



**Joana Matilde
Veríssimo Pessoa**

**IMPLEMENTAÇÃO DA TECNOLOGIA ANAERÓBIA
PARA A REMOÇÃO DE AOX DA CORRENTE DE
BRANQUEAMENTO DE PASTAS QUIMICAS**



**Joana Matilde
Veríssimo Pessoa**

**IMPLEMENTAÇÃO DA TECNOLOGIA ANAERÓBIA
PARA A REMOÇÃO DE AOX DA CORRENTE DE
BRANQUEAMENTO DE PASTAS QUÍMICAS**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em 2º Ciclo de Engenharia do Ambiente), realizada sob a orientação científica da Dra Isabel Capela), Professor associada) do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dra. Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Directora de Curso)

Prof. Dra. Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Prof. Dr. Cheng Chia-Yau

professor auxiliar convidado do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

agradecimentos

Gostaria de manifestar o meu sincero agradecimento pela colaboração positiva das seguintes pessoas:

À Prof.^a Doutora Isabel Capela, pelo empenho, apoio e esclarecimentos prestados.

Ao Eng.^o Flávio Silva pela ajuda nos trabalhos de laboratório e pelos esclarecimentos prestados.

Ao Raíz pelas análises efectuadas.

Aos colegas de laboratório pela companhia.

palavras-chave

Remoção de AOX; digestão anaeróbia; pasta kraft; efluente de branqueamento;

resumo

O objectivo deste projecto consistiu em averiguar a aplicação do processo de digestão anaeróbia para eliminar/ reduzir os compostos de AOX presentes no efluente do primeiro estágio de branqueamento de pasta Kraft, de modo a evitar o seu lançamento para o meio ambiente, quer através da deposição das lamas biológicas produzidas na estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) quer através do efluente líquido tratado. A presença de compostos AOX no efluente do primeiro estágio do branqueamento de pasta resulta na obtenção de elevadas concentrações desses compostos nas lamas biológicas, dado que o processo utilizado no tratamento do efluente fabril global não levou à sua degradação, o que impossibilitou o uso destas lamas para fins agrícolas, uma vez que a concentração destes compostos nas lamas é superior à permitida por lei. Atendendo a este facto e ao longo tempo de vida destes compostos, é preferível efectuar a remoção dos mesmos logo após a sua produção, reduzindo deste modo a quantidade que chega às lamas biológicas produzidas na ETEI.

Numa primeira abordagem experimental, através da realização de testes descontínuos pretendeu-se avaliar a biodegradabilidade do efluente em estudo e a remoção de compostos AOX para diferentes proporções de biomassa/ substrato, tendo-se ainda monitorizado outros parâmetros relevantes.

Os resultados obtidos nesta fase permitiram concluir que a remoção de AOX é mais eficiente usando uma maior concentração de biomassa, para se poderem atingir cargas orgânicas mais elevadas. Para além disso, a maior concentração de biomassa confere uma maior estabilidade à remoção de matéria orgânica. Verificou-se ainda que o efluente em estudo contém compostos dificilmente biodegradáveis, para além do AOX, pelo que a biomassa necessita de se adaptar ao efluente, de tal modo que a maioria da matéria orgânica removida e da produção de metano apenas se verificaram ao fim de 24 horas de operação.

Numa segunda fase, através da operação de reactores semi-contínuos, pretendeu-se obter dados adicionais aos ensaios descontínuos de biodegradabilidade e assim poderem ser optimizadas as condições de operação dos reactores anaeróbios tratando este tipo de efluente.

Os resultados obtidos nesta fase mostram que no ensaio conduzido com a maior concentração de biomassa (10g SSV L^{-1}) os incrementos de carga orgânica não afectaram negativamente a remoção de AOX. Assim, o ensaio conduzido com a maior concentração de biomassa é aquele que apresenta melhores remoções de AOX, obtendo-se valores de 70 a 75% para cargas até cerca de $0,5\text{g CQO}_s \text{ L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$.

No que diz respeito à remoção de matéria orgânica verifica-se que quanto maior for a carga orgânica aplicada menor é a remoção de matéria orgânica, o que denota haver inibição do processo de biodegradação pelo substrato. O uso de uma maior concentração de biomassa conduz maioritariamente a eficiências mais elevadas de remoção de matéria orgânica.

A quantidade de metano produzido nos ensaios conduzidos com maior concentração de biomassa é maioritariamente superior aos ensaios realizados a menor concentração de biomassa, sendo é máxima para a carga de $0,34 \text{g CQO}_s \text{ L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, que também é a carga obtida na maximização da remoção de AOX (73%).

keywords

AOX removal; anaerobic digestion; kraft pulp; bleaching effluent;

abstract

The aim of this study consisted on the evaluation of the anaerobic digestion process to eliminate or remove the AOX compounds present in the effluent of the first stage of bleaching Kraft pulp, in order to avoid their discharge to the natural environment, either through the disposal of biological sludge produced in the wastewater treatment plant or through the discharge of the treated effluent. The presence of these compounds in this effluent results in high concentrations in the biological sludge, because the aerobic process used in the treatment of the industrial effluent did not remove them. This fact does not allow the use of biological sludge for agricultural purposes, because their AOX concentration is above the limit established by law. Considering this fact and that these compounds have long half-life periods, it is preferable to remove them after their production, reducing the amount that reach the biological sludge in the treatment plant.

