

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA-FAENQUIL
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial

TESE DE DOUTORADO

Lucrécio Fábio dos Santos

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DA FABRICAÇÃO DE
NITROCELULOSE

Lorena - SP - Brasil
2006

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA-FAENQUIL
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial

Lucrécio Fábio dos Santos

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DA FABRICAÇÃO DE
NITROCELULOSE

Tese de Doutorado apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Biotecnologia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Teixeira da Silva

Lorena - SP
2006

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA-FAENQUIL
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial

Lucrécio Fábio dos Santos

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DA FABRICAÇÃO DE
NITROCELULOSE

Lorena, 11 de Maio de 2006

Banca Examinadora

Prof. Dr. Flávio Teixeira da Silva (Presidente) – FAENQUIL

Profa. Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva – FAENQUIL

Profa. Dra. Ann Honor Munteer – UFV

Prof. Dr. Roque Passos Piveli – POLI/USP

Prof. Dr. Marco Aurélio Kondracki de Alcântara – FAENQUIL

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA-FAENQUIL
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial

Este exemplar corresponde a versão final da
Tese de Doutorado aprovada pela Banca
Examinadora, com as devidas correções.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Teixeira da Silva

Lorena, 11 de maio de 2006

Aos meus pais, José (...) e Francelina.

À esposa Wilma, pelo amor, companheirismo e incentivo.

Aos meus queridos filhos Lucas, Bruna, Sarah e Tiago.

AGRADECIMENTOS

A Deus, "O temor do Senhor é o princípio da sabedoria; bem-aventurado o homem que teme ao Senhor e anda segundo seus mandamentos." Sl: 111 e 112.

Ao Prof. Dr. Flávio Teixeira da Silva pela orientação deste trabalho.

Ao Coronel Vagner Pinheiro Carini, por ter autorizado, como então superintendente da FPV, a realização deste trabalho.

Ao atual superintendente da FPV, General Fernando Manguinho, por ter apoiado a continuidade deste trabalho.

Ao Doutor Nelson Durán, por colocar o laboratório da Unicamp, sob sua responsabilidade, para realização das análises de toxicidade e TOC.

Aos amigos Sandrinha e Chico, que se colocaram à disposição para os trabalhos de toxicidade e TOC.

Ao Tenente Libânio, biólogo, que muito auxiliou nas análises microscópicas e identificação dos "bichinhos", verdadeiras feras para degradação de compostos orgânicos.

Ao mestre Prof. Roberto F. Leal pela valiosa contribuição dispensada neste trabalho.

Aos amigos Vladimir Hallak, Teresa C.B. Paiva, Lucinha, Marcos A. Batista, Marinho, Luiz Ferreira, Tércio, Fernando, Toledo, Ubirajara (Bira) Luércio, Gilvan (Dunga), Sara e Marcelo Barato.

Aos demais amigos e funcionários da FPV e do DEBIQ que colaboraram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

À Kimberly Clark Brasil, pelo fornecimento do lodo biológico.

À IMBEL/FPV, pela oportunidade concedida.

RESUMO

SANTOS, Lucrécio Fábio dos. **Caracterização e tratamento de efluentes da fabricação de nitrocelulose.** Lorena, 2006. 102 fls. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2006.

Os principais objetivos deste trabalho foram a caracterização e o tratamento de efluentes da fabricação de nitrocelulose. No processo de obtenção de nitrocelulose são gerados três tipos de efluentes: polpação alcalina, branqueamento e nitração. Os efluentes da polpação alcalina e do branqueamento foram caracterizados antes e depois de tratados. O efluente de nitração também foi caracterizado, porém, não foi submetido a nenhum tratamento. O efluente de polpação alcalina apresentou pH de $12,4 \pm 0,2$, cor de 28.530 ± 48 UC, DQO de 7.797 ± 58 mg/L, DBO de 4.389 ± 129 mg/L, COT de 2.455 ± 50 mg/L, sólidos totais de 9.269 ± 286 mg/L, sólidos totais fixos de 4.035 ± 128 mg/L, sólidos totais voláteis de 5.234 ± 158 mg/L e Nitrogênio total de 27 ± 1 mg/L. O efluente de branqueamento apresentou pH de $10,9 \pm 0,4$, cor $< 0,5$ UC, DQO de 43 ± 16 mg/L, COT de 36 ± 3 mg/L, sólidos totais de 636 ± 26 mg/L, sólidos totais fixos de 581 ± 19 mg/L, sólidos totais voláteis de 55 ± 7 mg/L e teor de cloro ativo de 1.600 ± 200 mg/L. O efluente de nitração apresentou pH de $1,1 \pm 0,2$, sólidos totais de 2.244 ± 96 mg/L, sólidos totais fixos de 680 ± 54 mg/L, sólidos totais voláteis de 1.564 ± 42 mg/L, cor de $< 0,3$ UC, DQO de 214 ± 28 mg/L, DBO de 37 ± 5 mg/L e índice de acidez de 0,36%. Os efluentes de polpação alcalina e branqueamento, também, foram analisados quanto ao grau de toxicidade frente ao microcrustáceo *Artêmia salina*, em duas concentrações: 30 e 60%. Constatou-se que esses efluentes, sem tratamento, apresentaram elevada toxicidade nas duas concentrações avaliadas, causando a morte de 100% dos organismos. O efluente de polpação alcalina foi tratado por meio da combinação de processo químico e biológico. O processo químico foi realizado em reator de 200 L, utilizando o efluente ácido da etapa de nitração. Nesta etapa foram obtidas duas fases: sólida e líquida. A fase líquida foi, então, submetida ao tratamento biológico, com lodo ativado, em reatores de 50 L e 500 L. O efluente de branqueamento foi tratado por processo físico (filtração), utilizando um sistema composto por dois filtros: um de areia e outro de carvão ativado, visando a redução do teor de cloro ativo. Foram utilizados dois tipos de carvão ativado: A e B. O tratamento combinado do efluente de polpação alcalina, considerando o reator biológico de 500 L, possibilitou a redução de cor em 94%, COT em 97%, DQO em 96% e DBO em 99%, bem como a toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina*, na concentração analisada, foi eliminada totalmente. O tratamento físico do efluente de branqueamento, com o carvão tipo A, possibilitou a redução do teor de cloro ativo em 71%, entretanto, a toxicidade não foi reduzida. O experimento utilizando o carvão tipo B possibilitou a redução total do teor de cloro ativo, porém, a toxicidade não foi avaliada.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrocelulose, tratamento de efluentes, lodo ativado

ABSTRACT

SANTOS, Lucrécio Fábio dos. **Characterization and treatment of effluents of the nitrocellulose production.** Lorena, 2006. 102 fls. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2006.

The main objectives of this work were the characterization and the treatment of effluents of the nitrocellulose production. In the process nitrocellulose obtaining three effluents types are generated: alkaline pulping, bleaching and nitration. The wastewaters alkaline pulping and bleaching were characterized before and after treatment. The nitration wastewater was also characterized, however it was not submitted to any treatment. The alkaline pulping wastewater presented pH of 12.4 ± 0.2 , color of $28,530 \pm 48$ UC, COD $7,797 \pm 58$ mg/L, BOD $4,389 \pm 129$ mg/L, TOC $2,455 \pm 50$ mg/L, total solids of $9,269 \pm 286$ mg/L, fixed total solids of $4,035 \pm 128$ mg/L, volatile total solids of $5,234 \pm 158$ mg/L and total nitrogen of 27 ± 1 mg/L. The bleaching wastewater presented pH of 10.9 ± 0.4 , color < 0.5 CU, COD 43 ± 16 mg/L, TOC 36 ± 3 mg/L, total solids of 636 ± 26 mg/L, fixed total solids of 581 ± 19 mg/L, volatile total solids of 55 ± 7 mg/L and active chlorine concentration of $1,600 \pm 200$ mg/L. The nitration wastewater presented pH of 1.1 ± 0.2 , total solids of $2,244 \pm 96$ mg/L, fixed total solids of 680 ± 54 mg/L, volatile total solids of $1,564 \pm 42$ mg/L, color of < 0.3 UC, COD 214 ± 28 mg/L, BOD 37 ± 5 mg/L and index of acidity of 0.36%. The alkaline pulping and bleaching wastewaters were also analyzed for toxicity to the microcrustacean *Artemia salina*, at two different concentrations: 30 and 60%. It was verified that the untreated wastewaters presented high toxicity at both concentrations, causing the death of 100% of the organisms. The alkaline pulping wastewater was treated through the combination of chemical and biological processes. The chemical process was carried out in a 200 L reactor, using the acid wastewater of the nitration stage. In this stage two phases were obtained: solid and liquid. The liquid phase was then submitted to biological treatment by activated sludge, in reactors of 50 L and 500 L. The bleaching wastewater was treated by a physical process (filtration), using a system composed by two filters: one of sand and another of activated charcoal, seeking to reduce the concentration of active chlorine. Two types of activated charcoal were used: A and B. The combined treatment of the alkaline pulping wastewater, considering the biological reactor of 500 L, made it possible to reduce the color by 94%, TOC by 97%, COD by 96% and BOD by 99%. Toxicity to *Artemia salina*, at the concentrations analyzed was totally eliminated. Physical treatment of the bleaching wastewater with the charcoal type A reduced active chlorine by 71%, however, the toxicity was not reduced. The experiment using charcoal type B completely removed active chlorine, however, the toxicity was not evaluated.

KEY WORDS: Nitrocellulose, wastewater treatment, activated sludge

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Tipos de nitrocelulose produzidos pela FPV e aplicações	16
Tabela 2.2.	Classificação do sistema de lodo ativado em função da idade do lodo e fluxo de efluente	23
Tabela 2.3.	Classificação do sistema de lodo ativado quanto à idade do lodo	23
Tabela 2.4.	Microrganismos indicadores das condições de depuração do sistema de lodo ativado	30
Tabela 2.5.	Classificação das etapas do tratamento do lodo e seus objetivos	31
Tabela 4.1.	Denominação dos efluentes utilizados na fase experimental	50
Tabela 4.2.	Proporção entre efluente de polpação alcalina e água de diluição, para adaptação do lodo, com ciclo de 12 horas	60
Tabela 4.3.	Alíquotas dos efluentes utilizadas no ensaio de toxicidade com <i>Artemia salina</i>	63
Tabela 5.1.	Resultados da caracterização do efluente da etapa de polpação alcalina do línter	65
Tabela 5.2.	Resultados da caracterização do efluente de branqueamento do línter	69
Tabela 5.3.	Resultados da caracterização do efluente de polpação alcalina, antes e após o tratamento químico.	71
Tabela 5.4.	Características do lodo coletado na Kimberly Clark Brasil (KCB), em 10/01/05	74
Tabela 5.5.	Características do lodo coletado na Kimberly Clark Brasil (KCB), em 08/07/05	84
Tabela 5.6.	Resultados da caracterização do efluente de polpação alcalina, antes e após o tratamento combinado: químico e biológico	86
Tabela 5.7.	Concentração de cloro do efluente de branqueamento, antes e após tratamento físico com carvão ativado	87
Tabela 5.8.	Comparação entre os resultados das análises do efluente de branqueamento tratado e a especificação técnica de água industrial utilizada no processo de obtenção de nitrocelulose	89
Tabela 5.9.	Toxicidade dos efluentes de polpação alcalina e branqueamento frente ao microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Representação da estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular	2
Figura 2.2.	Representação esquemática da fabricação de nitrocelulose, envolvendo as etapas de limpeza mecânica e purificação química do línier	4
Figura 2.3.	Vista parcial dos fardos de línier de segundo corte	4
Figura 2.4.	Vista parcial do desfibrador e fardos de línier	5
Figura 2.5.	Vista parcial do tanque de umidificação de línier	5
Figura 2.6.	Vista parcial da prensa de compactação de línier	6
Figuras 2.7.	a - Vista parcial de uma autoclave (TQ-1), onde são realizadas a polpação alcalina e branqueamento do línier, com seus respectivos tanques auxiliares: recirculação (TQ-2) e preparo de soluções (TQ-3); b – vista parcial da parte interna da autoclave	7
Figura 2.8.	Representação da clivagem da ligação éter β -O-4 de composto modelo (I), gerando um epóxido (II) e posteriormente um arilglicerol (III)	8
Figura 2.9.	Representação da reação de degradação oxidativa da celulose (I), gerando compostos que contém grupos aldeídos (II e III), os quais sofrem um rearranjo transformando-se em enóis (IV e V)	9
Figura 2.10.	Representação da ação dos íons hipoclorito nas estruturas quinóidicas da lignina	10
Figura 2.11.	Representação das reações de substituição e desalquilação de unidades fenólicas e não fenólicas pelo íon clorônio	11
Figura 2.12.	Vista parcial do tanque de dispersão da polpa celulósica.	12
Figura 2.13.	Vista parcial do tanque intermediário, no qual a celulose permanece em suspensão em água, sob constante agitação	12
Figuras 2.14.	a - Vista parcial da centrífuga que retira o excesso de água da celulose; b - detalhe do visor da centrífuga	13
Figuras 2.15.	a - Vista parcial do secador de celulose; b –vista parcial da esteira do secador	13
Figura 2.16.	Representação esquemática da fabricação de nitrocelulose, envolvendo as etapas de nitração da celulose e estabilização da nitrocelulose	14
Figuras 2.17.	(a, b) Vista parcial dos nitradores de celulose	14

Figura 2.18.	Representação da reação de nitração da celulose, considerando a nitração de todas as hidroxilas	15
Figura 2.19.	Representação da reação de formação de produtos da degradação da nitrocelulose	16
Figura 2.20.	Vista parcial dos reatores de estabilização da nitrocelulose	17
Figura 2.21.	a - Vista parcial da parte superior dos reatores de estabilização da nitrocelulose, sem pressão; b - Vista lateral dos reatores de estabilização da nitrocelulose, em destaque três dos seis existentes	18
Figuras 2.22.	a - Vista parcial dos refinadores de nitrocelulose; b – vista superior dos refinadores de nitrocelulose.	18
Figuras 2.23.	a - Vista superior dos reatores da polpação alcalina da nitrocelulose; b - vista lateral dos reatores da polpação alcalina da NC	19
Figura 2.24.	Esquema típico das etapas do lodo ativado convencional.	23
Figura 2.25.	Esquema típico das etapas do lodo ativado de aeração prolongada	24
Figura 2.26.	Esquema típico das etapas do lodo ativado em batelada, aeração prolongada com dois tanques	25
Figura 2.27.	Representação da ordem da reação em escala logarítmica: taxa de reação (r) em função da concentração do substrato(C)	34
Figura 2.28.	Representação gráfica da reação de saturação do substrato	36
Figura 2.29.	Representação da taxa de crescimento bacteriano em função da concentração de substrato limitante	37
Figura 2.30.	Representação das condições extremas de crescimento bacteriano em função da concentração de substrato, nas reações de saturação	37
Figura 2.31.	Esquema do sistema de lodo ativado com recirculação de sólidos	39
Figura 4.1.	Seqüência das etapas dos tratamentos realizados nos efluentes de polpação alcalina e branqueamento do linter	57
Figura 4.2.	Esquema dos reatores utilizados no tratamento químico do efluente da etapa de polpação alcalina	58
Figura 4.3.	Representação esquemática dos reatores biológicos de 50 e 500 L para tratamento do efluente de polpação alcalina tratado quimicamente	59
Figura 4.4.	Representação esquemática das fases de um ciclo do reator batelada, compreendendo as fases de enchimento, reação, repouso e descarte	60

Figura 4.5.	Representação esquemática do sistema de filtração usado para tratamento do efluente de branqueamento	61
Figura 5.1.	Cor dos efluentes da etapa de polpação alcalina do línter	67
Figura 5.2.	Cor dos efluentes da etapa de branqueamento do línter	68
Figura 5.3.	Efluente de polpação alcalina antes e após tratamento químico	72
Figuras 5.4.	Ciliados observados no lodo coletado na KCB, em 10/01/05 – luz comum, aumento 200X: a – ciliado fixo semelhante a <i>Vorticella</i> sp; b – Colônia de ciliados fixos semelhante ao <i>Opercularia</i> sp; c – ciliado livre semelhante a <i>Epistylis</i> sp	75
Figuras 5.5.	(a - c) Rotífero observado no lodo coletado na KCB, em 10/01/2005 – luz comum, aumento 200X: As figuras mostram a seqüência de movimentos que esse microrganismo fez para se alimentar	76
Figura 5.6.	Variação do pH do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L	77
Figura 5.7.	Variação da cor do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L	77
Figura 5.8.	Variação da DQO do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L	78
Figura 5.9.	Variação da DBO do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L	78
Figura 5.10.	Variação do SST ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente	78
Figura 5.11.	Variação do SSF ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente	79
Figura 5.12.	Variação do SSV ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente	79

- Figura 5.13.** Variação da relação A/M ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente 80
- Figura 5.14.** Variação da IL ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente 81
- Figura 5.15.** Variação do IVL ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente 81
- Figuras 5.16.** Microrganismos observados no licor misto do tratamento do efluente de polpação alcalina – luz comum, aumento (a, b, c, e) 400X, (c, f) 200X: a – ciliado livre semelhante a *Monodinium* sp; – b semelhante a *Chilodonella* sp; c, d – Ciliados semelhantes *Opercularia coarctata*; e – colônia pedunculada semelhante a *Opercularia* sp; f – colônia de ciliados fixos semelhante a *Epistylis* sp 82
- Figura 5.17.** Microrganismos observados no licor misto do tratamento do efluente de polpação alcalina – luz comum, aumento (a, b, c, d) 200X: a – pertence a uma colônia de ciliados semelhante a *Epistylis* sp; b – colônia pedunculada semelhante a *Vorticella* sp; c – semelhante a *Chlamydomonas* sp; d – semelhante a *Rotaria citrinus*; e – semelhante a *Aspidisca costata*; f – semelhante a *Chilodonella uncinata* 83
- Figuras 5.18.** Microrganismos observados no tratamento do efluente de polpação alcalina – luz comum, aumento 200X: a, b – classe ciliado semelhante a *Tetrahymena pyriformis* 85

ABREVIACOES

APHA	Amerian Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and materials
CPPA	Canadian Pulp and Paper Association
COT	Carbono orgânico total
CG	Gás cloro
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentacético
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
ECF	Livre de cloro elementar
FPV	Fabrica Presidente Vargas
IMBEL	Indústria de Material Bélico do Brasil
ISO	International Standard Organization
IL	Idade do lodo
IVL	Índice volumétrico de lodo
NC	Nitrocelulose
OD	Oxigênio dissolvido
PNP	p-Nitrofenol
Q	Vazão
RS	Resíduo sedimentável
TCF	Totalmente livre de cloro
TDH	Tempo de detenção hidráulico
UC	Unidade de cor
θ_c	Tempo de retenção celular

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1.	CELULOSE	2
2.2.	NITROCELULOSE	3
2.3.	PRODUÇÃO DE NITROCELULOSE	4
2.3.1.	Limpeza mecânica do líter	4
2.3.2.	Purificação química do líter	6
2.3.2.1.	Polpação alcalina do líter	6
2.3.2.2.	Branqueamento do líter	9
2.3.2.3.	Neutralização da polpa de celulose branqueada	11
2.3.2.4.	Dispersão da polpa de celulose/extração	12
2.3.2.5.	Secagem da celulose branqueada	13
2.3.3.	Nitração da celulose	14
2.3.4.	Estabilização da nitrocelulose	16
2.3.4.1.	Fervimento ácido sem pressão	17
2.3.4.2.	Fervimento ácido com pressão	18
2.3.4.3.	Refino	18
2.3.4.4.	Neutralização da celulose	18
2.4.	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	19
2.4.1.	Processos físicos	20
2.4.2.	Processos químicos	20
2.4.3.	Processos biológicos	21
2.4.4.	Processos combinados	22
2.5.	SISTEMA DE LODO ATIVADO	22
2.5.1.	Lodo ativado convencional (fluxo contínuo)	23
2.5.2.	Lodo ativado de aeração prolongada (fluxo contínuo)	24
2.5.3.	Lodo ativado de fluxo intermitente (batelada)	25
2.5.4.	Biologia do sistema de lodo ativado	26
2.5.4.1.	Bactérias	26
2.5.4.2.	Protozoários	27

2.5.4.3.	Metazoários	28
2.5.4.4.	Fungos	29
2.5.5.	Floco biológico	29
2.5.6.	Tratamento e disposição final do lodo	31
2.5.7.	Cinética das reações em sistemas aeróbios	32
2.5.8.	Modelos cinéticos de degradação da matéria orgânica carbonácea	33
2.5.9.	Tempo de detenção hidráulico (TDH) e tempo de residência celular (ou idade do lodo - IL)	39
2.5.10.	Relação alimento/microrganismo (A/M)	40
2.6.	TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS COM LODO ATIVADO	42
3.	OBJETIVOS	48
4.	MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1.	DETERMINAÇÃO DAS VAZÕES E AMOSTRAGENS DOS EFLUENTES	49
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES	50
4.2.1.	Determinação de pH	50
4.2.2.	Sólidos totais (ST)	50
4.2.3.	Sólidos totais do efluente de nitratação (ST_{NIT})	51
4.2.4.	Sólidos totais fixos (STF)	51
4.2.5.	Sólidos totais fixos do efluente de nitratação (STF_{NIT})	52
4.2.6.	Sólidos suspensos (SST)	52
4.2.7.	Sólidos suspensos fixos (SSF)	52
4.2.8.	Sólidos suspensos voláteis (SSV)	53
4.2.9.	Resíduo sedimentável (RS)	53
4.2.10.	Índice volumétrico de lodo (IVL)	53
4.2.11.	Determinação de cor	54
4.2.12.	Demandas química e bioquímica de oxigênio	54
4.2.13.	Acidez total do efluente de nitratação	55
4.2.14.	Concentração de cloro no efluente de branqueamento	55

4.2.15.	Carbono orgânico total	55
4.2.16.	Determinação de fósforo total	56
4.2.17.	Determinação de nitrogênio total	57
4.3.	TRATAMENTO DOS EFLUENTES – ESCALA AMPLIADA	57
4.3.1.	Efluente da polpação alcalina do linter	57
4.3.1.1.	Tratamento químico	58
4.3.1.2.	Tratamento biológico	58
4.3.2.	Efluente de branqueamento	61
4.3.2.1.	Tratamento físico	61
4.4.	ENSAIO DE TOXICIDADE	62
4.4.1.	Toxicidade frente ao microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.	DETERMINAÇÃO DAS VAZÕES E AMOSTRAGENS DOS EFLUENTES	64
5.1.1	Limpeza mecânica do linter	64
5.1.2.	Purificação química do linter e nitração da celulose	64
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES	64
5.3.	TRATAMENTO DOS EFLUENTES – AUMENTO DE ESCALA	71
5.3.1.	Efluente de polpação alcalina do linter	71
5.3.1.1.	Tratamento químico	71
5.3.1.2.	Tratamento biológico com lodo ativado - batelada	73
5.3.2.	Efluente de branqueamento	87
5.3.2.1.	Tratamento físico	87
5.4.	ENSAIO DE TOXICIDADE	88
5.4.1.	Toxicidade frente ao microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	88
6.	CONCLUSÕES	91
7.	PERSPECTIVAS	92
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
9.	ANEXO	102

1. INTRODUÇÃO

Os danos ambientais causados pela atividade industrial e pelo progresso tecnológico despertaram a atenção dos diversos setores da sociedade, quanto à 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 da implantação de sistemas de tratamento adequados ou por ações que possam reduzir a geração de efluentes na fonte.

É necessário tratar os efluentes das indústrias, principalmente os que possuem altas cargas de material orgânico, para que sejam lançados no corpo receptor. No estado de São Paulo, a Legislação Estadual: Controle de Poluição Ambiental, Seção II, Dos Padrões de Emissão, artigo 18, fiscalizados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), estabelece os limites para o lançamento de efluentes industriais, os quais a Fábrica Presidente Vargas (FPV) procura atender.

A FPV, filial 1 da Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL), está localizada em Piquete/SP. Seu complexo fabril é constituído de seis unidades de fabricação (Emulsão Explosiva, Nitrocelulose, Nitroglicerina/Dinamites, Pólvora de Base Simples, Pólvora de Base Dupla e Nitrotolueno), que geram em torno de 180 m³/h de efluentes, os quais são lançados na estação de tratamento existente (processo físico-químico). Entretanto, essa estação não reduz a contento a carga de material orgânico que recebe, pois é composta apenas por uma lagoa de equalização, um sistema de neutralização e dois decantadores primários, fato que leva a FPV a enviar parcela de seus efluentes para tratamento em empresas especializadas.

Existem diversas alternativas para se tratar águas residuárias, empregando processos físicos, químicos, biológicos ou a combinação destes. Contudo, quase todas as estações de tratamento de efluentes são concebidas com base em processos biológicos, em ambiente anaeróbio, aeróbio ou anóxico.

Assim, este trabalho apresenta os resultados da caracterização e do tratamento, utilizando a combinação de processo químico e biológico, para tratar os efluentes gerados pela unidade de nitrocelulose (NC) da FPV, que gera de 90 a 135 m³ de efluentes por tonelada de nitrocelulose produzida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CELULOSE

A celulose é a matéria-prima básica para produção de nitrocelulose. As principais fontes de obtenção da celulose são a madeira e o algodão. Para a produção de nitrocelulose, utilizam-se polpas com mais de 98% de pureza. A celulose é um polímero de alta massa molar, de cadeias lineares, que tem como unidades repetitivas a celobiose, que é um dímero de β -D-glicose ($C_6H_{10}O_5$)_n, podendo ter de 1.500 a 10.000 unidades desse açúcar (Figura 2.1). Cada unidade de β -D-glicose contém uma hidroxila primária, representada por (-CH₂-OH), e duas hidroxilas secundárias (-OH), que desempenhará um importante papel na transformação química da celulose em nitrocelulose, por reagirem com o ácido nítrico formando a nitrocelulose. Os grupos hidroxílicos primários apresentam maior reatividade que os secundários, sendo os primeiros a reagirem durante a nitração (VOTORANTIM, 2004).

As unidades de glucose adjacentes são ligadas entre si pela eliminação de uma molécula de água proveniente das hidroxilas, ligadas ao carbono 1 e ao carbono 4. A posição β do grupo OH requer um giro da unidade de glicose em torno do eixo C₁ - C₄ do anel piranosídico (FENGEL; WEGENER, 1989).

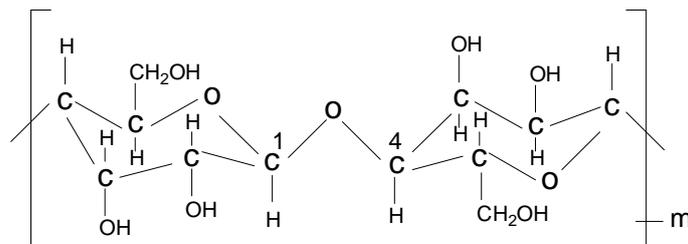


Figura 2.1. Representação da estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989)

Devido à linearidade das cadeias, as moléculas adjacentes formam uma rede de agregados (microfibrilas) insolúveis em água, com comprimento e largura variados. As microfibrilas com diâmetro médio de 1 a 30 nm apresentam regiões cristalinas e amorfas (FENGEL; WEGENER, 1989).

As pontes de hidrogênio inter e intramolecular são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas, tornando a celulose altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos (WOOD; SADDLER, 1988; CONVERSE; WARE, 1994). Além disso, a celulose não se dissolve em solventes comuns. Logo, os produtos derivados da celulose não podem ser preparados pelos métodos convencionais utilizados no tratamento de polímeros, como a formação a partir de fusões, soluções ou métodos de deformação plástica, dentre outros (FENGEL; WEGENER, 1989).

Submetendo-se a celulose a tratamentos químicos, obtêm-se compostos com novas características e aplicações especiais, dentre os quais se citam os vários tipos de papel existentes e a nitrocelulose (TEMMING et al., 1973).

2.2. NITROCELULOSE

A nitrocelulose (NC), dentre os polímeros formadores de películas, é o mais antigo e o mais importante éster utilizado. Encontra grande aplicação na fabricação de tintas, principalmente na produção de lacas para proteção e decoração de superfícies metálicas e de madeira, em coberturas de alta flexibilidade para papéis de embalagens, nas indústrias de tintas de impressão, adesivos e explosivos (TEMMING et al., 1973).

Na FPV, a nitrocelulose é a principal matéria-prima para obtenção de pólvoras, propelentes e dinamites à base de nitroglicerina. A nitrocelulose é o produto da reação da celulose do algodão de segundo corte, conhecido como línter, devido ao comprimento de suas fibras (10 a 20 mm), com ácido nítrico, na presença de ácido sulfúrico, em proporções variadas, conforme o teor de nitrogênio requerido para o produto final, sob condições de processo rigorosamente controladas (URBANSKI, 1983).

O processo de produção de nitrocelulose envolve várias etapas, sendo as principais a limpeza mecânica e purificação química do línter (polpação alcalina, branqueamento e neutralização da celulose), nitração da celulose branqueada e, finalmente, a estabilização da nitrocelulose (URBANSKI, 1983).

Em linhas gerais, a limpeza mecânica e a purificação química do línter, realizadas na FPV, são mostradas no fluxograma da Figura 2.2, página 4.

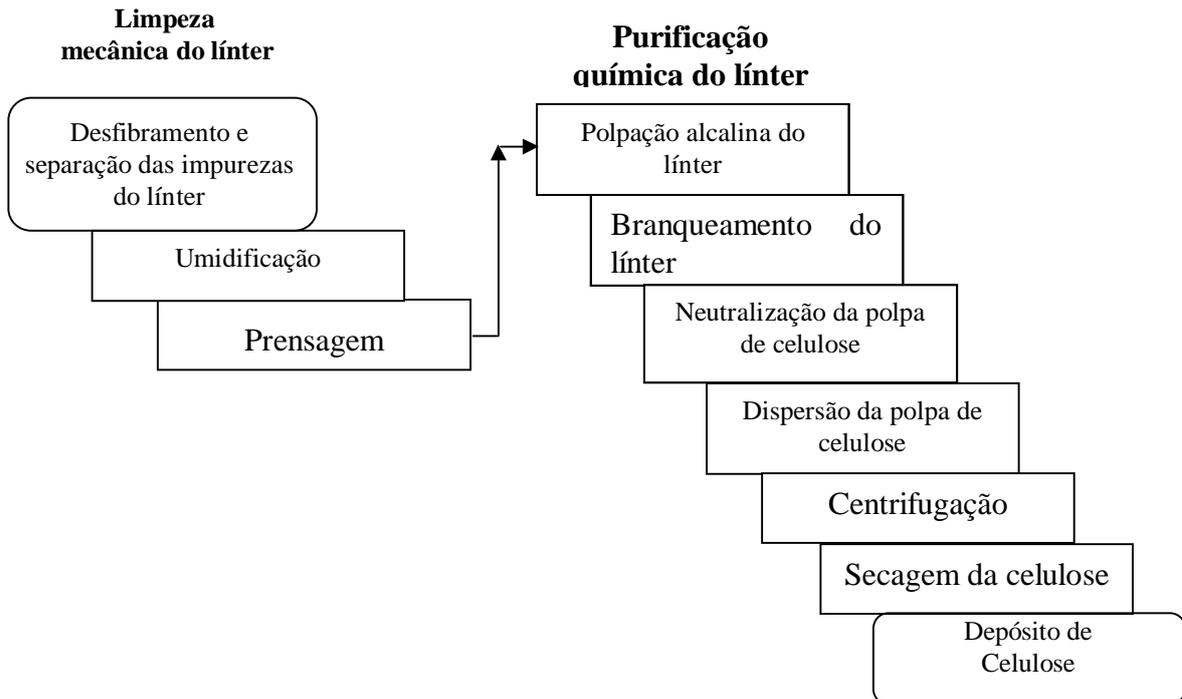


Figura 2.2. Representação esquemática da fabricação de nitrocelulose, envolvendo as etapas de limpeza mecânica e purificação química do línter

2.3. PRODUÇÃO DE NITROCELULOSE

2.3.1. LIMPEZA MECÂNICA DO LÍNTER

O línter chega à FPV em fardos de aproximadamente 200 kg (Figura 2.3) e é submetido à etapa inicial para a produção de nitrocelulose. Essa etapa consiste em pesar, desfibrar e separar vários corpos estranhos presentes no línter (pó, pedaços de sementes e cascas de algodão, corpos metálicos e sílica), através de um equipamento denominado desfibrador, o qual é mostrado na Figura 2.4, página 5.



