². A temperatura no tanque varia entre 35 e 37°C, o oxigênio dissolvido fica em torno de 1,0 mg L⁻¹, o pH é controlado, mantendo-se em torno de 7,0 - 7,5, a relação A/M é em torno de 0,16 mg DBO mgSSV⁻¹, o tempo de retenção hidráulico é de 8 horas e a idade do lodo de dez dias.

O tratamento biológico laboratorial proposto consistiu de um sistema similar ao processo de lodos ativados empregado na fábrica. Pelo fato de não se gerar grande volume de filtrados no laboratório, optou-se por estudar um processo de tratamento com alimentação intermitente, ou seja, em batelada e em série, mantendo o tempo de retenção hidráulico compatível com o sistema convencional dos lodos ativados. Essa consideração é válida, uma vez que se prevê uma redução significativa do volume nos efluentes laboratoriais.

Os biorreatores foram constituídos de dois béqueres de 2 L, com volume útil de 1 L, equipados com placas porosas para aeração e barra magnética para agitação. Os béqueres ficaram submersos em banho de água equipado com termostato, à temperatura constante de 35 °C. O tempo de cada ciclo adotado foi de 12 horas, conforme a seguir:

Enchimento e reação: 9 horas.

Sedimentação e repouso: 3 horas.

A Figura 8 representa esquematicamente o sistema de tratamento laboratorial. O inóculo utilizado foi o lodo aeróbio da Estação de Tratamento de Efluentes da fábrica. Realizou-se a adaptação do lodo conforme será descrito a seguir. A eficiência do sistema foi verificada por meio de análises de DQO do efluente antes e após o tratamento. Também foram feitas análises da taxa de utilização de oxigênio (TUO), a fim de verificar a atividade microbiana nos reatores. A TUO foi realizada de acordo com APHA (1998).

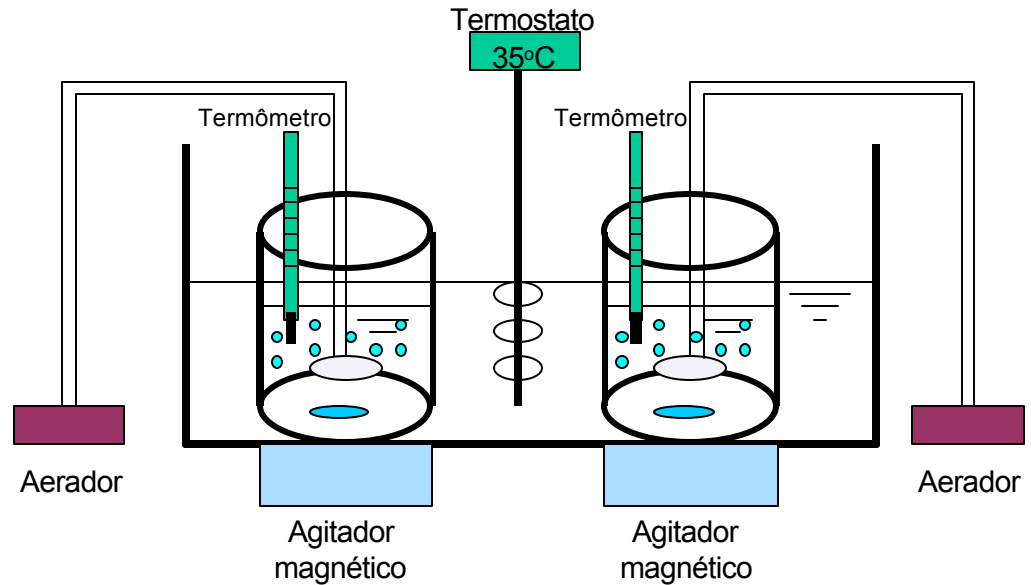


Figura 8 – Representação esquemática do sistema de tratamento laboratorial.

3.4.1. Adaptação do lodo

Antes de iniciar o tratamento dos efluentes de interesse, foi realizado um estudo preliminar, utilizando dois efluentes de branqueamento. Foi necessário ajustar o lodo, de forma a garantir a adaptação dos microrganismos ao efluente. Inicialmente, operou-se o sistema com o efluente final de fábrica de celulose *kraft*, cuja DQO era de 860 mg L^{-1} . Foram adicionados 1.000 mL de biomassa ($\text{SSV} = 3000 \text{ mg L}^{-1}$) a um béquer e dosou-se uma quantidade de efluente pequena, em torno de 100 mL , sendo este valor aumentado gradativamente até que fosse alcançado um volume de efluente adicionado de 800 mL . Como acompanhamento do processo, analisou-se a DQO de entrada e saída durante cada ciclo de 12 horas, e monitorou-se a taxa de utilização de oxigênio (TUO).

Após esse tratamento, utilizou-se um efluente excedente obtido da simulação dos ciclos de branqueamento laboratorial, constituído por uma alíquota de filtrado do estágio A e do estágio EOP, cuja mistura alcançou DQO de 1015 mg L^{-1} . Utilizou-se este efluente, a fim de adaptar o sistema para os efluentes de interesse.

3.4.2. Teste de eficiência dos sistemas

Após a adaptação do inóculo, iniciou-se o tratamento dos efluentes. Nos dois béqueres de 2 L, foram adicionados 200 mL de lodo biológico e 800 mL do efluente, com o auxílio de pipeta, devendo ser ressaltado que no primeiro béquer (SISTEMA A) adicionou-se efluente bruto e no segundo (SISTEMA B), o efluente previamente tratado no SISTEMA A. A mistura foi mantida sob agitação e aeração por um período de 9 horas. Deixou-se decantar por 3 horas e fez-se a coleta de 800 mL do sobrenadante, no qual foram feitas as análises de pH, DQO, DBO₅, cor e AOX. Foram adicionados mais 800 mL do efluente, e reiniciou-se um novo ciclo. Foram realizados 24 ciclos. Foram realizadas análises microscópicas do lodo biológico, e verificou-se grande quantidade de bactérias filamentosas, causando uma má sedimentabilidade do lodo. Em virtude da dificuldade de separar o lodo do efluente tratado sem perder significativas quantidades de lodo, o efluente retirado foi passado em papel de filtro e o lodo foi retornado para o béquer.

Os tratamentos foram realizados à temperatura constante de 35 °C, conforme normalmente ocorre em reatores de lodos ativados para efluentes de celulose e papel. Foi feito o controle do pH, sendo sempre ajustado o valor até neutro, utilizando-se solução de H₂SO₄ 2 mol L⁻¹. Foi feito o controle de oxigênio dissolvido, de modo a assegurar uma concentração acima de 2 mg L⁻¹ de oxigênio dissolvido no sistema. Foram realizadas análises diárias da biomassa existente no sistema por meio da análise de sólidos suspensos voláteis (SSV), de acordo APHA (1998). A fração volátil dos sólidos suspensos representa a fração orgânica (biomassa). Apesar de esse parâmetro não distinguir o material bioquimicamente ativo do material inerte do lodo, serve como base importante para a estimativa da concentração de microrganismos presentes nos reatores. A relação alimento/microrganismo (A/M), isto é, a quantidade de substrato em relação à quantidade de biomassa, foi controlada, mantendo-se entre 0,2 e 0,4 mgDQO mgSSV⁻¹ no reator. Como fonte de nutrientes, foi adicionado nitrogênio na forma de uréia (NH₂)₂CO e fosfato monobásico de sódio (NaH₂PO₄.H₂O), como fonte de fósforo, obedecendo à proporção de DBO:N:P igual a 100:5:1.

Assim como na fase de aclimação do lodo, nessa fase também foram feitas análises da taxa de utilização de oxigênio (TUO), para verificar a atividade microbiana.

3.5. Cinética de crescimento da biomassa

Para o estudo da cinética, foram utilizados béqueres de 1 L e o lodo biológico do SISTEMA A.

Como descrito anteriormente, é recomendado que a $\mu_{\text{máx}}$ seja caracterizada em faixas de valores, baseando-se nas equações de Monod (GRADY, 1999). Assim, para cada efluente foram realizados dois ensaios distintos. A relação de efluente e lodo biológico está descrita no Quadro 7.

Quadro 7 - Volume de efluente e lodo biológico para o estudo da cinética

Amostras	Ensaio	Volume de efluente (mL)	Volume de lodo (mL)	Relação A/M Inicial (kgDQO kgSSV ⁻¹ .d ⁻¹) ¹⁾
Efluente NOVO	1	800	100	1,9
	2	800	250	1,3
Efluente industrial	3	934	66	1,3
	4	800	200	0,7

A principal razão de terem sido realizados dois ensaios distintos para cada efluente foi obter concentrações de biomassa suficientemente grandes para degradar a matéria orgânica, mas que fossem baixas o suficiente para a quantificação dos valores de crescimento da biomassa (BAGLEY, 1996).

A melhor relação A/M é aquela que reflete as características do rápido crescimento da bactéria para a medida dos coeficientes cinéticos. Baixos valores de A/M (inferiores a 2) são preferidos em reatores em batelada. Nestas condições, a taxa de multiplicação das células bacterianas não é alterada em relação ao sistema de tratamento original (POLLARD et al., 1998).