In a first phase, it was intended to evaluate the biodegradability of the effluent under study and the removal of AOX compounds using different biomass/substrate ratios in batch assays. In these assays were also monitored other relevant parameters.

abstract

The results obtained in the first phase allow the conclusion that the AOX removal is more efficient using a higher biomass concentration, in order to reach higher organic loads. Another conclusion is that a higher biomass concentration gives more stability to the process namely organic matter removal. The effluent under study is rich in slow biodegradable compounds besides AOX. Due to that, the time required for biomass acclimation is higher, so organic matter removal and methane production only begins after 24 hours of operation.

In a second phase, with the operation of semi-continuous reactors, it was aimed to obtain additional data to those obtained in the batch assays, in order to optimize the operational conditions for the anaerobic reactors treating this type of effluent.

The results obtained in this phase show that the increase on organic load do not affect the AOX removal in the assay conducted with a higher biomass concentration (10g VSS.L^{-1}). Therefore, this assay presents the higher AOX removal efficiencies (70-75%) for loads up to $0,48\text{g CODs.L}^{-1}.\text{day}^{-1}$.

Concerning the organic matter removal the higher the organic load applied the lower the removal, indicating that the effluent compounds have an inhibitory effect on the biodegradation. The use of a higher biomass concentration leads to higher removals.

The amount of methane produced in the assay using a higher biomass concentration is also superior, being the highest at the load of $0,34\text{g CODs.L}^{-1}.\text{day}^{-1}$. It is also for this load that the AOX removal reaches the maximum.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	IV
NOMENCLATURA.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA TECNOLOGIA DE FÁBRICO DO PAPEL.....	1
2. FÁBRICO DE PASTA PARA PAPEL E DO PAPEL.....	2
3. PROCESSO KRAFT OU PROCESSO AO SULFATO.....	3
3.1 Fontes de poluição.....	6
3.2 O Efluente gerado no processo de branqueamento da pasta Kraft.....	8
3.2.1 Os compostos AOX.....	12
3.3 Métodos de degradação dos AOX.....	12
3.3.1 Métodos físicos, químicos e electroquímicos.....	13
3.3.2 Métodos biológicos.....	15
3.3.2.1 Métodos biológicos aeróbios.....	15
3.3.2.2 Métodos biológicos anaeróbios.....	17
3.4.3 Factores que afectam a degradação anaeróbia dos AOX.....	24
5. OBJECTIVOS.....	26
6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
7. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	33
8. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	34
9. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	35
9.1 Caracterização da corrente em estudo e da biomassa.....	35
9.2 Ensaio descontínuos.....	37
9.2.1 Remoção de AOX.....	37
9.2.2 Remoção de matéria orgânica.....	39
9.2.3 Produção de metano.....	41
9.2.4 pH e alcalinidade.....	45
9.3 Ensaio semi-contínuos.....	49
9.3.1 Biomassa.....	49
9.3.2 Remoção de AOX.....	50
9.3.3 Remoção de matéria orgânica.....	52
9.3.4 Produção de metano.....	54
9.3.6 Ácidos orgânicos voláteis.....	60
10. CONCLUSÕES.....	62
11. SUGESTÕES.....	63
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXOS.....	71
ANEXO I – Evolução do CQOs nos ensaios descontínuos (48 horas).....	71