Figura 2.3. Vista parcial dos fardos de línter de segundo corte¹

¹ Foto publicada com autorização da FPV



Figura 2.4. Vista parcial do desfibrador e fardos de línier²

Os resíduos sólidos gerados nesta fase são embalados e, atualmente, são vendidos para uma indústria de produção de briquetes (material utilizado como combustível em altos-fornos).

Por meio de transporte pneumático, o línier é conduzido para o tanque de umidificação (Figura 2.5), onde é umedecido com água, visando facilitar o processo de compactação. Terminado o carregamento do tanque, este é levado para o sistema de prensagem (Figura 2.6, página 6), que tem por finalidade compactar o línier, formando uma torta de aproximadamente 350 kg, a qual é transferida para um cilindro de espera.

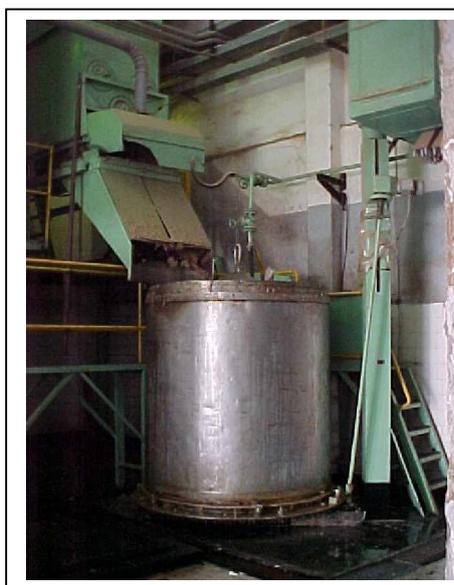


Figura 2.5. Vista parcial do tanque de umidificação de línier³

² Foto publicada com autorização da FPV

³ Idem



Figura 2.6. Vista parcial da prensa de compactação de línter ⁴

Depois de receber três tortas, o cilindro com 1.050 ± 20 kg de línter é enviado para a purificação química, em autoclaves.

2.3.2. PURIFICAÇÃO QUÍMICA DO LÍNTER

Após limpeza mecânica, o línter é submetido à purificação química, processo em batelada, cujas etapas mais importantes são os processos de polpação alcalina e branqueamento do línter. As etapas da purificação química foram apresentadas no fluxograma da Figura 2.2, página 4.

2.3.2.1. POLPAÇÃO ALCALINA DO LÍNTER

Para a realização da polpação alcalina e branqueamento do línter existem quatro autoclaves e seus respectivos tanques auxiliares: recirculação (TQ-2) e preparo de soluções (TQ-3), cujas vistas parciais são apresentadas nas Figuras 2.7a, b, página 7.

⁴ Foto publicada com autorização da FPV



Figuras 2.7. a – Vista parcial de uma autoclave (TQ-1), onde são realizadas a polpação alcalina e o branqueamento de línter, com seus respectivos tanques auxiliares: recirculação (TQ-2) e preparo de soluções (TQ-3), b – vista parcial da parte interna da autoclave⁵

Cada autoclave possui um volume de 6.200 L, onde são adicionados 1.050 ± 20 kg de línter tratado mecanicamente e 5.200 ± 50 L de solução de hidróxido de sódio (25 g/L), preparada previamente no tanque de soluções (TQ-3). Em seguida, a autoclave é fechada e a temperatura é elevada com vapor até atingir 150°C . Com o aumento da temperatura, a pressão se eleva para cerca de 6 kgf/cm^2 , permanecendo nesta condição por 80 minutos e, dependendo do tipo de NC a ser produzida, pode chegar a 90 minutos de cozimento. Esta etapa visa remover lignina, gorduras e ceras que envolvem a fibra de celulose, obtendo-se, por autoclave, em torno de 5.000 ± 50 L de lixívia.

Este efluente é o mais crítico, pois é a fase que possui em torno de 10 g/L de lignina, determinada como lignina Klason solúvel e insolúvel (SANTOS, 2001). Para se obter uma celulose com alto grau de cristalinidade, baixa degradação e com alto rendimento, a concentração de álcali deve ser muito bem monitorada (TEMMING et al., 1973; ZHBANKOV et al., 1989).

Após a polpação alcalina, a polpa celulósica é lavada exaustivamente com água, gerando, por autoclave, mais 30.000 ± 350 L de efluente, os quais são lançados na estação de tratamento existente. Esse efluente é rico em lignina que contém grupos hidroxila, formados através do ataque nucleofílico dos grupos OH à molécula de lignina (GIERER, 1982; ZHI-HUA; DIMITRIS, 1997).

⁵ Fotos publicadas com autorização da FPV

A clivagem das ligações éter β -O-4 é responsável pela despolimerização e solubilização da lignina. Esta clivagem é representada na Figura 2.8, de acordo com modelo proposto por Gierer (1982).

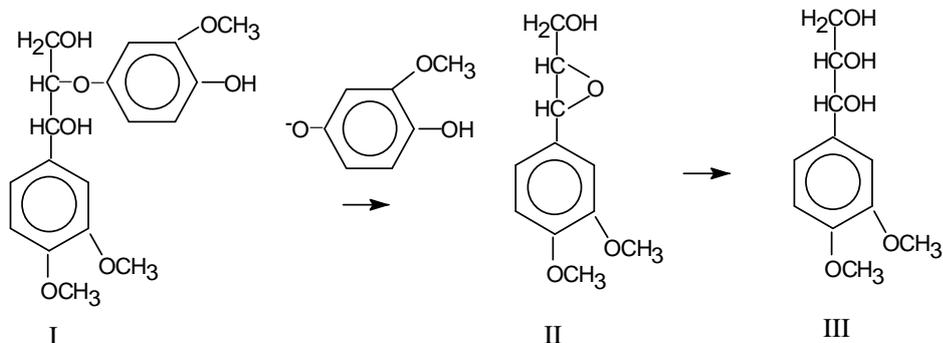


Figura 2.8. Representação da clivagem da ligação éter β -O-4 de composto modelo (I), gerando um epóxido (II) e posteriormente um arilglicerol (III)

Além dos produtos gerados pela degradação da lignina, das poliooses, dos extrativos e das proteínas, Helmy e El-Motagali (1992) constataram que durante a polpação alcalina ocorrem mudanças na estrutura da celulose (I), devido às reações de oxidação, cuja reação é representada na Figura 2.9, página 9.

Observa-se que a oxidação ocorre principalmente sobre as hidroxilas primárias, que são transformados em grupos aldeídos (II e III). As hidroxilas secundárias também são parcialmente oxidadas, gerando aldeídos. O produto resultante sofre um rearranjo intermolecular para formar um enol (IV e V). Como resultado da enolação, as ligações glicosídicas, usualmente resistentes a álcali, tornam-se facilmente hidrolisáveis em soluções alcalinas. Estas reações são conhecidas por “peeling” (FENGEL; WEGENER, 1989).

Esses compostos são arrastados pelas águas de lavagem e podem reagir com os efluentes das etapas posteriores, formando produtos de difícil degradação (HELMY; EL-MOTAGALI, 1992; PAIVA, 1999).

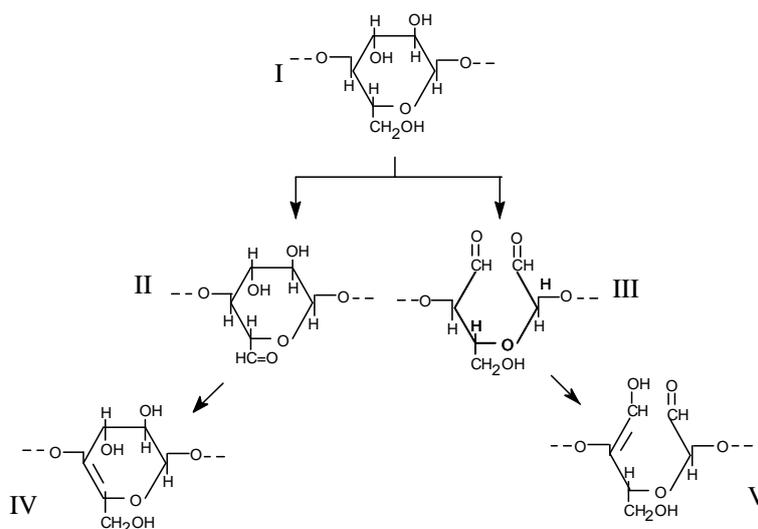


Figura 2.9. Representação da reação de degradação oxidativa da celulose (I), gerando compostos que contém grupos aldeídos (II e III), os quais sofrem um rearranjo transformando-se em enois (IV e V)

2.3.2.2. BRANQUEAMENTO DO LÍÑTER

Após a polpação alcalina, uma pequena quantidade de lignina e impurezas como íons metálicos, compostos fenólicos, resinas e outros materiais contendo grupos cromóforos, oriundos do material lignocelulósico, ainda permanecem ligados ou oclusos na celulose. A lignina remanescente é responsável pela tonalidade marrom-amarelada apresentada pela polpa. A remoção da lignina residual e, também, de outras impurezas, faz-se necessária para que se obtenha uma celulose com alto grau de alvura e pureza adequadas à nitração (D'ALMEIDA et al., 1988; ZOLLINGER, 1988).

Para satisfazer às exigências citadas acima, a polpa é submetida ao processo de branqueamento, o qual é realizado em duas etapas, utilizando hipoclorito de sódio (5 g/L), em pressão atmosférica e temperatura ambiente. Assim, faz-se o primeiro branqueamento, onde são gerados 5.000 ± 50 L de efluente com elevado teor de cloro residual, o que é seguido de uma lavagem, gerando mais 5.000 ± 50 L de efluente. Em seguida, realiza-se o segundo branqueamento, nas mesmas condições do primeiro, gerando mais 5000 ± 50 L de efluente, seguido de outras três lavagens, gerando mais 15.000 ± 150 L de efluente.

Segundo Gierer (1982) e D'Almeida et al. (1988), durante o branqueamento ocorrem reações de oxidação e degradação da lignina. Essas reações são mais difíceis de investigar do que as que ocorrem durante a polpação, por duas razões: a estrutura da lignina residual não é conhecida, na maioria dos casos; e, no branqueamento, são usados reagentes de natureza química distinta que agem simultânea ou sucessivamente.

De modo geral, as reações convencionais de degradação da lignina apresentam um importante aspecto em comum: todas são iniciadas por um ataque eletrofílico aos centros de alta densidade eletrônica (por exemplo: núcleos aromáticos conjugados a grupos carbonila ou carboxila). O reagente eletrofílico pode ser um íon de carga positiva procurando um elétron, ou um radical livre procurando por um elétron desemparelhado. Os principais agentes de branqueamento são: cloro, hipoclorito de sódio, clorito de sódio e clorato de sódio. Entretanto, há uma tendência crescente no sentido de substituí-los por outros compostos que causam menor impacto ambiental, tais como dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio (D'ALMEIDA et al., 1988).

Quando é usado o cloro (Cl_2) ou hipoclorito de sódio (NaClO), nas etapas de branqueamento convencional da polpa, são gerados efluentes que contêm fragmentos de lignina, modificados por esses agentes branqueadores, resultando na formação de compostos organoclorados de baixa e alta massa molar (>1000 g/mol), os quais são de difícil caracterização e degradação (HEIMBURGER et al., 1990; DURÁN; ESPOSITO, 1998).

No branqueamento com hipoclorito de sódio, o ânion ClO^- é uma espécie fortemente nucleofílica, adicionando-se rapidamente à estrutura enona, em particular, às quinoidais, conforme representado na Figura 2.10.

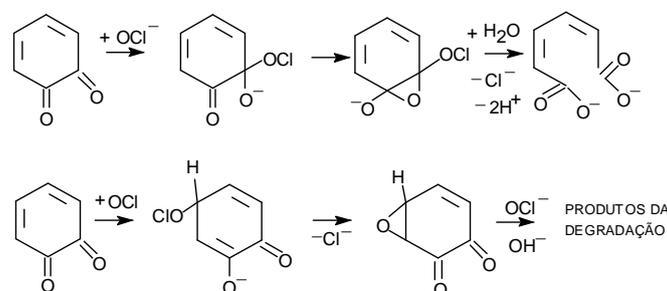


Figura 2.10. Representação da ação dos íons hipoclorito nas estruturas quinóidicas da lignina (GIERER, 1982)

Na Figura 2.11 é apresentado um resumo das possíveis reações com Cl_2 , utilizando composto modelo, onde o íon clorônio (Cl^+), gerado pela clivagem da ligação Cl-Cl , é a espécie reativa na cloração das substâncias aromáticas. Os átomos de oxigênio, presentes nos grupos hidroxila-aromáticos, fornecem elétrons ao anel aromático, direcionando o ataque eletrofilico para as posições *orto* e *para*.

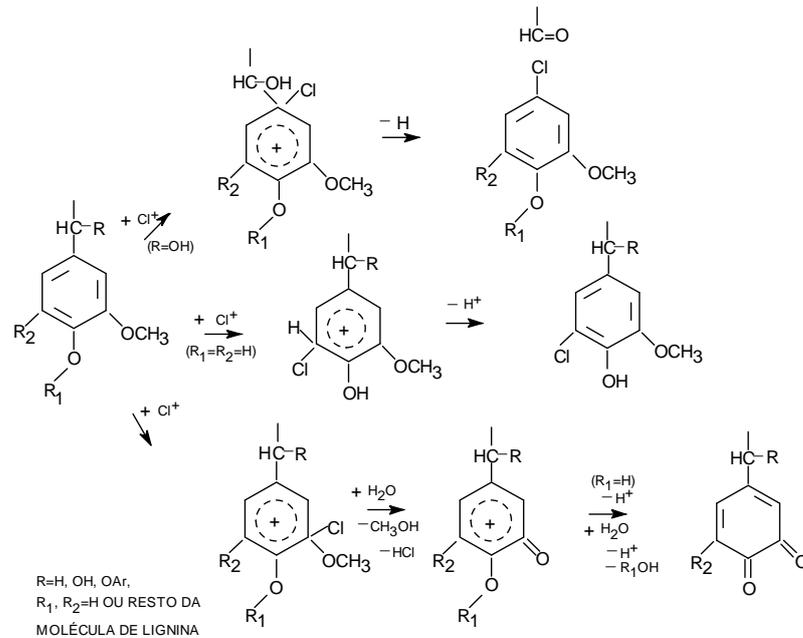


Figura 2.11. Representação das reações de substituição e desalquilação de unidades fenólicas e não fenólicas pelo íon clorônio (GIERER, 1982)

Segundo Ehtonen et al. (2000), a principal diferença entre a utilização do cloro e dióxido de cloro é que o segundo produz menores quantidades de organoclorados durante o processo de branqueamento.

Os produtos resultantes, juntamente com os ácidos resinosos e ácidos graxos, provenientes dos extrativos, são os principais responsáveis pelas demandas química e bioquímica de oxigênio, toxicidade e elevada coloração nesses efluentes (PAIVA et al., 2001; KOSTAMO, et al., 2004).

2.3.2.3. NEUTRALIZAÇÃO DA POLPA DE CELULOSE BRANQUEADA

A neutralização da polpa celulósica visa corrigir o pH do meio reacional para $6,5 \pm 0,5$. Esta operação é realizada adicionando-se 3 L de ácido sulfúrico em 5.000 ± 50 L de água, formando uma solução com concentração em torno de 0,06% (v/v), a qual é adicionada à autoclave e mantida por 15 minutos em contato com a fibra.

2.3.2.4. DISPERSÃO DA POLPA DE CELULOSE/EXTRAÇÃO

Após as etapas de polpação alcalina e branqueamento, a celulose é enviada para o tanque de dispersão da polpa (Figura 2.12), onde, em meio aquoso, a torta formada na autoclave é desfeita e descarregada em um tanque intermediário (Figura 2.13), no qual a polpa celulósica branqueada e neutra permanece em suspensão em água, sob agitação.



Figura 2.12. Vista parcial do tanque de dispersão da polpa celulósica⁶

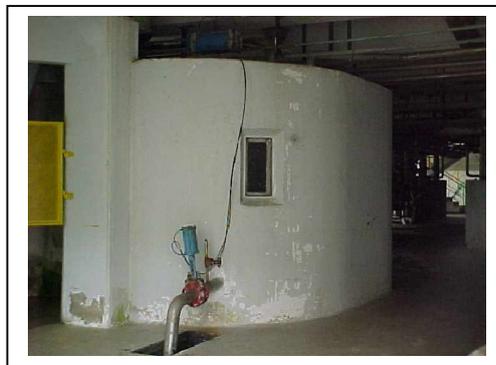


Figura 2.13. Vista parcial do tanque intermediário, no qual a celulose permanece em suspensão em água, sob constante agitação⁷

Em seguida, a celulose é enviada para o processo de extração, no qual é utilizada uma centrífuga horizontal (Figuras 2.14a, b, página 13). Nesta etapa, a água é removida parcialmente, a celulose obtida contém em torno de 30% de umidade.

⁶Foto publicada com autorização da FPV

⁷ Idem



Figuras 2.14. a – Vista parcial da centrífuga que retira o excesso de água da celulose, b – detalhe do visor da centrífuga⁸

2.3.2.5. SECAGEM DA CELULOSE BRANQUEADA

Após a extração, a celulose é submetida ao processo de secagem em um secador provido de esteira rolante contínua (Figuras 2.15a, b), pelo qual circula ar quente, aquecido com vapor. A celulose obtida contém de 5 a 10% de umidade. Quanto menor a umidade da celulose melhor a nitração. Teor de umidade acima de 10% poderá provocar diluição da mistura ácida e, assim, prejudicar o curso da reação de nitração. A celulose seca é estocada em fardos de 200 kg para posterior nitração.



Figuras 2.15. a – Vista parcial do secador de celulose, b – vista parcial da esteira do secador⁹

2.3.3. NITRAÇÃO DA CELULOSE

⁸ Fotos publicadas com autorização da FPV

⁹ Idem

As etapas de nitração da celulose e estabilização da nitrocelulose são apresentadas na Figura 2.16.

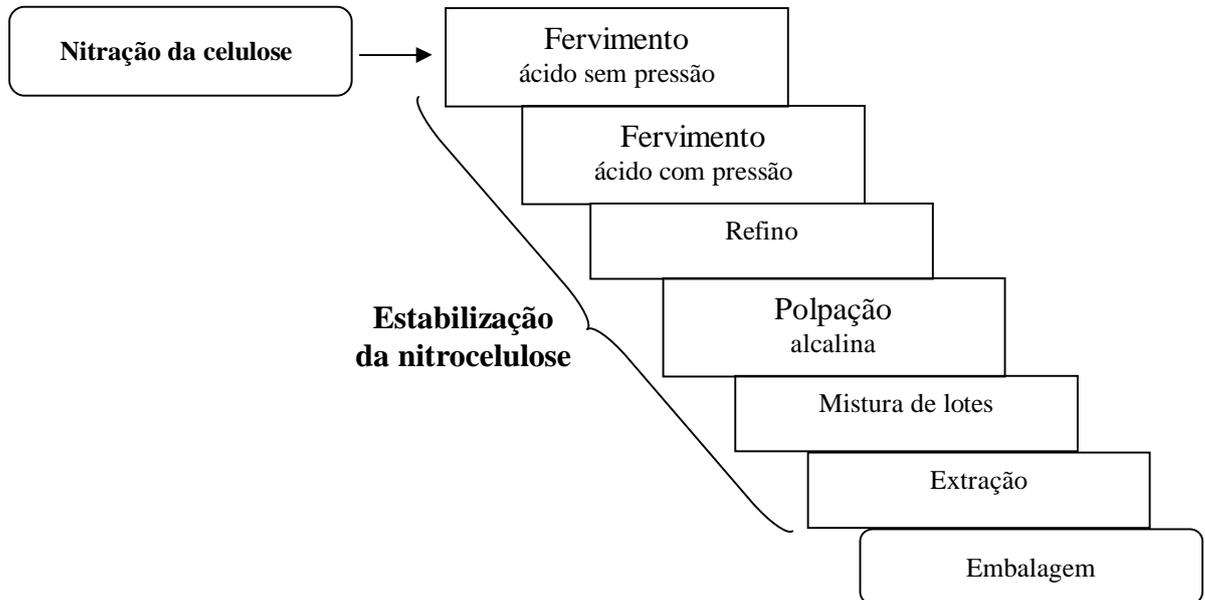


Figura 2.16. Representação esquemática da fabricação de nitrocelulose, envolvendo as etapas de nitração da celulose e estabilização da nitrocelulose

Na FPV, a reação de nitração é realizada em cinco reatores instalados em série (Figuras 2.17a, b), utilizando mistura sulfonítrica, temperatura de 40°C e pressão atmosférica. A vazão dos reagentes é controlada para que se mantenham as condições exigidas pelo processo (SANTOS, 2001).



Figuras 2.17. (a, b) Vista parcial dos nitradores de celulose¹⁰

Como toda reação de esterificação é reversível, faz-se necessário o rigoroso controle da quantidade de água do meio reacional, evitando, assim, que ocorra hidrólise, o que levaria a uma série de reações paralelas e, conseqüentemente, à formação de subprodutos, como

¹⁰ Fotos publicadas com autorização da FPV

hidrocelulose e oxixelulose. O esquema genérico da reação, considerando-se a nitração de todas as hidroxilas da celulose, é mostrado na Figura 2.18.

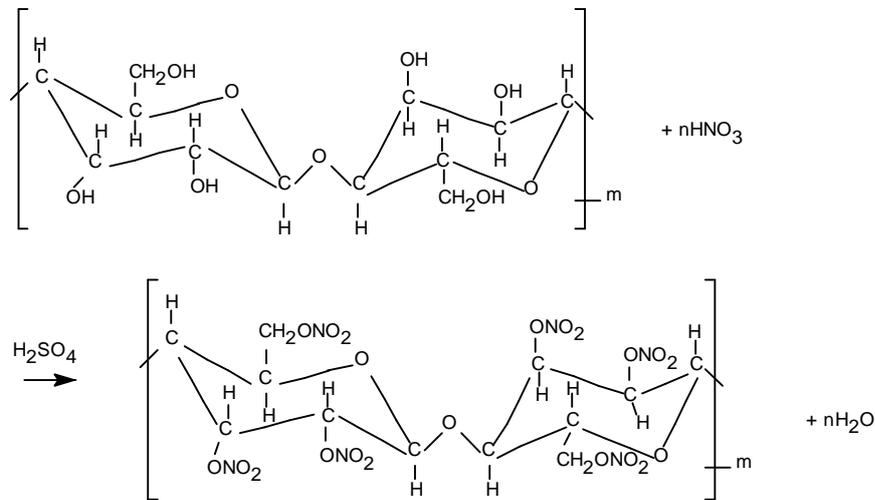


Figura 2.18. Representação da reação de nitração da celulose, considerando a nitração de todas as hidroxilas (adaptação: URBANSKY, 1983)

Na linha de produção da FPV são preparadas misturas ácidas de acordo com o grau de substituição desejado, variando-se as proporções de ácido sulfúrico fumegante, ou seja, ácido sulfúrico com 28% de trióxido de enxofre (SO₃), e ácido nítrico. Durante o processo de nitração da celulose ocorre variação da composição da mistura sulfonítrica, com consumo de ácido nítrico e formação de água, a qual é controlada através da reação com o SO₃ presente no meio reacional, formando ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico fumegante é o componente que ajusta a quantidade de água livre na mistura. Para minimizar o problema de uniformidade do grau de substituição, trabalha-se com excesso de mistura nitrante em relação à celulose a ser nitrada. Quando se realiza a reação de nitração, também ocorrem reações paralelas, devido à degradação da celulose e hidrólise, gerando efluentes que contêm compostos orgânicos como álcoois, olefinas, aldeídos e compostos nitrados, conforme representado na Figura 2.19, página 16.

O ácido sulfúrico também produz uma esterificação parcial da celulose, levando à formação de sulfatos. A mistura de ésteres nítricos e sulfúricos de celulose é instável e se decompõe com o tempo. Portanto, para se obter um produto estável, as quantidades dos ácidos sulfúrico e nítrico, em relação à celulose a ser nitrada, devem ser bem monitoradas durante o processo de preparação da mistura sulfonítrica, pois a intensidade das reações

paralelas é maior com o aumento da temperatura de nitração e com a proporção água:ácido sulfúrico na mistura (URBANSKY, 1983).

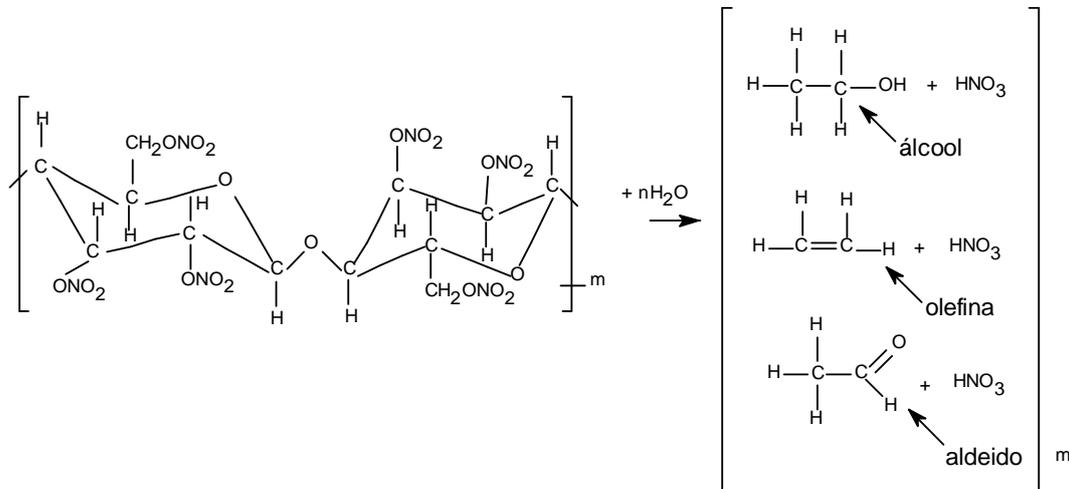


Figura 2.19. Representação da reação de formação de produtos da degradação da nitrocelulose (adaptação: URBANSKY, 1983)

A FPV produz quatro tipos de nitrocelulose diferenciados pelo teor de nitrogênio, de acordo com o uso a que se destina, conforme apresentado na Tabela 2.1. Dependendo do tipo de pólvora que se deseja produzir, misturam-se lotes de nitrocelulose de baixo e alto teor de nitrogênio (SANTOS, 2001).

Tabela 2.1. Tipos de nitrocelulose produzidos pela FPV e aplicações

Tipo de NC	Teor de nitrogênio (%)	Aplicações
Alta	13,45	Propelentes, pólvoras de base simples e dupla.
Baixa	12,60	
Dinamite	12,20	Explosivos (Dinamites).
Colódio	11,80	Tintas, vernizes e filmes.

Fonte: Catálogo de Especificações Técnicas da Fábrica Presidente Vargas (CET-FPV, 1997)

2.3.4. ESTABILIZAÇÃO DA NITROCELULOSE

A estabilização visa remover toda acidez residual presente nas fibras de nitrocelulose. É a etapa mais importante da purificação do produto, pois é a partir dela que se garante a possibilidade de manuseio da nitrocelulose, sem que esta se decomponha e provoque acidentes (FRANK, 1955). A Figura 2.20, página 17, mostra parcialmente os reatores, onde ocorrem as etapas do processo de estabilização.



Figura 2.20. Vista parcial dos reatores de estabilização da nitrocelulose¹¹

2.3.4.1. FERVIMENTO ÁCIDO SEM PRESSÃO

Após a nitração, a nitrocelulose é submetida ao fervimento ácido sem pressão, o qual é realizado com água e a 98°C. Esta etapa visa eliminar o excesso de acidez que envolve a fibra da celulose. O tempo de fervimento varia de acordo com os resultados apresentados pelas análises de controle de qualidade do processo. Esta operação é realizada em seis reatores com capacidade de 20.000 L, os quais são mostrados nas Figuras 2.21a, b.



Figuras 2.21. a – Vista parcial da parte superior dos reatores de estabilização da nitrocelulose, sem pressão, b – vista lateral dos reatores de estabilização da nitrocelulose, em destaque três dos seis existentes¹²

¹¹ Foto publicada com autorização da FPV

¹² Idem

2.3.4.2. FERVIMENTO ÁCIDO COM PRESSÃO

O fervimento ácido com pressão visa baixar a viscosidade e completar o processo de remoção da acidez contida na fibra de nitrocelulose, através de lavagens com água, sendo realizada a 98°C e com pressão de 2,5 Kgf/cm². O tempo de fervimento varia de acordo com os resultados apresentados pelas análises de controle de qualidade do processo. Esta etapa, também, é realizada em seis reatores, semelhantes aos mostrados anteriormente. Contudo, o volume de cada reator é de 23.000 L.

2.3.4.3. REFINO

Neste processo ocorre o corte da fibra de nitrocelulose, cujo objetivo é diminuir seu tamanho, facilitando a remoção da acidez remanescente na etapa posterior: a polpação alcalina. Os reatores de refino, com volume de 100.000 L cada, são mostrados nas Figuras 2.22a, b.



Figuras 2.22. a – Vista lateral dos refinadores de nitrocelulose, b – Vista superior dos refinadores de nitrocelulose¹³

2.3.4.4. NEUTRALIZAÇÃO DA NITROCELULOSE

Após os fervimentos sem e com pressão, a nitrocelulose é submetida à polpação alcalina a 98°C para eliminar a acidez residual, com uma solução de carbonato de sódio, cuja concentração varia de acordo com o teor de acidez encontrado na nitrocelulose. Esta etapa é realizada em seis reatores com capacidade para 20.000 L cada, os quais são mostrados nas Figuras 2.23a, b, página 19.

¹³ Fotos publicadas com autorização da FPV



Figuras 2.23. a – Vista superior dos reatores de neutralização da nitrocelulose, b – vista lateral dos reatores de neutralização de nitrocelulose¹⁴

Na seqüência, a nitrocelulose é enviada para os tanques de mistura de lotes, onde as várias cargas de NC são misturadas para compor o lote. Após, para eliminar o excesso de água, a nitrocelulose é submetida ao processo de extração, ficando com aproximadamente 30% de umidade, a qual é posteriormente, parcialmente, substituída por etanol, através do processo de alcoolização. O processo de obtenção de nitrocelulose empregado na FPV tem um rendimento em torno de 70%.

Os efluentes gerados na produção de nitrocelulose, exceto a lixívia, convergem para os tanques de sedimentação e, destes, para a estação de tratamento de efluentes, cujas seqüências das etapas do processo de obtenção de NC foram apresentadas nas Figuras 2.4 e 2.16 nas páginas 4 e 14, respectivamente.

2.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Com o crescimento populacional, a geração de esgoto doméstico e industrial tem aumentado consideravelmente. Na ausência de tratamento, essas águas residuárias são lançadas diretamente nos rios, contribuindo cada vez mais com a poluição do meio ambiente. Uma das formas de se minimizar os efeitos danosos desses lançamentos sobre o meio ambiente consiste na remoção da matéria orgânica, através da implantação de sistemas de tratamento (FIGUEIREDO, 2005). Existem vários tipos de tratamento, dentre eles destacam-se os processos físicos, químicos, biológicos e a combinação entre eles (VON SPERLING, 1996a).