As condições de temperatura, pH, OD, adição de fósforo e nitrogênio foram controladas do mesmo modo como para o tratamento descrito anteriormente.

Foram coletados 10 mL da mistura a cada hora, até completar 36 horas. Foram feitas análises de DQO e SSV dessas amostras, a fim de verificar a taxa de crescimento, a atividade e a morte dos microrganismos. Foram realizadas análises da taxa de utilização de oxigênio (TUO) a cada hora, até completar 9 horas, e calculou-se a taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO). Esta taxa indica a atividade microbiana e é proporcional à taxa de utilização do substrato. O estudo da cinética foi realizado após o 24^o ciclo, de modo a garantir que a biomassa se encontrava totalmente adaptada ao efluente.

A partir dos resultados da DQO e dos SSV a cada hora, foram estimados os coeficientes cinéticos.

Para estimar a taxa máxima de crescimento, utilizou-se a simplificação da equação de Monod (equação 6), quando havia excesso de substrato. Neste caso, μ aproxima-se de $\mu_{m\acute{a}x}$, assim a equação 5 torna-se:

$$dX/dt = \mu_{m\acute{a}x} X \quad (11)$$

Integrando a equação 11, tem-se:

$$\ln(X/X_0) = \mu_{m\acute{a}x} \cdot t \quad (12)$$

em que

X = concentração da biomassa, SSV (mg.L^{-1});

X_0 = concentração inicial da biomassa, SSV (mg.L^{-1});

$\mu_{m\acute{a}x}$ = taxa máxima de crescimento bacteriano (d^{-1}); e

t = tempo (d).

Montou-se o gráfico $\ln(X/X_0)$ versus tempo, e o coeficiente linear da equação da reta representou a taxa máxima de crescimento ($\mu_{m\acute{a}x}$) dos microrganismos.

O coeficiente de produção celular foi estimado com base na equação 8.1, ou seja, sob condições finitas de tempo. Montou-se o gráfico ΔX versus ΔS , e o

coeficiente linear da equação da reta representou a taxa de produção de biomassa (Y).

A taxa de decaimento bacteriano, ou seja, a taxa em que as bactérias se auto-oxidam, foi estimada no instante em que não havia mais substrato no meio, favorecendo a respiração endógena. Para facilitar os cálculos, integrou-se a equação 9 e obteve-se:

$$\ln(X/X_0) = -k_d \cdot t \quad (13)$$

em que

X = concentração da biomassa, SSV (mg.L^{-1});

X₀ = concentração inicial da biomassa, SSV (mg.L^{-1});

k_d = coeficiente de respiração endógena (d^{-1}); e

t = tempo (d).

Montou-se o gráfico $\ln(X/X_0)$ *versus* tempo, e o coeficiente linear da equação da reta representou a taxa de decaimento bacteriano (K_d).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos efluentes

Os resultados das análises dos filtrados das duas seqüências de branqueamento, da mistura desses filtrados, representando o efluente NOVO, e do efluente de branqueamento da fábrica encontram-se no Quadro 8.

Os valores de pH encontrados para os filtrados estão de acordo com o esperado. O filtrado ácido da seqüência 1 apresentou pH próximo da neutralidade, pois este estágio foi lavado com o filtrado EOP, que normalmente apresenta pH básico (10-10,5). O mesmo pode ser observado com o filtrado D dessa mesma seqüência, cuja água de lavagem foi proveniente do filtrado alcalino PO (pH=10-10,5), como mostra a Figura 6. Já na seqüência $D_{HOT}(EOP)DP$, o filtrado D_{HOT} foi lavado com o filtrado D, logo o pH permaneceu ácido. Da mesma forma ocorreu com o filtrado EOP, ou seja, foi lavado com o filtrado alcalino P, que apresenta pH na faixa de 10-10,5 (Figura 7). O pH da mistura foi 7. Este valor é ideal para ser encaminhado para a Estação de Tratamento Biológico, não necessitando de um ajuste prévio. O valor do pH do efluente industrial também encontrou-se próximo da neutralidade.

Quadro 8 - Caracterização físico-química dos efluentes

Filtrados		pH	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)	Cor (mg L⁻¹)	SS (mg L⁻¹)	SD (mg L⁻¹)	AOX (mgCl L⁻¹)
Seqüência 1 A(EOP)D(PO)	A	6,7	1297	670	1356	78	2962	0,6
	D	6,7	851	456	94	72	1520	5,8
Seqüência 2 D _{HOT} (EOP)DP	D _{HOT}	4,3	901	342	650	105	1993	9,5
	EOP	10,0	924	360	370	93	2058	4,2
Efluente NOVO		7,0	877	557	520	82	2028	6,8
Efluente industrial		6,3	921	542	NA	615	2811	6,5

NA = não – avaliada.

Na seqüência 1, o maior valor da concentração da DQO no filtrado ácido foi provavelmente devido à hidrólise dos ácidos hexenurônicos, que ocorre nesse estágio. Esses ácidos são formados durante o processo de polpação, pela modificação de ácidos 4-O-metilglicurônicos, provenientes da degradação de um dos componentes da madeira (Clayton, 1962, citado por JIANG, 2000). Entretanto, a influência da DQO do filtrado A no efluente NOVO foi muito pequena, uma vez que a proporção do filtrado A na mistura foi baixa (Figura 6).

A concentração de DQO no filtrado D não foi muito alta, pois neste estágio a lignina é apenas oxidada, e não solubilizada, além de o filtrado PO ter sido usado para lavar esse estágio. A provável presença de um residual de peróxido no filtrado PO causa a diminuição da concentração da DQO, ou seja, o peróxido de hidrogênio oxida a matéria orgânica. DENCE e REEVE (1996) citaram um exemplo de redução de 90% da cor, 40% da DBO e 65% do TOC (carbono orgânico total), em efluentes de estágios em que o peróxido é utilizado.

O filtrado D_{HOT} da seqüência 2 apresentou valor de DQO relativamente alto, pelo fato de esse estágio, com temperatura acima da temperatura usual de um estágio dióxido (D), permitir degradar parte dos ácidos hexenurônicos, como também afetar parte da estrutura da lignina (LACHENAL et al., 1998). Esperava-se uma concentração mais elevada de DQO para o filtrado EOP da seqüência 2, pois neste estágio a lignina é solubilizada. Porém, neste estágio ocorreu a lavagem com filtrado P, que proporciona a oxidação da matéria orgânica.

Após a mistura dos filtrados, o valor da DQO do efluente NOVO encontrou-se próximo ao valor da DQO do efluente industrial.

A relação DBO_5/DQO fornece importante interpretação quanto à biodegradabilidade da matéria orgânica. Se o valor dessa relação for alto, indica que a fração biodegradável é elevada.

Quanto à biodegradabilidade, ou seja, a relação DBO_5/DQO , os filtrados da seqüência 1 apresentaram valor médio (cerca de 0,5) mais alto que os filtrados da seqüência 2 (cerca de 0,38). O efluente NOVO apresentou uma

relação DBO₅/DQO de 0,64, enquanto a do efluente industrial foi de 0,59. Estes valores encontram-se próximos dos citados na literatura para efluentes de fábrica de celulose (DBO₅/DQO entre 0,3 e 0,6) (SILVA, 1999). Ambos os efluentes apresentam boa biodegradabilidade, justificando o uso de um sistema de tratamento biológico como forma adequada de tratamento.

A concentração de DBO₅ para o efluente NOVO foi de 7,1 kg t⁻¹ e para o efluente industrial, de 12,5 kg t⁻¹. A concentração de DBO₅ para o efluente NOVO encontrou-se abaixo dos valores citados na literatura: os efluentes de celulose *kraft* ECF ou TCF apresentam DBO em torno de 14-18 kg t⁻¹ (HYNNINEN, 1998).

A provável presença de ácidos hexenurônicos no estágio ácido proporcionou aumento da cor, devido às ligações duplas conjugadas. A contribuição da cor proveniente do filtrado EOP é pequena, pois antes desse estágio não houve nenhum outro de oxidação da lignina para ser solubilizada no estágio EOP. O valor alto de cor no estágio ácido não influenciou muito a concentração de cor no efluente NOVO, pois a proporção do filtrado A na mistura dos filtrados foi baixa. Como era de se esperar, o filtrado D apresentou uma baixa concentração de cor, principalmente por ter sido lavado com o filtrado do estágio PO (residual de peróxido). O estágio de peróxido de hidrogênio reduz a cor, pois ocorre oxidação dos grupos cromóforos existentes no filtrado (DENCE e REEVE, 1996). O filtrado que mais proporcionou cor ao efluente NOVO foi devido ao D_{HOT} da seqüência 2, por provavelmente apresentar ácidos hexenurônicos hidrolisados. Porém, esperava-se que o filtrado EOP apresentasse maior concentração de cor, o que não foi observado, provavelmente pelo fato de a lavagem do estágio EOP ser proveniente do estágio P. Como descrito anteriormente, o estágio P tem a capacidade de reduzir a cor. SPRINGER (1993) citou concentrações de cor para várias seqüências de branqueamento de celulose (*hardwood*), por exemplo, a seqüência D(EO)DED apresenta a cor de 23 kg t⁻¹. A concentração de cor para o efluente NOVO foi de 6,6 kg t⁻¹, sendo este valor inferior aos citados na

literatura. Salienta-se que os valores encontrados em literatura tratam de seqüências diferentes.