NOMENCLATURA

AOV's	– Ácidos Orgânicos Voláteis	
AOX	– Halogenetos Orgânicos Adsorvíveis	
CQO	– Carência Química de Oxigênio	[M.L ⁻³]
CQO_{in}	– Carência Química de Oxigênio Solúvel alimentada	[M.L ⁻³]
CQO_{out}	– Carência Química de Oxigênio Solúvel à saída	[M.L ⁻³]
CQO_s	– Carência Química de Oxigênio Solúvel	[M.L ⁻³]
CQO_T	– Carência Química de Oxigênio Total	[M.L ⁻³]
HAc	– Ácido Acético	
Q	– Caudal Volúmico	[L ³ .T ⁻¹]
S	– Concentração de substrato	
S₀	– Concentração inicial de substrato	[M.L ⁻³]
SST	– Sólidos Suspensos Totais	[M.L ⁻³]
SSV	– Sólidos Suspensos Voláteis	[M.L ⁻³]
ST	– Sólidos Totais	[M.L ⁻³]
STV	– Sólidos Totais Voláteis	[M.L ⁻³]
TRH	– Tempo de retenção hidráulico	[T]
X	– Concentração de biomassa	[M.L ⁻³]
X5	– Concentração de biomassa igual a 5g SSV.L ⁻¹	
X10	– Concentração de biomassa igual a 10g SSV.L ⁻¹	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos diferentes efluentes do branqueamento.	11
Tabela 2 - Toxicidade metanogénica (50%IC) das amostras dos diferentes efluentes de branqueamento.....	11
Tabela 3 – Matriz experimental dos ensaios descontínuos.....	29
Tabela 4 – Parâmetros monitorizados nos ensaios descontínuos e respectiva periodicidade.	30
Tabela 5 – Composição das soluções de nutrientes adicionados nos ensaios realizados.	31
Tabela 6 – Características de operação dos reactores semi-contínuos.....	32
Tabela 7 – Instrumentos e métodos analíticos utilizados.....	33
Tabela 8 – Caracterização do inóculo recolhido na 1ª amostragem.	35
Tabela 9 – Caracterização do inóculo usado na reposição da biomassa nos ensaios semi-contínuos recolhido na 2ª amostragem.	36
Tabela 10 – Caracterização do efluente do branqueamento de pasta Kraft.	37
Tabela 11 – Valores médios de CQO alimentado e do CQO do efluente tratado e percentagem de remoção nos ensaios semi-contínuos.	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de produção de pasta Kraft	6
Figura 2 - Poluentes de cada fase do processo de produção de pasta (US EPA,1995).....	8
Figura 3 – Esquema simplificado das instalações experimentais onde foram conduzidos os ensaios.....	34
Figura 4 - Remoção de AOX nos ensaios descontínuos.....	38
Figura 5 – Fraccionação dos AOX nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L ⁻¹ ; B=10g SSV.L ⁻¹	39
Figura 6 – Percentagem total de remoção de CQOs nos ensaios descontínuos (48 horas).	40
Figura 7 – Evolução da produção de biogás nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L ⁻¹ ; B=10g SSV.L ⁻¹	42
Figura 8 – Evolução da percentagem de metano no biogás nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L ⁻¹ ; B=10g SSV.L ⁻¹	43
Figura 9 – Volume de metano produzido nos ensaios descontínuos.....	44
Figura 10 – Evolução do pH nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L ⁻¹ ; B=10g SSV.L ⁻¹	45
Figura 11 – Variação da alcalinidade total nos ensaios descontínuos	46
Figura 12 – Evolução dos AOV's nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L ⁻¹ ; B=10g SSV.L ⁻¹	48
Figura 13 – Variação da concentração de biomassa nos ensaios semi- contínuos realizados.	49
Figura 14 – Percentagem de remoção de AOX nos ensaios semi-contínuos.	50
Figura 15 – Fraccionação dos AOX nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L ⁻¹ ; B=10g SSV.L ⁻¹	51
Figura 16 - Percentagem de remoção de CQOs nos ensaios semi-contínuos.	52
Figura 17 – Variação da produção de biogás nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5 g SSV.L ⁻¹ ; B=10 g SSV.L ⁻¹	54
Figura 18 – Variação da percentagem de metano no biogás, nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5 g SSV.L ⁻¹ ; B=10 g SSV.L ⁻¹	55
Figura 19 – Volume de metano produzido nos ensaios semi-contínuos.	56
Figura 20 – Variação do pH nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5 g SSV.L ⁻¹ ; B=10 g SSV.L ⁻¹	58
Figura 21 – Variação da alcalinidade total nos ensaios semi-contínuos.	59
Figura 22 – Concentrações de ácidos orgânicos voláteis nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A= 5g SSV.L ⁻¹ ; B= 10g SSV.L ⁻¹	61

1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA TECNOLOGIA DE FÁBRICO DO PAPEL

A escrita é anterior ao papel. Os seus primeiros suportes terão sido as peles secas (de vaca e cabra), placas de argila e outros materiais.

O papel para escrever terá surgido no Egipto, entre os séculos XXV e XX A.C., feito a partir de juncos compridos (papiros), que cresciam ao longo do Nilo, sendo as tiras de junco coladas com goma. Por seu lado, no século II desta era, os Chineses inventaram um processo de fabrico de papel a partir de bambu e algodão (celulose quase pura), processo a partir do qual ainda hoje se faz bom papel. Este processo só terá sido introduzido na Europa já no século XIII (Maia, 2001).

A invenção da imprensa, no século XV, fez disparar a procura de papel. Recorreu-se então a trapos (algodão e linho) como fornecedores de fibra celulósica, embora por técnicas manuais folha a folha.

Uma grande revolução no fabrico de papel ocorreu no século XIX: a introdução da máquina de fabrico contínuo e a substituição dos trapos por madeira, substituição que fez terminar a escassez de matéria-prima. O cilindro e as máquinas de Fourdrinier transformaram o fabrico do papel numa indústria de processo contínuo.

O processo com soda (Na_2CO_3) para fabricar a pasta a partir da madeira foi desenvolvido por Watt e Burgess, em 1851.

Em 1857, o americano Tilghman patenteou as bases do processo ao sulfito (HSO_3^-) através do qual já se produzia pasta de boa qualidade, e além disso facilmente branqueável.

Em 1884, o alemão Dahl inventou o processo kraft, conhecido como processo ao sulfato, apesar de o sulfato de sódio não ser o solvente, mas ser utilizado como aditivo na recuperação dos solventes utilizados no processo.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento dos vários processos e das suas especificidades conduziram à predominância dos processos ao sulfato (kraft), com incidência superior a 75%, sendo de cerca de 10% a dos processos mecânicos e termo-mecânicos, 8% a dos processos ao sulfito e o restante para processos mistos.