2.4.1. PROCESSOS FÍSICOS

¹⁴ Fotos publicadas com autorização da FPV

Processos físicos são utilizados principalmente quando há substâncias fisicamente separáveis dos líquidos, ou que não se encontram dissolvidas. Basicamente, tem por finalidade separar as substâncias em suspensão do efluente. Neste caso, incluem-se: remoção de sólidos grosseiros, remoção de sólidos sedimentáveis e remoção de sólidos flutuantes. Mas, qualquer outro processo em que há predominância de fenômenos físicos, constitui um processo de tratamento físico (JORDÃO; PESSÔA, 1995).

Os processos físicos são também definidos como sendo métodos nos quais predominam forças físicas, cujos principais fenômenos estão representados por separação de fases: decantação, filtração, flotação e centrifugação; transição de fases: evaporação e cristalização; ultravioleta, extração por solvente, adsorção e separação molecular: microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise (GULYAS, 1997)

A adsorção é um processo físico muito utilizado. Neste processo, segundo Di Bernardo et al. (2003), diversas forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações e forças de Van der Waals são responsáveis por manter os compostos na superfície do adsorvente. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, principalmente, visando eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos, odor, cloro residual, entre outros. Segundo Shreve e Brink (1980), há mais de cinco séculos sabe-se que o carvão ativado remove material corante de soluções. Entretanto, o carvão ativado teve destaque como adsorvente durante a Primeira Guerra Mundial, quando foi utilizado nas máscaras contra gases. Atualmente, sua utilização está bastante difundida, sendo utilizado tanto no tratamento de água quanto no tratamento de efluentes, cita-se Santos (2001) que utilizou, em escala de laboratório, um filtro de carvão ativado, tendo algodão como camada suporte, para eliminar cloro residual de efluente da etapa de branqueamento do líter, cuja reprodução deste tratamento em escala ampliada foi realizada neste trabalho.

2.4.2. PROCESSOS QUÍMICOS

Processos químicos são métodos de tratamento, nos quais a remoção ou a transformação dos contaminantes ocorre pela adição de produtos químicos. Raramente são adotados isoladamente. Normalmente, o processo químico é utilizado quando os processos físicos e biológicos não atendem ou não atuam eficientemente nas características que se desejam reduzir ou remover. Dentre outros, os principais processos químicos adotados em tratamento de efluentes são a cloração, oxidação química e neutralização (JORDÃO; PESSÔA, 1995).

Entretanto, os processos de degradação por oxidação química (processos oxidativos avançados) têm sido estudados por vários pesquisadores. Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possibilita a degradação de compostos que causam a contaminação da água, transformando-os em CO_2 e H_2O . Promovem a degradação de vários contaminantes orgânicos. Entretanto, alguns inconvenientes de ordem prática, principalmente os relacionados com a necessidade de fontes artificiais de radiação, têm dificultado sua aplicação (PAIVA, 1999; PERALTA-ZAMORA, 2003).

A precipitação é uma alternativa que também pode ser utilizada no tratamento de efluentes. Segundo Mendham et al. (1981), a precipitação é um processo que ocorre por meio de reações químicas (ex.: acidificação), gerando uma fase compacta e densa, que pode ser facilmente separada por filtração. Santos (2001) utilizou este processo no pré-tratamento do efluente da etapa de polpação alcalina da nitrocelulose, para precipitação da lixívia, com posterior tratamento em sistema de lodo ativado.

2.4.3. PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os processos biológicos são métodos de tratamento em que a remoção da matéria orgânica ocorre por meio da ação de microrganismos, que promovem a oxidação dos materiais biodegradáveis. Tais processos procuram reproduzir, em espaços predefinidos, racionalmente projetados e economicamente justificáveis, os fenômenos biológicos observados na natureza. A matéria orgânica complexa é transformada em substâncias simples, como sais minerais, gás carbônico e outros, caracterizando, assim, o fenômeno da autodepuração (JORDÃO; PESSÔA, 1995; VON SPERLING, 1996b).

Segundo Mendonça (2002), os processos biológicos, aeróbios e anaeróbios, são amplamente empregados em sistemas de tratamento de águas residuárias. Em cada processo, há diferenças quanto ao crescimento microbiano (disperso ou aderido); quanto ao fluxo (contínuo ou intermitente) e quanto à hidráulica (mistura completa, fluxo pistão ou fluxo arbitrário).

Na oxidação biológica aeróbia, as bactérias utilizam o oxigênio molecular como acceptor final de elétrons, gerando CO_2 , H_2O e NH_3 . Na oxidação anaeróbia o gás carbônico (CO_2), o nitrato (NO_3^-) e o sulfato (SO_4^-) são utilizados como aceptores finais de elétrons, gerando CH_4 , CO_2 , H_2S e H_2O . Há que se considerar, ainda, as bactérias facultativas que se desenvolvem, tanto na presença quanto na ausência de oxigênio livre (ROJAS, 2000; ECKENFELDER; GRAU, 1992).

Para propiciar condições adequadas à microbiota envolvida no tratamento da água residuária, especial atenção deve ser dada aos fatores ambientais e aos parâmetros de projeto. Fatores como pH, temperatura, nutriente e concentração de substrato influenciam no desenvolvimento dos microrganismos. Parâmetros como tempo de retenção celular (θ_c), tempo de detenção hidráulico (TDH), relação alimento/microrganismo (A/M) e a configuração do sistema têm grande importância na concepção da estação de tratamento de efluentes - ETE (PIVELI; SECKLER, 2002; MENDONÇA, 2002).

2.4.4. PROCESSOS COMBINADOS

A combinação de processo químico e biológico é empregada visando melhorar a qualidade do efluente final e é especialmente vantajosa quando se deseja tratar efluentes que contêm compostos recalcitrantes, tóxicos e de alta massa molar (>1000 g/mol). Neste caso, os processos químicos, como pré-tratamento, podem ser utilizados para degradar esses compostos, facilitando a biodegradação do efluente. Por outro lado, o sistema biológico, quando utilizado como pré-tratamento, pode remover a fração biodegradável, evitando uso dispendioso de oxidantes químicos. Assim, a escolha da seqüência do tratamento dependerá da característica de cada efluente (CYBIS et al., 2004).

Neste trabalho foi empregado o processo combinado, composto por um tratamento químico (acidificação e precipitação), seguido do sistema de lodo ativado. Este sistema foi estudado neste trabalho porque a FPV pretende implantá-lo, caso sua eficiência para o tratamento do efluente de polpação alcalina seja comprovada.

2.5. SISTEMA DE LODO ATIVADO

O sistema de lodo ativado consiste na manutenção de uma massa ativa de organismos que, em presença de oxigênio, é capaz de estabilizar a matéria orgânica presente nos despejos líquidos (METCALF; EDDY, 1991).

Inicialmente, ocorre a remoção dos sólidos coloidais e dos sólidos em suspensão por aglomeração física, floculação e por adsorção nos flocos biológicos e, em seguida, a matéria orgânica é decomposta por processo de oxidação biológica (ROJAS, 2000).

Existem diversas variantes do processo de lodo ativado. Von Sperling (1997) aborda as principais e mais utilizadas, dando realce às divisões apresentadas na Tabela 2.2, página 23.

Tabela 2.2. Classificação do sistema de lodo ativado em função da idade do lodo e fluxo de efluente

Quanto à idade do lodo	Lodo ativado convencional
	Lodo ativado de aeração prolongada
Quanto ao fluxo de efluente	Lodo ativado de fluxo contínuo
	Lodo ativado de fluxo intermitente (batelada)

Fonte: Von Sperling (1997)

Em geral, de acordo com a idade do lodo, os sistemas de lodo ativado mais utilizados podem ser classificados em uma das categorias apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Classificação do sistema de lodo ativado quanto à idade do lodo

Idade do lodo	Carga de DBO aplicada por unidade de volume	Faixa de idade do lodo	Denominação usual
Reduzida	Alta	4 a 10 dias	Lodo ativado convencional
Elevada	Baixa	18 a 30 dias	Aeração prolongada

Fonte: Von Sperling (1997)

2.5.1. LODO ATIVADO CONVENCIONAL (FLUXO CONTÍNUO)

No sistema convencional, para se economizar energia com o sistema de aeração, parte da matéria orgânica, em suspensão e/ou sedimentável, é retirada antes do tanque de aeração, através do decantador primário. Assim, o sistema de lodo ativado convencional tem como parte integrante o tratamento primário (Figura 2.24).

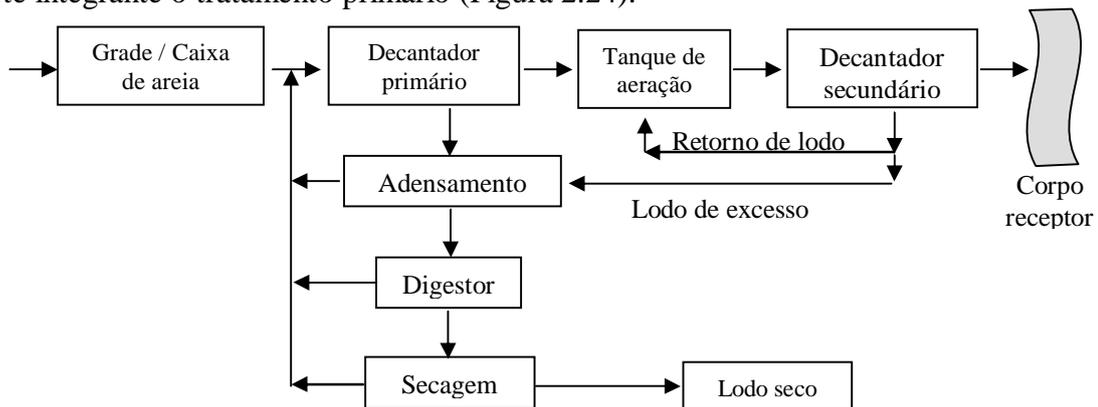


Figura 2.24. Esquema típico das etapas do lodo ativado convencional

Neste sistema, a idade do lodo é da ordem de 4 a 10 dias e o tempo de retenção hidráulica no reator varia em média de 6 a 8 horas. As condições, no tanque de aeração, são planejadas para que ocorra a floculação biológica sob maior fator de carga e menor idade de

lodo. Assim, os volumes dos reatores são menores. Entretanto, o grau de digestão do excesso de lodo descartado é baixo, requerendo uma etapa de estabilização bioquímica complementar antes da secagem: a digestão do lodo (PIVELI; SECKLER, 2002).

Conceitualmente, existe uma variante similar ao sistema de lodo ativado convencional, capaz de suportar maior carga de DBO por unidade de volume do reator. Essa variante, denominada aeração modificada ou lodo ativado de altíssima carga, possui as mesmas unidades do sistema convencional. No entanto, levando em conta uma mesma carga, as unidades do sistema de aeração modificada, comparadas às do sistema convencional, são menores. Isto reduz os custos de implantação, porém, variações bruscas de pH, vazão ou tipo de efluente podem causar instabilidade no sistema (VON SPERLING, 1997; VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

2.5.2. LODO ATIVADO DE AERAÇÃO PROLONGADA (FLUXO CONTÍNUO)

Atribui-se a denominação de aeração prolongada quando a biomassa permanece no sistema por um período mais longo: da ordem de 18 a 30 dias e o tempo de retenção do líquido varia de 16 a 24 horas. Contrário ao sistema convencional, no sistema de aeração prolongada permite-se maior incidência de metabolismo endógeno, mantendo-se no reator baixa carga de alimento/microrganismos (A/M) e idade do lodo alta (θ_c). Desta forma, o volume do tanque de aeração é maior. Porém, o lodo descartado apresenta grau de mineralização mais elevado, dispensando a digestão complementar. Em geral, nos sistemas de aeração prolongada não se utiliza decantador primário, evitando, assim, a digestão do lodo desta etapa. Entretanto, o volume do tanque de aeração é cerca de 30% maior (PIVELI; SECKLER, 2002).

Com isso, ocorre simplificação no fluxograma de processo, pois não há decantadores primários e nem unidades de digestão de lodo, conforme é mostrado na Figura 2.25.

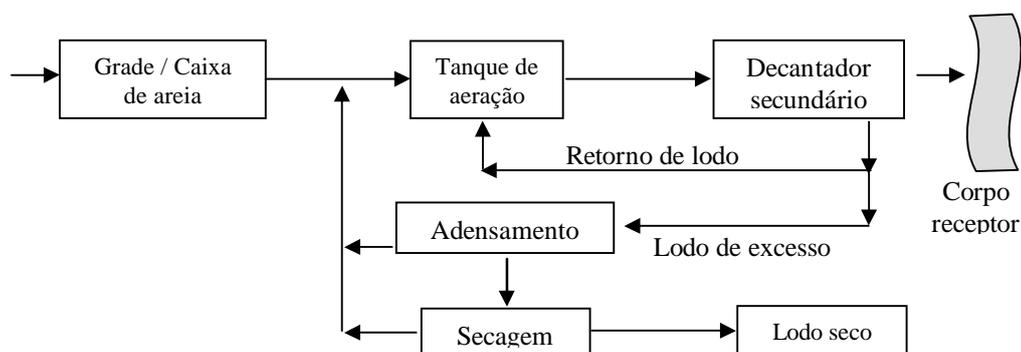


Figura 2.25. Esquema típico das etapas do lodo ativado de aeração prolongada

2.5.3. LODO ATIVADO DE FLUXO INTERMITENTE (BATELADA)

O processo em batelada constitui uma moderna modalidade operacional do sistema de lodo ativado. Introduzido no Brasil pela Nestlé, é largamente empregado em tratamento de esgotos sanitários, especialmente quando há grande variação de carga, como é o caso de cidades litorâneas. Neste processo, o tanque de aeração acumula a função de decantador, evitando-se o decantador secundário e o sistema de retorno de lodo. Normalmente, utiliza-se mais de um tanque de aeração, que são alimentados sob regime de bateladas seqüenciais, isto é, enquanto os despejos são descarregados em um dos tanques de aeração, nos outros ocorrem, de forma sincronizada, as outras operações necessárias: aeração, decantação e descarga de efluente tratado. Pode ser utilizado tanto na modalidade convencional quanto na prolongada. A automação neste sistema é imprescindível (PIVELI; SECKLER, 2002).

Comparado ao sistema de lodo ativado de fluxo contínuo, o fluxograma de processo do sistema batelada é simplificado, porque não são necessárias algumas unidades, conforme mostra a Figura 2.26. No sistema de aeração prolongada por batelada, as unidades de todo o processo de tratamento (líquido e lodo) são as grades, caixa de areia, tanque de reação/decantação, adensamento e secagem do lodo (VON SPERLING, 1997).

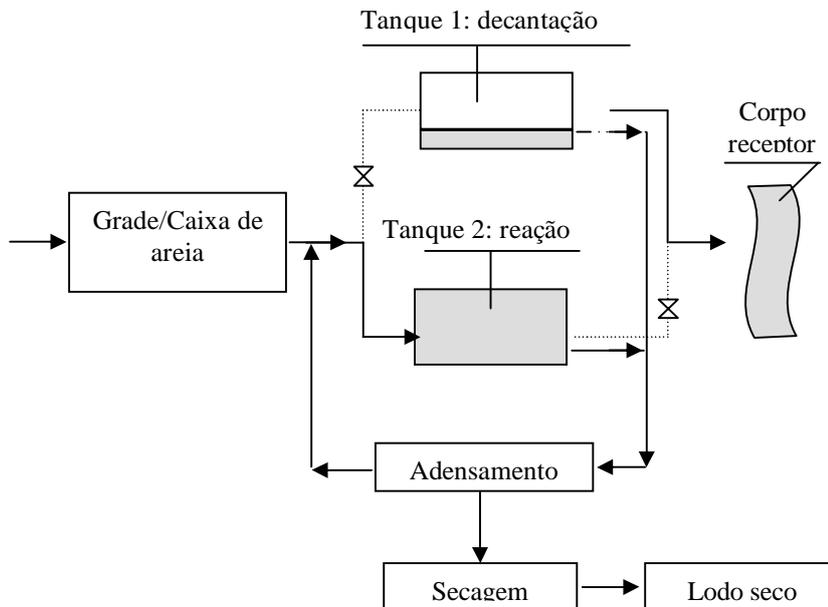


Figura 2.26. Esquema típico das etapas do lodo ativado em batelada, aeração prolongada com dois tanques

Há algumas modificações, nos sistemas de fluxo intermitente, relacionadas tanto ao modo de operação (alimentação contínua e esvaziamento descontínuo) quanto à seqüência e duração dos ciclos, associadas a cada fase do processo. Estas variações permitem simplificações adicionais no processo ou remoção biológica de nutrientes (VON SPERLING, 1997; PIVELI; SECKLER, 2002).

2.5.4. BIOLOGIA DO SISTEMA DE LODO ATIVADO

Segundo Figueiredo (2005), para o bom desempenho do sistema de lodo ativado é fundamental que a separação entre o lodo e a fase líquida, que ocorre no decantador secundário, seja rápida e eficiente.

Algumas condições são essenciais para a efetiva degradação da matéria orgânica, dentre elas a população de microrganismos ativos, o contato adequado entre os microrganismos e o material a ser degradado, a disponibilidade de oxigênio e nutrientes. As condições ambientais também devem ser favoráveis, principalmente em termos de pH, temperatura e tempo de contato (JORDÃO; PESSÔA, 1995).

As bactérias, protozoários, metazoários e fungos são os principais organismos formadores do floco biológico do sistema de lodo ativado, sendo as bactérias os microrganismos de maior importância, em face de serem as principais responsáveis pela estabilização da matéria orgânica (ALEM SOBRINHO et al., 1999).

2.5.4.1. BACTÉRIAS

Segundo Braile e Cavalcanti (1993), as bactérias são os microrganismos mais importantes do processo de lodo ativado, pois, como já mencionado, são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e formação do floco. Esses organismos ocorrem principalmente como bactérias saprófitas, isto é, elas obtêm nutrientes e energia para o seu crescimento pela progressiva estabilização e eventual mineralização dos compostos orgânicos dos despejos.

Alguns gêneros, especialmente as bactérias nitrificadoras, são quimiotróficas, sendo aptas a sintetizar seu próprio material celular, a partir de carbono inorgânico, pela utilização de energia obtida da oxidação de compostos nitrogenados (Por exemplo: amônia para as *Nitrossomonas* e nitrito para as *Nitrobacter*). Uma vez que a comunidade de organismos do sistema de lodo ativado é específica, a composição dessa comunidade será dependente da qualidade do substrato e das condições ambientais no tanque de aeração (VON SPERLING, 1996b; ALEM SOBRINHO et al., 1999).

Segundo Tortora et al. (1998), as formas mais comuns de bactérias em sistemas de lodo ativado são bacilos, cocos e espirilos. A maioria desses microrganismos não sobrevive em faixas extremas de pH ($< 4,0$ ou $> 9,5$), sendo a faixa ótima de pH para crescimento bacteriano entre 6,5 e 7,5 (METCALF; EDDY, 1991).

No processo de lodo ativado, as bactérias se dividem em filamentosas e não filamentosas. Quando os organismos filamentosos dominam a competição entre espécies, forma-se uma macroestrutura filamentosa que prejudica a sedimentabilidade dos flocos. Esse fenômeno, conhecido como intumescimento ou “bulking”, é um problema complexo que atinge de 20 a 40% das estações de tratamento (PUJOL; CANLER, 1992).

Por outro lado, quando não há quantidade suficiente de bactérias filamentosas, forma-se uma microestrutura que resulta em flocos de dimensões muito pequenas, os quais ficam dispersos na fase líquida, dificultando a sedimentação, problema conhecido como “pinpoint” (FIGUEIREDO, 2005).

Dentre as bactérias filamentosas mais comuns estão *Microthrix parvicella*, *Thiothrix* e a *Sphaerotilus natans*. Várias outras bactérias filamentosas têm sido encontradas em lodo ativado, porém com menor frequência do que as acima citadas (CETESB, 1989; FIGUEIREDO, 2005).

Segundo Eikelboom (2000), os principais motivos para o aparecimento das bactérias filamentosas em sistema de lodo ativado são: escassez de nutrientes, baixa concentração de oxigênio dissolvido, baixa carga orgânica e elevada carga de compostos de baixa massa molar (< 1000 g/mol).

2.5.4.2. PROTOZOÁRIOS

Depois das bactérias, os protozoários são os organismos mais numerosos no lodo ativado, quando em boas condições de operação. O principal grupo de protozoários encontrados no lodo ativado é ciliado. Eles normalmente representam aproximadamente 5% do peso seco dos sólidos em suspensão presentes no tanque de aeração. Em ordem decrescente, segundo o “Water Pollution Research Laboratory” (WPRL, 1965), as espécies encontradas no processo de lodo ativado são: *Aspidisca costata*, *Vorticella nebulifera*, *Vorticella aequilata*, *Vorticella microstoma*, *Vorticella companula*, *Opercularia coarctata*, *Trachelophyllum pusillum*, *Chilodonella uncinata*, *Uronema griseolum*, *Epistylis plicatilis*, *Aspidisca lynceus* e *Colpoda*.

Pesquisas efetuadas pelo WPRL (1965) permitiram concluir que os protozoários têm importante participação no processo de lodo ativado. Na ausência de protozoários, um grande número de bactérias que não sedimentam, seguem com o efluente final para o corpo receptor, porém o seu número decresce grandemente quando uma população de protozoários ciliada está presente no sistema. Essas pesquisas também apontam a ação predatória, por parte dos protozoários, como o principal mecanismo de remoção das bactérias livres do efluente, enquanto que a indução à floculação é de importância secundária.

A presença de certos tipos de protozoários (*flagelados, rizópodes*) no meio é indicação de efluente final de boa qualidade. Os *rizópodes* mais comuns são a *Amoeba* e a *Arcella*, os quais indicam boa qualidade do efluente final. Muitas espécies de *Vorticella* (ciliado pedunculado) ocorrem em sistemas eficientes, juntamente com *Opercularia*, *Aspidisca* e *Lionotus*, porém, a presença de *Vorticella microstoma* no lodo é comumente associada a sistema de baixa eficiência. *Aspidisca costata*, presente no lodo, indica boa nitrificação no processo, uma vez que se alimenta de bactérias nitrificadoras. O *Paramecium caudatum* é um ciliado característico de sistemas pouco eficientes, às vezes aparece em lodo de sistema de alta eficiência, porém, sua concentração oscila intensamente (JENKINS et al., 1993; ALEM SOBRINHO et al., 1999).

A presença ou ausência de determinado protozoário no lodo, por si só, não tem grande significado. Conclusões baseadas na população de protozoários, sobre o bom ou mau funcionamento de sistemas de lodo ativado, só poderão ser obtidas se for levada em conta a variação das populações dominantes ao longo do tempo. Em síntese, os protozoários são importantes para clarificação do efluente (ALEM SOBRINHO et al., 1999).

2.5.4.3. METAZOÁRIOS

Em contraste com as bactérias e os protozoários, os metazoários (rotíferos, nematóides e anelídeos) são organismos pluricelulares. A reprodução dos metazoários depende das condições do ambiente em que estão presentes, podendo ser sexuada, assexuada ou alternando (WEF, 1987).

Dentre os metazoários, somente os micrometazoários possuem condições para se desenvolverem num ambiente com turbulência, como o verificado no processo de lodo ativado. Os metazoários mais freqüentes nos processos de lodo ativado são os rotíferos, em particular os pertencentes aos gêneros *Philodina roseolla* e *Rotaria citrinus*, que geralmente são associados a lodos de sistemas com bom nível de depuração. Já os vermes (*anelídeos, nematóides*) são

encontrados mais raramente, sendo representante desse filo o gênero *Rhabditis*. Os vermes *anelídeos*, embora pouco freqüentes, pertencem, em geral, ao gênero *Aesoloma hemprichi*. A presença de rotíferos, associada ou não aos nematóides, é indicadora de eficiência do sistema de lodo ativado (METCALF; EDDY, 1991; ALEM SOBRINHO et al., 1999).

2.5.4.4. FUNGOS

Os gêneros de fungos mais observados no lodo ativado são: *Fusarium*, *Geotrichoides*, *Oospora*, *Phoma*, *Pulularia* e *Sporotrichum* e vários gêneros carnívoros, tais como *Zoophagus*, *Arthrotrys* e outros. Ocorrem especialmente em condições pouco verificadas no processo de lodo ativado (baixo pH e deficiente em nitrogênio).

O pH ótimo para a maioria das espécies gira em torno de 5, contudo, sobrevivem em pH entre 2 e 9. Sob condições adversas, os fungos podem dominar a comunidade e serem os maiores responsáveis pelo tratamento. Para a estabilização da matéria orgânica, os fungos são tão eficientes quanto às bactérias. Entretanto, a sua presença, como organismo predominante, cria dificuldades na separação do lodo no decantador secundário (METCALF; EDDY, 1991; ALEM SOBRINHO et al., 1999).

2.5.5. FLOCO BIOLÓGICO

O floco do lodo ativado é constituído por fragmentos não digeridos, uma fração inorgânica, células mortas e, principalmente, por uma grande variedade de bactérias, os quais se concentram formando uma unidade estrutural mais ampla. A estrutura do floco é organizada em duas partes: macroestrutura e microestrutura. A macroestrutura é formada por bactérias filamentosas, sendo considerada o esqueleto do floco. A microestrutura é a base do floco, sendo composta por agregados de células (FIGUEIREDO, 2005).

Embora os organismos sejam os agentes de remoção da DBO, o floco desempenha um papel fundamental na remoção da matéria orgânica. Não é apenas a propriedade dos organismos de estabilizarem a matéria orgânica que torna o sistema de lodo ativado eficiente é, também, a propriedade que estes possuem para se organizarem na unidade estrutural do floco, promovendo a separação deste do líquido por simples sedimentação, o que possibilita a obtenção de um efluente final clarificado e com baixos valores de carga orgânica (JACQUES et al., 1994; VON SPERLING, 1996b).

Logo, a identificação do grupo de microrganismos dominantes, presentes na microbiota do lodo, permite diagnosticar o estado de funcionamento do processo de lodo ativado que utiliza águas residuárias como substrato. É também importante a identificação da diversidade microbiana existente (CETESB, 1989; MADONI, 1994).

Os exames microscópicos podem ajudar a avaliar a condição da biomassa e da sedimentabilidade do lodo no tanque de aeração. Esses exames também auxiliam na identificação de bactérias filamentosas, as quais podem causar problemas de sedimentação do lodo (FIGUEIREDO, 2005).

Segundo Madoni (1994), análises rotineiras da microbiota estão se tornando comuns como indicadoras de desempenho do sistema de lodo ativado, tendo em vista que essas análises fornecem informações úteis sobre a atividade biológica no lodo. A presença de certos tipos de microrganismos indica o desempenho da estação e a qualidade do efluente final.

Conforme comentado anteriormente, alguns microrganismos são considerados indicadores das condições do processo de lodo ativado. A Tabela 2.4 apresenta os principais microrganismos presentes no sistema de lodo ativado, com a correspondente característica do processo.

Tabela 2.4. Microrganismos indicadores das condições de depuração do sistema de lodo ativado

Microrganismo	Características do processo
Predominância de flagelados e rizópodes	Lodo jovem, característico de início de operação ou idade de lodo baixa.
Predominância de flagelados	Deficiência de aeração, má depuração e sobrecarga orgânica.
Predominância de ciliados pedunculados e livres	Boas condições de operação
Presença de <i>Arcella</i> (rizópode c/ teça)	Boa depuração
Presença de <i>Aspidisca costata</i> (ciliado livre)	Nitrificação
Presença de <i>Trachelophyllum</i> (ciliado livre)	Idade de lodo elevada
Presença de <i>Vorticella micróstoma</i> (ciliado peduncular) e baixa concentração de ciliados livres	Efluente de má qualidade
Presença de anelídeos do gênero <i>Aelosoma</i>	Excesso de oxigênio dissolvido
Predominância de filamentos	Intumescimento do lodo ou “bulking” filamentoso

Fonte: CETESB (1989)

2.5.6. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DO LODO

Embora o sistema de lodo ativado possa ser eficiente na depuração de águas residuárias, entretanto, no processo de remoção do material orgânico cria-se um problema: o lodo. O tratamento e a disposição final do lodo requerem uma fração significativa dos recursos e materiais utilizados nas estações de tratamento de águas residuárias (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

O tratamento do lodo é parte integrante do sistema de lodo ativado. Portanto, o fluxograma da estação apenas será completo se incluir as etapas relacionadas ao tratamento e a disposição final dos subprodutos gerados no tratamento da fase líquida. Em geral, os subprodutos, gerados no sistema de lodo ativado, incluem o material gradeado, areia, espuma, lodo primário e lodo secundário. Destes subprodutos, o lodo é o que causa maior preocupação, em face da quantidade gerada e sua disposição final (TSUTIYA et al., 2002).

Os sistemas para tratamento do lodo possibilitam diversas combinações de operações e processos unitários, compondo distintas seqüências. As principais etapas de tratamento do lodo incluem o adensamento, a estabilização, o condicionamento, a desidratação, a higienização e a disposição final. Estas etapas e os respectivos objetivos são apresentados na Tabela 2.5 (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999; TSUTIYA et al., 2002).

Tabela 2.5. Classificação das etapas do tratamento do lodo e seus objetivos

Tratamentos	Objetivos
Adensamento	Reduzir o teor de água
Estabilização	Reduzir a quantidade de organismos patogênicos, eliminar maus odores e inibir potencial de putrefação.
Condicionamento	Melhorar as características de separação dos sólidos da fase líquida.
Desidratação	Reduzir o volume, por meio de remoção de água.
Desinfecção	Reduzir os organismos patogênicos.
Disposição final	Disposição final em aterro ou aplicação agrícola como adubo.

Fonte: Adaptado Tsutiya et al. (2002)

A incorporação de uma ou outra etapa no projeto da estação depende das características do lodo, ou seja, do tipo de sistema utilizado para tratamento da fase líquida e da disposição final. O adensamento é um processo físico que consiste em aumentar a

concentração de sólidos no lodo. Visa reduzir sua umidade e, em decorrência, seu volume (JORDÃO; PESSÔA, 1995; TSUTIYA et al., 2002).

A estabilização visa atenuar o inconveniente dos maus odores, observados, principalmente, em leitos de secagem. A redução dos odores é alcançada através da remoção da matéria orgânica biodegradável componente do lodo. O condicionamento é um processo de preparação do lodo, através da adição de produtos químicos (coagulantes, polieletrólitos), para melhorar suas características para o desaguamento (ANDREOLI et al., 2001).

A etapa seguinte é a desidratação, que pode ser realizada através de métodos naturais ou mecânicos. O objetivo desta fase é remover a água e reduzir ainda mais o volume do lodo, produzindo um material com características mecânicas semelhantes às dos sólidos. A desidratação afeta de maneira decisiva no manuseio do lodo, pois o comportamento mecânico deste varia com o teor de umidade, tendo como consequência redução nos custos de transporte e destinação final (ANDREOLI et al., 2001).

A desinfecção é uma operação necessária se o destino do lodo for a reciclagem agrícola, já que os processos de digestão anaeróbia e aeróbia, geralmente empregados, não reduzem o número de patógenos a valores aceitáveis. A desinfecção é desnecessária quando o lodo for submetido à incineração ou disposto em aterro (ANDREOLI et al., 2001; TSUTIYA et al., 2002).

Segundo Tsutiya (2002), as características do lodo dependem do tipo de efluente, do processo e grau de tratamento do efluente, entre outros. Para cada processo adotado na estação de tratamento, o lodo pode ser submetido a diferentes tipos de adensamento, estabilização, condicionamento e desidratação antes de sua disposição final. O lodo proveniente de estações de esgotos sanitários, processados de modo a permitir seu manuseio de forma segura na agricultura, é denominado de biossólidos. Este composto contém macro e micronutrientes que são de fundamental importância na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo.