Os sólidos suspensos presentes no efluente de uma fábrica de celulose consistem principalmente de cascas, fibras e fragmentos de fibras. A forma mais comum utilizada para remover esses materiais é por meio da sedimentação por gravidade ou flotação. Este tratamento é aplicado como tratamento primário, isto é, anterior ao tratamento biológico (SILVA,1999). A presença de sólidos suspensos no reator biológico pode acarretar redução na sua eficiência. Para efluentes de fábricas de polpa *kraft* branqueada ECF ou TCF, a concentração de sólidos suspensos é de 10 a 15 kg t⁻¹ (HYNNINEN, 1998). As cargas encontradas de sólidos suspensos para o efluente NOVO foi de 1,0 kg t⁻¹ e para o industrial, de 14,2 kg t⁻¹. O resultado de sólidos suspensos do efluente obtido no laboratório não pode ser comparado com o resultado do efluente industrial, pois os equipamentos de lavagem laboratorial não são os mesmos utilizados industrialmente.

Os maiores valores de AOX foram provenientes dos filtrados de dióxido de cloro, sendo o filtrado D_{HOT} o que apresentou maior concentração, pelo fato de este estágio ter sido lavado com o filtrado D subsequente. A carga específica de AOX para o efluente NOVO é de 0,085 kg tsa⁻¹ e para o efluente industrial, de 0,15 kg tsa⁻¹. Esses valores encontram-se abaixo dos valores sugeridos pela legislação (*Cluster rules*) da agência ambiental norte-americana USEPA (*United States Enviromental Protection Agency*), que preconiza valor máximo diário de AOX igual a 0,951 kg tsa⁻¹, e média mensal de 0,623 kg tsa⁻¹ para efluentes finais tratados em plantas existentes (HYNNINEN, 1998). Assim, verifica-se que esse parâmetro, mesmo antes do tratamento, já se enquadraria nos limites preconizados pela legislação norte-americana.

O novo volume de efluente gerado no laboratório, proveniente das misturas das duas seqüências de branqueamento, foi de 12,53 m³ tsa⁻¹. Este valor é aproximadamente 34% do volume de efluentes que é atualmente gerado na fábrica (36,37 m³ tsa⁻¹). A implementação da recirculação parcial dos filtrados da seqüência A(EOP)D(PO) no branqueamento da fábrica contribuiria

para a redução de aproximadamente 66% do volume gerado de efluentes provenientes do branqueamento, atualmente.

4.2. Tratabilidade do efluente

Foi realizado o tratamento biológico em série. Desta forma, daqui por diante, será representado por SISTEMA A o sistema que tratou os efluentes brutos e por SISTEMA B, o sistema que tratou os efluentes previamente tratados no SISTEMA A.

4.2.1. Adaptação do lodo

SISTEMA A

O resultado da remoção de DQO e do SSV durante o tratamento do efluente final de fábrica de celulose *kraft* está representado na Figura 9. Após o sexto ciclo de tratamento, observou-se que a remoção de DQO ficou constante, em torno de 66%. O sistema operou com concentração de SSV em torno de 4.000 mg L⁻¹.

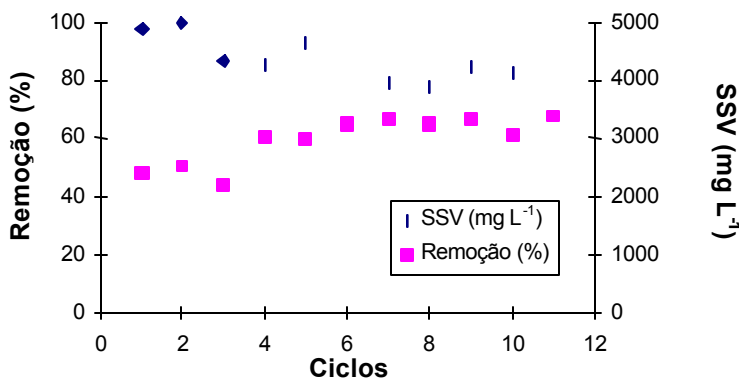


Figura 9 - Remoção da DQO e concentração da biomassa durante a adaptação do lodo, utilizando efluente geral de fábrica.

O resultado obtido para o efluente de branqueamento laboratorial excedente é apresentado na Figura 10. Houve um período de adaptação para esse efluente, e considerou-se o lodo adaptado após o sexto ciclo, tendo sido obtidos valores de remoção de DQO em torno de 67%. Durante esse período,

houve queda dos sólidos suspensos voláteis no reator para aproximadamente 2.000 mg L^{-1} . Este valor foi mantido no sistema para o tratamento do efluente NOVO e do efluente de branqueamento industrial.

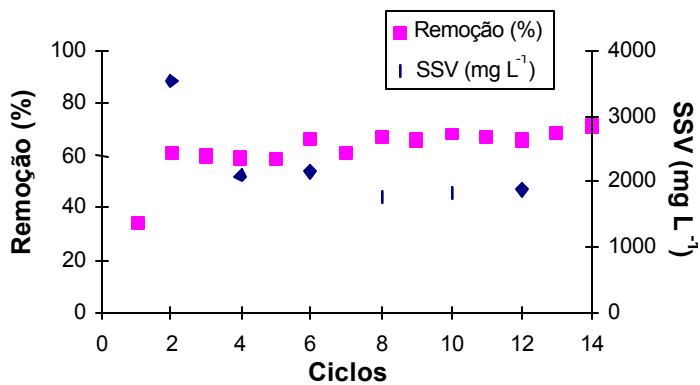


Figura 10 - Remoção da DQO e concentração da biomassa durante a adaptação do lodo, utilizando efluente do branqueamento.

SISTEMA B

No segundo béquer de 2 L, inoculou-se 1 L de biomassa proveniente do sistema de lodos ativados industrial e alimentou-se o sistema com 600 mL do efluente previamente tratado no SISTEMA A. A DQO do efluente tratado encontrava-se em torno de 250 a 300 mg L^{-1} , mas a quantidade de matéria orgânica biodegradável nesse efluente já se encontrava bastante reduzida. Assim, observou-se uma queda constante da concentração da biomassa no reator, que iniciou com o valor de 4.000 mg L^{-1} e, após vários ciclos, chegou à concentração de aproximadamente 400 mg L^{-1} . Não ocorreu remoção mensurável da DQO durante esse período.

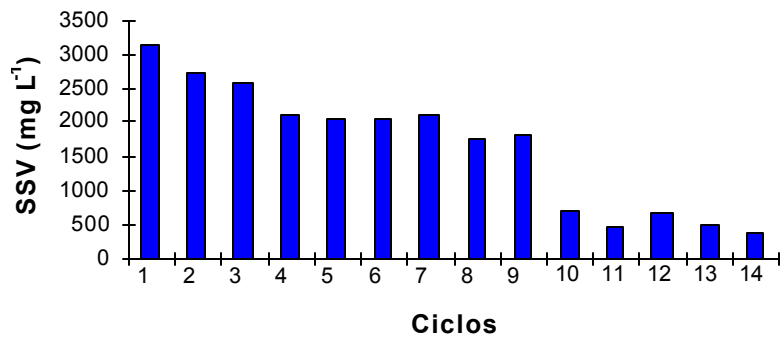


Figura 11 - Queda dos SSV durante a aclimação do lodo no SISTEMA B.

4.2.2. Eficiência do SISTEMA A

Foram realizados 24 ciclos de aproximadamente 12 horas cada, para tratar os efluentes, como descrito no subitem 3.4. No tratamento do efluente NOVO, praticamente não houve período de aclimação do lodo, ou seja, já no primeiro ciclo observou-se remoção de DQO de 72%, como ilustrado na Figura 12.

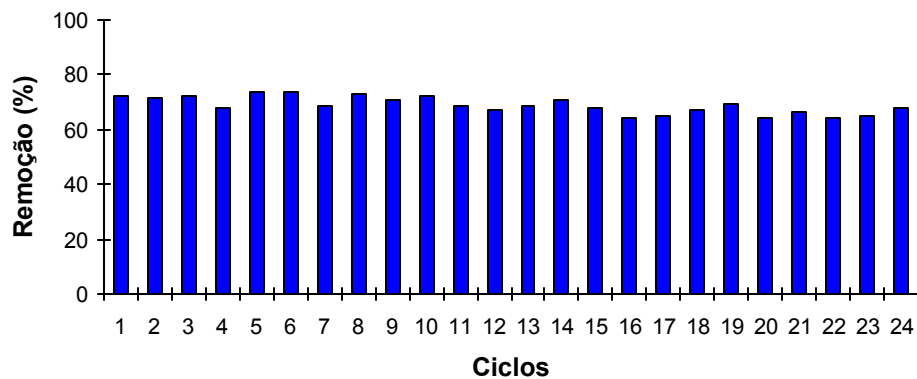


Figura 12 - Remoção da DQO (%) durante o tratamento do efluente NOVO.