2. FÁBRICO DE PASTA PARA PAPEL E DO PAPEL

Todos os processos utilizados no fabrico de pasta visam objectivos idênticos: primeiro, libertar as fibras de celulose da lenhina envolvente, sem afectar as fibras de celulose e maximizando o rendimento em fibras úteis; e segundo, branquear as fibras naturalmente coloridas, com um mínimo de degradação e de perdas de rendimento de transformação (Maia, 2001).

Existem quatro processos de produção de pasta (Pokhrel e Viraraghavan, 2004):

Mecânico – com elevados rendimentos de transformação (90-95%), mas gerando uma pasta de baixa qualidade, com poucas fibras e altamente corada.

Químico – as aparas de madeira são submetidas ao cozimento com químicos específicos, a temperaturas e pressões elevadas, de modo a transformar a madeira numa massa fibrosa. Estes processos apresentam baixos rendimentos de transformação (40-50%), mas a qualidade da pasta é muito superior. A produção de pasta por processos químicos pode ser feita de dois modos: meio alcalino, processo Kraft, em que as aparas de madeira são cozidas numa solução de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio; meio ácido, processo ao sulfito, onde as aparas de madeira são cozidas numa mistura de ácido sulfuroso e iões bisulfureto, de modo a dissolver a lenhina.

Químico-mecânico – as aparas de madeira são primeiro tratadas quimicamente e depois sujeitas a um tratamento mecânico drástico para separar as fibras. O rendimento de transformação deste processo ronda os 85-90% e a qualidade da pasta obtida é relativamente melhor do que a obtida pelo processo mecânico.

Termo-mecânico – as aparas de madeira são sujeitas a vapor sob pressão durante um período de tempo curto, antes e durante a refinação. Este processo é posteriormente modificado usando químicos durante a fase da vaporização, passando a denominar-se de Químico-termomecânico.

São usados dois grandes tipos de madeiras na produção de pasta: branda (como o pinheiro), que possui fibras longas; e dura (como o eucalipto), que possui fibras curtas. Do ponto de vista da resistência, a madeira branda é, em princípio, a preferida, justamente por ter fibras longas, que tornam a pasta mais resistente. Contudo, o tipo de

madeira a utilizar vai depender do processo usado para produzir a pasta, já que uns processos são mais adequados a madeiras brandas e outros a madeiras duras.

As cascas das árvores não são utilizadas no processo de produção de pasta, porque não têm fibras e o seu branqueamento é difícil. Por isso, são retiradas logo à entrada das unidades de fabrico de pasta, geralmente por jactos de água, sendo depois comprimidas para se lhes retirar a água e utilizadas como combustível.

O fabrico de pasta autonomizou-se gradualmente pois, além da aplicação no fabrico de papel, a pasta é utilizada noutras indústrias, como a do fabrico de seda artificial, ésteres e éteres de celulose e ainda nitrato de celulose (indústrias de plásticos e de explosivos).

O princípio do fabrico do papel é relativamente simples. Parte-se de uma suspensão diluída de pasta, a qual, depois de receber os aditivos adequados, é lançada sobre uma tela sem fim transportadora, tela que drena e retira a água em excesso, formando-se a folha de papel. No fundo, forma-se uma polpa em que, mediante os aditivos adequados, as fibras de celulose se voltam a unir. A folha, húmida, é seca por pressão e sistemas de evaporação forçada. A rigidez, o aspecto e a densidade do papel final, dependem das fibras de partida, das características da máquina de fabricar o papel e do tratamento final (revestimento, impregnação, etc).

3. PROCESSO KRAFT OU PROCESSO AO SULFATO

O processo kraft ou processo ao sulfato é um desenvolvimento do obsoleto processo com soda, em que a cozedura para extracção da lenhina era feita com uma solução concentrada de NaOH e de Na₂CO₃, que assegurava baixos rendimentos e só era eficaz com alguns tipos de madeira.

O processo Kraft utiliza como solução destruidora da madeira uma solução alcalina de sulfureto e carbonato de sódio (Na₂S, NaOH e de Na₂CO₃), que actua a quente (lixívia branca). Daí também dizer-se que esta a solução é o líquido de cozedura da madeira. Esta solução não contém sulfato, mas o processo tecnológico é chamado ao sulfato porque o sulfato de sódio é utilizado na fase subsequente à cozedura, em que, após a separação da celulose, se prepara e recupera o líquido de cozedura. A lixívia negra, resultante da cozedura, é sujeita a um processo de recuperação dos reagentes químicos, processo que se diz que transforma a lixívia negra em lixívia branca.

O processo Kraft é amplamente usado, pois permite a utilização de todos os tipos de madeiras e gera fibras branqueáveis e fortes.

A reciclagem e regeneração dos produtos químicos reduzem os efluentes líquidos poluidores. No entanto, os odores libertados durante a cozedura, ou digestão, são fortemente poluidores do ar e difíceis de controlar.

As unidades de processamento kraft trabalham bem com a madeira de pinho, visto que o processo separa facilmente as grandes quantidades de óleos e resinas deste tipo de madeiras.

O processo Kraft apresenta a seguinte sequência de operações:

1- Corte dos troncos de madeira às dimensões de processamento, e transporte para a fábrica.

2- Separação da casca, por jactos de água à pressão, ou por outros métodos.

3- Desbaste dos troncos em aparas, ou cavacos, nos destroçadores.