2.5.7. CINÉTICA DAS REAÇÕES EM SISTEMAS AERÓBIOS

A determinação dos coeficientes cinéticos envolvidos nas reações de um sistema biológico é de fundamental importância no projeto e no desempenho deste sistema. Na cinética bioquímica são estudadas a velocidade de consumo de substrato (compostos utilizados como fonte de carbono e/ou energia para o desenvolvimento dos microrganismos), a velocidade de

crescimento dos microrganismos e a formação de produtos (PIVELI; SECKLER, 2002; MENDONÇA, 2002).

O tempo de permanência dos microrganismos no sistema biológico é essencial para que se reproduzam. O tempo requerido depende da velocidade de crescimento, a qual é relacionada diretamente com a velocidade de metabolismo ou utilização do substrato. Assim, ao se controlar a velocidade de crescimento dos microrganismos, pode-se assegurar a degradação efetiva do substrato (CRITES; TCHOBANOGLOUS, 2000).

Segundo Atkinson e Mavituna (1987), diversos fatores influenciam no crescimento do microrganismo, entre eles: concentração de oxigênio dissolvido, tipo de substrato, nutrientes, tipo de acceptor de elétrons, pH, temperatura e presença de substâncias inibidoras. Além destes fatores que interferem na velocidade de consumo de substrato e na formação de produtos, a resistência à transferência de massa também pode afetar a cinética de crescimento.

Devido aos diferentes métodos, configurações dos reatores e condições experimentais, os valores das constantes cinéticas diferem na literatura e não consideram a resistência à transferência de massa. Deste modo, na maioria dos trabalhos realizados, as constantes cinéticas são aparentes (VON SPERLING, 1997).

2.5.8. MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA

As mudanças na composição e concentração dos compostos durante a permanência da água residuária no reator biológico são causadas pelo transporte hidráulico dos materiais (entrada e saída) e pelas reações bioquímicas que ocorrem. Essas reações são lentas e a consideração da sua cinética é importante, sendo a taxa de reação (r) o termo utilizado para descrever o desaparecimento ou a formação de um composto ou espécie química (VON SPERLING, 1997).

Logo, a ordem de uma reação é definida como sendo a soma dos expoentes dos termos da concentração (C) que aparecem na equação cinética. Assim, uma equação pode ser de ordem fracionária, de ordem zero, de primeira ordem, de segunda ordem e assim por diante (SILVEIRA, 1996).

A relação entre a taxa de reação, a concentração de reagente e a ordem da reação podem ser expressas pela equação 2.1.

$$r = kC^n \quad (2.1)$$

Onde: k = constante da reação (t^{-1})
 n = ordem da reação

Segundo Von Sperling (1996a), quando mais de um reagente está envolvido, o cômputo da taxa de reação deve levar em consideração as concentrações dos reagentes. Considerando dois reagentes com concentração A e B, a cinética pode ser representada pela equação 2.2.

$$r = kA^n B^m \quad (2.2)$$

Caso se aplique logaritmo na equação 2.1, com um reagente apenas, tem-se a equação 2.3.

$$\log r = n \cdot \log Kc \quad (2.3)$$

A representação gráfica da relação acima para diferentes valores de n pode ser visualizada na Figura 2.27.

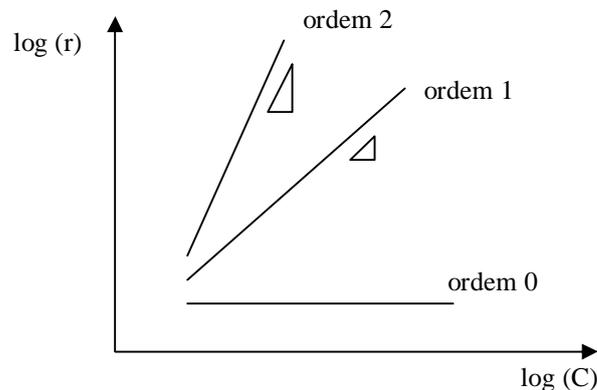


Figura 2.27. Representação da ordem da reação em escala logarítmica: taxa de reação (r) em função da concentração do substrato (C)

Para valores de n iguais a 0, 1 e 2, tem-se reações de ordem zero, de primeira e segunda ordens, respectivamente. As reações de ordem zero são aquelas em que a taxa de reação independe da concentração do reagente. No caso de um reagente que esteja desaparecendo no reator, a taxa de mudança é dada pela equação 2.4.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^0 \quad (2.4)$$

Integrando a equação 2.4, com a concentração do substrato variando de C_0 a C , e o tempo variando de t_0 a t , com $t_0 = 0$, tem-se a equação 2.5.

$$C = C_0 - k.t \quad (2.5)$$

As equações de primeira ordem são aquelas em que a taxa de reação é proporcional à concentração de substrato, podendo ser representada pela equação 2.6.

$$r = \frac{dC}{dt} = -k.C \quad (2.6)$$

Integrando a equação 2.6, com a concentração de substrato variando de C_0 a C , e o tempo variando de t_0 a t , com $t_0 = 0$ obtém-se a equação 2.7.

$$\ln C = \ln C_0 - k.t \quad (2.7)$$

ou a equação 2.8.

$$C = C_0.e^{-kt} \quad (2.8)$$

Pela equação 2.8, observa-se que a concentração do substrato varia exponencialmente com o tempo. Von Sperling (1996b) comenta também sobre reações de saturação, cujo modelo cinético, baseado em reações enzimáticas, proposto por Michaelis e Menten descreve as taxas envolvidas no tratamento de água residuária.

Borzani et al. (2001) citam que o modelo cinético proposto por Michaelis e Menten é, ainda hoje, um dos mais aceitos com o objetivo básico de explicar a influência das concentrações iniciais de enzima e de substrato na velocidade inicial das reações enzimáticas (equação 2.9).

$$r = r_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.9)$$

Onde: S = concentração de substrato limitante (mg/L)

K_s = constante de saturação (mg/L)

Esta equação é amplamente utilizada no tratamento de água residuária, tendo em vista que pode representar, aproximadamente, tanto a cinética de ordem zero quanto a de primeira ordem, cuja representação gráfica é mostrada na Figura 2.28, página 36.

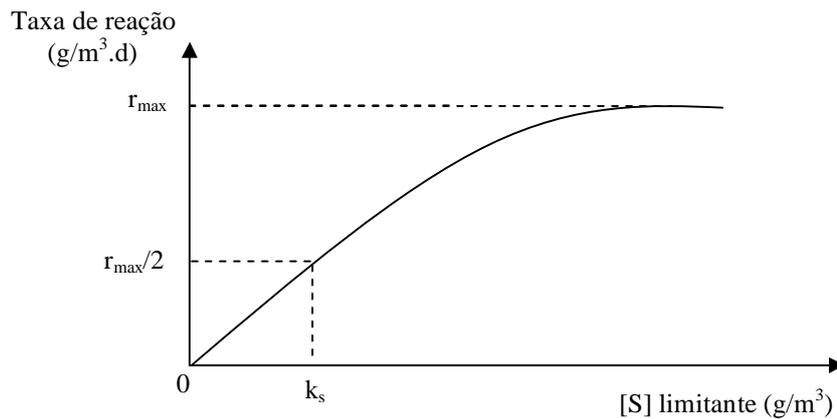


Figura 2.28. Representação gráfica da reação de saturação do substrato

Metcalf e Eddy (1991) reportam que as principais relações entre os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de oxidação da matéria carbonácea, em meio aeróbio, são baseadas no modelo de Monod.

Segundo Wilson (1993), os modelos cinéticos de reações bioquímicas, em sistemas de tratamento de despejos, são representados não só pelo modelo de Monod mas também pelos modelos de ordem zero e primeira ordem, os quais têm sido usados para determinação da velocidade de consumo de substrato.

Monod desenvolveu uma importante relação entre a velocidade de reprodução dos microrganismos e a concentração de substrato no reator (S), cuja relação é obtida pelo estabelecimento de regimes estacionários para diferentes vazões de alimentação de um mesmo substrato e medindo a concentração de substrato no reator (ALEM SOBRINHO; ALVARENGA, 1998).

Entretanto, o uso da cinética do tratamento biológico aeróbio, aplicada ao sistema de lodo ativado, é bastante útil para o entendimento do processo. Porém, ela não explica alguns aspectos deste sistema, especialmente àqueles relacionados à floculação e à separação do lodo da fase líquida (ALEM SOBRINHO et al., 1999).

As investigações de Monod demonstraram que a velocidade de crescimento dos microrganismos é função destes e da concentração de algum substrato limitante. Assim o modelo de Monod pode ser representado pela equação 2.10.

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2.10)$$

Onde: μ = taxa de crescimento específico (d⁻¹)

μ_{\max} = taxa de crescimento específico máxima (d⁻¹)

De acordo com a equação 2,10, quando a concentração do substrato no meio é igual a K_s ($K_s = S$), o termo $S/(K_s + S)$ da equação 2.9 torna-se igual a $1/2$. Desta forma, a taxa de crescimento (μ) torna-se igual a metade da taxa de máxima ($\mu_{\max}/2$). Na Figura 2.29, é mostrada a taxa de crescimento bacteriano específico em função da concentração de substrato limitante.

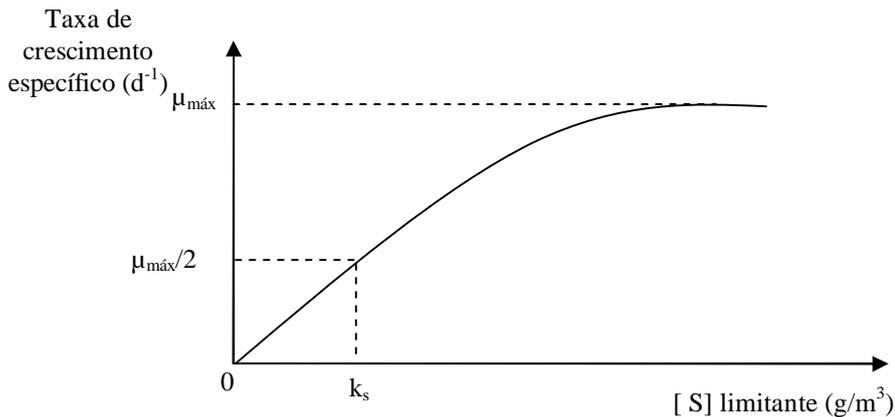


Figura 2.29. Representação da taxa de crescimento bacteriano em função da concentração de substrato limitante

O valor de μ aumenta com o aumento de S até um determinado valor de μ_{\max} , a partir do qual se mantém constante, independente do aumento de S .

Von Sperling (1996b) comenta sobre a importância da equação de Monod, que permite representar a faixa de variação entre os extremos de baixa e elevada concentração de substrato no meio reacional (reações de saturação), como representado na Figura 2.30.

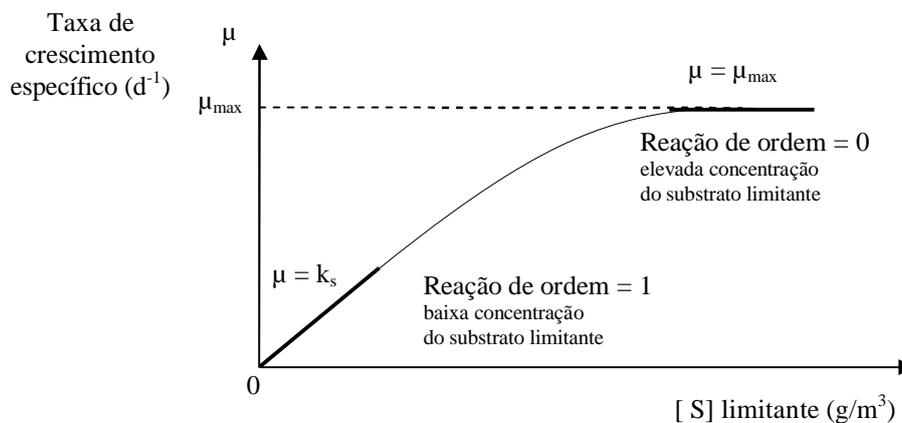


Figura 2.30. Representação das condições extremas de crescimento bacteriano em função da concentração de substrato, nas reações de saturação

Segundo Von Sperling (1997), o crescimento bacteriano se processa em decorrência da remoção de substrato, isto é, quanto mais alimento for assimilado maior a taxa de crescimento bacteriano (dx/dt), podendo ser representada pela equação 2.11.

$$\frac{dx}{dt} = Y \cdot \frac{d(S_0 - S)}{dt} \quad (2.11)$$

Onde: Y = coeficiente de produção celular (gSSV/gDBOremovida)

x = concentração de sólidos suspensos no reator (mg/L)

Em tratamento aeróbio de esgotos domésticos o coeficiente de produção celular (Y , massa de sólidos em suspensão voláteis produzidos por unidade de massa de DBO removida: g/g) normalmente varia de 0,4 a 08 gSSV/gDBO removida.

A taxa de crescimento bruto de uma população bacteriana é função do número, massa ou concentração dessa população em um dado instante, sendo representada pela equação 2.12.

$$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot x \quad (2.12)$$

A taxa de crescimento, tal como expressa a equação 2.12, é para crescimento sem limitação de substrato. Contudo, segundo Von Sperling (1997), o crescimento bacteriano é função da disponibilidade de substrato no meio.

Como as bactérias permanecem no sistema de lodo ativado por mais de um ou dois dias, passa a atuar também a etapa de metabolismo endógeno. Então, a taxa de decréscimo pode ser expressa como uma reação de primeira ordem, como mostra a equação 2.13.

$$\frac{dx}{dt} = -k_d \cdot x \quad (2.13)$$

Onde: k_d = coeficiente de respiração endógena mgSSV/mgSSV.d

Para esgoto doméstico k_d pode variar de 0,06 a 0,10 mgSSV/mgSSV.d

Logo, para obtenção da taxa líquida de crescimento subtrai-se a perda devido ao metabolismo endógeno, que, também, é função da concentração de bactérias. Considerando os termos da produção bruta de sólidos e do metabolismo endógeno, a produção líquida pode ser representada pelas equações 2.14, 2.15 e 2.16.

$$\frac{dx}{dt} = Y \cdot \frac{d(S_0 - S)}{dt} - k_d \cdot x \quad (2.14)$$

(crescimento bacteriano expresso em termos de taxa de remoção de substrato)

$$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot x - k_d \cdot x \quad (2.15)$$

(crescimento bacteriano expresso em termos de concentração de biomassa)

Ou:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s} + S \right) \cdot x - k_d \cdot x \quad (2.16)$$

2.5.9. TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICO (TDH) E TEMPO DE RESIDÊNCIA CELULAR (ou IDADE DO LODO - IL)

Em um sistema com recirculação de sólidos, como o de lodo ativado, mostrado na Figura 2.31, os sólidos são separados e concentrados no decantador secundário, retornando posteriormente ao tanque de aeração. O líquido, apesar da recirculação, não sofre variação quantitativa, a menos da retirada da vazão de lodo em excesso, que no cômputo global é desprezível ($Q_{ex} \approx 0$). Logo, o que se retém no sistema é apenas a fase sólida, em face da separação e adensamento (VON SPERLING, 1997).

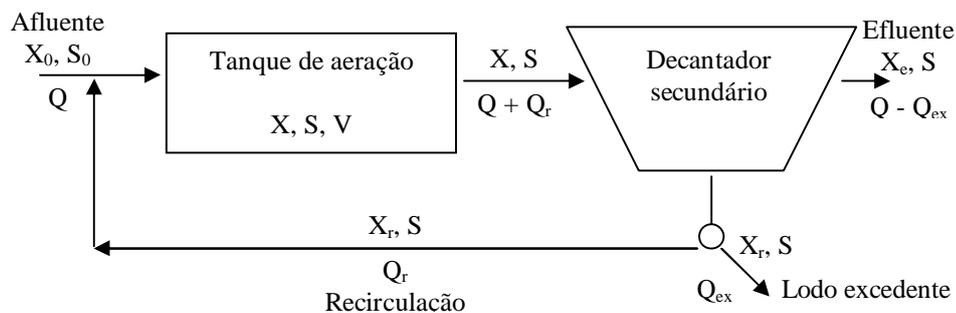


Figura 2.31. Esquema do sistema de lodo ativado com recirculação de sólidos

Onde: Q = vazão de efluente (m^3/d)

Q_r = vazão de recirculação (m^3/d)

Q_{ex} = vazão de lodo excedente (m^3/d)

X_0 = concentração de sólidos em suspensão no afluente (mg/L)

X = concentração de sólidos em suspensão no reator (mg/L)

X_r = concentração de sólidos em suspensão no lodo recirculado (mg/L)

X_e = concentração de sólidos em suspensão no efluente (mg/L)

S_0 = concentração de substrato no afluente (mg/L)

S = concentração de substrato no reator (mg/L)

S_e = concentração de substrato no efluente (mg/L)

Deste modo, os sólidos permanecem mais tempo no sistema do que o líquido. Como o volume do líquido que entra é o mesmo que sai do sistema, o TDH pode ser representado em função do volume (V) e vazão (Q), conforme apresentado pela equação 2.17.

$$\text{TDH} = \frac{V}{Q} \quad (2.17)$$

E a idade de lodo (IL) é dada pela equação 2.18.

$$\text{IL} = \frac{X_v \cdot V}{X_v \cdot Q} \quad (2.18)$$

A retirada do lodo em excesso da linha de recirculação é dada pela equação 2.19.

$$\text{IL} = \frac{X_v \cdot V}{X_{\text{ex}} \cdot (Q + Q_{\text{ex}}) + Q_{\text{ex}} \cdot X_{\text{vr}}} \quad (2.19)$$

Normalmente, a concentração de SS no efluente final é baixa ($X_{\text{ve}} \approx 0$), comparada aos valores de X_v e X_{vr} . Logo, a equação 2.19 resume-se à equação 2.20.

$$\text{IL} = \frac{X_v \cdot V}{X_{\text{vr}} \cdot Q_{\text{ex}}} \quad (2.20)$$

Considerando a retirada de substrato diretamente do reator ($X_v = X_{\text{vr}}$), então, obtém-se a equação 2.21.

$$\text{IL} = \frac{V}{Q_{\text{ex}}} \quad (2.21)$$

2.5.10. RELAÇÃO ALIMENTO/MICROORGANISMO (A/M)

Relação alimento/microrganismo (A/M), também chamada de carga de lodo, é definida como a massa de substrato aplicada por unidade de massa de microrganismo num determinado período de tempo, sendo representada pela equação 2.22 (ALEM SOBRINHO; ALVARENGA, 1998).

$$f = \frac{A}{M} = \frac{Q.S_0}{X_v V} \quad (2.22)$$

A relação Q/V na equação 2.17 pode ser substituída por 1/TDH, permitindo uma outra maneira de obter A/M, conforme apresentado na equação 2.23.

$$\frac{A}{M} = \frac{S_0}{TDH.X_v} \quad (2.23)$$

A fórmula que expressa a relação entre o substrato disponível e o removido é a taxa de utilização específica de substrato (U), representada pela equação 2.24. Nesta expressão, ao invés de se incluir apenas S₀, inclui-se a relação S₀ – S (VON SPERLING, 1997).

$$U = \frac{Q.(S_0 - S)}{V.X_v} \quad (2.24)$$

Segundo Piveli e Seckler (2002), a taxa de utilização de substrato (U) representa a massa de substrato removida por unidade de tempo e por unidade de massa de microrganismo, constituindo fator de dimensionamento do processo, visando a obtenção dos volumes dos tanques de aeração. Observa-se que U envolve a carga de substrato removida, enquanto que a A/M considera a carga aplicada. Entretanto, é a eficiência (E) do tratamento na remoção do substrato que relaciona estas variáveis entre si, de acordo com equações 2.25 e 2.26.

$$E = \frac{S_0 - S}{S_0} . 100 \quad (2.25)$$

$$U = \frac{A}{M} . \frac{E}{100} \quad (2.26)$$

Logo, para se desenvolver balanços de massa de substrato ou de microrganismo em sistemas de lodo ativado, pode-se estabelecer como limites: o tanque de aeração, o decantador ou o conjunto destas duas etapas. Para cada expressão imposta às taxas de crescimento celular e utilização de substrato, obtêm-se uma relação que descreve o processo, podendo associar, principalmente, tempos de detenção hidráulico e de residência celular com a concentração de microrganismo no tanque de aeração e de substrato solúvel no efluente tratado (PIVELI; SECKLER, 2002).

2.6. TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS COM LODO ATIVADO

Foram verificados na literatura vários trabalhos relacionados à remediação dos efluentes das indústrias em geral, principalmente, aqueles relacionados aos despejos dos processos de polpação da madeira e branqueamento da polpa celulósica. Entretanto, a literatura é carente de informações sobre os efluentes dos processos de obtenção da nitrocelulose de linter. Os sistemas de tratamento propostos visam minimizar os impactos negativos causados pelos efluentes ao meio ambiente e envolvem processos físicos, químicos, biológicos ou a combinação destes (ARAKI et al., 1998; PAIVA, 1999).

As frações contendo organoclorados de baixa massa molar (<1000 g/mol), somadas aos ácidos resinosos e ácidos graxos, são as que mais contribuem para o aumento da DBO e da toxicidade aguda dos efluentes. As pesquisas com efluentes dessa natureza, utilizando lodo ativado, demonstram que esses poluentes podem ser removidos de modo significativo. Entretanto, os organoclorados de alta massa molar ainda são de difícil remoção, exigindo tratamentos combinados (BRUNSVIK; KORDES, 1991; SANT'ANNA, 1992).

Taylor (1996) estudou a eficiência do sistema de lodo ativado em escala piloto, onde avaliou a utilização de oxigênio puro e ar, em temperatura ambiente, que variou de 36 a 40°C. O estudo foi realizado na Western Pulp Limited/Canadá, que possuía uma estação que não tratava satisfatoriamente seus efluentes. Do estudo realizado foram extraídos dados que possibilitaram a confecção de um projeto de tratamento industrial. Verificou que a oxigenação, utilizando oxigênio puro ou ar, não influenciou de modo significativo na eficiência do sistema. Entretanto, optou pela alimentação da planta piloto com oxigênio puro, em face da pouca disponibilidade de espaço e conseqüente diminuição de odores. O efluente tratado foi do processo de polpação *kraft* de madeira de fibra longa. O sistema de tratamento implantado foi composto por um clarificador primário, uma estação elevatória, um tanque de mistura, 3 bioreatores (tanques de aeração) com tempo de detenção hidráulico (TDH) de 12 horas cada um, dois clarificadores secundários e um sistema de tratamento do lodo. A planta foi mantida com relação alimento/microrganismo (A/M) entre 0,2 a 0,3 kgDBO/kgSSV.d e idade do lodo (IL) entre 10 a 15 dias. Os efluentes que foram tratados através deste sistema, usando oxigênio puro, apresentaram 95% de redução de DBO, 40% de AOX e não apresentaram toxicidade frente ao peixe Zebra e à *Daphnia magna*.

Foi observado que, em se tratando de efluente industrial, tanto a relação A/M quanto a IL diferem dos valores para efluente doméstico normalmente encontrados na literatura,

tratados com lodo ativado convencional: relação A/M entre 0,3 e 0,8 kgDBO/kgSSV.d e idade do lodo entre 4 e 10 dias (ECKENFELDER; GRAU, 1992).

Saunamäki (1996) estudou a eficiência do sistema de lodo ativado no tratamento dos efluentes gerados pela fábrica Union Camp's Franklin/US. Os efluentes de polpação *kraft*. TCF, ECF e com gás cloro (CG) foram coletados durante um dia de produção de 1000 t.d⁻¹ de polpa. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, cujo tanque de aeração possuía um volume de 7,5 L e, após o tratamento biológico, foram realizados alguns ensaios com sulfato de alumínio, visando à floculação das partículas em suspensão no efluente. A relação A/M empregada foi de aproximadamente 0,25 kgDBO/kgSSV.d e idade do lodo entre 25 e 30 dias. Constatou que sem adição de floculante, a DQO e DBO do efluente do processo TCF foram reduzidas em 60 e 97%, respectivamente. Não houve degradação do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e a cor aumentou. O efluente do processo CG, a DQO e DBO foram reduzidas em 47 e 95%, respectivamente, a cor foi reduzida em 1,5%. O tratamento posterior com sulfato de alumínio reduziu a DQO em 85% e EDTA em 65%.

Santos (2001), utilizando somente o sistema de lodo ativado, verificou que este não reduziu a cor do efluente da etapa da polpação alcalina do línter, corroborando os resultados obtidos por Saunamäki (1996). Por outro lado, divergem quanto aos resultados do efluente contendo cloro, tendo em vista que Santos (2001) não obteve resultados satisfatórios quando submeteu o efluente da etapa de branqueamento direto ao tratamento com lodo ativado.

Mutis et al. (1997) utilizaram o sistema de lodo ativado em escala de laboratório para estudar a biodegradação do EDTA e ácido dietilenotriamino penta-acético (DTPA), contidos no efluente sintético (TCF). O processo de branqueamento TCF usa entre 2 e 5 kg destes quelantes por tonelada de polpa produzida. Os experimentos foram realizados em um reator biológico de 2,5 L. O inóculo foi obtido de um sistema de lagoa aerada de uma indústria de papel. As concentrações dos quelantes utilizadas variaram entre 0 e 110 mg/L. Os parâmetros de controle foram DBO, DQO, RS₀ e microscopia. Constataram que os dois compostos influenciaram negativamente na taxa de degradação. A prova em branco, sem quelante, apresentou redução de DQO em torno de 94%. Os efluentes que os continham, nas concentrações progressivas até 100 mg/L, causaram diminuição dos microrganismos, sendo completamente inibidos (mortos) acima dessa concentração, fato observado principalmente na população de rotíferos. Em concentrações próximas de 100 mg/L de EDTA, a remoção de DQO foi de 61% e em concentrações próximas de 100 mg/L de DTPA mg/L, a redução de

DQO foi de 55%. Nessas concentrações, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e o RS_0 não apresentaram tendência.

Embora o EDTA e DTPA sejam recalcitrantes e de difícil degradação, alguns trabalhos têm sido propostos para sua remediação. Ginkel et al. (1997) utilizaram o sistema de lodo ativado para remoção do EDTA. O quelante foi degradado sob condições alcalinas, pela adição de hidróxido de sódio. A concentração de EDTA utilizada foi de 65 mg/L e para sua determinação foi utilizado HPLC. Tanto o efluente como o lodo sedimentado, contendo sólidos em suspensão na ordem de 2000 mg/L, foram coletados em estação de tratamento de despejos domésticos e estocados a 0°C. As variáveis de controle foram pH, temperatura e tempo de residência. Em pH próximo a 6,5 não houve degradação do EDTA. Em condições de pH entre 7,0 e 8,0; temperatura entre 25 e 31°C e tempo de residência acima de 12 dias, a degradação do EDTA foi superior a 90%.

Silvia e Daniel (1997) estudaram a biodegradação de efluentes contendo de 300 a 1600 mg/L da mistura de 2,4- e 2,6-diaminotolueno (DAT), em sistema de lodo ativado. Foram coletados 10 L de inóculo de despejos municipais. Após 2 meses de incubação do inóculo, a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* foi isolada. O sistema de lodo ativado sintético foi desenvolvido pela adição de 1 g de carvão ativado por 1 L de inóculo e, então, 400 mg de 2,4-diaminotolueno e 100 mg de 2,6-diaminotolueno foram dissolvidos em 5 mL de metanol e dissolvidos nesse inóculo. Verificaram que em condições aeróbias, a biodegradação ocorreu em larga escala. A quantidade de DAT degradada foi altamente dependente da quantidade de microrganismo inoculado. A inibição do microrganismo ocorreu em concentrações de 1600 – 3600 mg/L de DAT. Observaram que a adição de 20 mL de inóculo promoveu 84% de degradação em uma amostra de efluente que continha 300 mg/L desses compostos, em 13 dias. A degradação foi mais acentuada nos três primeiros dias.

Aoyama et al. (1998) estudaram a degradação do p-nitrofenol (PNP) por sistema de lodo ativado. Para o desenvolvimento dos estudos, foi preparado um efluente sintético contendo p-nitrofenol com concentração de 100 mg/L. O lodo foi produzido a partir de um lodo in natura e um efluente sintético contendo glicose, uréia e sais minerais. Para iniciar a aclimatação com o PNP, a concentração de sólidos suspensos foi ajustada em 3000 mg/L. A aclimatação foi conduzida em um reator com capacidade para 4 litros. As concentrações do PNP foram determinadas por UV. Observaram que o processo de degradação iniciou-se após o período de indução (48 horas) do lodo virgem, completando-se em 20 horas. Repetindo as experiências com o lodo maturado, observaram que o tempo para degradação diminuiu para

seis horas. Após 20 dias de aclimatação do lodo, a concentração de sólidos em suspensão reduziu para 1400 mg/L. Atingiram a degradação máxima (100%) do composto com o tempo de aclimatação apropriado.

Santos (2001) estudou a combinação de processo químico, em reator de PVC, capacidade para 20 L, e biológico, com lodo ativado, em reator de PVC de 5 L, para tratar os efluentes das etapas de fabricação de nitrocelulose: polpação do línter (lixívia), branqueamento do línter e nitratação da celulose branqueada. Os efluentes foram estudados em sua condição mais crítica, ou seja, concentrados, sem levar em conta as águas de diluição. O efluente da polpação do línter apresentou pH de $12,7 \pm 0,4$, concentração de sólidos de 35.600 ± 100 mg/L, compostos inorgânicos de 15.800 ± 600 mg/L, compostos orgânicos de 19.800 ± 500 mg/L, cor de 24.166 UC, COT de 20.853 mg/L, DQO de 23.405 ± 230 mg/L e DBO de 5.865 ± 128 mg/L. O efluente de branqueamento apresentou pH de $10,4 \pm 0,3$, concentração de sólidos de 12.660 ± 40 mg/L, compostos inorgânicos de 11.600 ± 90 mg/L, compostos orgânicos de 1.060 ± 50 mg/L, cor de 2,5 UC, COT de 273 mg/L e concentração de cloro ativo de 14.200 ± 100 mg/L. O efluente de nitratação apresentou pH de 0,85, concentração de sólidos de 9.850 ± 90 mg/L, compostos inorgânicos de 1.420 ± 10 mg/L, compostos orgânicos de 8.390 ± 90 mg/L, cor de 5,1 UC, COT de 105 mg/L, DQO de $74,8 \pm 2,3$ mg/L, DBO de $12,9 \pm 0,8$ mg/L e índice de acidez de 1,02%. Os efluentes, também, foram analisados quanto ao grau de toxicidade aguda frente à bactéria *Escherichia coli*, em três concentrações (2, 6 e 10%). Verificou-se que os efluentes de deslignificação e branqueamento apresentaram elevada toxicidade aguda, sendo que, apenas, o efluente de nitratação não apresentou toxicidade. Os resultados mostraram que submetendo o efluente da polpação do línter direto ao tratamento do com lodo ativado não foi eficiente. Esse efluente foi, então, submetido ao tratamento químico: acidificação e precipitação da lignina, utilizando o efluente da etapa de nitratação, que possibilitou a redução de cor em 97%, COT em 95%, DQO em 90% e DBO em 93%. A fase líquida obtida no tratamento químico foi submetida ao lodo ativado, cujos resultados do tratamento combinado foram COT em 98,2%, DQO em 98,7% e DBO em 99,4%, com eliminação total da toxicidade. O efluente de branqueamento não pôde ser tratado por lodo ativado, devido à alta concentração de cloro (14.200 mg/L). Esse efluente foi, então, submetido ao tratamento químico, com efluente ácido de nitratação e, também, ao tratamento físico, com carvão ativado, em escala de laboratório. O primeiro não proporcionou resultados satisfatórios e o segundo possibilitou a redução na concentração de cloro em 90% e de COT

em 38%, respectivamente. Os valores de DBO (20 mg/L) e DQO (358 mg/L) apresentados foram baixos, porém, não possibilitou a redução significativa da toxicidade.