Quando foi iniciado o tratamento com o efluente de branqueamento industrial, houve um período de adaptação. Entretanto, a partir do quinto ciclo já foi obtida uma remoção de DQO de 73%, conforme representado na Figura 13.

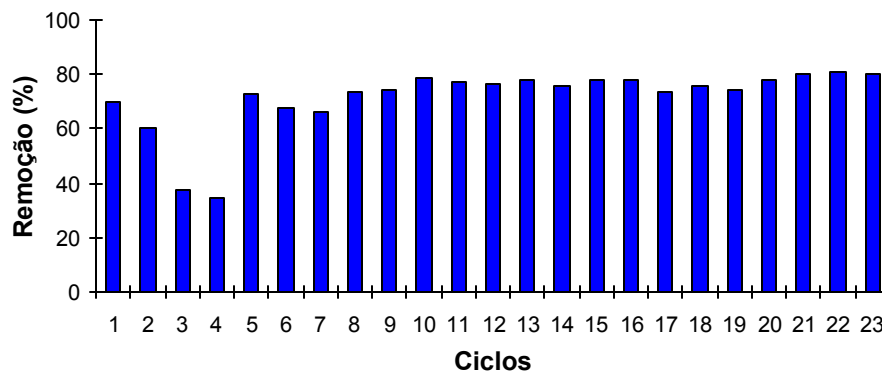


Figura 13 - Remoção da DQO (%) durante o tratamento do efluente industrial.

A partir do valor da matéria orgânica biodegradável, em termos de DBO_5 , de entrada do efluente e da média da concentração de SSV de cada ciclo, calculou-se o valor médio da relação A/M , obtido para cada efluente durante o tratamento. Durante o tratamento do efluente NOVO obteve-se a relação média A/M de $0,3 \text{ kgDBO kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, e para o tratamento do efluente industrial, a relação média A/M foi de $0,2 \text{ kgDBO kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. A relação A/M indica se o sistema está operando em condições favoráveis, isto é, se a concentração de biomassa é suficiente para degradar a quantidade de substrato existente no sistema. A faixa normalmente utilizada dessa relação para sistemas de lodos ativados de esgotos domésticos é de $0,2$ a $0,8 \text{ kgDBO kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (METCALF e EDDY, 1991).

Os resultados das análises da taxa de utilização de oxigênio (TUO) durante o tratamento dos efluentes encontram-se nas Figuras 14 e 15. O controle de TUO é importante para a verificação da atividade microbológica, ou seja, se a biomassa está consumindo o oxigênio durante o seu metabolismo e, conseqüentemente, degradando a matéria orgânica. Como pode ser verificado nas Figuras 14 e 15, ocorreu rápido consumo de oxigênio durante curto período de tempo, para ambos os efluentes, o que indica que houve atividade microbológica no sistema.

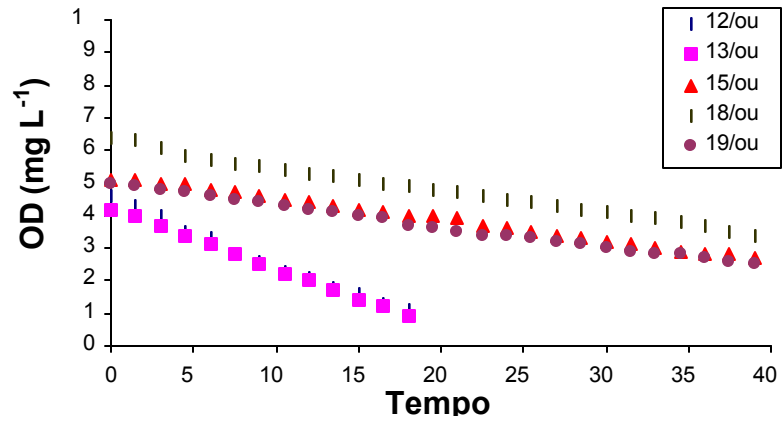


Figura 14 - Taxa de utilização de oxigênio durante o tratamento do efluente NOVO.

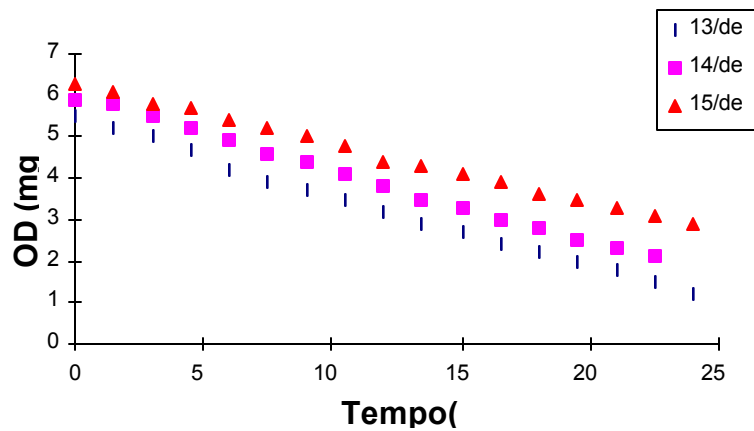


Figura 15 - Taxa de utilização de oxigênio durante o tratamento do efluente industrial.

Os valores médios de remoção de DQO, DBO₅, cor e AOX no SISTEMA A estão apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 - Eficiência média do tratamento para o SISTEMA A

Parâmetro	DQO				DBO ₅				Cor				AOX			
	NOVO		Industrial		NOVO		Industrial		NOVO		Industrial		NOVO		Industrial	
	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹	mg L ⁻¹	kg t ⁻¹
Antes	877	11	921	21	557	7,1	542	12,5	520	6,6	NA	NA	6,8	0,08	6,5	0,15
Após	246	3,1	239	5,5	11	0,17	16	0,4	45	5,8	NA	NA	3,5	0,04	3,1	0,07
Remoção (%)	72		74		98		97		12		-		49		52	

NA = não – avaliado.

O ajuste do pH no reator biológico não foi feito durante todo o tempo de reação, assim o pH dos efluentes foi em torno de 8 no final do tratamento. O acréscimo nos valores de pH pode ser devido à formação de amônia ou à oxidação dos ácidos orgânicos presentes no efluente. Nas plantas de tratamento biológico industrial, o controle de pH é feito durante todo o tempo em que o efluente permanece no reator, de forma a ser lançado nos corpos d'água dentro dos limites permitidos pelo COPAM nº 10 (pH entre 6 e 9).

Conseguiu-se a remoção média de 72% da DQO para o efluente NOVO e de 74% para o efluente industrial. Quanto à biodegradação da matéria orgânica, o sistema alcançou eficiência média de 98% na remoção da DBO₅ para o efluente NOVO e de 97% da DBO₅ para o efluente industrial. Esses valores estão acima dos encontrados na literatura para efluentes de branqueamento de celulose *kraft* (HEIMBURGER et al., 1988). Deve-se salientar que em um sistema laboratorial é mais fácil manter o controle operacional, otimizando assim o tratamento.

Apesar de o tratamento ter sido eficiente, a concentração de DQO dos efluentes estudados continuou acima do limite máximo permitido pelo COPAM nº 10 (90 mg L⁻¹). O valor de DQO após o tratamento para o efluente NOVO foi de 245 mg L⁻¹, enquanto para o efluente industrial foi de 239 mg L⁻¹. Entretanto, esses valores encontram-se abaixo do limite máximo permitido, de acordo com a licença de operação da fábrica (353 mg L⁻¹). Vale salientar que o valor máximo de DQO de lançamento estabelecido pelo COPAM de 90 mg L⁻¹ é considerado muito baixo, especialmente quando se trata de efluentes de fábricas de celulose *kraft* branqueada. Para determinar um limite de descarga, deve-se realizar um estudo considerando diversos fatores, como a característica do efluente, a característica do corpo d'água etc.

Já o valor da DBO₅ após o tratamento encontrou-se abaixo do valor máximo permitido pelo COPAM (60 mg L⁻¹), para ambos os efluentes.

Como esperado, a remoção da cor do efluente foi baixa. Uma vez que a maioria dos compostos responsáveis pela cor não é biodegradável, os processos biológicos são ineficazes na remoção da cor de efluentes de fábricas de celulose *kraft*. Porém, alguns tratamentos biológicos podem reduzir a cor em até 30%,

enquanto outros produzem compostos que favorecem o aumento da cor no efluente (SPRINGER, 1993). Não existe na legislação brasileira estabelecimento de limites de descarte para o parâmetro cor.

A remoção média de 49% nas concentrações de AOX foi alcançada para o efluente NOVO e a de 52%, para o efluente industrial. DENCE e REEVE (1996) citaram que o grau de eficiência para a remoção de compostos organoclorados em sistemas de tratamento secundário pode chegar a ser maior que 65% para sistemas anaeróbios e aeróbios combinados. Entretanto, acredita-se que parte do AOX é realmente oxidada pelos microrganismos, enquanto parte é removida junto com o excesso de lodo, por bioadsorção (NOLASCO, 1997).