4- Armazenamento das aparas, em stocks intermédios, para abastecimento do processo.

5- Entrada das aparas na zona de baixa pressão dos digestores, onde, em contracorrente com o vapor, aquecem na descida. Começa aí a libertação, e recuperação, dos produtos voláteis da madeira, como a terebentina, no caso da madeira de pinho.

6- Os cavacos passam depois à zona de impregnação, onde, à pressão de cerca de 9 kgf/cm² e temperaturas de 155 °C a 170 °C (consoante a qualidade da madeira), ficam em contacto com a lixívia de digestão durante cerca de 1h30 min.

7- A digestão é interrompida por arrefecimento rápido, com lixívia fria e descompressão. Neste estágio, a pasta produzida, com a lixívia aderente, tem uma cor acastanhada.

8- Segue-se a lavagem da pasta com a remoção de nós da madeira e dos pedaços mal digeridos, em crivos centrífugos pressurizados. A lavagem é feita em contracorrente com água, em sistemas de crivagem centrífuga e de filtragem sob vácuo, processos complementados por sistemas de sucção, dos quais a pasta sai espessada e adensada.

9- A lixívia negra, proveniente da digestão, é recirculada para recuperação dos produtos químicos activos, para reutilização, e da matéria orgânica, para combustível do processo. Este processo é mais difícil de realizar economicamente do que a produção de pasta propriamente dita.

10- A pasta espessada é a seguir branqueada, por oxidação e destruição dos pigmentos da madeira, por exemplo, pela acção do dióxido de cloro (ClO₂), que é um

branqueador mais eficaz que o cloro ou o hipoclorito, os quais, para além de deixarem resíduos de cloro, atacavam as fibras de celulose.

11- Após o branqueamento, a pasta volta a ser lavada, espessada e armazenada em torres de abastecimento de máquinas de fabrico de papel, ou convertida em mantas secas, susceptíveis de enrolar e enfardar, para serem transportadas para fábricas de papel.

Quanto ao tratamento da lixívia, promove-se primeiramente uma evaporação, de que se aproveita o vapor, obtendo-se uma lixívia mais concentrada.

A enorme carga orgânica contida na lixívia serve depois como combustível para alimentar uma caldeira, que produz vapor a pressão elevada. Esta caldeira tem importância fundamental no processo. Adiciona-se à lixívia, sulfato, antes de esta ser tratada na caldeira, para obviar possíveis perdas desse “ingrediente”, daí o nome do processo. Seguidamente, em ambiente redutor, forma-se o sulfureto de sódio que juntamente com o carbonato de sódio resultante da fixação pelo hidróxido de sódio, do dióxido de carbono produzido, integra o smelt.

A lixívia verde resulta do tratamento do smelt com lixívia branca; para se obter a lixívia branca, procede-se à caustificação da lixívia verde utilizando cal.