Souza (2001) estudou em escala de laboratório o sistema de lodo ativado em batelada e em série, visando avaliar a tratabilidade de efluentes oriundos de duas seqüências de branqueamento ECF, preparados em laboratório. Estudo similar foi realizado com um efluente industrial de branqueamento ECF de uma fábrica de celulose *kraft* de eucalipto. Os efluentes foram caracterizados e tratados biologicamente e, em seguida, foram realizados testes para estimar os parâmetros cinéticos do processo biológico empregado para cada efluente. Os efluentes apresentaram características bem similares. O primeiro reator biológico foi eficiente para remoção de DQO (73%), DBO5 (98%) e AOX (50%), para os dois efluentes. Os resultados alcançados foram compatíveis com os obtidos 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 $1,3 \text{ d}^{-1}$, enquanto o efluente industrial apresentou uma taxa inferior, em torno de $0,6 \text{ d}^{-1}$. Os coeficientes de produção celular estimados para os dois efluentes estudados foram próximos, em torno de $0,4 \text{ mgSSV/mgDQO}$. Obteve coeficiente de respiração endógena de $0,13 \text{ d}^{-1}$ e $0,18 \text{ d}^{-1}$ para os efluentes de laboratório e industrial, respectivamente.

Mounteer et al. (2002) avaliaram a remoção biológica proporcionada por um sistema de lodo ativado em batelada (2 L), utilizado para tratar efluentes de branqueamento de polpa *kraft* de eucalipto (filtrado ácido, alcalino e combinado). Antes de iniciar o tratamento, o lodo foi adaptado para possibilitar melhores condições de biodegradabilidade desses efluentes. O reator biológico ficou submerso em um banho equipado com termostato, mantendo a temperatura em 35°C . O tempo de cada ciclo foi de 12 horas, com 9 horas para o enchimento e reação e 3 horas para sedimentação e descarte. Os efluentes foram caracterizados antes e após o tratamento biológico em DQO, DBO, COT, AOX e cor. Constataram que a cor de todos os efluentes avaliados aumentou após o tratamento biológico. A remoção da DBO foi acima de 90% e a remoção de DQO foi de 63 a 70%. A remoção percentual da DBO, DQO, COT e AOX nos efluentes ácido e alcalino de baixa massa molecular foi mais elevada. Contudo, não se conseguiu uma remoção suficiente de DQO (393 mg/L, após o tratamento) para atingir o limite da legislação mineira ($\text{DQO} < 90 \text{ mg/L}$). Foram isolados microrganismos capazes de degradar parcialmente a DQO refratária nos efluentes ácido e alcalino.

Campos et al. (2003) estudaram o desempenho do processo de lodo ativado com e sem adição de carvão ativado em pó (CAP), visando remover compostos de baixa biodegradabilidade ou que conferem toxicidade ao efluente, bem como tornar o processo mais estável às variações de cargas. Este processo consistiu na adição do carvão ativado em pó ao reator biológico. As concentrações de carvão ativado adicionado ao sistema foram de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 g/L, cujos principais parâmetros de controle do sistema foram a cor, COD, DQO, DBO, Toxicidade e fenóis. Constataram que o desempenho do sistema de lodo ativado com ou sem adição de CAP foi semelhante, ambos promoveram reduções significativas nos parâmetros avaliados. O COD e DQO foram reduzidos em torno de 85%, a DBO foi reduzida em torno de 98%. Com relação à quantidade de fenóis e toxicidade o sistema operado com CAP foi mais eficiente. Estes autores reportaram que a grande vantagem da aplicação do CAP no lodo ativado foi a estabilidade conferida ao sistema, quanto às variações de cargas tóxicas.

Kostamo et al. (2004) avaliaram três estações de lodo ativado, com características similares e operando na modalidade de aeração prolongada, instaladas em três fábricas de polpa e papel na Finlândia: A – fábrica com polpação *kraft*, B – fábrica de papel que usa polpas mecânicas, C – fábrica com polpação *kraft* integrada com produção de papel. O objetivo foi avaliar a eficiência do sistema de lodo ativado na remoção de extrativos de madeira, que contém esteróis, ácidos resinosos e ácidos graxos insaturados, os quais contribuem para o aumento da toxicidade crônica nos efluentes daquele país. Dentre os parâmetros avaliados, os principais foram a DQO, DBO, ácidos resinosos, ácidos graxos e esteróis. A planta de lodo ativado da fábrica A removeu os extrativos entre 98 e 99%. A DQO e DBO foram reduzidas em 76 e 98%, respectivamente. Na fábrica B, a remoção de extrativos variou entre 92 a 99%. A DQO foi reduzida em 93%. Entretanto, a DBO inicial, antes do tratamento biológico, não foi avaliada, logo, sua redução não foi avaliada. Na fábrica C, a remoção de extrativos variou entre 88 a 99%. A DQO e DBO foram reduzidas em 77 e 97%, respectivamente. Com este estudo, os autores demonstraram que os sistemas de lodo ativado avaliados foram eficientes para remoção de extrativos de madeira, com eficiência de tratamento acima de 90%. Ao longo dos testes, não foram observados distúrbios nos sistemas de lodo ativado. A fábrica C foi a que apresentou menor quantidade de extrativos em seus efluentes.

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e tratar em escala ampliada os efluentes gerados pelas etapas de produção de nitrocelulose, produzida na Fabrica Presidente Vargas/IMBEL.

Objetivos específicos:

- Determinar as vazões dos efluentes do processo de produção de nitrocelulose;
- Caracterizar e realizar ensaios de toxicidade dos efluentes, antes e depois de tratados;
- Tratar o efluente da etapa de polpação alcalina do línter, empregando combinação de processo químico e biológico;
- Tratar o efluente da etapa de branqueamento, utilizando processo físico: filtração, composto por filtros de areia e carvão ativado;

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho visou à continuidade dos estudos realizados por Santos (2001). Para tanto, foi realizada a caracterização e o tratamento, em escala ampliada, dos efluentes das etapas de polpação alcalina do línier, incluindo as águas de lavagem, e branqueamento, também, incluindo as águas de lavagem. O procedimento experimental foi dividido em quatro etapas distintas:

- 1: Determinação das vazões e amostragens dos efluentes (item 4.1);
- 2: Caracterização dos efluentes (item 4.2);
- 3: Tratamento dos efluentes – escala ampliada (item 4.3);
- 4: Ensaio de toxicidade (item 4.4).

4.1. DETERMINAÇÃO DAS VAZÕES E AMOSTRAGENS DOS EFLUENTES

A quantidade de resíduos sólidos, gerada pela etapa de limpeza mecânica do línier, foi quantificada por pesagem direta, levando-se em conta cinco lotes de 10.000 kg de línier. A quantidade de resíduos contidos no línier pode variar de 10% a 20%, em função da colheita e da forma de processamento desse insumo. Durante a fase experimental, o resíduo sólido foi coletado e segregado em sacos plásticos com capacidade para 50 L. Em seguida, esses sacos foram pesados em balança da marca TOLEDO, com capacidade para 200 kg.

As vazões dos efluentes das etapas de purificação química (item 2.3.2, página 6) e estabilização da nitrocelulose (item 2.3.4, página 16) foram determinadas com base nos volumes dos tanques e na capacidade máxima de produção destas unidades (três cargas por dia), cujo cálculo foi realizado de acordo com a equação 4.1.

$$Q = N \times V \times B \quad (4.1)$$

Onde: Q: Vazão (L/d)

N: Número de tanques

V: Volume de efluente descartado por tanque (L)

B: Número de cargas realizadas por dia

Os efluentes da polpação alcalina e branqueamento foram coletados cinco minutos antes do descarregamento de cada batelada, ao longo desses processos, e estocados em recipientes de PVC, com capacidade para 50 L, em câmara fria à temperatura de $3 \pm 1^\circ\text{C}$ (GARCIA et al., 1987).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Os efluentes foram caracterizados, antes e depois de tratados, empregando técnicas convencionais de análise de águas residuárias (APHA, 1998) e por métodos específicos utilizados pela FPV. A denominação dos efluentes é apresentada na Tabela 4.1 e a metodologia utilizada na caracterização é descrita na seqüência.

Tabela 4.1. Denominação dos efluentes utilizados na fase experimental

Efluente de polpação alcalina	Lixívia mais as águas de lavagem do processo de polpação do línter
Efluente de branqueamento	Mistura de todas as águas de lavagem do processo de branqueamento
Efluente de nitração	Mistura de todas as águas de nitração da celulose e estabilização da nitrocelulose

4.2.1 DETERMINAÇÃO DE pH

O pH das amostras a 20°C, sem nenhum tratamento prévio, foi determinado por meio de leitura direta no pHmetro, marca MICRONAL, modelo B-374, conforme padrão ASTM D 1293 - 84.

4.2.2. SÓLIDOS TOTAIS

Os sólidos totais foram determinados pelo método padrão APHA (1998).

Uma amostra de 100 mL de efluente foi colocada em uma cápsula de porcelana e seca em banho-maria até secagem completa ($104 \pm 1^\circ\text{C}$). Após obtenção de peso constante, os sólidos totais dos efluentes foram calculados de acordo com a equação 4.2.

$$ST = (P_2 - P_1) \frac{1000.000}{V} \quad (4.2)$$

Onde: ST: Sólidos totais (mg/L)

P₂: Massa da cápsula com a amostra seca (g)

P₁: Massa da cápsula vazia (g)

V: Volume da amostra (mL)

4.2.3. SÓLIDOS TOTAIS DO EFLUENTE DE NITRAÇÃO

Os sólidos totais do efluente de nitrificação foram determinados pelo método padrão APHA (1998), modificado. Uma amostra de 200 mL deste efluente foi neutralizada com uma solução de NaOH 0,1 mol/L. Em seguida, uma alíquota de 100 mL do efluente neutralizado foi colocada em uma cápsula de porcelana e seca em banho-maria até secagem completa ($104 \pm 1^\circ\text{C}$). Após a obtenção de peso constante, os sólidos totais do efluente foram calculados de acordo com a equação 4.3.

$$ST_{\text{NIT}} = (P'_2 - P'_1) \frac{1000.000}{V} \quad (4.3)$$

Onde: ST_{NIT} : Sólidos totais do efluente de nitrificação (mg/L)

P'_2 : $P'_1 + [M_1 - (C_1 \times V_1 \times \text{Mol}_{\text{Na}^+} \times \text{Mol}_{\text{NaOH}}^{-1})]$ (g)

P'_1 : Massa da cápsula vazia (g)

M_1 : Massa de sólidos do efluente neutralizado e seco (g)

C_1 : Concentração molar de NaOH (mol/L)

V_1 : Volume de NaOH gasto na neutralização (L)

V : Volume da amostra (mL)

4.2.4. SÓLIDOS TOTAIS FIXOS

Os sólidos totais fixos foram determinados pelo método padrão APHA (1998). A cápsula do item 4.2.2, página 50, foi calcinada a 550°C , por 30 minutos. Após resfriamento, a cápsula foi pesada e os sólidos totais fixos calculados pela equação 4.4.

$$STF = (P_3 - P_1) \frac{1000.000}{V} \quad (4.4)$$

Onde: STF : Sólidos totais fixos (mg/L)

P_3 : Massa da cápsula com resíduo calcinado (g)

P_1 : Massa da cápsula vazia (g)

V : Volume da amostra (mL)

4.2.5. SÓLIDOS TOTAIS FIXOS DO EFLUENTE DE NITRAÇÃO

Os sólidos totais fixos do efluente de nitratação foram determinados pelo método padrão APHA (1998). A cápsula do item 4.2.3, página 51, foi calcinada a 550°C, por 30 minutos. Após resfriamento, a cápsula foi pesada e os sólidos totais fixos calculados pela equação 4.5.

$$\frac{M_1 - (C_1 \times V_1 \times \text{Mol}_{\text{Na}^+} \times \text{Mol}_{\text{NaOH}^{-1}})}{M_2 - (C_1 \times V_1 \times \text{Mol}_{\text{Na}^+} \times \text{Mol}_{\text{NaOH}^{-1}})} \times \text{ST}_{\text{NIT}} = \text{STF}_{\text{NIT}} \quad (4.5)$$

Onde: STF_{NIT} : Sólidos totais fixos do efluente de nitratação (mg/L)

M_1 : Massa de cinzas (g)

M_2 : Massa de sólidos (g)

C_1 : Concentração molar de NaOH (g/L)

V_1 : Volume de NaOH gasto na neutralização (L)

4.2.6. SÓLIDOS SUSPENSOS

Os sólidos suspensos totais foram determinados pelo método padrão APHA (1998). Uma amostra de 100 mL foi filtrada através de cadinho de Gooch, seguido de três lavagens com porções de 50 mL de água destilada. Após, a amostra foi seca em estufa, entre 104 ± 1°C, até massa constante. Os sólidos suspensos totais foram calculados de acordo com equação 4.6.

$$\text{SST} = (P_2 - P_1) \frac{1000 \cdot 1000}{V} \quad (4.6)$$

Onde: SST: Sólidos suspensos totais (mg/L)

P_2 : Massa do cadinho com a amostra seca (g)

P_1 : Massa do cadinho vazio (g)

V : Volume da amostra (mL)

4.2.7. SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS

Os sólidos suspensos fixos foram determinados pelo método padrão APHA (1998). A amostra seca, obtida no item 4.2.6, foi calcinada em mufla a 550°C, por 30 minutos. Os sólidos suspensos fixos foram calculados de acordo com equação 4.7.

$$SSF = (P_3 - P_1) \frac{1000.000}{V} \quad (4.7)$$

Onde: SSF: Sólidos suspensos fixos (mg/L)
 P₃: Massa do cadinho com a amostra calcinada (g)
 P₁: Massa do cadinho vazio (g)
 V: Volume da amostra (mL)

4.2.8. SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS

Os sólidos suspensos voláteis foram determinados pela diferença entre os sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos fixos, conforme equação 4.8.

$$SSV = SST - SSF \quad (4.8)$$

Onde: SSV: Sólidos suspensos voláteis (mg/L)

4.2.9. RESÍDUO SEDIMENTÁVEL

O resíduo sedimentável (RS) foi determinado pelo método padrão APHA (1998). Uma amostra, homogeneizada, foi transferida para um cone Imhoff e deixada em repouso por 30 minutos. Após esse tempo, foi feita a leitura do volume do material sedimentado. Através de leitura direta, o resultado foi expresso em mL/L.

4.2.10. ÍNDICE VOLUMÉTRICO DE LODO

O índice volumétrico de lodo (IVL) foi calculado por meio dos resultados do resíduo sedimentável e dos sólidos suspensos totais, conforme a equação 4.9.

$$IVL = \frac{RS}{SST} \quad (4.9)$$

Onde: IVL: Índice volumétrico de lodo (mg/L)

4.2.11. DETERMINAÇÃO DE COR

A cor foi determinada de acordo com o método padrão CPPA (1975). Em todas as determinações, as amostras foram previamente centrifugadas a 3500 rpm, por 15 minutos, e o pH ajustado para 7,6, utilizando tampão fosfato 0,1 mol/L. A absorvância da solução, no espectro visível, foi determinada em 465 nm contra água destilada, em um equipamento UV/visível U-2000 Hitachi.

Os valores de absorvância foram transformados em unidades de cor (UC) de acordo com a equação 4.10.

$$\text{Cor} = \frac{500.A_2}{A_1}$$

(4.10)

Onde: A_1 : Absorvância de uma solução padrão de platina-cobalto de 500 UC

($A_{465} = 0,132$)

A_2 : Absorvância da amostra do efluente, medida a 465 nm

4.2.12. DEMANDAS QUÍMICA E BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

As análises de DQO e DBO foram realizadas pelo método padrão APHA (1998). A DQO foi determinada de acordo com o procedimento abaixo: Em uma ampola de 20 mL foram colocados 5 mL de efluente, 3 mL de solução digestora; preparada com 10,12 g de dicromato de potássio; 33,3 g de sulfato de mercúrio II, 167 mL de H_2SO_4 , avolumados para 1000 mL com água destilada, e 7 mL de solução catalítica; preparada com 9,9 g de sulfato de prata diluído em 1000 mL com ácido sulfúrico concentrado. A ampola foi fechada com maçarico e acondicionada a 150°C, em estufa, por 120 minutos. Após, realizou-se a leitura de transmitância em espectrofotômetro ($\lambda = 600$ nm), marca FENTO, modelo 432-C. A DQO foi obtida confrontando os valores de transmitância (T) com os da Tabela A.1 do anexo, que relaciona T com DQO. O resultado do material orgânico oxidável foi expresso em mg/L.

A DBO foi determinada pela diferença da concentração de oxigênio dissolvido (OD), antes e após a incubação das amostras, a $20 \pm 1^\circ C$, na ausência de luz, por um período de cinco dias. A diferença na concentração de oxigênio dissolvido se deve ao consumo do substrato, contido na amostra, pelos organismos. A diferença do consumo de oxigênio nesse período, descontando-se o controle, foi a DBO em cinco dias, expressa como massa de oxigênio consumido por litro da amostra (mg/L).

4.2.13. ACIDEZ TOTAL DO EFLUENTE DE NITRAÇÃO

A acidez total (AT) foi determinada pelo seguinte método: Ao erlenmeyer contendo 100 mL de água destilada, pré-neutralizada com NaOH 0,1 mol/L, foram adicionados 20 mL da amostra. Em seguida, titulou-se com NaOH 0,1 mol/L, usando como indicador fenolftaleína. A acidez foi determinada em termos de ácido sulfúrico de acordo com a equação 4.11.

$$AT = \frac{V_g \times C \times 0,49}{m_a} \quad (4.11)$$

Onde: AT: Acidez total (%)
 V_g : Volume gasto na titulação (L)
 m_a : Massa da amostra (g)
 C: Concentração molar de NaOH (mol/L)

4.2.14. CONCENTRAÇÃO DE CLORO NO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

A concentração de cloro (Cl) foi determinada pelo seguinte método: Ao erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada foram adicionados 25 mL de amostra, 30 mL de solução de iodeto de potássio (10%, p/v) e 10 mL de ácido sulfúrico diluído (20%, v/v). A solução obtida foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, até aparecimento de cor amarela. Em seguida, foram adicionadas quatro gotas de indicador amido, que causou o escurecimento da solução. Após, continuou-se a titulação até o ponto final de viragem, incolor. A concentração de cloro foi calculada pela equação 4.12.

$$Cl = V \times C \times 3,55 \quad (4.12)$$

Onde: Cl: Concentração de cloro no efluente de branqueamento (g/L)
 V: Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gasto (mL)
 C: Concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (mol/L)

4.2.15. CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O carbono orgânico total (COT) foi determinado no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química da UNICAMP, em um analisador de carbono orgânico total SHIMADZU TOC-5000A, utilizando-se metodologia padrão (ISO, 1987).

Essas determinações foram feitas por intermédio da oxidação catalítica do carbono orgânico a CO_2 , aquecido à temperatura de 680°C . As amostras dos efluentes foram neutralizadas ($\text{pH } 7 \pm 0,2$) com solução de NaOH ou H_2SO_4 , ambas $0,5 \text{ mol/L}$. Em seguida, uma alíquota de 1 mL foi diluída com água deionizada em balão volumétrico de 10 mL . A água existente na amostra foi vaporizada e o carbono transformado em CO_2 , o qual foi arrastado por ar e detectado através de infravermelho não-disperso. As concentrações de carbono total e carbono inorgânico foram determinadas por leitura direta no equipamento. A concentração de carbono orgânico total foi determinada pela diferença dos valores de carbono total e carbono inorgânico, sendo expresso em mg/L .

4.2.16. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL

A determinação do teor de fósforo foi realizada pelo seguinte método: Em 100 mL de efluente com $\text{pH } 4,0$; corrigido com solução de NaOH ou H_2SO_4 , ambas $0,5 \text{ mol/L}$, foi adicionado $1,0 \text{ g}$ do reagente FO-1 e levado à ebulição, com refluxo, por 45 minutos. Após resfriamento, 50 mL da amostra foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL , onde foram adicionados à amostra alíquotas dos reagentes FO-2 (5 mL), FO-3 (5 mL) e FO-4 (5 mL), em ordem e com completa homogeneização. Após 10 minutos de repouso, fez-se a leitura de transmitância em espectrofotômetro, marca Hitachi Mod U-2000, em 690 nm . O teor de fósforo foi verificado a partir de uma curva de calibração, preparada previamente a partir de uma solução de fósforo.

A curva de calibração foi realizada tomando-se uma alíquota de 1 mL da solução estoque de fósforo (25 mg/L), que foi avolumada para 1000 mL com água destilada, cuja concentração final de fósforo foi de $0,025 \text{ mg/L}$. Esse procedimento foi repetido seis vezes, aumentando a alíquota da solução estoque, visando obter concentrações de $0,25$ - $0,50$ - $1,00$ - $1,50$ - $2,00$ - $2,50$ e $3,00 \text{ mg/L}$. Com essas concentrações traçou-se a curva de calibração.

Reagente FO-1: Persulfato de amônio.

Reagente FO-2 (solução de ácido sulfúrico) foi preparado a partir de 370 mL do ácido, diluídos em 630 mL de água destilada.

Reagente FO-3 (solução de molibdato de amônio) foi preparado em béquer de 500 mL a partir de 48 g desse reagente, dissolvido em água destilada. Após completa dissolução, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL , no qual foram adicionados $2,5 \text{ mL}$ de hidróxido de amônio e avolumou-se para 1000 mL .

Reagente FO-4 (solução amino) foi preparado a partir de 3,7 g de sulfito de sódio; 0,1 g de ácido 1-amino 2-naftol-sulfônico-4; 6,2 g de metabissulfito de sódio, diluídos em 100 mL de água destilada.

4.2.17. DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL

O teor de nitrogênio total foi determinado diretamente, utilizando o titulador Titroprocessor 682 METROHM, provido de Dosimat 665 METROHM, eletrodo combinado de platina METROHM 6.0402 100MF e agitador magnético E649 METROHM. A alíquota de 5 mL de efluente foi injetada no aparelho METROHM e titulada automaticamente com solução de sulfato de ferroso (0,05 mol/L). O cálculo para obtenção do resultado foi efetuado automaticamente pelo aparelho.

4.3. TRATAMENTO DOS AFLUENTES – ESCALA AMPLIADA

Após a etapa de caracterização, os efluentes foram tratados de acordo com a seqüência mostrada na Figura 4.1.

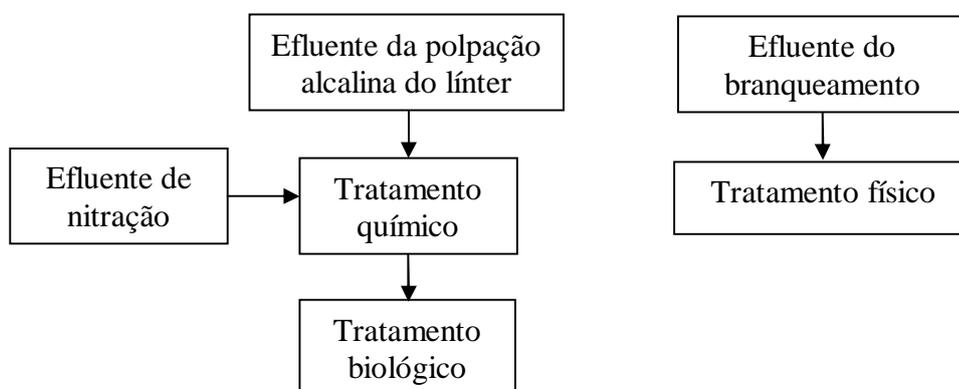


Figura 4.1. Seqüência das etapas dos tratamentos realizados nos efluentes de polpação alcalina e branqueamento do línter

4.3.1. AFLUENTE DA POLPAÇÃO ALCALINA DO LÍNTER

O efluente de polpação alcalina do línter foi submetido ao tratamento combinado: químico, seguido de biológico, com sistema de lodo ativado, cujas etapas são descritas a seguir.

4.3.1.1. TRATAMENTO QUÍMICO

Esse tratamento consistiu em acidificar o efluente da etapa de polpação alcalina do línter ($\text{pH } 12,4 \pm 0,2$), utilizando o efluente da etapa de nitratação da celulose ($\text{pH } 1,1 \pm 0,2$). Para tanto, foram utilizados três reatores de PVC, cada qual com capacidade para 200 L, com volume útil de 175 L, providos de torneira para drenagem do efluente tratado (sobrenadante), conforme apresentado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Esquema dos reatores utilizados no tratamento químico do efluente da etapa de polpação alcalina

O efluente de polpação alcalina foi acidificado com o efluente de nitratação até pH de $1,5 \pm 0,3$, o qual foi monitorado com pHmetro da marca MICRONAL, mod. B-374. Para atingir tal pH , foram adicionados 140 L do efluente de nitratação em 35 L de efluente de polpação, proporção de 4:1. Ao longo da fase experimental (225 dias), foram tratados em torno de 25.000 L de efluentes.

Após completa floculação e precipitação de grande parte do material orgânico presente no efluente de polpação (2 horas), o sobrenadante (efluente tratado quimicamente) foi separado, o pH corrigido para $6,3 \pm 0,2$ e, então, submetido ao tratamento biológico, em sistema de lodo ativado (SANTOS, 2001).

4.3.1.2. TRATAMENTO BIOLÓGICO

- **REATORES**

Os experimentos foram realizados em duas etapas: na primeira foi utilizado um reator confeccionado em PVC, com capacidade para 50 L e volume útil de 40 L, provido de três válvulas de drenagem, suprimento de ar ($> 2 \text{ mg/L}$) e agitação ($175 \pm 5 \text{ rpm}$); na segunda foi utilizado um reator com as características do primeiro, contudo, confeccionado em aço inox, com capacidade para 500 L e com volume útil de 400 L. A representação esquemática desses reatores é mostrada na Figura 4.3, página 59.

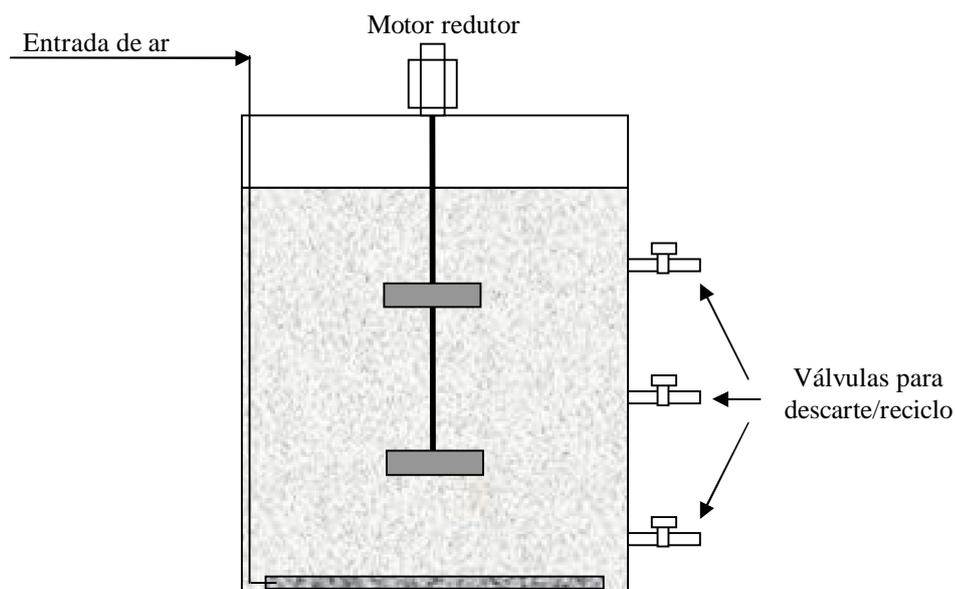


Figura 4.3. Representação esquemática dos reatores biológicos de 50 e 500 L para tratamento do efluente de polpação alcalina tratado quimicamente

- **OBTENÇÃO DO LODO**

O lodo foi obtido de duas formas: Inicialmente, a partir de efluente de fossa séptica e efluente sintético, que foi preparado no reator de 50 L descrito acima. Ao reator foram adicionados 39 L de água com pH ente 6 e 7, ajustado com NaOH ou H₂SO₄ (0,1 mol/L), e deixada sob aeração, por 2 horas. Após esse tempo, foi acrescentada ao reator 1 L de uma solução, preparada a partir de sacarose (10 g), uréia (0,58 g), K₂HPO₄ (0,2 g), como fonte de nutrientes. Em seguida, acrescentou-se 0,25 L de efluente de fossa séptica (inóculo). Após 8 horas, a aeração foi interrompida por 15 minutos para sedimentação dos sólidos em suspensão. Pela válvula superior, foram retirados do reator 10,25 L do líquido sobrenadante, os quais foram recompostos por 10 L de efluente sintético e 0,25 L de efluente de fossa séptica. Esse procedimento foi repetido em intervalos de 8 horas, durante 10 dias. Depois, foi utilizado o lodo cedido pela empresa Kimberly Clark Brasil (KCB), indústria de papel, localizada em Cruzeiro/SP. O monitoramento de bactérias, protozoários ciliados, nematóides e rotíferos, foi realizado diariamente, por meio de microscópio eletrônico, marca OLYMPUS, modelo PX-50, com captura de imagem.

O tratamento biológico no reator de 500 L foi realizado somente com o lodo cedido pela Kimberly Clark Brasil (KCB).

- **POS-TRATAMENTO COM LODO ATIVADO – BATELADA.**

O tratamento biológico foi composto por um sistema de lodo ativado com alimentação intermitente (batelada), que incorporou todas as unidades de processo, normalmente associadas ao processo convencional de alimentação contínua, em um único reator de mistura completa (VON SPERLING, 1997). Este objetivo foi alcançado estabelecendo-se ciclos de operações com intervalos definidos. Inicialmente, utilizando o reator de 50 L, foram estabelecidos ciclos de tratamento de 8 horas, cujas fases foram: enchimento (1 h), reação (5h30min), repouso (1 h) e descarte (30 min). O descarte foi monitorado através do controle da vazão de descarte do efluente. E, em uma segunda etapa, foram utilizados ciclos de 12 horas, tanto para o reator de 50 L quanto para o de 500 L. As fases dos ciclos de 12 horas foram: enchimento (30 min), reação (10 h), repouso (1 h) e descarte (30 min), cuja representação esquemática das fases de um ciclo é mostrada na Figura 4.4.

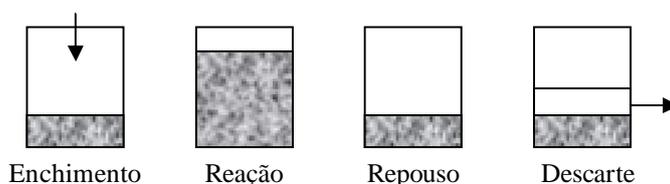


Figura 4.4. Representação esquemática das fases de um ciclo do reator batelada, compreendendo as fases de enchimento, reação, repouso e descarte (VON SPERLING, 1997)

Antes de iniciar o tratamento, o lodo biológico foi adaptado com o objetivo de garantir melhores condições para os microrganismos degradarem a matéria orgânica contida no efluente em estudo. A adaptação do lodo ao efluente foi realizada fazendo-se a alimentação do reator, nos dois primeiros dias, com o efluente diluído, conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Proporção entre efluente de polpação alcalina e água de diluição, para adaptação do lodo, com ciclo de 12 horas

Tempo	Horário de alimentação do reator	Efluente (%)	Água (%)
1º dia	08h00min	25	75
	20h00min	50	50
2º dia	08h00min	75	25
	20h00min	100	-

No segundo dia, a partir da quarta alimentação até o final do tratamento foi adicionado ao reator 100% de efluente. O descarte de efluente, 20 e 200 L, sempre se deu pela válvula

central dos reatores de 50 e 500 L, respectivamente, os quais foram recompostos com efluente a ser tratado. Foram adicionadas aos reatores soluções de uréia e ácido fosfórico, procurando manter uma relação DBO:N:P de 100:5:1. O reator de 50 L foi mantido em operação por 180 dias. Após, foi iniciado os experimentos com o reator de 500 L, que ficou em operação por 45 dias. Durante toda fase experimental foram retiradas amostras para monitoramento dos microrganismos e realização das análises de pH, Cor, DQO, DBO, SS, SSF, SSV RS, nitrogênio total e fósforo. Ao término da fase experimental, além das análises de rotina, foram retidas amostras do efluente tratado para análises de COT e toxicidade.