Os resultados obtidos do tratamento biológico para o efluente gerado a partir da recirculação parcial dos filtrados (efluente NOVO) foram bastante similares ao efluente do branqueamento da fábrica. Portanto, a presença do efluente NOVO na planta de Tratamento Biológico de Efluentes existente na fábrica não afetaria sua eficiência.

É importante observar que os valores de DQO, DBO₅ e AOX, em quilograma por tonelada de celulose produzida (kg tsa⁻¹) para o efluente industrial, apresentaram-se mais elevados que os obtidos para o efluente NOVO. Tal fato confirma que, quando se opera em recirculação parcial dos filtrados, consegue-se diminuir o volume gerado de efluentes, diminuindo as cargas de DQO, DBO₅ e AOX.

4.2.3. Eficiência do SISTEMA B

De acordo com o Quadro 10, não houve remoção na DQO durante o tratamento no SISTEMA B, em série, para ambos os efluentes. Conforme descrito anteriormente, a maioria da DBO₅ (matéria orgânica biodegradável) foi removida no SISTEMA A, em torno de 97%, seguindo para o SISTEMA B apenas a DQO recalcitrante (matéria orgânica não biodegradável).

Quadro 10 - Eficiência média do tratamento para o SISTEMA B

Parâmetro	DQO (mg L ⁻¹)	
	NOVO	Industrial
Antes do tratamento	273	206
Após tratamento	312	213

Conforme pode ser observado no Quadro 6, após o tratamento do SISTEMA B houve um ligeiro acréscimo na DQO para ambos os efluentes. Este fato pode ser devido à matéria orgânica proveniente do próprio material celular.

Observou-se uma queda gradativa na concentração do lodo biológico no reator do SISTEMA B (Figura 16), devido à falta de alimento. Este sistema operou basicamente na fase endógena, ou seja, na auto-oxidação dos microrganismos.

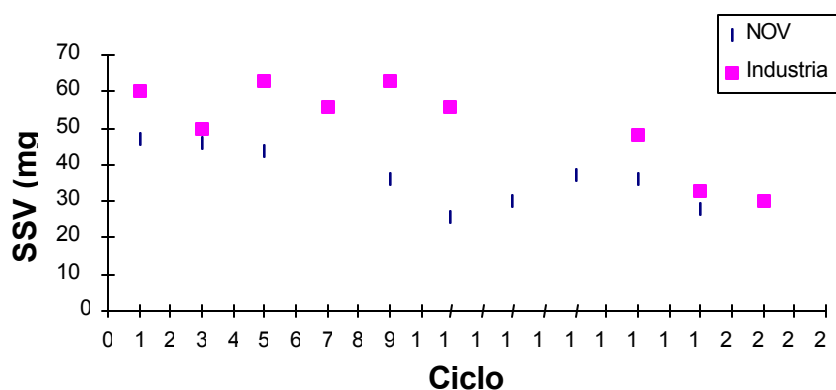


Figura 16 - Concentração de SSV (mg L⁻¹) no SISTEMA B durante o tratamento do efluente NOVO e do efluente industrial.

Outro parâmetro que indica que não ocorreu remoção da matéria orgânica é a análise da taxa de utilização de oxigênio. As Figuras 17 e 18 indicam que ao longo do tempo o oxigênio dissolvido no sistema manteve-se sensivelmente constante. Tal fato significa que os microrganismos não estavam consumindo oxigênio, logo não se encontravam em atividade.

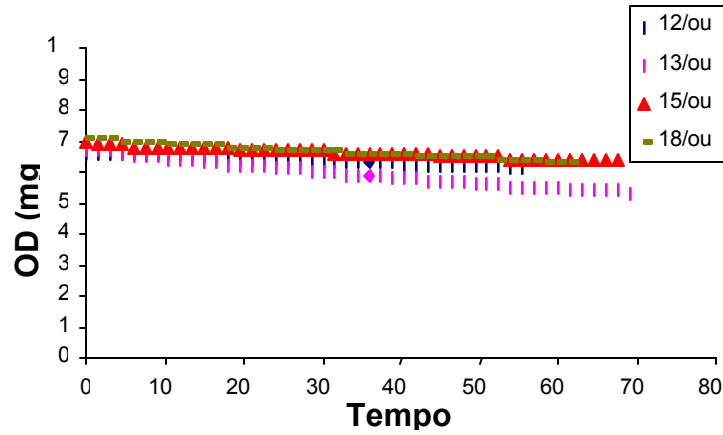


Figura 17 - Taxa de utilização de oxigênio durante o tratamento do efluente NOVO.

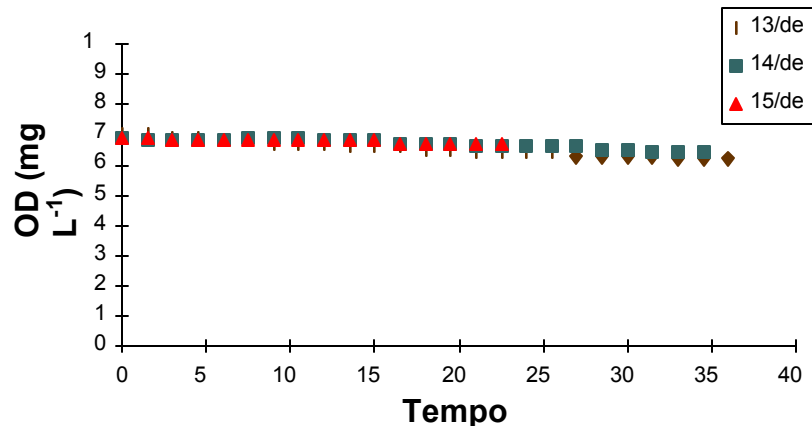


Figura 18 - Taxa de utilização de oxigênio durante o tratamento do efluente industrial.

4.3. Cinética do crescimento microbológico

Os resultados de DQO e SSV dos ensaios 1, 2, 3 e 4 estão mostrados nas Figuras 19, 20, 21 e 22, respectivamente. Conforme esperado, em todos os ensaios houve uma tendência de diminuição da DQO com o tempo.

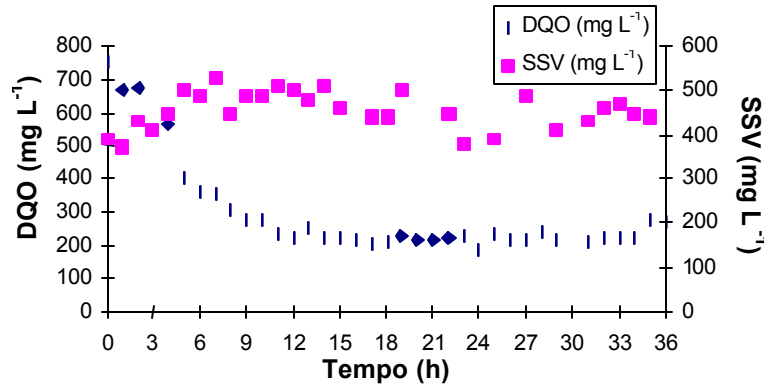


Figura 19 - Concentração da DQO (mg L^{-1}) e aumento da biomassa durante o ensaio 1.

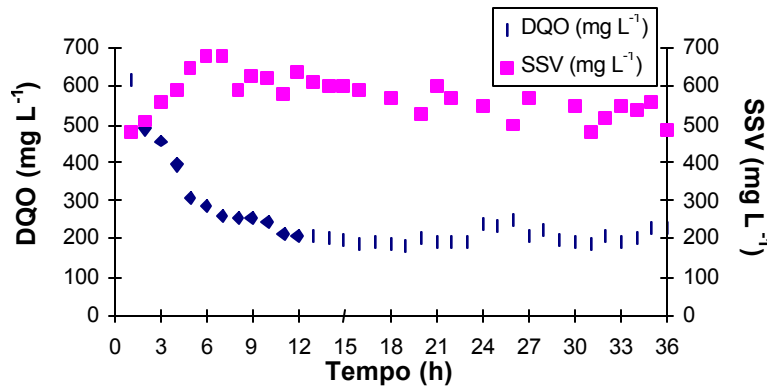


Figura 20 - Remoção da DQO (mg L^{-1}) e aumento da biomassa durante o ensaio 2.

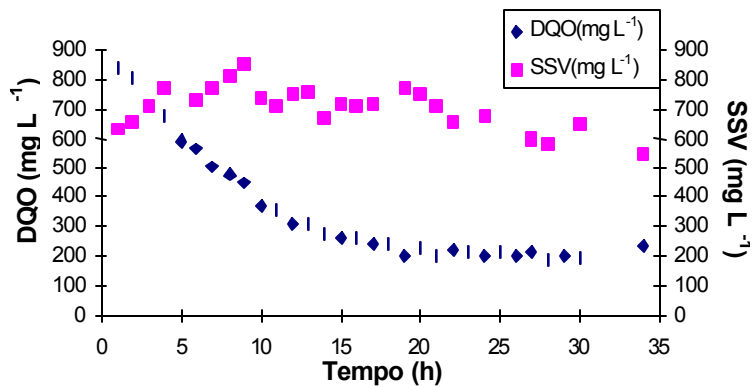


Figura 21 - Remoção da DQO (mg L^{-1}) e aumento da biomassa durante o ensaio 3.