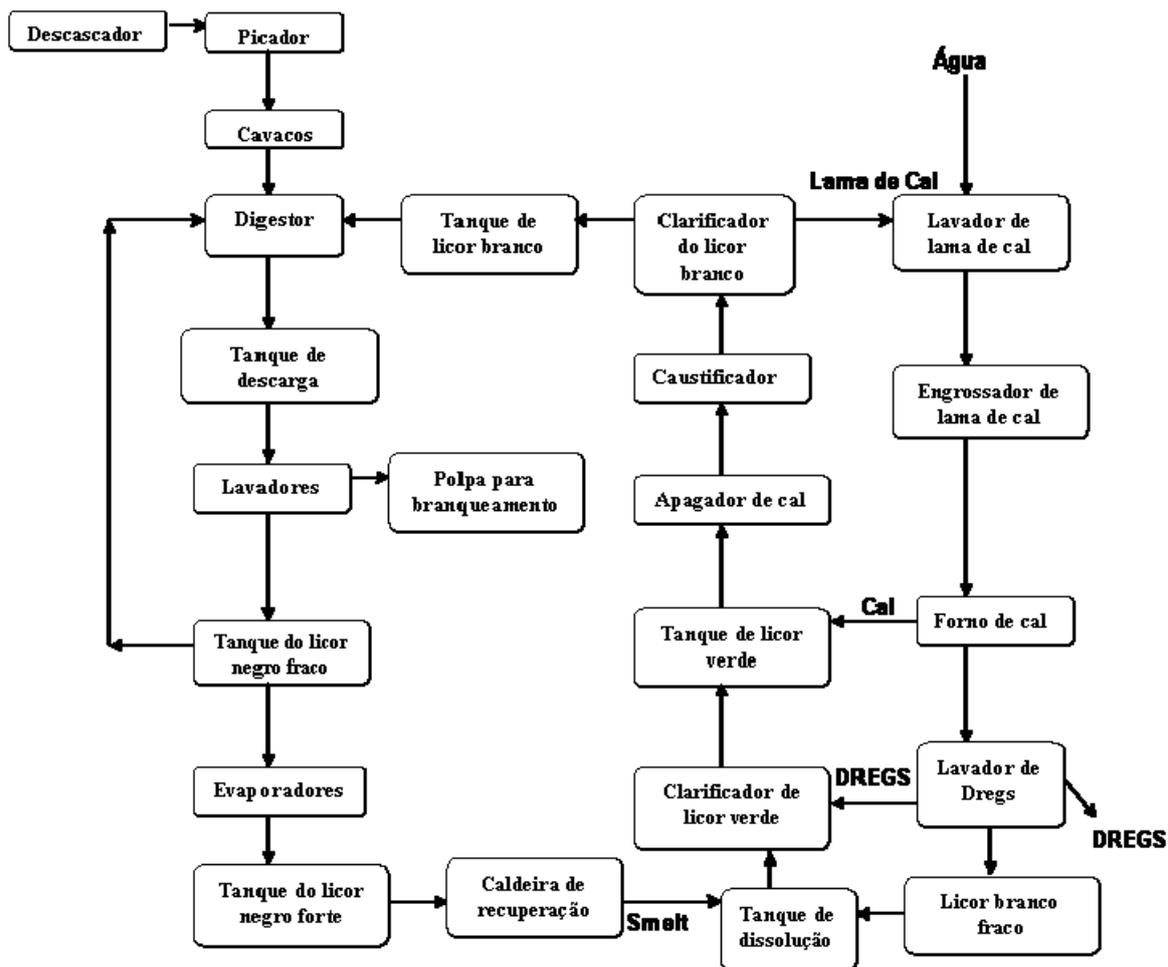


Figura 1 - Fluxograma do processo de produção de pasta Kraft

3.1 Fontes de poluição

Cada processo de produção de pasta utiliza grandes quantidades de água que reaparecem posteriormente sob a forma de efluentes. As fontes de poluição mais significativas de cada processo são: as fases de preparação da madeira, da produção de pasta, da lavagem da pasta, da crivagem e do branqueamento. Os poluentes e a fase que os origina encontram-se representados na Figura 2.

A produção de pasta gera efluentes altamente carregados, especialmente quando se trata de processos químicos. Estes efluentes contêm restos e materiais solúveis da madeira.

A grande parte das substâncias tóxicas é gerada durante a fase de branqueamento da pasta, uma vez que é nesta que é utilizado o cloro para branquear a pasta.

Os constituintes da madeira como a lenhina, os hidratos de carbono e os extractivos são compostos difíceis de degradar biologicamente, de modo que os seus derivados são separados das fibras durante a lavagem, a diluição e a crivagem da pasta.

Dependendo do processo de produção de pasta, podem ser gerados vários compostos tóxicos como ácidos resinosos, ácidos gordos insaturados, ácidos resinosos clorados, entre outros.