4.3.2. EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

4.3.2.1. TRATAMENTO FÍSICO

O efluente de branqueamento do línter foi submetido ao tratamento físico, utilizando um sistema de filtração composto por um conjunto de filtros.

- **FILTROS**

Os filtros foram confeccionados em PVC, com dimensões de 150 x 815 mm. O leito filtrante do primeiro filtro foi composto por 3 camadas: seixo rolado, areia média e areia fina, com granulometria entre 6,30 a 12,50 mm, 0,75 a 0,85 mm e 0,55 a 0,60 mm, respectivamente. O leito filtrante do segundo filtro foi composto por uma camada suporte de seixo rolado, com granulometria entre 6,30 e 12,50 mm e outra de carvão ativado vegetal. Os filtros foram instalados em série, conforme o esquema apresentado na Figura 4.5.

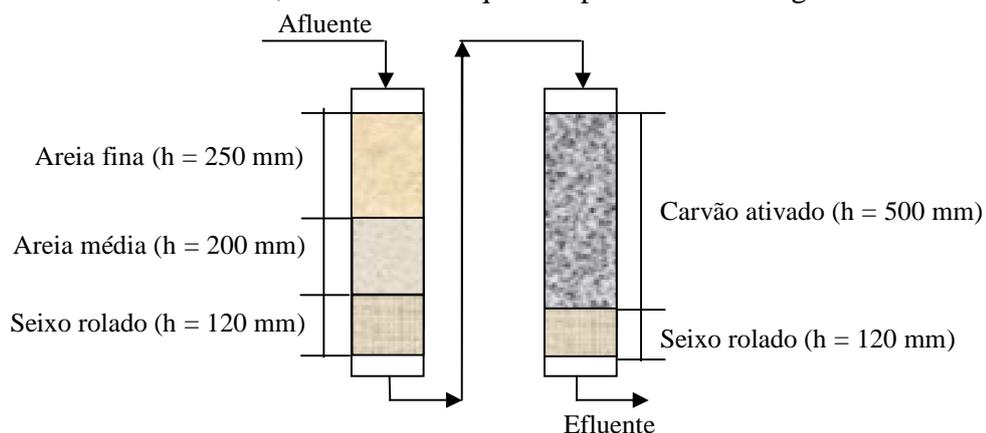


Figura 4.5. Representação esquemática do sistema de filtração usado para tratamento do efluente de branqueamento

• TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

O tratamento do efluente de branqueamento consistiu na passagem do efluente de branqueamento, com pH neutro, através do conjunto de filtros citado anteriormente, à vazão de 6 L/min. Foram realizados dois experimentos: o primeiro foi realizado com carvão ativado vegetal tipo A, com granulometria entre 2,5 e 3,9 mm, retirado da estação de tratamento de água existente na fábrica, com mais de 10 anos de uso; o segundo foi utilizado carvão ativado vegetal tipo B, com granulometria entre 2,0 e 3,4 mm, adquirido especialmente para esta etapa experimental da firma Nautilus Equip.Inds Ltda – Atibaia/SP.

Terminada a filtração, foram realizadas análises de concentração de cloro, DQO e DBO do filtrado (efluente tratado fisicamente). Foram, também, retiradas amostras e armazenadas a $3 \pm 1^\circ\text{C}$ para análises de COT e toxicidade do efluente tratado com o carvão ativado tipo A.

4.4. ENSAIO DE TOXICIDADE

4.4.1. TOXICIDADE FRENTE AO MICROCRUSTÁCEO *ARTEMIA SALINA*

A toxicidade aguda dos efluentes, antes e depois de tratados, foi determinada no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química da UNICAMP, de acordo com a metodologia descrita por Hartl e Humpf (2000).

A toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina* foi determinada pela porcentagem de organismos mortos em relação ao seu número inicial, na presença dos efluentes, em duas concentrações.

O procedimento experimental consistiu em incubar cistos (ovos) de *Artemia salina* de alta eclosão, sob temperatura de 28 a 30°C (temperatura obtida através de uma lâmpada comum de 60 W, afastada de 20 cm), por um período de 24 h, em uma solução de NaCl, de concentração 3,8% (p/v), preparada a partir do sal previamente seco e água deionizada (o sal e os ovos foram adquiridos em lojas que vendem alimentos para peixes). Após a eclosão, as larvas foram separadas e colocadas em frascos de 5 mL, nos quais havia 1 mL da solução salina. Em cada frasco foram colocadas 10 larvas e, em seguida, foram adicionados 1,5 e 3,0 mL dos efluentes, correspondendo a concentrações de 30 e 60% (v/v), respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4.3, página 63. Em seguida, os frascos foram avolumados para 5 mL com a solução salina e incubados por mais 24 horas, sob as mesmas condições de temperatura. Fez-se uma prova em branco, ou seja, sem adição de efluente. Após esse período,

foram contadas as larvas mortas e vivas em cada frasco para avaliação da viabilidade, sendo o resultado expresso em porcentagem de larvas mortas.

Tabela 4.3. Alíquotas dos efluentes utilizadas no ensaio de toxicidade com *Artemia salina*

Nº	Efluentes	Volume do frasco (mL)	Volume da amostra (mL)	
1	Polpação alcalina	5,0	1,5	3,0
2	Polpação alcalina, tratado por processo químico	5,0	1,5	3,0
3	Polpação alcalina, tratado por processo biológico, em reator de 50L	5,0	1,5	3,0
4	Polpação alcalina, tratado por processo biológico, em reator de 500L	5,0	1,5	3,0
5	Branqueamento	5,0	1,5	3,0
6	Branqueamento, tratado por processo físico	5,0	1,5	3,0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo a mesma seqüência de material e métodos, esta etapa também foi dividida em quatro partes, as quais foram discutidas conforme os itens relacionados abaixo:

- 1 - Determinação das vazões / amostragens dos efluentes (item 5.1);
- 2 - Caracterização dos efluentes (item 5.2);
- 3 - Tratamento dos efluentes - aumento de escala (item 5.3);
- 4 - Ensaio de toxicidade (item 5.4).

5.1. DETERMINAÇÃO DAS VAZÕES / AMOSTRAGENS DOS EFLUENTES

5.1.1. LIMPEZA MECÂNICA DO LÍNTER

Nesta etapa, durante o acompanhamento do processo de produção de nitrocelulose, foram coletados de 14 a 18% de resíduos sólidos (1.400 a 1.800 kg). Atualmente, os resíduos gerados nesta fase são segregados e vendidos para uma empresa que os recicla, transformando-os em briquetes (material utilizado para queima em altos-fornos).

5.1.2. PURIFICAÇÃO QUÍMICA DO LÍNTER E NITRAÇÃO DA CELULOSE

Como mencionado no item 2.3.2, página 6, a purificação química inclui as etapas de polpação alcalina e branqueamento do línter, as quais apresentaram vazões de 420.000 L/d e 360.000 L/d, respectivamente. A vazão de efluentes das etapas de nitração/estabilização da nitrocelulose foi de 2.460.000 L/d, bem elevada, se comparada as vazões das etapas de polpação alcalina e branqueamento do línter, o que foi justificado pelo fato da nitração da celulose ser um processo contínuo, exigindo tanques de estabilização de nitrocelulose com dimensões bem superiores aos das etapas de polpação e branqueamento do línter.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Os efluentes da etapa de polpação alcalina do línter (lixívia e águas de lavagem) foram caracterizados e os valores de pH, cor, DQO, DBO, ST, STF, STV, nitrogênio e fósforo são apresentados na Tabela 5.1, página 65.

Tabela 5.1. Resultados da caracterização do efluente da etapa de polpação alcalina do línter(Valores médios \pm desvio padrão; n = 3)

Análises	Efluentes							
	Lixívia	1 ^a lavagem	2 ^a lavagem	3 ^a lavagem	4 ^a lavagem	5 ^a lavagem	6 ^a lavagem	*Efluente de polpação
pH	13,7 $\pm 0,2$	13,5 $\pm 0,2$	13,3 $\pm 0,2$	12,9 $\pm 0,2$	12,8 $\pm 0,2$	12,6 $\pm 0,2$	11,8 $\pm 0,2$	12,4 $\pm 0,2$
Cor (UC)	125.515 ± 59	33.864 ± 36	15.114 ± 23	8.068 ± 22	3.258 ± 19	1.122 ± 16	572 ± 10	28.530 ± 48
DQO (mg/L)	29.914 ± 148	8.901 ± 132	4.661 ± 85	2.099 ± 79	1.044 ± 60	470 ± 45	143 ± 26	7.797 ± 58
DBO (mg/L)	18.812 ± 376	5.586 ± 159	2.918 ± 127	1.305 ± 99	641 ± 55	297 ± 36	73 ± 11	4.389 ± 129
ST (mg/L)	33.508 ± 856	11.282 ± 288	6.797 ± 176	4.086 ± 79	2.971 ± 60	2.363 ± 59	2.107 ± 57	9.269 ± 286
STF (mg/L)	14.911 ± 380	4.938 ± 128	2.925 ± 79	1.709 ± 35	1.209 ± 27	936 ± 27	781 ± 25	4.035 ± 128
STV (mg/L)	18.597 ± 476	6.344 ± 160	3.872 ± 97	2.377 ± 43	1.762 ± 33	1.427 ± 32	1.326 ± 32	5.234 ± 158
Nitrogênio (mg/L)	71 ± 1	32 ± 1	26 ± 1	19 ± 1	17 ± 1	16 ± 1	15 ± 1	27 ± 1
Fósforo (mg/L)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

*Efluente de polpação: mistura da lixívia com todas as águas de lavagem da etapa de polpação alcalina.

A lixívia apresentou pH de $13,7 \pm 0,2$, valor bem acima dos padrões de emissão estabelecidos pelo CONAMA (2005), que preconiza como padrão de lançamento no corpo receptor pH entre 5 e 9. Esse resultado ratificou o trabalho realizado por Santos (2001), que encontrou pH de $12,7 \pm 0,4$ ao caracterizar esse tipo de efluente.

A concentração de sólidos totais da lixívia foi de 33.508 ± 856 mg/L, distribuídos em 14.911 ± 380 mg/L de sólidos totais fixos (compostos inorgânicos) e 18.570 ± 476 mg/L de sólidos totais voláteis (compostos orgânicos). A composição da fração inorgânica pode ser atribuída principalmente ao hidróxido de sódio, usado no processo de polpação alcalina do línter e, em menor quantidade, aos compostos inorgânicos presentes no línter bruto. Estes resultados estão bem próximos dos obtidos por Santos (2001), o qual, realizando a caracterização desse tipo de efluente, obteve valores de sólidos totais de 35.600 ± 100 mg/L, sólidos totais fixos de 15.800 ± 600 mg/L e sólidos totais voláteis de 19.800 ± 500 mg/L.

A concentração de compostos orgânicos (18.570 ± 476 mg/L), calculada pela diferença entre os sólidos totais e sólidos totais fixos, é responsável pelos elevados valores das demandas química e bioquímica de oxigênio, cujos valores encontrados foram 29.914 ± 148 mg/L e 18.812 ± 376 mg/L, respectivamente. O valor de nitrogênio total encontrado (71 ± 1 mg/L) foi superior ao preconizado pela legislação (20 mg/L). Quanto ao fósforo, os valores estavam abaixo de 5 mg/L, mostrando que o conteúdo desse elemento na lixívia foi pouco significativo.

Assim como a lixívia, o efluente da primeira lavagem também apresentou valores elevados de pH ($13,5 \pm 0,2$), DQO (8.901 ± 132 mg/L) e DBO (5.586 ± 159 mg/L). Entretanto, atualmente, a lixívia e a primeira lavagem são enviadas para tratamento fora da FPV, ao custo de R\$ 140,00/m³, fato este que onera o preço final da nitrocelulose. Os demais efluentes (2^a, 3^a, 4^a, 5^a e 6^a lavagens) são lançados na estação de tratamento existente na FPV. Embora diluídos, esses efluentes aumentam a carga orgânica que a estação recebe, elevando os valores de DBO, em consequência ocorrem multas para a Empresa, quando da fiscalização e coleta de amostra pela CETESB.

Segundo Folke (1996), a fração orgânica é responsável pelos maiores problemas relacionados com os efluentes dessa natureza, como a cor intensa (125.515 ± 59 UC), que dificulta a penetração dos raios solares nos cursos d'água, prejudicando a atividade fotossintética da flora aquática; a alta toxicidade e as elevadas demandas química e

bioquímica de oxigênio, as quais são atribuídas às resinas e aos compostos fenólicos derivados da lignina.

Na Figura 5.1 pode-se observar a diferença de cor dos efluentes da etapa da polpação alcalina do línter.



Figura 5.1. Cor dos efluentes da etapa de polpação alcalina do línter

Não foi observada, ao longo do processo do processo de lavagem, variação acentuada de pH, o qual variou de $13,5 \pm 0,2$ a $11,8 \pm 0,2$. Entretanto, os demais parâmetros (cor, DQO, DBO, ST, STF, STV e nitrogênio) variaram significativamente, como observado na Tabela 5.1, página 65.

Tendo em vista que a estação de tratamento a ser implantada contempla o tratamento da lixívia e águas de lavagem, estas foram coletadas e misturadas proporcionalmente, resultando em um efluente único, cujos resultados da caracterização foram apresentados na última coluna à direita da Tabela 5.1, página 65.

A caracterização do efluente de polpação alcalina mostrou que os valores dos parâmetros analisados, exceto o pH, são mais elevados que os das 2ª, 3ª, 4ª, 5ª e 6ª lavagens. Entretanto, são bem inferiores aos da lixívia, aumentando, assim, as possibilidades de tratabilidade.

Considerando a lixívia e o efluente de polpação, a diluição por meio das águas de lavagem, inerente ao processo, promoveu a redução de cor em 77%, DQO em 74%, DBO em 77%, ST em 72%, STF em 73%, STV em 72% e nitrogênio em 62%. Entretanto, ainda apresenta valores elevados de pH ($12,4 \pm 0,2$), cor (28.530 ± 48 UC), DQO (7.797 ± 58 mg/L) e DBO (4.389 ± 129 mg/L), que são altamente prejudiciais ao meio ambiente, realçando a necessidade de implantação de um sistema de tratamento que reduza esses valores a limites aceitáveis.

A caracterização do efluente de branqueamento contemplou o pH, cor, DQO, cloro residual, ST, STF e STV, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.2,

página 69. O efluente de branqueamento do línter apresentou pH de $10,9 \pm 0,4$; DQO de 43 ± 16 mg/L, cloro residual de 1.600 ± 200 mg/L, ST de 636 ± 26 mg/L, STF de 581 ± 19 mg/L, STV de 55 ± 7 mg/L. Visualmente, a variação de cor foi imperceptível, sendo confirmada pelos baixos valores apresentados pela caracterização ($< 0,5$ UC), como mostrado na Figura 5.2.



Figura 5.2. Amostras dos efluentes da etapa de branqueamento do línter

Esse efluente apresentou valor de pH ($10,9 \pm 0,4$) acima dos padrões de emissão estabelecidos pelo CONAMA (2005), que estabelece como padrão de lançamento pH entre 5 e 9. Ao longo das lavagens, como observado na Tabela 5.2, página 69, não houve variação acentuada do pH, ao contrário dos demais parâmetros, onde a variação foi significativa.

Os compostos orgânicos (55 ± 7 mg/L), determinados por meio dos sólidos totais voláteis, embora baixos, comparados aos do efluente de polpação alcalina (5.234 ± 158 mg/L), podem ser atribuídos aos compostos organoclorados, derivados do línter; e, os inorgânicos (581 ± 19 mg/L), determinados por meio dos sólidos totais fixos, ao hipoclorito de sódio, usados no processo. O efluente de branqueamento também apresentou valores baixos de COT (36 ± 3 mg/L).

A quantidade de cloro residual (1.600 ± 200 mg/L) causou a morte dos organismos durante a incubação da amostra para determinação da DBO. O cloro também interferiu na determinação de DQO, impossibilitando a reprodução dos resultados. Contudo, foi possível determinar o COT, cujo valor encontrado foi de 36 ± 3 mg/L. Este valor é baixo, se comparado ao do efluente de polpação alcalina: 2.455 ± 55 mg/L.

Tabela 5.2. Resultados da caracterização do efluente da etapa de branqueamento do líter(Valores médios \pm desvio padrão; n = 3)

Análises	Primeiro Branqueamento	Lavagem do 1º Branqueamento	Segundo Branqueamento	1ª lavagem do 2º Branqueamento	2ª lavagem do 2º Branqueamento	3ª lavagem do 2º Branqueamento	*Efluente de Branqueamento
pH	11,3 \pm 0,5	11,0 \pm 0,7	11,6 \pm 0,2	11,0 \pm 0,6	10,9 \pm 0,1	10,7 \pm 0,1	10,9 \pm 0,4
Cor (UC)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
DQO (mg/L)	123 \pm 47	49 \pm 12	118 \pm 43	36 \pm 12	18 \pm 4	< 9,00	43 16
Cl (mg/L)	3.100 \pm 500	1.000 \pm 200	3.000 \pm 550	1.200 \pm 200	500 \pm 150	200 \pm 80	1.600 \pm 200
ST (mg/L)	1222 \pm 46	837 \pm 33	1126 \pm 36	587 \pm 28	287 \pm 19	96 \pm 13	636 \pm 26
STF (mg/L)	1100 \pm 32	761 \pm 26	1013 \pm 28	522 \pm 16	252 \pm 15	nd	581 \pm 19
STV (mg/L)	122 \pm 14	76 \pm 6	113 \pm 8	65 \pm 12	35 \pm 4	nd	55 \pm 7
COT (mg/L)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	36 \pm 3

*Efluente de Branqueamento: mistura de todos os despejos da etapa de branqueamento, nd = não determinado

Esses resultados ratificaram o trabalho realizado por Santos (2001) e, também, mostraram que as principais características do efluente de branqueamento foram o alto pH e a presença de cloro livre. Essas características tornam o efluente de branqueamento inadequado para lançamento no corpo receptor.

O efluente da etapa de nitratação da celulose apresentou pH de $1,1 \pm 0,2$ o qual está também fora dos padrões de emissão estabelecidos pela legislação, controlados através da CETESB (1998), que preconiza pH entre 5 e 9 para lançamento no corpo receptor.

Durante a secagem em estufa ($104 \pm 1^\circ\text{C}$), para determinação dos sólidos totais do efluente de nitratação, ocorreu a decomposição dos compostos orgânicos presentes na amostra, devido à presença de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ no efluente, impossibilitando a determinação. Assim, o efluente foi neutralizado com NaOH (0,1 mol/L) e novas determinações foram realizadas.

Os valores de ST foram de 2.244 ± 96 mg/L, sendo 680 ± 54 mg/L de compostos inorgânicos, determinados como STF e 1564 ± 42 mg/L de compostos orgânicos, determinados pela diferença entre os ST e STF. Os valores de cor foram baixos ($< 0,3$ UC). Os valores de DQO e DBO foram de 214 ± 28 mg/L e 37 ± 5 mg/L, respectivamente. O índice de acidez total, reportado em termos de H_2SO_4 , apresentou valores entre 0,32 a 0,36%.

O valor de DBO encontrado está abaixo do preconizado pela legislação (DBO < 60 mg/L). Os baixos valores de DQO e DBO podem ser resultado do baixo conteúdo de matéria orgânica encontrado nesse efluente.

Segundo David et al. (1997), os despejos contendo resíduos de nitrocelulose (finos de NC) podem não apresentar uma ameaça toxicológica para os humanos, entretanto, a presença desses finos favorece a formação de lodo com características explosivas e requerem tratamento, pois podem prejudicar o meio ambiente.

Urbanski (1983) reporta que a nitrocelulose em meio ácido pode tornar-se instável, porém o risco de explosão se limita a certas condições de confinamento. Na FPV, os finos de nitrocelulose são recuperados. Logo, a maior preocupação ambiental com esse efluente é o baixo pH. Pois, segundo Santos (2001), o efluente de nitratação não apresentou toxicidade frente à bactéria *E. coli* nas concentrações em que foi avaliado: 2, 6 e 10%.

5.3. TRATAMENTO DOS EFLUENTES - AUMENTO DE ESCALA

5.3.1. EFLUENTE DE POLPAÇÃO ALCALINA DO LÍTER

Como mencionado no item 4.3.1, página 57, o efluente de polpação alcalina do líter foi submetido ao tratamento combinado: químico, que consistiu da acidificação e precipitação da lignina, utilizando o efluente ácido da etapa de nitrificação; seguido de biológico com sistema de lodos ativados, cujos resultados são apresentados a seguir:

5.3.1.1. TRATAMENTO QUÍMICO

O tratamento químico foi realizado conforme o item 4.3.1.1, página 58, cujos valores de pH, cor, DQO, DBO, COT, ST, STF, STV, nitrogênio e fósforo são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados da caracterização do efluente de polpação alcalina, antes e após tratamento químico (Valores médios \pm desvio padrão; n = 3)

Parâmetros	Antes	Após
pH	12,4 \pm 0,2	1,5 \pm 0,3
Cor (UC)	28.530 \pm 48	1.159 \pm 21
DQO (mg/L)	7.797 \pm 58	914 \pm 38
DBO (mg/L)	4.389 \pm 129	359 \pm 48
COT (mg/L)	2.455 \pm 45	153 \pm 3
ST (mg/L)	9.269 \pm 286	3.541 \pm 33
STF (mg/L)	4.035 \pm 128	1.464 \pm 43
STV (mg/L)	5.234 \pm 158	2.077 \pm 61
Nitrogênio (mg/L)	27 \pm 1	1,6 \pm 0,2
Fósforo (mg/L)	< 5	< 5

O tratamento químico proporcionou a redução de DQO em 88%, DBO em 92%, COT em 94%, ST em 62%, STF em 64%, STV em 60%, nitrogênio em 94%. O teor de fósforo apresentou valores abaixo de 5 mg/L em todas as análises realizadas. A cor foi reduzida em 96%, mostrando que grande parte dos compostos cromóforos foi removida pelo tratamento químico. A redução de cor do efluente de polpação alcalina, promovida pelo tratamento químico, pode ser observada na Figura 5.3, página 72.



Figura 5.3. Efluente de polpação alcalina antes e após tratamento químico

O valor da DBO de 359 ± 48 mg/L foi seis vezes superior aos 60 mg/L preconizados pela legislação. Esses resultados confirmam os obtidos por Santos (2001), quando este tratou a lixívia, utilizando reator com capacidade para 20 L.

O balanço de massa mostrou que a concentração média de sólidos insolúveis na mistura dos dois efluentes, retidos em papel de filtro de filtragem rápida, foi de 505 mg/L. Este valor está de acordo com o esperado, pois reflete a diferença entre o valor inicial de STF (2.337 mg/L) da mistura dos dois efluentes e o valor final de STF (1.464 mg/L) encontrado no efluente tratado quimicamente. A diferença observada (368 mg/L) pode ser atribuída à matéria orgânica insolúvel que não ficou retida no filtro.

A adição do efluente de nitrificação sobre o efluente de polpação alcalina promoveu a redução do pH deste de $12,4 \pm 0,2$ para $1,5 \pm 0,3$. Em pH próximo de 5,0 iniciou-se a formação de flocos no meio reacional, os quais sedimentaram totalmente após 2 horas, ficando um sobrenadante (efluente tratado quimicamente) de cor amarelada, límpida e transparente, o qual foi separado do decantado após 8 horas.

O tratamento químico promoveu reduções significativas de cor, DQO, DBO, ST, STF e STV do efluente de polpação alcalina. Entretanto, o efluente tratado quimicamente, ainda, não apresenta características que o tornam próprio para lançamento no corpo receptor, exigindo, assim um pós-tratamento, o qual foi realizado com lodo ativado em batelada.

5.3.1.2. TRATAMENTO BIOLÓGICO COM LODO ATIVADO – BATELADA

O tratamento biológico foi realizado com sistema de lodo ativado batelada. Os experimentos foram realizados em duas fases, utilizando reatores com capacidades para 50 e 500 L, conforme reportado no item 4.3.1.2, página 58.

- **REATOR COM CAPACIDADE PARA 50 LITROS**

Segundo Santos (2001), o processo de lodo ativado a partir de efluente sintético e fossa séptica desenvolveu-se satisfatoriamente em suas pesquisas. Entretanto, sua reprodução neste trabalho não foi satisfatória.

No primeiro experimento, durante a primeira semana de operação do reator biológico observou-se a formação de espuma na superfície do líquido. Com 10 dias em operação notou-se dificuldade de sedimentação do lodo, o que foi evidenciado pelos altos valores de resíduo sedimentável ($RS = 800 \pm 100$ mL/L). A dificuldade de sedimentação foi atribuída à má formação dos flocos: pequenos e dispersos. Fato este, possivelmente, causado pela alta vazão de ar utilizada no processo de aeração (2,1 bar). Segundo Jacques et al. (1994), vazões elevadas de ar promovem o cisalhamento dos flocos e dificultam a sedimentação.

Outro fato que parece ter influenciado a má sedimentação foi a ausência de bactérias filamentosas, as quais não foram detectadas nos exames microscópicos. Jenkins et al. (1993) reportaram que quantidades insuficientes de organismos filamentosos resultam em flocos com dimensões muito pequenas (75 μ m), os quais ficam dispersos na fase líquida (“pinpoint”), levando à má sedimentação. Segundo Figueiredo (2005), as bactérias filamentosas possuem um papel importante no processo de lodo ativado, entretanto, quando elas não são observadas no sistema, pode ocorrer a formação de flocos dispersos e poucos compactos, tornando difícil a sedimentação.

Além disso, detectou-se a presença de algum tensoativo no meio, possivelmente, oriundo do inóculo de fossa séptica. Segundo Jenkins et al. (1993), a presença de tensoativos no lodo ativado pode causar a dispersão dos flocos e uma das formas de identificá-los é por meio da quantidade de espuma formada na superfície do reator.

Em decorrência dos problemas ocorridos, foram feitas novas tentativas, buscando contornar as dificuldades que surgiram. Em uma segunda tentativa, foi colocado um sistema de agitação mecânica de baixa rotação (175 ± 5 rpm), o que possibilitou trabalhar com vazão de ar de 0,9 bar e evitou que se formassem zonas mortas no reator. A tentativa foi infrutífera, o

crescimento disperso aconteceu novamente, mesmo evitando zonas mortas, oxigênio dissolvido maior que 2 mg/L, pH em torno de 7 e relação DBO:N:P de 100:5:1.

Na terceira tentativa utilizou-se lodo cedido pela empresa Kimberly Clark Brasil (KCB), indústria de papel, localizada em Cruzeiro/SP, evitando, assim, o emprego de efluente de fossa séptica. O lodo da KCB foi retirado do sistema de retorno do decantador secundário, ou seja, estava concentrado e foi analisado em aspecto, pH, RS, OD, SST, SSF e SSV, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Características do lodo coletado na Kimberly Clark Brasil (KCB), em 10/01/05 (valores médios \pm desvio padrão, n = 3)

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Líquido denso acinzentado
pH	7,8 \pm 0,2
RS (mg/L)	900 \pm 20
OD (mg/L)	3,8 \pm 0,4
SST (mg/L)	21.306 \pm 148
SSF (mg/L)	7.702 \pm 20
SSV (mg/L)	13.604 \pm 128

Os resultados de RS, ST, SSF e SSV apresentaram valores elevados, o que era esperado, pois o lodo foi retirado do sistema de retorno. A razão SSV/SST em torno de 0,6 indicou boa quantidade de fração ativa de biomassa, mostrando que o lodo estava com características favoráveis à utilização em tratamento biológico (MENDONÇA, 2002). Após a inoculação e enchimento do reator com o efluente de polpação alcalina tratado quimicamente e SSV de 184 mg/L, a massa líquida (licor misto) no reator apresentou SSV de 3866 mg/L.

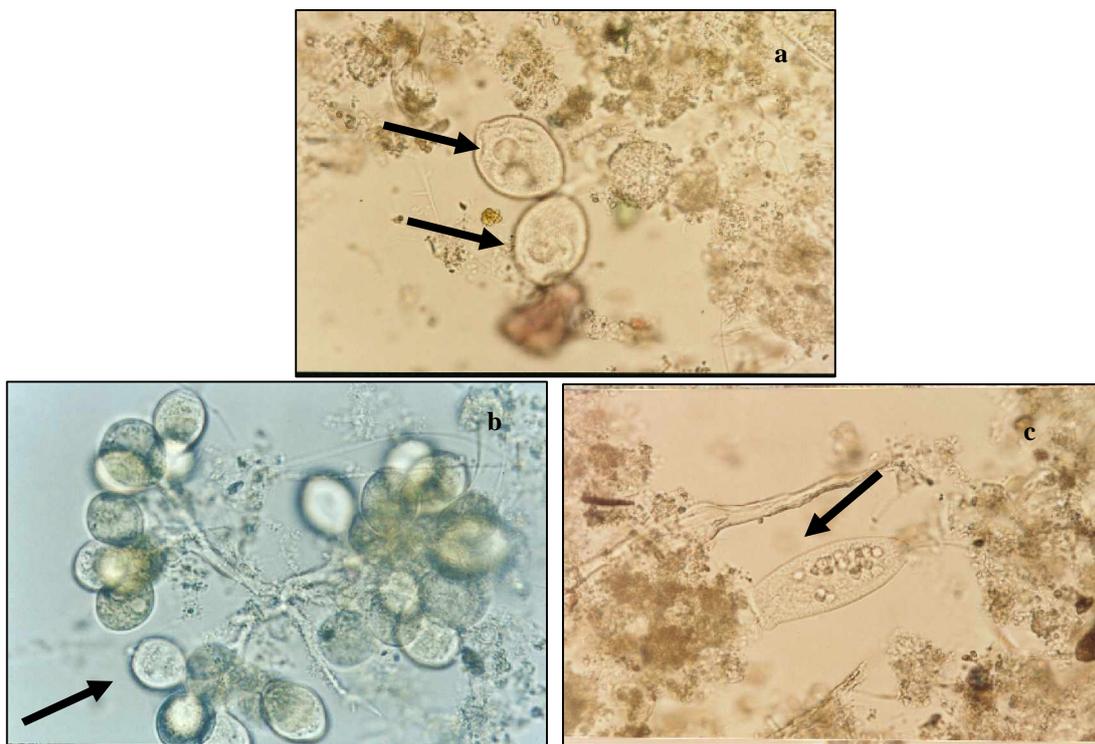
- **ANÁLISE MICROSCÓPICA DO LODO DA KCB**

A literatura apresenta vários trabalhos sobre a microfauna do lodo ativado empregado no tratamento de esgoto doméstico. Entretanto, é carente de informações quanto à microfauna predominante no sistema de lodo ativado empregado no tratamento de efluentes industriais, principalmente, no que se refere ao tratamento de efluentes oriundos do processamento de materiais lignocelulósicos. O objetivo desta etapa não foi identificar com precisão a microfauna existente no lodo ativado empregado no tratamento de efluente industrial, mas sim tê-la como ferramenta de monitoramento do sistema. Segundo CETESB (1989), a determinação

precisa de todas as espécies presentes no sistema de lodo ativado é difícil de ser realizada em um trabalho de controle. Logo, são apresentados alguns microrganismos encontrados no sistema de lodo ativado empregado no tratamento dos efluentes da etapa de polpação alcalina do líter.