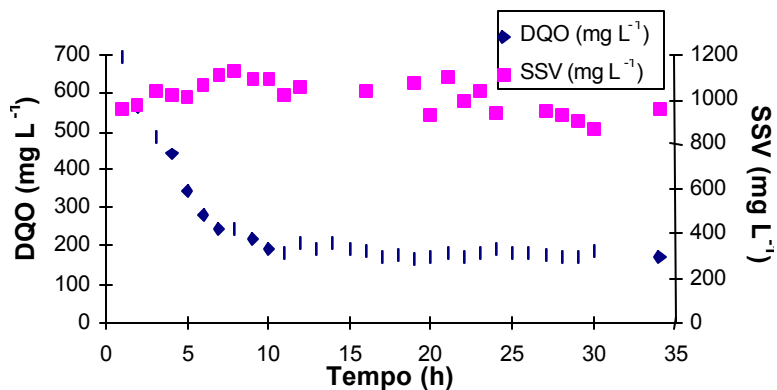


Figura 22 - Remoção da DQO (mg L^{-1}) e aumento da biomassa durante o ensaio 4.

Após o período de máxima remoção, a DQO tornou-se constante. À medida que ocorria a redução da DQO, houve aumento dos sólidos, principalmente nas primeiras horas, quando havia excesso de substrato. Após o consumo da matéria orgânica mais facilmente biodegradável, ocorreu ligeira queda na concentração da biomassa, em todos os ensaios.

Para estimar a taxa de crescimento máxima, foram considerados os valores de SSV das seis primeiras horas, para os ensaios 1 e 2, e das oito primeiras horas, para os ensaios 3 e 4. Neste período, espera-se não haver limitação de substrato. Vale salientar que este valor é “estimativo”, e que há fatores biológicos que podem alterar tal consideração. Além disto, houve certa dificuldade laboratorial em determinar o crescimento bacteriano por meio das análises de SSV.

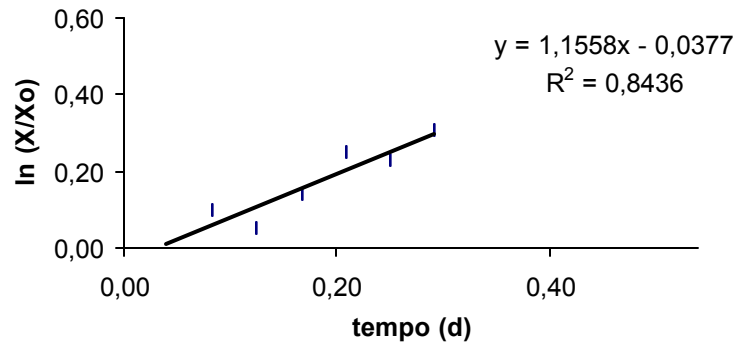


Figura 23 - Taxa máxima de crescimento específico para o ensaio 1.

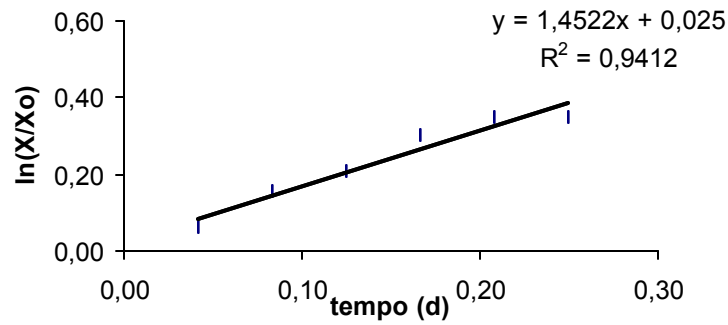


Figura 24 - Taxa máxima de crescimento específico para o ensaio 2.

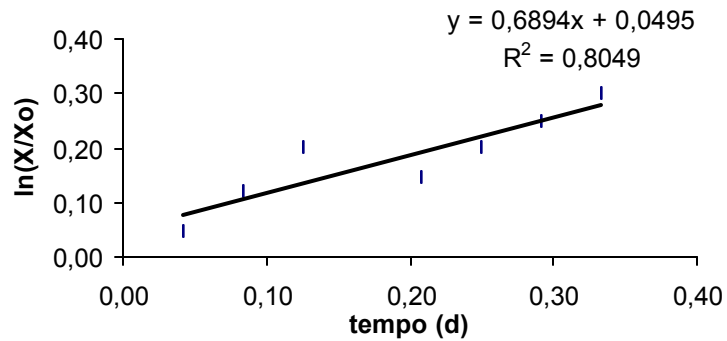


Figura 25 - Taxa máxima de crescimento específico para o ensaio 3.

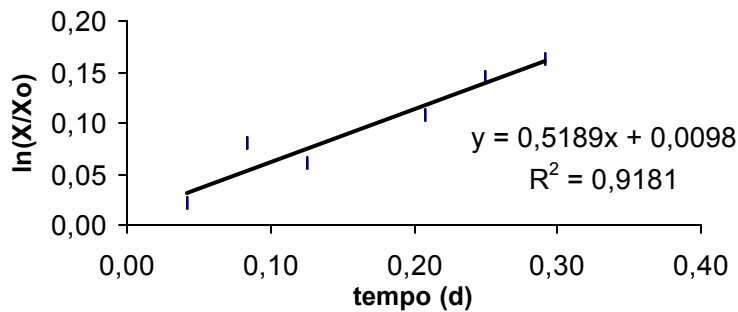


Figura 26 - Taxa máxima de crescimento específico para o ensaio 4.

Por meio da equação da reta, mostrada nas Figuras 23, 24, 25 e 26, foram obtidos os valores estimados da taxa máxima de crescimento específico, indicadas no Quadro 11.

Quadro 11 - Valores estimados da taxa máxima de crescimento específico

Amostras	ENSAIO	$\mu_{\text{máx}}$ (d ⁻¹)
Efluente NOVO	1	1,15
	2	1,45
Efluente industrial	3	0,69
	4	0,51

Para sistemas aeróbios de tratamento de esgotos domésticos, os valores de $\mu_{\text{máx}}$ encontram-se na faixa de 1,2 a 6 d⁻¹ (VON SPERLING, 1997). O efluente NOVO apresentou uma faixa estimada de $\mu_{\text{máx}}$ entre 1,2 e 1,5 d⁻¹. Verifica-se, desta forma, que a faixa da taxa máxima de crescimento específico alcançada nos ensaios laboratoriais para o efluente NOVO encontra-se dentro da faixa citada para tratamentos biológicos de esgotos domésticos. Entretanto, o efluente industrial apresentou uma faixa inferior, entre 0,5 e 0,7 d⁻¹. Os baixos resultados para o efluente industrial, principalmente para o ensaio 4, podem ser explicados

pelo fato de o teste ter sido iniciado com uma concentração de SSV muito alta, o que dificultou a observação do aumento da concentração de SSV a cada hora.

As Figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam os gráficos *X versus S*, para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

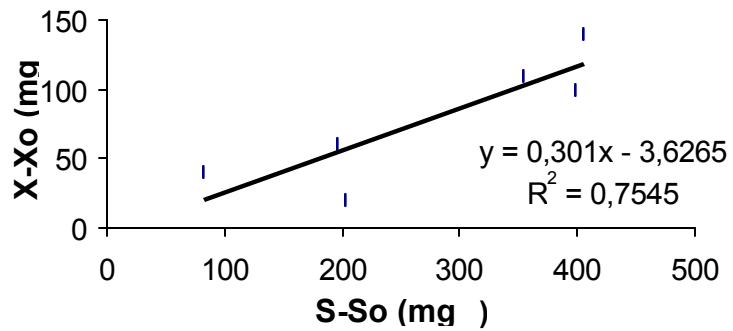


Figura 27 - Determinação do coeficiente de produção celular Y – ensaio 1.

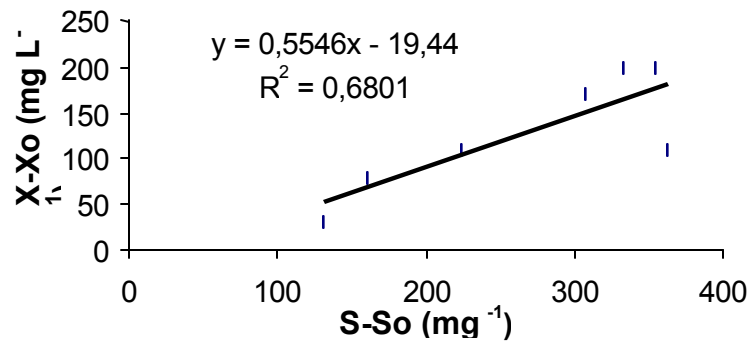


Figura 28 - Determinação do coeficiente de produção celular Y – ensaio 2.