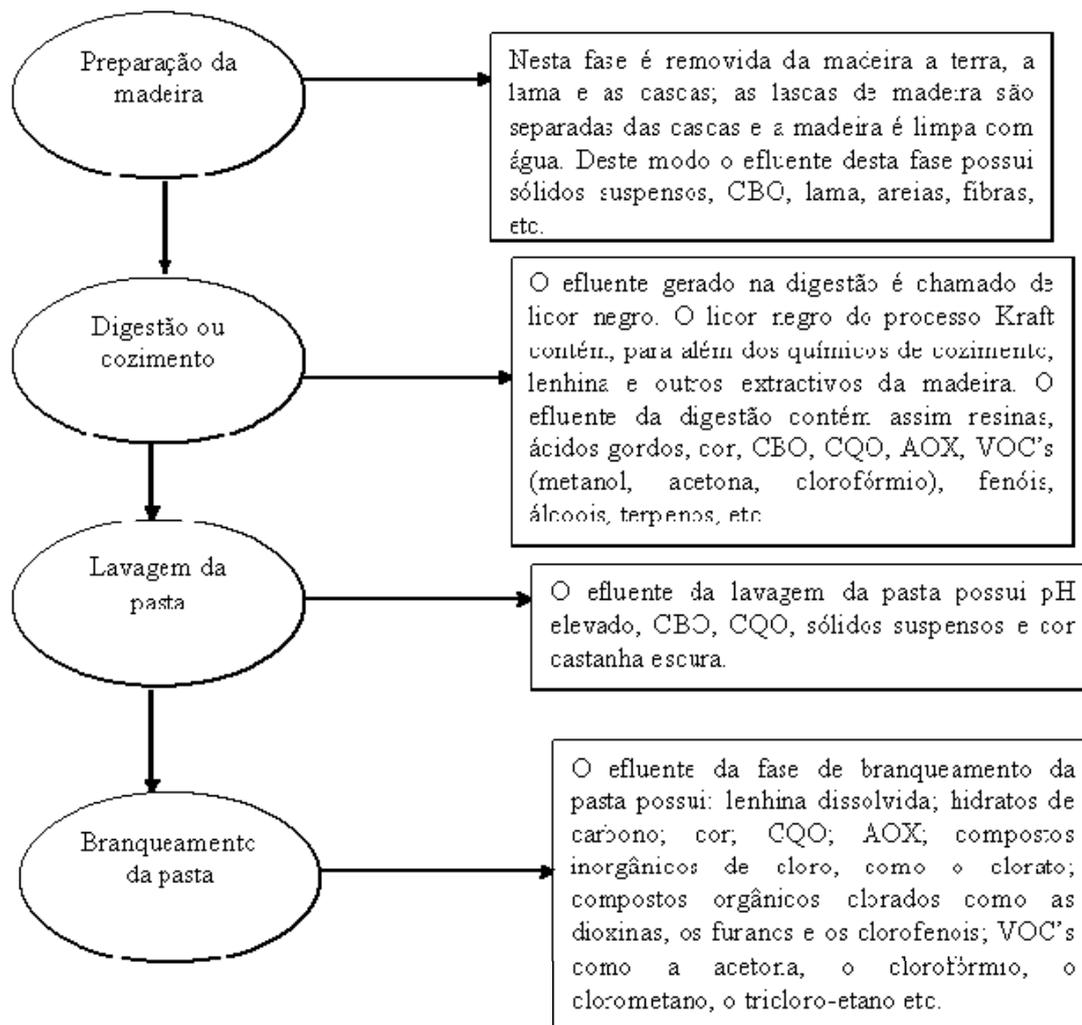


Figura 2 - Poluentes de cada fase do processo de produção de pasta (US EPA,1995)

3.2 O Efluente gerado no processo de branqueamento da pasta Kraft

As sequências de branqueamento que não utilizam cloro livre, tais como as ECF (sem cloro elementar) e as TCF (totalmente isentas de cloro) produzem menores cargas de compostos orgânicos halogenados por tonelada de pasta seca (ADP) (Dence et al., 1980; Folke et al., 1993). Esta tendência também se verifica para as pastas Kraft de eucalipto sujeitas a deslinhificação por oxigénio.

A carga de AOX do processo de branqueamento que usa 50% de ClO₂ varia de 0,9 a 1,9 kg/t ADP quando são usados eucaliptos velhos e de aproximadamente 1,3 kg/t ADP quando são usados eucaliptos novos (Maddern et al., 1993; Nelson et al., 1993). Por outro lado, a carga de AOX do processo de branqueamento que usa 100% de ClO₂ é claramente menor, variando de 0,7 a 0,9 kg/t ADP quando são usados eucaliptos velhos e de 0,4 a 1,0 kg/t ADP quando são usados eucaliptos jovens (Maddern et al., 1993;

Nelson et al., 1993; Smith et al., 1994). Os processos de branqueamento que utilizam peróxido (TCF) não produzem praticamente AOX, uma vez que as cargas descarregadas são inferiores a 0,5 kg/t ADP (Folke e Rendberg, 1994).

A maioria dos compostos AOX é material de elevado peso molecular associados à lenhina, e a ecotoxicidade assim como a toxicidade para as bactérias metanogénicas está associada à pequena fracção de baixo peso molecular (Parker et al., 1992; Folke et al., 1993).

Os compostos orgânicos halogenados que desempenham um papel importante na ecotoxicidade são os fenóis clorados, o clorofórmio e os ácidos acéticos clorados. Os fenóis clorados e os seus éteres metílicos estão presentes em pequenas quantidades (0,5-2,5 mg/l) nos efluentes do branqueamento com cloro elementar (ECC) (Salkinoja-Salonen et al., 1984; Walden et al., 1986; Lepisto e Rintala, 1994; Yu e Welander, 1994). Estes compostos são tóxicos para as metanogénicas a concentrações mais elevadas (Sierra et al., 1994). Por exemplo, a concentração inibitória (50% IC) do pentaclorofenol é de 8 mg/l e a de outros clorofenóis e dos seus éteres metílicos varia de 65-410 mg/l (Sierra et al., 1991).

O clorofórmio apresenta concentrações de 0,3 mg/l nos efluentes do branqueamento ECC (Walden et al., 1986; Yu e Welander, 1994). Estas concentrações são inferiores àquelas que geralmente são inibidoras da actividade das bactérias metanogénicas 0,5-1,0 mg/l (Sierra et al., 1994). Os ácidos acéticos clorados ocorrem em concentrações de 13 mg/l nos efluentes do branqueamento ECC (Yu e Welander, 1994). Também estes estão presentes em concentrações sub tóxicas uma vez que a concentração inibitória (50% IC) para a actividade metanogénica do ácido tricloroacético é de 25 mg/l (Hickey et al., 1987).

Apesar dos compostos orgânicos halogenados presentes nos efluentes do branqueamento contribuírem para a toxicidade dos efluentes não é claro que estes sejam a sua principal causa. O pressuposto de que a toxicidade metanogénica dos efluentes do branqueamento ECC está altamente relacionada com os AOX (Parker et al., 1992), pode dever-se ao facto da concentração medida de AOX estar relacionada com a carga orgânica de efluente e também com a concentração de outras substâncias inibitórias.

O mero contacto da pasta com os alkali liberta compostos resinosos tóxicos, contribuindo para a alta toxicidade metanogénica dos licores negros provenientes da produção de pasta com soda (Sierra et al., 1991). A maioria das sequências de branqueamento contém passos de extracção alcalina (E) e, conseqüentemente, os compostos resinosos acabam no efluente do branqueamento. Os compostos resinosos

estão presentes nos efluentes do branqueamento em concentrações que variam entre 30-410 mg/l (Walden et al., 1986; Sierra et al., 1994). A 50%IC para a actividade metanogénica dos compostos resinosos, como os monoterpenos, os ácidos resinosos e os aromáticos apolares varia entre 21-500 mg/l (Sierra e Lettinga, 1990; Sierra et al., 1994). Contrariamente aos compostos orgânicos halogenados, os compostos resinosos encontram-se presentes nos efluentes do branqueamento em concentrações inibitórias. Para além do mais os compostos resinosos não são degradáveis em condições anaeróbias (Sierra et al., 1990), o que indica que estes persistiriam nos reactores anaeróbios. Deste modo, mesmo que não houvesse formação de AOX existiria toxicidade nos efluentes do branqueamento.