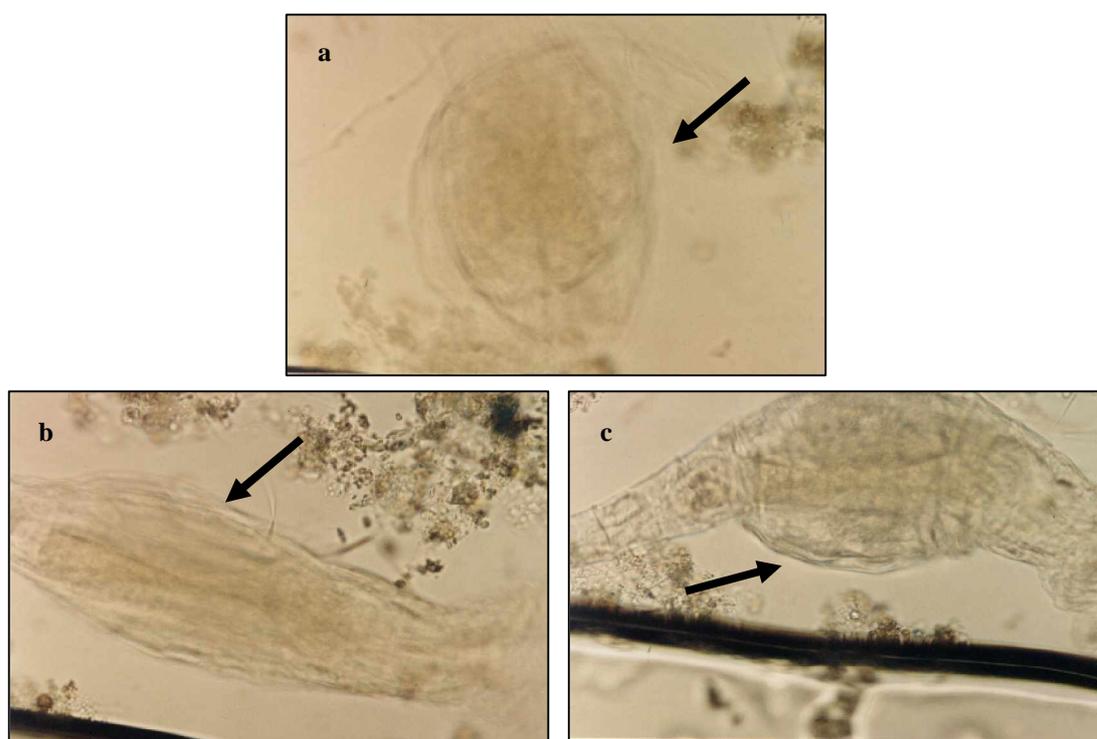
A análise microscópica do lodo da KCB mostrou flocos com boas características de sedimentabilidade e biota indicativa de bom funcionamento daquele sistema. No geral, a qualidade e a densidade do lodo foram classificadas como boas. Os ciliados fixos mais comuns foram os pertencentes aos gêneros *Vorticella*, *Operculária* e *Epistylis*, os quais são mostrados nas Figuras 5.4 (a – c) e 5.5 (a – c), página 76.

Mendonça (2002) fez o monitoramento de um sistema de lodo ativado, como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbico, utilizado para tratar esgoto doméstico, e constatou que os citados ciliados foram os mais freqüentes. Isto indica que parte da microfauna do lodo ativado utilizado para tratar efluente industrial é semelhante àquela desenvolvida no lodo ativado para tratamento de esgoto doméstico.



Figuras 5.4. Ciliados observados no lodo coletado na KCB, em 10/01/05 – luz comum, ampliação 200X: a – ciliado fixo semelhante a *Vorticella* sp; b – Colônia de ciliados fixos semelhante ao *Opercularia* sp; c – ciliado livre semelhante a *Epistylis* sp (CETESB, 1989; JENKINS et al., 1993)

Esses microrganismos foram identificados na análise inicial do lodo da KBC e foram comuns em todos os meses de tratamento. Segundo Jenkins et al. (1993), esses microrganismos indicam operação estável do sistema de lodo ativado. Os ciliados fixos estiveram presentes em todas as amostras analisadas. Segundo Figueiredo (2004), a presença do ciliado fixo *Vorticella*, associada à baixa densidade de ciliados livres, pode indicar que o sistema está produzindo efluente de má qualidade. Entretanto, a presença de ciliados livres, também, foi notada durante a maior parte do período de tratamento do efluente da etapa de polpação alcalina do líter.



Figuras 5.5. (a - c) Rotífero observado no lodo coletado na KCB, em 10/01/2005 – luz comum, ampliação 200X: As Figuras mostram a seqüência de movimentos que esse microrganismo fez para se alimentar (CETESB, 1989)

Segundo Jacques et al. (1994), os rotíferos são encontrados em sistemas de lodo ativado com aeração prolongada, alimentam-se de bactérias e são excelentes indicadores de equilíbrio do sistema.

• MONITORAMENTO DO REATOR DE 50 LITROS

As variáveis de controle de processo do reator de 50 L foram: pH, cor, DQO, DBO, SST, SSF e SSV, cujas variações ao longo do período de tratamento (180 dias) são apresentadas a seguir nas Figuras 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12.

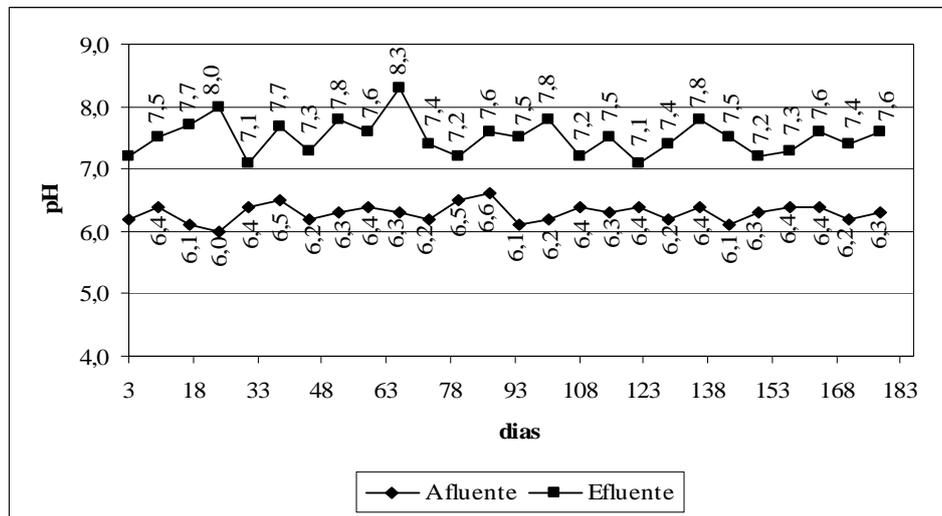


Figura 5.6. Variação do pH do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L

Houve leve tendência de aumento de pH do efluente tratado biologicamente, contudo não ultrapassou a 8,3. Toda vez que se observou qualquer tendência de variação de pH, fez-se a correção com solução de H_2SO_4 ou $NaOH$, ambas 0,5 mol/L, bem como trabalhou-se com o pH do efluente de polpação alcalina inferior a 6,5; de forma a manter o pH final na faixa operacional desejada, entre 7 e 8.

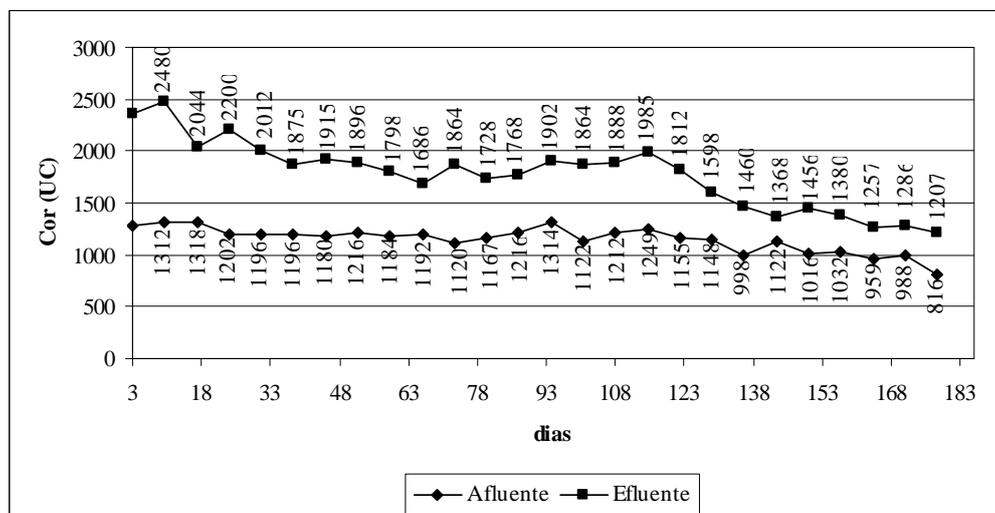


Figura 5.7. Variação da cor do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L

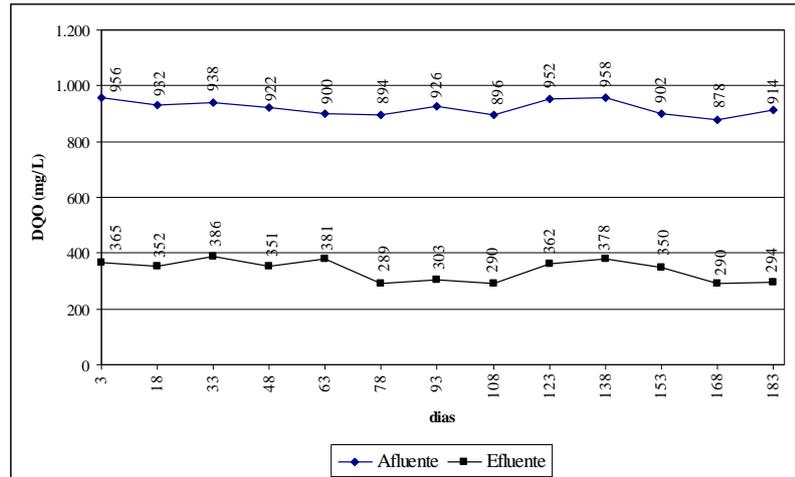


Figura 5.8. Variação da DQO do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L

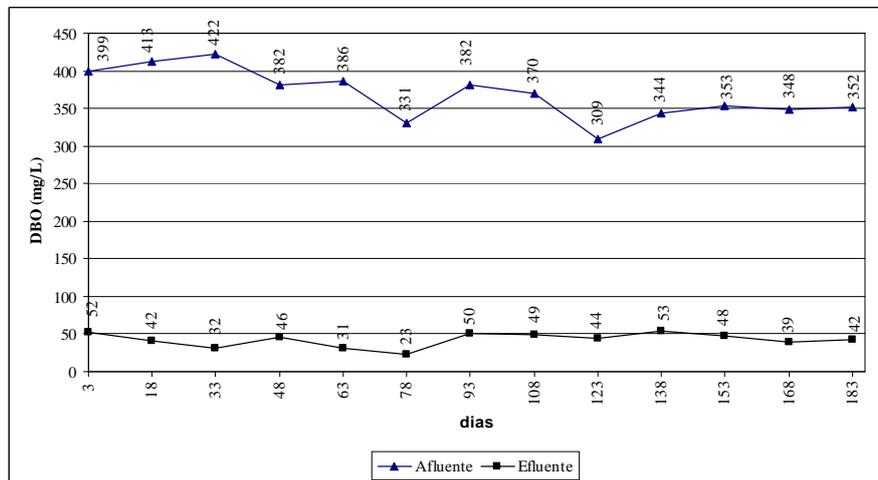


Figura 5.9. Variação da DBO do efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente e do efluente de polpação alcalina tratado em reator biológico de 50 L

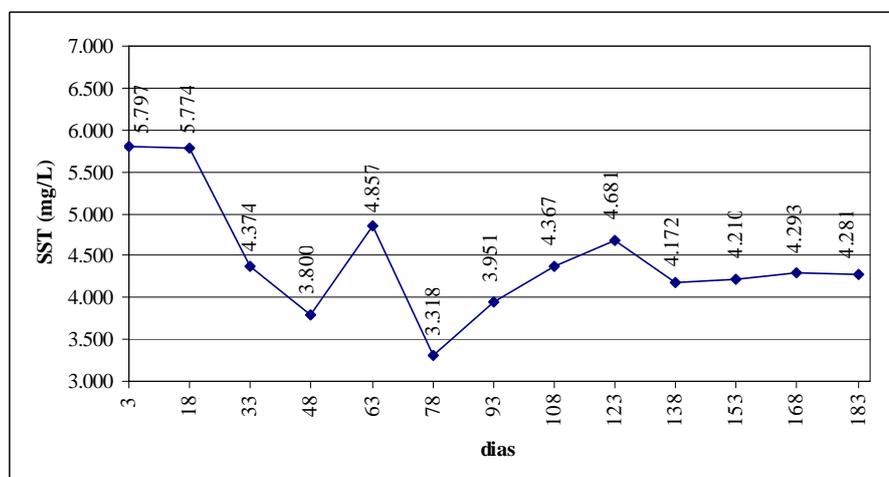


Figura 5.10. Variação do SST ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente

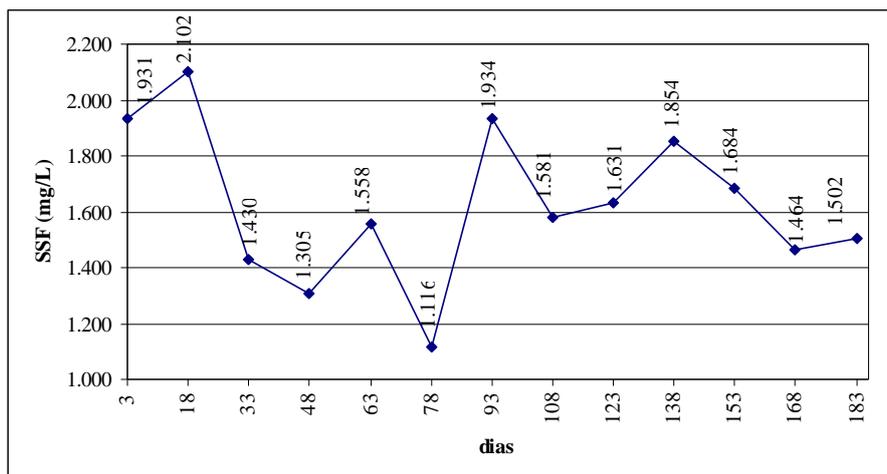


Figura 5.11. Variação do SSF ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente

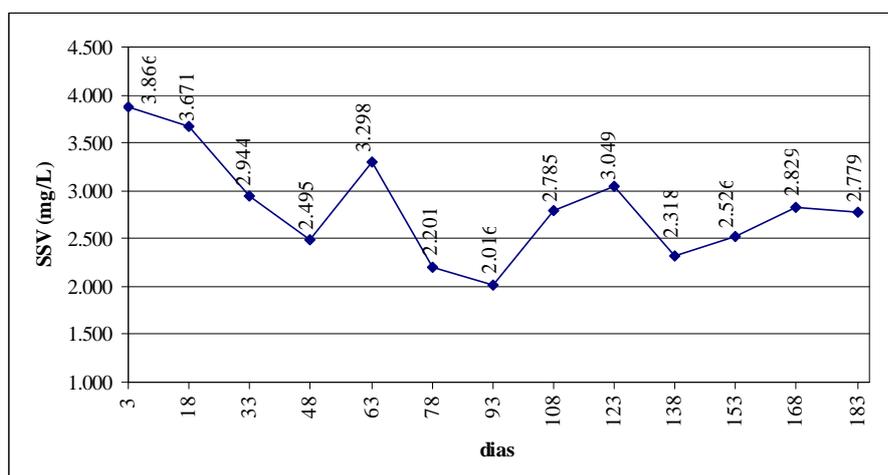


Figura 5.12. Variação do SSV ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente

No início do processo biológico, como observado na Figura 5.7, página 77, a cor do efluente estava um pouco mais elevada, contudo, diminuiu levemente ao longo do tratamento, ficando próximo de 1300 UC. Levando em conta o afluente ao biológico, este promoveu aumento de cor. Segundo Mounter et al. (2002), o aumento de cor, após o tratamento biológico, é provocado pela pouca remoção dos compostos de baixa massa molar e pela formação de novos grupos cromóforos durante o tratamento.

A Figura 5.12 mostrou o comportamento da biomassa no sistema, verificado através dos sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração, que variou entre 2.016 e 3.866 mg/L. O valor médio dos sólidos suspensos voláteis (2.833 mg/L) foi utilizado para calcular as médias

da relação A/M ($0,13 \text{ d}^{-1}$), da idade do lodo (20 d) e do índice volumétrico de lodo (87 mL/g). Esses parâmetros têm importância fundamental nas características da microbiota e no desempenho do sistema de lodo ativado (PIVELLI; SECKLER, 2002).

A relação A/M (expressa em mg/L) foi calculada pela expressão 5.1.

$$\frac{A}{M} = \frac{\text{DBO}}{\text{TDH} \times \text{SSV}_{\text{reat}}} \quad (5.1)$$

A variação da relação A/M pode ser observada na Figura 5.13, que mostra uma pequena irregularidade nos valores, ao longo do monitoramento, cuja variação foi de $0,10$ a $0,15 \text{ d}^{-1}$.

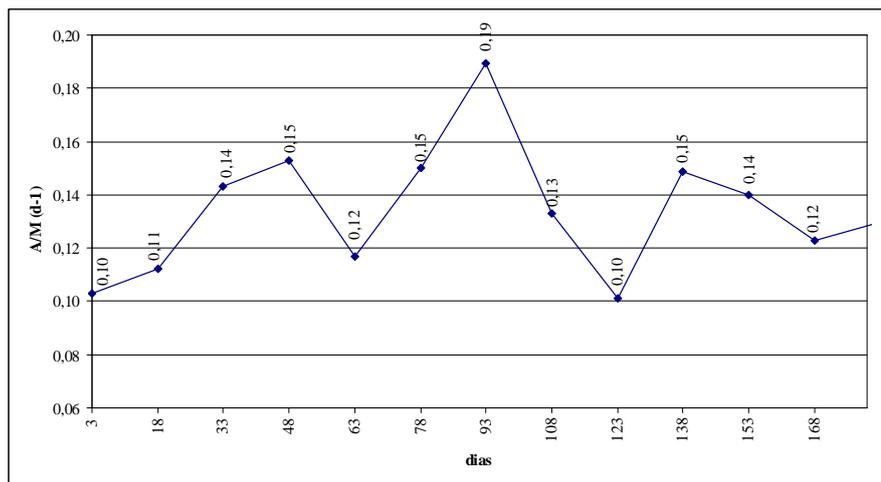


Figura 5.13. Variação da relação A/M ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente

A idade do lodo (expressa em dia) foi calculada através da equação 5.2, cuja variação é mostrada pela Figura 5.14, página 81.

$$\text{IL} = \frac{\text{SSV}_{\text{reat}} \times V}{\text{SSV}_{\text{ef}} \times Q} \quad (5.2)$$

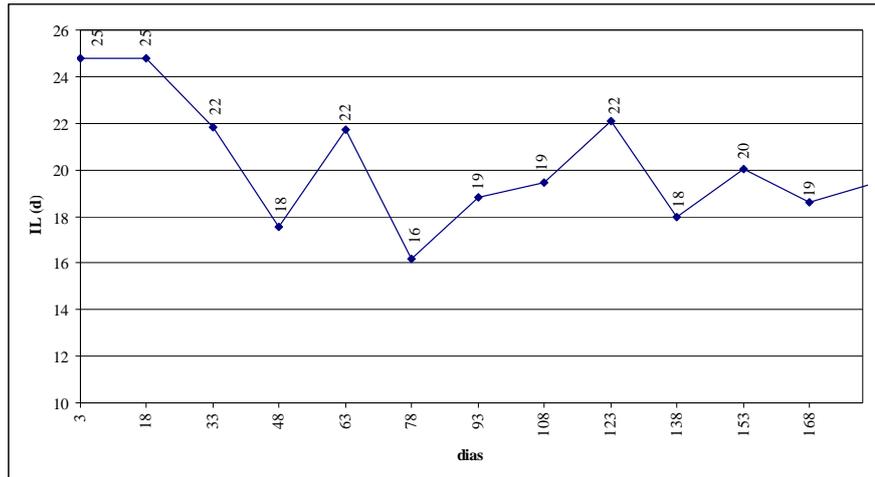


Figura 5.14. Variação da IL ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente

Foi monitorado também o índice volumétrico de lodo (expresso em mg/L), o qual foi calculado através da expressão 5.3 e sua variação ao longo do tratamento biológico é mostrada na Figura 5.15.

$$IVL = \frac{RS \times 1000}{SSV} \quad (5.3)$$

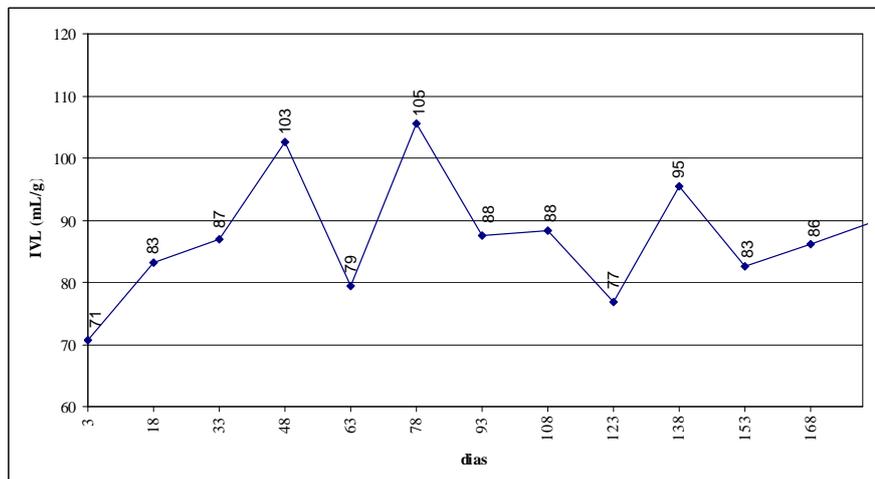


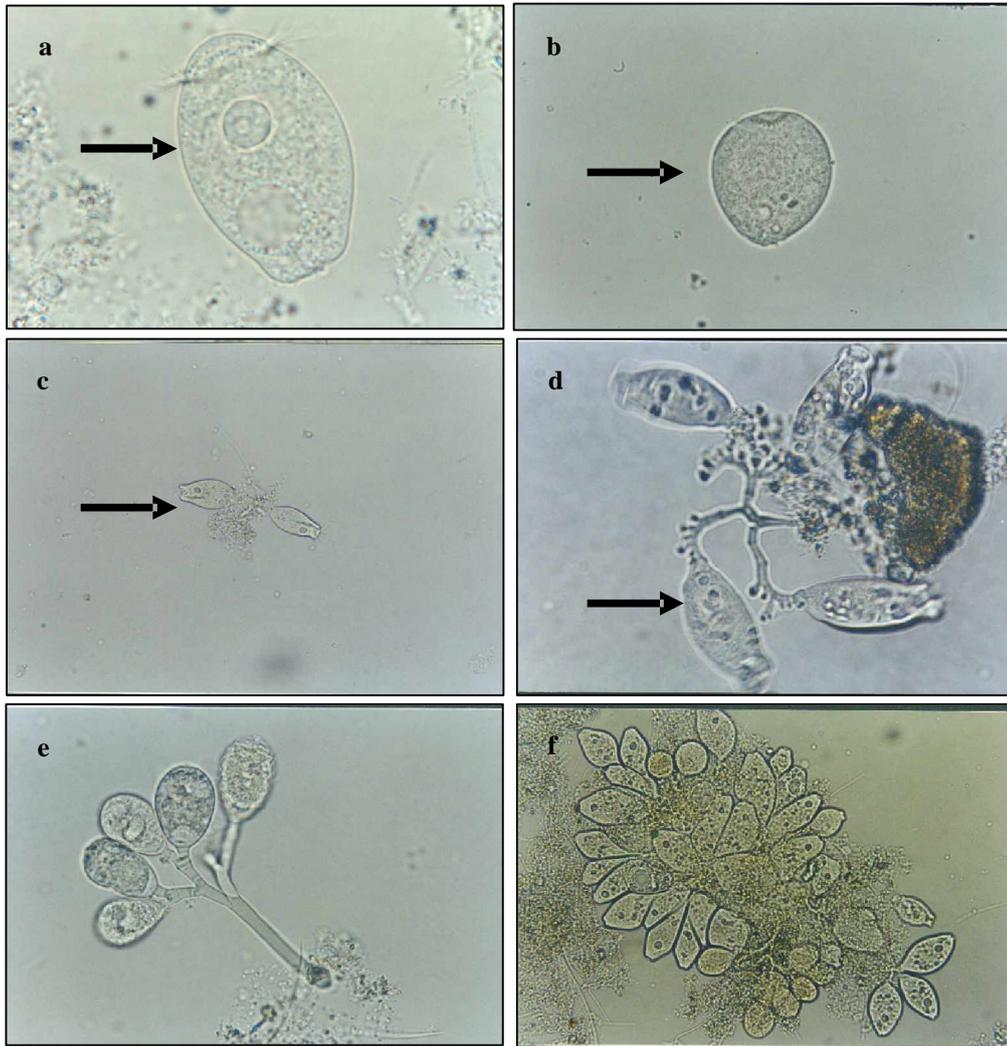
Figura 5.15. Variação do IVL ao longo do tratamento biológico em reator de 50 L, tratando o efluente de polpação alcalina pré-tratado quimicamente

Estes parâmetros indicam que o sistema foi operado na modalidade de aeração prolongada, no qual a literatura recomenda para A/M valores entre 0,08 e 0,15 kg DBO/kg SSV.d, para IL entre 18 e 30 dias e para IVL entre 40 e 140 mL/g.

A relação média de SSV/SST foi de 0,63, o que, segundo Figueiredo (2005), indica que o sistema estava sendo operado satisfatoriamente.

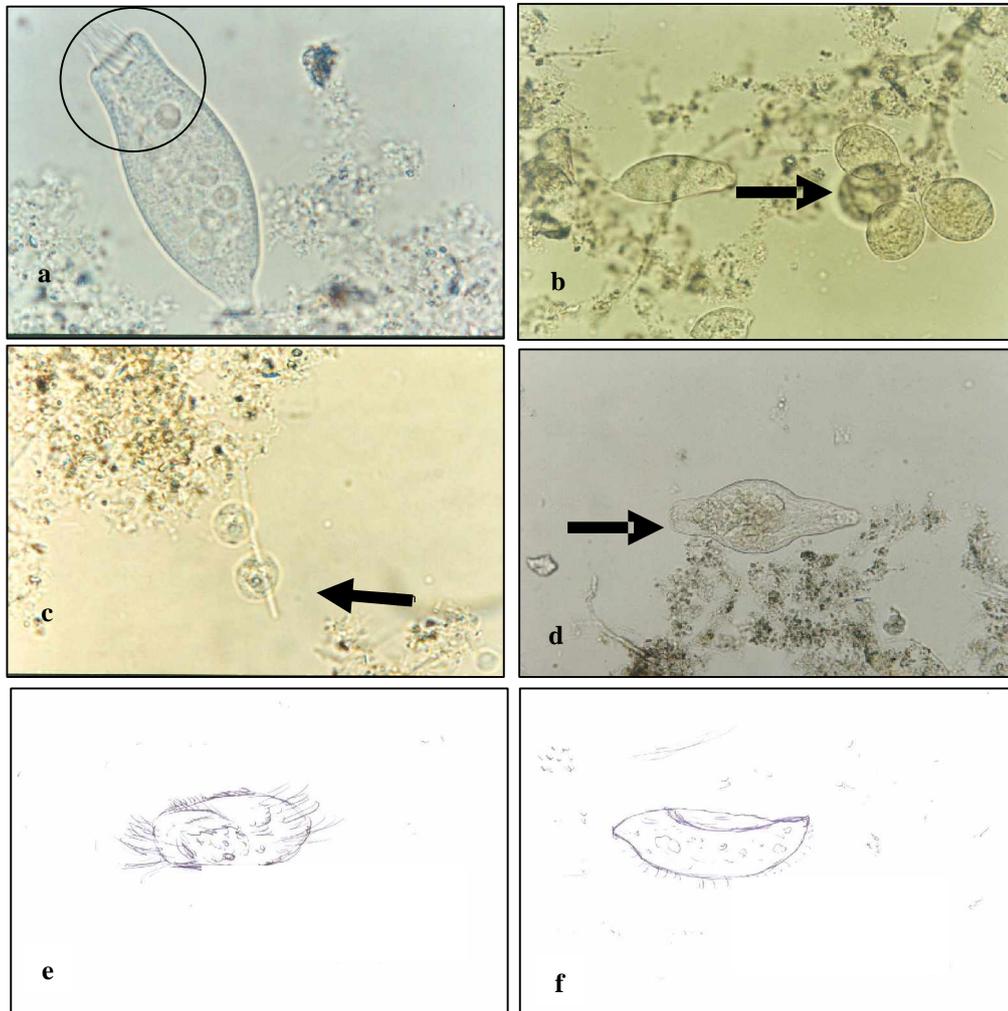
• **ANÁLISE MICROSCÓPICA DO REATOR DE 50 LITROS**

As amostras para análise microscópica foram coletadas sempre uma hora após a alimentação do reator biológico. Diferentes tipos de microrganismos foram observados, e os principais são apresentados nas Figuras 5.16 (a – f) e 5.17 (a – f), página, 83.



Figuras 5.16. Microrganismos observados no licor misto do tratamento do efluente de polpação alcalina – luz comum, ampliação (a, b, d, e) 400X, (c, f) 200X: a – ciliado livre semelhante a *Monodinium* sp; b – semelhante a *Chilodonella* sp; c, d – Ciliados semelhantes *Opercularia coarctata*; e – colônia pedunculada semelhante a *Opercularia* p; f – colônia de ciliados fixos semelhante a *Epistylis* sp

A observação microscópica de protozoários e outras formas de vida no lodo ativado é uma prática comum e difundida. Geralmente, os tipos de organismos presentes podem ser relacionados com a eficiência da planta e a qualidade do efluente final (JENKINS et al., 1993).



Figuras 5.17 Microrganismos observados no licor misto do tratamento do efluente de polpação alcalina – luz comum, ampliação (a, b, c d) 200X: a – pertence a uma colônia de ciliados semelhante a *Epistylis* sp; b – colônia pedunculada semelhante a *Vorticella* sp; c – semelhante a *Chlamydomonas* sp; d – semelhante a *Rotaria citrinus*; e – semelhante a *Aspidisca costata*; f – semelhante a *Chilodonella uncinata* (CETESB, 1989)

O espécime da Figura 5.19e (*Aspidisca costata*) foi observado ao final da fase experimental do reator biológico de 50 L. Esse microrganismo é indicador da ocorrência de nitrificação (CETESB, 1989) e segundo Mendonça (2002), sua presença também ocorre na nitrificação. A presença de ciliados livres indica que há boa formação de floco e o sistema está sendo operado adequadamente (JENKINS et al., 1993).

Segundo Madoni et al. (1993), as espécies *Vorticella micróstoma*, *Vorticella octava* e *Opercularia* sp são predominantes quando as condições do sistema de tratamento são desfavoráveis, ou seja, há escassez de oxigênio, efluente com elevada DBO e não existem condições para que a nitrificação aconteça. Neste trabalho, os ciliados *Vorticella* e *Opercularia* não foram observados em abundância, demonstrando, assim, que o sistema estava em boas condições de operação.