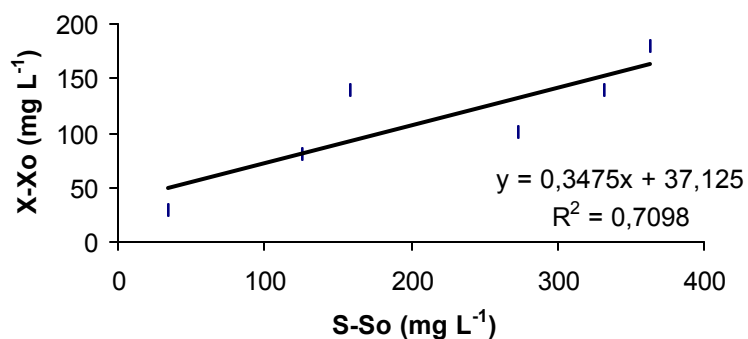


Figura 29 - Determinação do coeficiente de produção celular Y – ensaio 3.

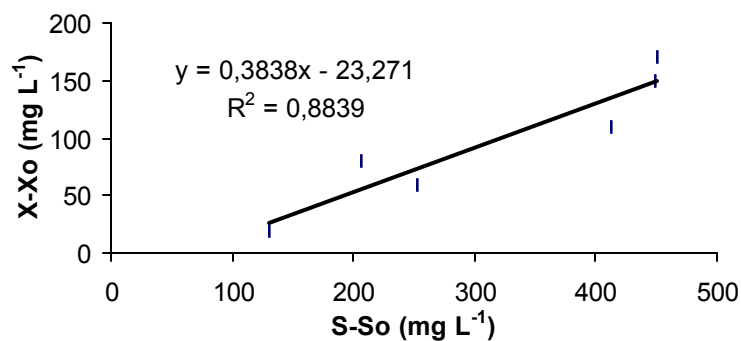


Figura 30 - Determinação do coeficiente de produção celular Y – ensaio 4.

Pode-se observar, nos gráficos anteriores, a dificuldade de obter o coeficiente de determinação da regressão linear próximo de 1, de onde se deduz que os pontos encontram-se bastantes dispersos.

Os valores aproximados do coeficiente de produção celular Y estão representados no Quadro 12.

Quadro 12 - Valores do coeficiente de produção celular

Amostra	ENSAIO	Y (mg SSV mg DQO⁻¹)
Efluente NOVO	1	0,30
	2	0,55
Efluente industrial	3	0,35
	4	0,38

VON SPERLING (1995) relatou que para esgotos domésticos o valor do coeficiente de produção celular varia de 0,3 a 0,7 mgSSV mgDQO⁻¹, removida a 20°C. SPRINGER (1993) citou o valor de Y para fábricas de celulose *kraft* integradas de 0,4 mg mg⁻¹, a 20 °C, sem no entanto especificar se é em relação à DQO ou àDBO.

A Estação de Tratamento Biológico da fábrica foi projetada para operar com uma taxa de produção celular de 0,5 mgSSV mgDBO₅⁻¹. Logo, os efluentes estudados apresentaram-se próximos deste valor, devendo ressaltar que o valor encontrado foi em relação à DQO. Além disto, os valores encontrados nos testes realizados no laboratório foram próximos aos reportados na literatura, ressaltando-se que foram obtidos à temperatura de 35 °C. A temperatura pode influenciar o crescimento e a taxa de utilização de substrato de maneiras quantitativas diferentes. Entretanto, não há consenso sobre essa relação, logo ela deve ser determinada na prática (GRADY e DAIGGER, 1999).

O coeficiente de respiração endógena k_d foi estimado a partir do momento em que, provavelmente, grande parte da matéria orgânica biodegradável havia sido consumida e prevalecia a respiração endógena. As Figuras 31, 32, 33 e 34 apresentam os valores de $\ln(X/X_0)$ versus tempo, após o período em que a DQO se tornou constante. Observa-se que, conforme esperado, houve uma tendência de redução na concentração de biomassa.

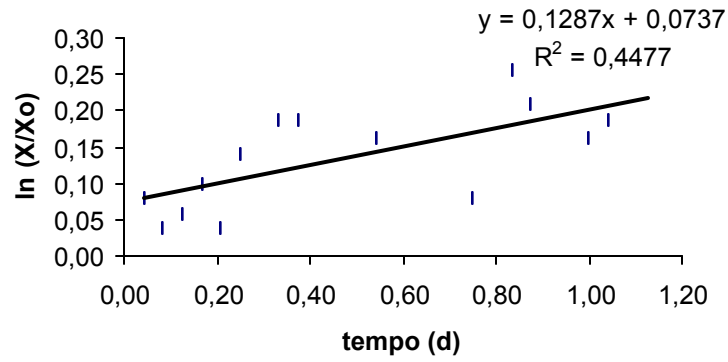


Figura 31 - Decaimento da biomassa durante o período de escassez de substrato para o ensaio 1.

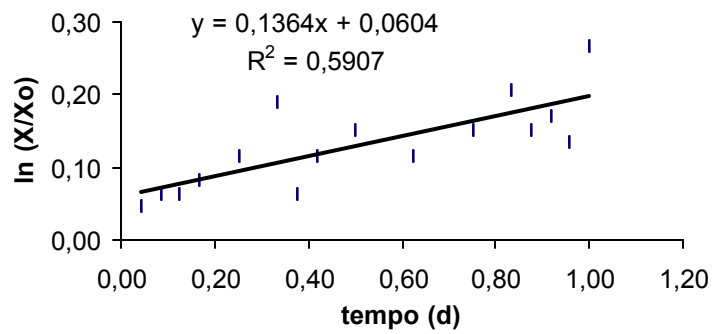


Figura 32 - Decaimento da biomassa durante o período de escassez de substrato para o ensaio 2.

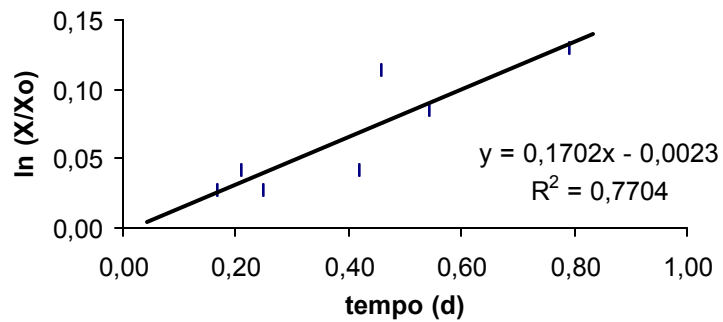


Figura 33 - Decaimento da biomassa durante o período de escassez de substrato para o ensaio 3.

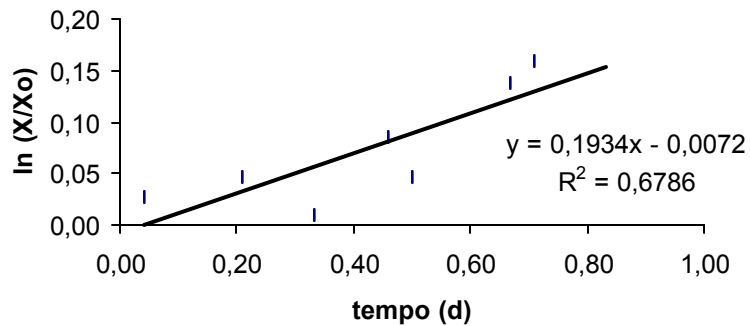


Figura 34 - Decaimento da biomassa durante o período de escassez de substrato para o ensaio 4.

Os valores estimados de k_d estão mostrados no Quadro 13.

Quadro 13 - Valores do coeficiente de respiração endógena

Amostra	ENSAIO	K_d (d^{-1})
Efluente NOVO	1	0,128
	2	0,136
Efluente industrial	3	0,170
	4	0,193

Os valores reportados na literatura para k_d , no tratamento aeróbio a 20°C, estão compreendidos entre 0,05 e 0,12 d^{-1} (VON SPERLING, 1996). SPRINGER (1993) apresentou um coeficiente de 0,12 d^{-1} para efluentes de plantas de celulose *kraft* integradas.

Os valores da referência apresentam-se a uma temperatura de 20°C. Em lodos ativados, a temperatura ideal para obter uma melhor eficiência é entre 35 e 37°C (HYNNINEN, 1998). Os ensaios conduzidos no laboratório foram realizados a uma temperatura de 35 °C. A temperatura é uma variável que pode influenciar os resultados, uma vez que a atividade biológica é dependente deste fator. A taxa de qualquer reação química aumenta com a elevação da temperatura, desde que

esta elevada temperatura não produza alterações nos reagentes ou no catalisador. Nas reações biológicas, a tendência de aumento das taxas mantém-se aproximadamente até uma temperatura ótima. Acima desta, a taxa decresce, provavelmente devido à destruição de enzimas nas temperaturas mais elevadas (SAWYER e Mc CARTY, 1978). Entre 10 e 30°C, os valores de K_d aumentam com a temperatura (ARCEIVALA, 1981).