Assalin (2005) trabalhou com sistema combinado: Ozônio e lodo ativado para tratamento de efluente de indústria papelreira. A autora reporta que durante a fase experimental a quantidade de ciliados fixos e livres permaneceu alta. A presença de ciliados fixos e livres juntamente com rotíferos e nematóides demonstraram que o sistema de lodo ativado atingiu seu ponto ótimo de operação, indicando boa qualidade e eficiência do processo.

• REATOR COM CAPACIDADE PARA 500 LITROS

Nesta fase, também, foi utilizado o lodo cedido pela empresa Kimberly Clark Brasil (KCB), indústria de papel, localizada em Cruzeiro/SP. O lodo foi retirado do sistema de retorno do decantador secundário, ou seja, estava concentrado e foi analisado em aspecto, pH, RS, OD, ST, SSF e SSV, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.5. Esses resultados apresentaram valores inferiores aos obtidos na primeira coleta, realizada em 10/01/05.

Tabela 5.5. Características do lodo coletado na KCB, em 08/07/05

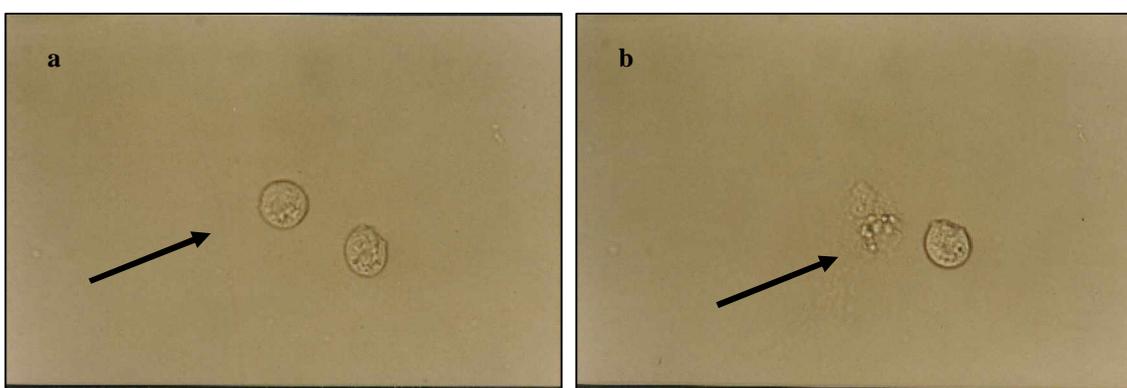
(Valores médios \pm desvio padrão, n = 3)

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Líquido denso acinzentado
pH	7,6 \pm 0,2
RS (mg/L)	920 \pm 22
OD (mg/L)	3,9 \pm 0,3
SST (mg/L)	11.517 \pm 125
SSF (mg/L)	3.654 \pm 17
SSV (mg/L)	7.863 \pm 108

Mesmo o lodo estando mais diluído, a razão SSV/SST de 0,68 indicou boa quantidade de fração ativa de biomassa, característica favorável a sua utilização no tratamento biológico (MENDONÇA, 2002).

Após a inoculação e enchimento do reator com o efluente pré-tratado quimicamente e com SSV de 178,54 mg/L, o meio reacional apresentou concentração de sólidos voláteis de 2.997 mg/L.

O reator de 500 L permaneceu em operação por 45 dias. O monitoramento biológico mostrou que os tipos de microrganismos presentes no sistema não variaram, o que foi esperado, tendo em vista que se obteve o inóculo da mesma fonte, bem como não houve variação do tipo de efluente a ser tratado. Contudo, é interessante mostrar algumas imagens registradas durante o acompanhamento microscópico, quando verificou-se um microrganismo em processo de reprodução, surgindo novos microrganismos, conforme apresentado nas Figuras 5.18a, b.



Figuras 5.18. (a, b) Microrganismos observados no tratamento do efluente de polpação alcalina – luz comum, ampliação 200X: classe ciliado semelhante a *Tetrahymena pyriformis* (CETESB, 1989)

Foram realizadas análises físico-químicas dos tratamentos químico e biológico, dos reatores de 50 e 500 L, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.6. Comparando o efluente de polpação alcalina do línter sem tratamento e este tratado pelo processo combinado: químico, seguido de biológico em reator de 500 L, foram constatadas a redução de cor de 94%, COT de 97%, DQO de 96% e DBO de 99%. A DBO (38 mg/L) está de acordo com o padrão de lançamento estabelecido pela legislação (DBO < 60 mg/L).

Estes resultados mostram que a combinação de processo químico e biológico foi adequada para o tratamento do efluente do processo de polpação alcalina do línter e ratificam o trabalho de Santos (2001).

Tabela 5.6. Resultados da caracterização do efluente de polpação alcalina, antes e após o tratamento combinado: químico e biológico (Valores médios \pm desvio padrão, n = 3)

Variáveis	Sem tratamento	Após tratamento químico em reator de 200 L	Após tratamento biológico em reator de 50 L	Após tratamento biológico em reator de 500 L
pH	12,4 \pm 0,2	1,3 \pm 0,2	7,6 \pm 0,3	7,5 \pm 0,3
Cor (UC)	28.530 \pm 48	1.159 \pm 21	1.207 \pm 136	1.743 \pm 270
DQO (mg/L)	7.797 \pm 58	914 \pm 58	280 \pm 9	287 \pm 11
DBO (mg/L)	4.389 \pm 129	359 \pm 38	33 \pm 7	38 \pm 4
COT (mg/L)	2.455 \pm 50	153 \pm 3	54 \pm 8	74 \pm 3
ST (mg/L)	9.269 \pm 286	3.541 \pm 33	283 \pm 26	296 \pm 17
STF (mg/L)	4.035 \pm 128	1.464 \pm 43	170 \pm 27	180 \pm 23
STV (mg/L)	5.234 \pm 158	2.077 \pm 61	113 \pm 18	116 \pm 15
N (mg/L)	27 \pm 1	1,6 \pm 0,2	5,3 \pm 1,7	4,3 \pm 1,8
P (mg/L)	< 5	< 5	< 5	< 5

5.3.2. EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

5.3.2.1. TRATAMENTO FÍSICO

Como reportado no item 4.3.2, página 61, foram realizados dois experimentos: o primeiro utilizando carvão ativado vegetal tipo A e o segundo utilizando carvão ativado vegetal tipo B, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Concentração de cloro do efluente de branqueamento, antes e após tratamento físico com carvão ativado (Valores médios \pm desvio padrão, n = 3)

Tipo de carvão	Cloro residual (mg/L)		Redução (%)
	Antes	Após	
A	1.600 \pm 200	460 \pm 23	71
B	1.680 \pm 170	isento	100

As reduções na concentração de cloro foram de 71 e 100%, nos tratamentos com carvão tipo A e B, respectivamente. A redução no teor de cloro residual com carvão tipo B foi total, fato atribuído tanto à idade do carvão quanto à granulometria, maior área superficial de contato. Levando em conta o experimento realizado com carvão novo, os resultados de DBO e DQO foram de 16 \pm 3 e 38 \pm 5 mg/L, respectivamente. A DBO foi baixa se comparada com a preconizada pela legislação (DBO < 60 mg/L) e, também, ratificam os resultados obtidos por Santos (2001), quando este tratou, em escala de laboratório, o efluente do primeiro branqueamento.

Em face do resultado obtido com a utilização do carvão tipo B, o efluente de branqueamento tratado foi submetido a outros ensaios, visando sua reutilização no processo de fabricação de nitrocelulose. Os ensaios foram realizados de acordo com as especificações técnicas de água industrial da FPV, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.8, página 88.

Tabela 5.8. Comparação entre os resultados das análises do efluente de branqueamento tratado e a especificação técnica de água industrial utilizada no processo de obtenção de nitrocelulose (Valores médios \pm desvio padrão, n = 3)

Parâmetros	Especificação técnica	Valores encontrados
Aspecto	Livre de impurezas	Atende
Turbidez (FTU)	Max. 1	< 0,5
Cor (UC)	Max. 5	< 0,5
Alcalinidade (mg/L)	Max. 35	28 \pm 3
pH	6,5 – 7,0	6,7 \pm 0,2
Dureza (mg/L)	Max. 35	< 1,0
Cloretos + sulfatos (mg/L)	Max. 20	< 1,0
Cálcio (mg/L)	Max. 30	4 \pm 1
Ferro (mg/L)	Max. 0,1	nd

Fonte: CET-FPV (1997), nd: não detectado

Estes resultados mostram que o efluente de branqueamento, após o tratamento físico, poderá ser reutilizado no processo de fabricação de nitrocelulose, o que implicará em significativa redução no consumo de água tratada pelo processo convencional (300.000 L/d), bem como reduzirá o volume de efluente lançado no corpo receptor.

4.4. ENSAIO DE TOXICIDADE

4.4.1. TOXICIDADE COM O MICROCRUSTÁCEO *ARTEMIA SALINA*

O teste frente ao microcrustáceo *Artemia salina* foi realizado com o efluente de polpação alcalina e de branqueamento do línter diluídos a 30 e 60%, conforme a metodologia descrita no item 4.4, página 62. A Tabela 5.9 apresentada a seguir mostra os resultados da toxicidade com esse microcrustáceo.

Tabela 5.9. Toxicidade dos efluentes de polpação alcalina e branqueamento frente ao microcrustáceo *Artemia salina*

Morte do microcrustáceo <i>Artemia salina</i> (%)			
Efluente	Condição	concentração	
		30%	60%
Polpação alcalina	Sem tratamento	100	100
	Após tratamento químico	43	80
	Após tratamento biológico em reator biológico de 50 L	0,0	0,0
	Após tratamento biológico em reator biológico de 500 L	0,0	0,0
Branqueamento	Sem tratamento	100	100
	Após tratamento físico em filtro de areia e carvão ativado tipo A.	100	100

De acordo com os dados da tabela 5.9, tanto o efluente de polpação alcalina quanto o de branqueamento, sem qualquer tratamento prévio e nas concentrações avaliadas (30 e 60%), causaram a morte de 100% dos microcrustáceos.

A toxicidade apresentada pelo efluente de polpação alcalina sem tratamento, possivelmente, esteja relacionada à alta concentração de matéria orgânica presente nesse efluente, podendo ser atribuída aos compostos de baixa massa molar, derivados da degradação da lignina e dos extrativos presentes no línter bruto. Segundo Kopink et al. (1995), o efeito sinérgico entre a matéria orgânica e os íons metálicos contidos nesse tipo de efluente eleva a toxicidade.

O efluente tratado quimicamente causou a morte de 43 e 80% nas concentrações de 30 e 60%, respectivamente. Isso mostra que o tratamento químico necessita de uma etapa posterior de tratamento, o que neste trabalho foi realizado com o sistema de lodo ativado. Possivelmente, algum material remanescente não extraído pelo tratamento químico causou a morte do microcrustáceo.

Os efluentes tratados nos reatores biológicos de 50 e 500 L, nas concentrações avaliadas, não apresentaram toxicidade frente ao microcrustáceo testado.

Em face da pequena quantidade de matéria orgânica (reportado como DQO na tabela 5.2, página 69) em contraste com a presença de cloro residual, a toxicidade apresentada pelo efluente de branqueamento foi atribuída ao cloro e às frações que contêm organoclorados de baixa massa molar. Estes compostos são tidos como os principais responsáveis pela toxicidade em efluentes oriundos de processos de materiais lignocelulósicos (MOUNTEER et al., 1992; ZINI, 1993; PAIVA et al., 2001).

Isso mostra que nem sempre baixos valores de DBO e DQO significam que um efluente possa ser lançado no corpo receptor, pois este pode apresentar toxicidade e o CONAMA (2005) restringe o lançamento de efluentes que possam acarretar efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos. Provavelmente, a toxicidade verificada no efluente de branqueamento seja proveniente de dioxinas e de compostos policlorados, que são capazes de penetrar na membrana da célula dos organismos, causando inibição do seu metabolismo (MOUNTEER et al., 1992).

Como mostrado na tabela 5.9, página 89, o efluente de branqueamento tratado com o carvão ativado tipo A, também, apresentou elevada toxicidade (100%). Segundo Cordi e Justo (2005), esse microcrustáceo apresenta elevada sensibilidade ao cloro. Estes autores avaliaram a sensibilidade da *Artemia salina*, utilizando uma solução de hipoclorito de sódio com concentração de 0,005% (v/v) e constataram que esta causou a morte de 100% dos microrganismos em teste.

Nos testes de toxicidade, o pH não foi considerado, uma vez que para a realização dos ensaios este foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$.

A toxicidade do efluente de branqueamento tratado com o carvão ativado tipo B não foi avaliada, porque essa etapa do tratamento foi realizada após os trabalhos realizados no Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química da Unicamp. Entretanto, por ocasião da implantação do tratamento industrial, novos ensaios de toxicidade serão realizados no laboratório de ecotoxicidade da EEL-USP.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitam as seguintes conclusões:

Somente o tratamento químico não foi eficiente para tratar o efluente da etapa de polpação alcalina do línter, exigindo uma etapa posterior de tratamento;

A combinação do processo químico e biológico mostrou-se eficiente para tratamento do efluente da etapa de polpação alcalina do línter, cuja remoção de cor foi de 94%, COT de 97% DQO de 96% e DBO de 99%, bem como a toxicidade, nas concentrações avaliadas (30 e 60%), frente ao microcrustáceo *Artemia salina* foi removida totalmente. Contudo, a toxicidade desse efluente frente a outros organismos teste deverá ser avaliada;

A variedade e freqüência dos microrganismos observados durante o monitoramento biológico foram condizentes com as operações do sistema de lodo ativado, sendo semelhantes aos encontrados no tratamento de esgoto doméstico;

O tratamento físico, composto por um filtro de areia e outro de carvão ativado vegetal de casca de coco, utilizado para eliminar o cloro residual do efluente da etapa de branqueamento do línter foi eficiente, possibilitando a redução total deste composto;

O efluente de branqueamento, tratado pelo processo proposto, poderá ser reutilizado, pois os resultados de sua caracterização atenderam as especificações técnicas da água de processo, utilizada pela FPV, para obtenção de nitrocelulose.

7. PERSPECTIVAS

As seguintes recomendações são propostas, visando futuras pesquisas que empreguem o sistema combinado, composto por processo químico seguido de lodo ativado, para tratamento de efluente de polpação alcalina de línter:

Caracterizar detalhadamente a composição do efluente tratado quimicamente, tendo como objetivo a determinação dos compostos tóxicos remanescente neste efluente;

Caracterizar a microbiota do sistema de lodo ativado empregado para tratamento do efluente de polpação alcalina, para identificar os tipos de bactérias predominantes neste sistema, visando um melhor controle do processo de tratamento;

Tratar o efluente de polpação alcalina, pré-tratado quimicamente, em sistema de lodo ativado contínuo, visando a determinação dos coeficientes cinéticos de processo e compara-los aos parâmetros cinéticos do processo batelada;

Realizar outros testes de toxicidade frente a outros organismos com níveis tróficos diferentes, nos efluentes de polpação alcalina e branqueamento do línter e nitração da celulose.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEM SOBRINHO, P. et al. **Microbiologia e controle do processo de lodos ativados e suas variações**. Campinas/SP: Fundação André Tosello, 1999. p. 1 – 13. Apostila.

ALEM SOBRINHO, P.; ALVARENGA, E.C. **Fundamentos teóricos dos reatores biológicos e sua aplicação no tratamento de águas residuárias**. In: CETESB. Japan International Cooperation Agency (JICA), 1998.

ANDREOLI, C.V. et al. **Lodo de esgotos: Tratamento e disposição final - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte/MG: Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). 2001. v. 6, 484 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

AOYAMA, Y. et al. **Analysis of acclimation process of p-nitrophenol degradation by activated sludge**. In: Advanced Waster Treatment (AWT). Recycling and Reuse. Milano, 1998. p. 955 – 958.

ARAKI, H. et al. **Biological effects of wood extractives in japanese pulp and paper mill effluents**. Pulp and Paper Research Institute Inc. Ibaraki/Japan, 1998. p. 208 - 213.

ASSALIN, M.R. **Tratamento do efluente de indústria papeleira por processo combinado: ozônio e lodo ativado**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. **Biochemical engineering and biotechnology handbook**. NY/USA: Macmillan, 1987. 1119 p.

BORZANI, W. et al. **Biotecnologia industrial: cinética das reações enzimáticas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 1, 251 p.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.

BRUNSVIK, J.J.; KORDES, R. Environmental compatible bleaching of chemical pulp. **Tappi Journal**, p. 575 – 582, 1991.

CATÁLOGO DE ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA FABRICA PRESIDENTE VARGAS (CET-FPV), 1997.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION – **CPPA**: Technical Section Standard Method H5P, 1975.

CAMPOS, J.C., et al. Aplicação de carvão ativado em pó (CAP) ao processo biológico de tratamento de um efluente da indústria química. **Engenharia sanitária ambiental**, v. 9, n. 2, p. 170 – 176. abr/jun, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – **CETESB**: **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo/SP, 1989. 23 p. Série Manuais

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – **CETESB**: **Legislação Estadual**: Controle da Poluição Ambiental. São Paulo/SP, 1998. Série Legislação.

CONVERSE, A.O.; WARE, K.L. **On the reactivity of cellulosic substrates in enzymatic hydrolysis**. In: IEA/BIOFOR Workshop on Application of Biotechnology in Bioenergy Systems, Ottawa/Canada. p. 18 – 20, Out., 1994.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - **CONAMA**. Resolução n 357, de 17 de Março, 2005. 23 p.

CORDI, L.; JUSTO, G.Z. **Toxicidade sobre a *Artemia salina***. Programa de Formação Continuada: Teia do Saber. Campinas/SP: Universidade Estadual de Campinas, 2005. 2 p. Roteiro de Aula Prática.

CYBIS, L.F.A.; SANTOS, A.V.; GEHLING, G.R. **Eficiência do reator seqüencial em batelada (RSB) na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto doméstico com DQO baixa**. Associação Brasileira de Engenharia sanitária (ABES), v. 9, n. 3, p. 260 – 264, Jul/Set, 2004.

CRITES, R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Tratamiento de aguas residuales en pequenas poblaciones**. Bogotá/Colômbia, McGraw-Hill, 2000. 776 p.

DAVID, L.F.; BRYAN, M.C.; BYUNG, J.K. **Biotransformation of nitrocellulose under methanogenic conditions**. Wat. Sci. Tech., v. 34, n. 5 – 6, p. 327 – 384, 1997.

D'ALMEIDA, M.L.O. et al. **Tecnologia de fabricação de pastas celulósica**. 2 ed. São Paulo/SP: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), 1988. v.1, p. 169 – 319 e v. 2, p. 427 - 509.

DI BERNARDO, L. et al. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. São Carlos: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES). 2003. 498 p.

DURÁN, N.; ESPOSITO, E. **Biodegradação de lignina e tratamento de efluentes por fungos lignolíticos**. In: Microbiologia Ambiental. Ed. Melo, I.S. Azevedo, J. L. Embrapa, 1998. n 12, p. 269 – 292.

ECKENFELDER, W.W.; GRAU, P. **Activated sludge process design and control: Theory and Practice**. Lancaster/USA: Technomic Publishing Co., 1992. 268 p.

EIKELBOOM, D.H. **Process control of activated sludge plants by microscopic investigation**. Londres/RU: Asis/IWA. 2000. 156 p.

EHTONEN, P.; SARWAR, G.; HURME, M. **Studies on ecologically balanced pulp mill**. In: 4th International conference on environmental impacts of the pulp and paper industry. Helsinki, 2000. Proceedings.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 2nd ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FIGUEIREDO, M.G. Microbiologia de lodos ativados e lagoas aeradas. Expolabor. Seminário, Agosto, 2005

FOLKE, J.F.; RENBERG, L.; MCCUBBIN, N. Environmental aspects of ECF vs TCF pulp bleaching. In: Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents, St Lucie Press. Delray Beach, 1996. p. 681 – 691.

FRANK, D.M. **Cellulose nitrate**. The physical chemistry of nitrocellulose its formation and use, Published For Imperial Chemical Industries Limited. 1955. 422 p.

GARCIA, E.A. et al. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo/SP: CETESB, 1987. 150 p.

GANCZARCZYK, J.J. **Activated sludge process** - Theory and practice: pollution engineering and technology, USA, 1983. 269 p.

GINKEL, C.G.; VANDENBROUCKE, K.L.; STROO, C.A. Biological removal of EDTA in conventional activated sludge plants operated under alkaline conditions. **Bioresearch Technology**, n 59, p. 151 – 155, 1997.

GIERER, J. The chemistry of delignification. Part 2. **Holzforchung**, v. 36, n. 2, p. 55 – 64, 1982.

GULYAS, H. Processes for the removal of recalcitrant organic from industrial wastewater. **Wat. Sci.Tech.**, v. 36, p. 9 – 16, 1997.

HARTL, M.; HUMPF, H.U. **Toxicity** assessment of using the brine shrimp (*Artemia salina*) bioassay. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 1097-1102, 2000.

HELMY, S.A.; EL-MOTAGALI. **Polymer degradation and stability: studies of the alkaline degradation of cellulose**. Part 1. Changes in Characteristics of cellulose with time and temperature, n. 38, p. 235 – 238, 1992.

HEIMBURGER, S.A.; BLEVING, D.S.; BOSTWICK, J.H. **Kraft mill bleach plant effluents**: Recent developments aimed at decreasing their environment impact. Part 1. Atlanta: In: JAMELL, H. ed. Bleaching a Tappi Press Anthology. n.779, p. 513 – 522, 1990.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION - **ISO**. **Water quality guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)**. ISO 8245, 1987.

JACQUES, A.C.; MATUSAKI, L.F.; GOUVEIA, R. **Tratamento biológico de efluentes líquidos**. São Paulo/SP: Neotex Consultoria Energética e Ambiental. 1994. 92 p. 13^o Curso de operação, controle e problemas operacionais em estações biológicas.

JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. **Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming**. 2nd ed. USA: Lewis Publishers, 1993. 193 p.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3 ed. Rio de Janeiro/RJ: ABES, 1995. 720 p.

KOPINK, F.D.; POERSCHERMANN, J.; STOTTMERISTER, U. **Environmental science technology**, v. 29, p. 941 – 950, 1995.

KOSTAMO, A.; KUKKONEN, J.V.K.; HOLMBOM, B. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. **Water Research**. 38, p. 972 – 982. 2004.

MADONI, P.; DAVOLI, D.; CHIERICI, E. Comparative analysis of the activated sludge microfauna in several treatment works. **Water Research**, v. 27, n. 9, p. 1485 – 1491, 1993.

MADONI, P. A Sludge biotic index for the evaluation of the biological performance of sludge activated plants based on the microfauna analysis. **Water Research**, v. 28, n. 1, p. 67 – 75, 1994.

MENDHAM, J. et al. **VOGEL: Análise Inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro/RJ: Ed. Guanabara Dois, 1981. 690 p.

MENDONÇA, L.C. **Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. 2002. Tese de doutorado. Universidade de São Carlos/USP. São Carlos. 2002.

METCALF, L.; EDDY, H.P. **Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse**. 3th ed. New York: McGraw-Hill, 1991. 1334 p.

MOUNTEER, A.H. et al. Alternativas para o branqueamento sem cloro molecular. **O Papel**, p. 25 – 35, 1992.

MOUNTEER, A.H. et al. **Estudo da remoção biológica da DQO recalcitrante de efluente de branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. In: 35^o Congresso e exposição anual de celulose e papel. 14 a 17 outubro, 2002. São Paulo/SP.

MUTIS, A. et al. **Influence of EDTA and DTPA on the activated sludge treatment of a synthetic TCF effluent**. Chile: Renewable Resources Laboratory. Universidad Concepcion, 1997. 3 p.

O'CONNOR, B.I. et al. Carbon dioxide in pulp and paper mill effluents from oxygen-activated sludge treatment plants as a potential source of distress and toxicity to fish. **Journal of Pulp and Paper**, 35 (2), p. 189 – 200, 2000.

PAIVA, T.C.B. **Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose**. 1999. Tese de Doutorado. Unicamp, 1999. Campinas.

PAIVA, T.C.B. et al. **Characterization of the pulp and bleaching effluents from a nitrocellulose industry and their environmental impact**. In: 11 ISWPC, International symposium on wood and pulping chemistry. June, 2001. France. p. 11 – 14.

PERALTA-ZAMORA, P.P. Tratamento por processos oxidativos avançados, uma nova ferramenta para remediação de resíduos. **Sanare. Revista técnica da Sanepar**, v. 20, p. 42 – 48, Jun/Dez, 2003.

PIVELL, R.P.; SECKLER, S.F.F. Concepção de estações de tratamento de esgotos sanitários. São Paulo: Escola Politécnica/USP. 2002. 240 p. Apostila PHD 2411-Saneamento I.

PUJOL, R.; CANLER, J.P. **Biosortion** and dynamics of bacterial populations in activated sludge. **Water Research**, v. 26, n. 2, p. 209 – 212, 1992.

ROJAS, J.A.R. **Tratamiento de aguas residuales: Teoria y principios de diseño**. Bogotá/Colômbia: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, 2000. 1232 p.

SANTOS, L.F. **Sistema de lodo ativado aplicado no tratamento de efluentes oriundos das etapas de fabricação de nitrocelulose**. 2001. Dissertação de Mestrado. FAENQUIL. Lorena. 2001.

SANT'ANNA, G.L. **Biological treatment of pulp and paper industrial: Wastewater processes and bioreactors**. In: Symposium on the chemistry of lignins and other wood components. Campinas 1992, n. 3, p. 297 – 314.

SAUNAMÄKI, R. Treatability of wastewaters from totally chlorine-free bleaching. Finland: **Tappi Journal**, v. 78. n. 8, p. 185 – 192, 1996.

SILVIA, F.P.; DANIEL, A.W. Biodegradation of 2,4- and 2,6-diaminotoluene by acclimated bacteria. **Water Research**, v. 31. n. 7, p. 1601 – 1618, 1997.

SILVEIRA, B.I. **Cinética química das reações homogêneas**. São Paulo. Edgard Blücher. 1996. 172 p.

SHREVE, R.N; BRINK JR, J.A. **Indústria de processos químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 717p.

SOUZA, L.C. **Tratabilidade de efluentes provenientes de duas seqüências ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Viscosa, 2001.

TAYLOR, J. **Activated sludge treatment of Kraft pulp mill effluent.** Pulp and Paper. Canada: n. 38, p. 396 – 400, 1996.

TEMMING, H.; GRUNERT, H.; HUCKFELDT, H. **Linters:** Technical Information on cotton cellulose. English Translation of the 2. ed. Revised and Augmented German Edition, 1973.

TORTORA, G.J.; FUNK, B.R.; CASE, C.L. **Microbiology: an introduction.** 6th ed. USA: The Benjamin/Cummings Publishing Company. 1998. 832 p.

TSUTIYA, M.T. et al. **Biossólidos na agricultura.** São Paulo/SP: ABES, 2002. 468 p.

URBANSKY, T. **Chemistry and technology of explosives.** 2nd ed. Warsaw/Poland: Institute of Organic Chemistry and Technology. Polytechnika, 1983. v. 2, 517p.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado.** Campina Grande: Ed. Epgraf., 1999. 488 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos:** Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2 ed. Belo Horizonte. Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). 1996a. v. 1, 243 p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos:** Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2 ed. Belo Horizonte. Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). 1996b. v. 2, 211p.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados:** Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 1. ed. Belo Horizonte. Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). 1997. v. 4, 416 p.

VOTORANTIM. **Nitrocelulose: Manual técnico de aplicações.** São Paulo/SP: Cia. Nitro Química Brasileira, 2004. 42 p.

WEF **Activated sludge.** Manual of practice No. OM-9. Alexandria/USA: Water Environment Federation, 1987.

- WILSON, F. Kinetics and reaction order in rotating biological contactors using TOC. **Water Research**, v. 27, n. 5, p. 1423 – 1429, 1993.
- WOOD, T.M.; SADDLER, J.N. **Increasing** the availability of cellulose in biomass materials. **Methods Enzymol**, v. 160, p. 3 – 11, 1988.
- WPRL - Water Pollution Research Laboratory. **The role of protozoa in activated sludge**. Stevenage/England. 1965.
- ZINI, C.A. Análise de dioxinas. **O Papel**, p. 26 – 34, 1993.
- ZHI-HUA, J.; DIMITRIS, S.A. **Isolation and characterization of residual lignins in kraft pulps**. Canada: Department of Chemistry. McGill University and Pulp and Paper Res. University Street, 1997. p.1 – 6.
- ZHBANKOV, R.G. et al. **Sobre los derivados de la caña de azúcar**: Estudios de los cambios estructurales sufridos por la celulosa del bagazo sometida a tratamientos alcalinos, v. 23, p. 52 – 55, 1989.
- ZOLLINGER, H.R. Grau de brancura, alvura e amarelamento. **O Papel**, p. 57 – 62, Maio, 1988.

9. ANEXO

Tabela A.1. Equivalência de transmitância vs DQO

% T	Conc. (mg/L)	Aparelho: 432-C							
100	< LD		151,8818	59	355,4631		646,8747		
	< LD	79	156,1887		361,2730	38	655,7984		
99	< LD		160,5231	58	367,1327		664,8403		
	< LD	78	164,8851		373,0432	37	674,0036		
98	9,0630		169,2752	57	379,0053		683,2916		
	12,5549	77	173,6937		385,0199	36	692,7077	Coef.	99,99
97	16,0647		178,1410	56	391,0880		702,2555	Cor.:	%
	19,5926	76	182,6174		397,2105	35	711,9387	$\lambda = 600 \text{ nm}$	
96	23,1389		187,1234	55	403,3884		721,7613		
	26,7037	75	191,6594		409,6228	34	731,7272		
95	30,2872		196,2258	54	415,9146		741,8408		
	33,8896	74	200,8227		422,2649	33	752,1065		
94	37,5111		205,4509	53	428,6749		762,5290	Conc.	T
	41,1520	73	210,1106		435,1456	32	773,1130	(mg/L)	%
93	44,8123		214,8025	52	441,6782		783,8637	0,00	100,00
	48,4924	72	219,5267		448,2740	31	794,7864	20,00	96,50
92	52,1925		224,2839	51	454,9341		805,8868	100,00	85,50
	55,9127	71	229,0745		461,6598	30	817,1706	200,00	74,00
91	59,6533		233,8990	50	468,4525		828,6441	400,00	55,00
	63,4145	70	238,7578		475,3134	29	840,3137	600,00	41,00
90	67,1965		243,6514	49	482,2440		852,1863	800,00	31,00
	70,9996	69	248,5803		489,2456	28	864,2690		
89	74,8240		253,5451	48	496,3199		876,5694		
	78,6700	68	258,5463		503,4682	27	889,0956		
88	82,5377		263,5843	47	510,6921		901,8559		
	86,4275	67	268,6599		517,9933	26	914,8592		
87	90,3396		273,7734	46	525,3734		928,1151		
	94,2742	66	278,9256		532,8342	25	941,6335		
86	98,2316		284,1169	45	540,3775		955,4250		
	102,2122	65	289,3480		548,0050	24	>MP		
85	106,2160		294,6195	44	555,7187		>MP		
	110,2435	64	299,9320		563,5206	23	>MP		
84	114,2949		305,2862	43	571,4126		>MP		
	118,3704	63	310,6827		579,3970	22	>MP		
83	122,4705		316,1222	42	587,4758		>MP		
	126,5953	62	321,6054		595,6515	21	>MP		
82	130,7452		327,1331	41	603,9262		>MP		
	134,9205	61	332,7058		612,3024	20	>MP		
81	139,1215		338,3244	40	620,7827		>MP		
	143,3484	60	343,9896		629,3697	19	>MP		
80	147,6018		349,7022	39	638,0661		>MP		

>MP - Maior que o Padrão; < LD - Limite de Detecção