Os maiores valores encontrados devem-se ao fato de que houve crescente atividade biológica no início do teste, degradando rapidamente toda a matéria orgânica. Deste modo, os microrganismos apresentaram-se alterados e sem substrato no momento da determinação do K_d . Este fato explica a queda brusca da biomassa.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O efluente de branqueamento ECF gerado no laboratório apresentou características próximas do efluente atual da fábrica. No entanto, em relação à carga de DQO, DBO₅ e AOX, o efluente da fábrica apresentou valores superiores em relação ao efluente NOVO, uma vez que houve redução no volume de efluentes gerados a partir da seqüência laboratorial A(EOP)D(PO). As relações DBO₅/DQO encontradas para os efluentes foram bastante altas, 0,64 e 0,59, para o efluente NOVO e efluente industrial, respectivamente. Tal fato indica a boa biodegradabilidade alcançada, favorável ao tratamento biológico. Os valores de AOX foram inferiores aos normalmente encontrados para efluente de celulose *kraft* de eucalipto.

A tratabilidade de ambos os efluentes, por meio de um processo biológico por lodos ativados em batelada, foi considerada eficiente na remoção da DBO₅, DQO e AOX. Para o efluente NOVO, conseguiu-se uma remoção de 72% de DQO, 98% de DBO₅ e 49% de AOX, e para o efluente industrial conseguiu-se uma remoção de 74% de DQO, 97% de DBO₅ e 52% de AOX. A atual planta de tratamento de efluentes industriais terá capacidade suficiente para tratar, eficientemente, o efluente NOVO, devido ao fato de as características dos efluentes serem similares e à taxa de produção de biomassa (Y) encontrada ter sido próxima da utilizada para o planejamento da planta da fábrica.

No entanto, não é conveniente operar as duas plantas em série, ou seja, elas devem permanecer operando em paralelo. Um segundo reator em série não alcançou remoção adicional na DQO, uma vez que o primeiro removeu quase a totalidade da matéria orgânica biodegradável.

A faixa de valores para a taxa máxima de crescimento da biomassa estimada para o efluente gerado no laboratório foi entre 1,15 e 1,45 d⁻¹; este valor é comparável com o encontrado na literatura, para esgotos domésticos. Porém, o efluente industrial apresentou uma faixa inferior, em torno de 0,51 e 0,69 d⁻¹. Os coeficientes de produção celular estimados para ambos os efluentes foram próximos, em torno de 0,4 mgSSV mgDQO⁻¹. Este valor encontra-se próximo ao disponível em literatura para efluentes de celulose *kraft*. Quanto ao coeficiente de respiração endógena estimado, o efluente laboratorial apresentou-se próximo ao da literatura, 0,13 d⁻¹, já o efluente industrial apresentou um valor superior, em torno de 0,18 d⁻¹.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. **Standard methods for examination of water and wastewater.** – 20. ed. Washington: AWW-WPCF, 1998.
- ARCEIVALA, S.J. **Wastewater treatment and disposal.** New York: Marcel Dekker, 1981. 892p.
- BAGLEY, D.M. **Kinetics of glucose oxidation.** Toronto: [s.n.], 1996. 2p. Apostila de aula referente à disciplina Unit operations and processes of sanitary engeneering II.
- BLOMBÄCK, S et al. Trends in Sweden for closed cycle recovery of TCF bleach filtrates in intergrated kraft paper production. **Tappi Journal** v.82, n.10, p.131-135, 1999.
- BURTON, D.T. et al. Effects of treated bleached kraft mill effluent on eggs and prolarvae of striped bass (*Morone saxatilis*). **Water Res. Bull.** v.19, n.6, p.869-879, 1983.

CYBIS, L.F., HORAN, N.J. Uso do pH, redox e OD para o controle da nitrificação e desnitrificação em reatores seqüenciais em batelada (RBS). In: 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1995, Bahia. **Anais...**Bahia: ABES, 1995.

D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica** – 2. ed., São Paulo: IPT, 1988.1v. 559p.

DENCE, C.W., REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. 868p.

FRANTA, J.R. et al. Biological treatment of papermill wastewater by sequencing batch reactor technology to reduce residual organics, **Wat. Sci. Tech.**, v.35, n.1, p.129-136, 1997.

FREIRE, D.D.C. **Tratamento biológico aeróbio de efluentes salinos - Água de produção de petróleo, 1999**. Tese (mestrado em Engenharia Química), COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T., LIM, H.C. **Biological Wastewater Treatment**, 2nd. ed., New York . Marcel Dekker, 1999. 1076p.

GONÇALVES, C., NEVES, J.M. Fechamento de circuito de águas numa fábrica de papel kraft e sua influência no processo. **O papel**. v. LVI, n.11, p.61-73, 1995.

HEIMBURGER, S. A. et al. Kraft mill bleach plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, Part 2. **Tappi**, v.71, n.11, p.69-78, 1998.

HYNNINEN, P. **Papermaking science and technology - Environmental Control**. Finland: Fapet Oy, 1998. 234 p.

JENKINS, D. et al. **Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming**. 2. ed., Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1993.193p.

JIANG, Z. et al. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi J.**, v.83, n.1, p.167-175, 2000.

KETCHUM L.H. Design and physical features of sequencing batch reactors, **Wat. Sci. Tech.** v .35, n.1, p. 11-18, 1997.

LACHENAL, D. et al. High temperature ClO₂ bleaching of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP AND BLEACHING CONFERENCE, 1998. Finland. **Proceedings...** Book 1. Finland: Helsinki, 1998. p. 95 -98.

METCALF e EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3th ed., New York, USA: Metcalf & Eddy, Inc, 1991. 920p.

MINAS GERAIS, Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986. Estabelece normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas e outras providências. **COPAM (Conselho Permanente de Meio Ambiente)**. Belo Horizonte, Minas Gerais, jan. 1987.

NOLASCO, M.A., Tratamento biológico de efluentes da indústria de celulose e papel por aeração estendida modificada. In: 30º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1997. São Paulo. **Anais...**São Paulo, ABTCP, 1997, p.465-474.

OIKARI, A.O.J., NAKARI, T. Kraft pulp mill effluent components cause liver dysfunction in trout. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v. 28, n.3, p.226-270, 1982.

PESSÔA, C.A., JORDÃO, E.P. **Tratamento de esgotos domésticos**. Rio de Janeiro: ABES, 1982. 1v.

POLLARD, P.C. et al. Bacterial growth dynamics in activated sludge batch assays. **Wat. Res.** v.32, n.3, p.587-596, 1998.

REEVE, D.W. The effluent-free bleached kraft pulp mill - Part XIII: The second fifteen years of development. **Pulp and Paper Canada**, v.85, n.2, p.24-27, 1984 .

RIBEIRO, V.M. et al. Fechamento do circuito de águas do processo de fabricação de papel. **O papel**. v.LXI, n.10, p.79-85, 2000.

RODRIGUES, A.N.M. **Estudo de um processo combinado para tratamento das águas residuárias da indústria de papel e celulose, 2000**. 150f. Tese (mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá- PR, 2000.

SAUNAMÄKI, R. Activated sludge plants in Finland. **Wat. Sci. Tech.** v.35, n.2-3, p.235-242, 1997.

SAUNAMÄKI, R. Experimental study on the control of nutrients in activated sludge treatment. **Wat. Sci. Tech.** v.29, n.5-6, p.329-342, 1994.

SAUNAMÄKI, R. Treatability of wastewater from totally chlorine-free bleaching. **Tappi**. v. 78, n.8, p.185-192, 1995.

SAWYER, C.N., Mc CARTY, P.L. **Chemistry for environmental engineering 3.ed.**, New York:Mc Graw-Hill, Inc., 1978. 532p.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – **Scantest Standard**. Distribution: Secretariat, Scandinavian pulp, paper and board test committee, Stockholm, Swedem. August, 1994.

SILVA, C.M. **Caracterização e controle setorial dos efluentes líquidos de fábricas de celulose e papel**. Viçosa-MG: [s.n.], 1999. 21p. Apostila de aula referente à disciplina controle ambiental na indústria de celulose e papel.

SILVA, C.M. Fechamento do circuito na indústria de celulose e papel. **O papel** v. LVIII, n.7, p.35-37, 1997.

SILVA, C.M. O controle preventivo da poluição: efluentes industriais. **Ação Ambiental**. v. II, n.6, p.19-21, 1999.

SILVA, C.M. **Princípios básicos de tratamento de efluentes líquidos**. Viçosa-MG: [s.n.], 1999. 25p. Apostila de aula referente à disciplina controle ambiental na indústria de celulose e papel.

SPRINGER, A.M. **Industrial environmental control: Pulp and paper industry**. 2.ed., Atlanta, USA: Tappi Press, 1993. 699p.

SPRINGER, A.M., et al. Uma revisão sobre aspectos ambientais relacionados aos efluentes líquidos das indústrias de celulose e papel. **O papel**. v. LXI, n.9, p.70-76, 2000.

STAUBER, J. GUNTHORPE, G., et al. Comparative toxicity of effluents from ECF and TCF bleaching of eucalypt kraft pulps. **Appita**. v.49, n.3, p.184-188, 1996.

THOMPSON, G. et al. The treatment of pulp and paper effluent : a review. **Bioresource Technology**. v. 77, n.3 , p.275-286, 2000.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996. 2v. 211p.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1997. 4v. 416p.