Vidal et al., 1997 estudaram a toxicidade para as metanogénicas e a biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes provenientes de diferentes tipos de branqueamento de pasta Kraft de eucalipto, nomeadamente os ECF e os TCF. Estes parâmetros foram comparados com os do branqueamento convencional com cloro (ECC) para verificar se as novas sequências de branqueamento tornavam estes efluentes desses mais favoráveis ao tratamento anaeróbio.

Para proceder a esse estudo os autores estudaram as características dos efluentes provenientes dos diferentes tipos e sequências de branqueamento, tendo obtido os resultados evidenciados na Tabela 1.

De modo a comparar a toxicidade dos efluentes dos diferentes tipos e sequências de branqueamento por unidade de COD, foi estudada as suas concentrações inibitórias (50%IC) para as metanogénicas e foram obtidos os resultados expressos na Tabela 2. Os resultados desta tabela mostram que a toxicidade para as metanogénicas dos efluentes I, II e III varia entre 0,65 e 1,5 g COD/l. A 50%IC do efluente IV é um valor que se encontra dentro da gama anterior, o que indica que o efluente IV não é por si só menos tóxico para as metanogénicas do que os anteriores. Apenas o efluente V é distintamente menos tóxico do que os anteriores. Quando concentrado quatro vezes o efluente V apresenta uma 50%IC igual a 2,3 g COD/l., um valor comparável ao dos licores negros da produção de pasta com soda (2,1-6,2 g COD/l) (Sierra et al., 1994). O que faz com que o efluente V não seja tóxicos é o facto de ser descarregado de uma forma diluída (0,86 g COD/l). Contudo, com o encerramento de alguns circuitos de água nas fábricas de pasta, podem ser encontrados no futuro efluentes mais concentrados.

Os autores conduziram testes descontínuos de biodegradabilidade anaeróbia com amostras dos efluentes II-4 e V-4, que correspondem a sequências de branqueamento com pasta deslenhificada com oxigénio. O COD removido após 11-12 dias foi de 67 % e

de 75% para as amostras II-4 e V-4 respectivamente. O valor de 67% de remoção é muito superior aos valores normais encontrados para efluentes ECC que são de 20% (Yu e Welander, 1994). O CQO (COD) eliminado corresponde ao CQO que se transformou em metano, que corresponde a 63% e a 78% do CQO do efluente, respectivamente para as amostras II-4 e V-4. Estes resultados indicavam que, quando testados a concentrações sub-tóxicas os efluentes do branqueamento com cloro assim como os do branqueamento totalmente isento de cloro são altamente biodegradáveis anaerobiamente. O efluente V é cerca de 10% mais biodegradável do que os restantes.

Tabela 1 – Características dos diferentes efluentes do branqueamento.

	I-1	II-1	II-2	II-3	II-4	III-1	IV-1	V-1	V-2	V-3	V-4
Seqüência de branqueamento	CEDED		C/D(EO)C/D			C/DEDED	D(EOP)D(EP)D	PQP			
Tipo de efluente	ECC	ECC	ECC	ECC	ECC	ECC	ECF	TCF	TCF	TCF	TCF
pH	3,4	3,5	2,3	7,0	6,8	3,4	2,4	10,4	7,1	7,8	7,2
CQOt (mg/L)	1340	800	1830	1370	643	1500	1060	670	730	ND	860
CQOs (mg/L)	1070	730	1630	1360	643	1450	890	550	650	ND	840
TC (mg/L)	550	452	933	776	326	841	561	306	407	582	361
TOC (mg/l)	450	448	933	735	305	837	557	294	401	577	356

C- branqueamento com Cl₂; **D-** branqueamento com ClO₂; **E-** extracção alcalina; **C/D-** branqueamento com uma mistura de Cl₂ e ClO₂; **EO-** extracção alcalina reforçada com oxigénio; **EOP-** extracção alcalina reforçada com oxigénio e peróxido de hidrogénio; **EP-** extracção alcalina reforçada com peróxido de hidrogénio; **PQP-** branqueamento com peróxido de hidrogénio; **ECC-** branqueamento com cloro elementar; **ECF-** branqueamento sem cloro elementar; **TCF-** branqueamento totalmente isento de cloro.

Tabela 2 - Toxicidade metanogénica (50%IC) das amostras dos diferentes efluentes de branqueamento

Amostra	50% IC
ECC	
I-1	1,00
II-1	0,95
II-2	0,65
II-3	1,14
II-4	1,48
III-1	1,29
ECF	
IV-1	1,09
TCF	
V-1	>0,67(0%) ^a
V-2	>0,73(0%) ^a
V-3	ND
V-4	2,32

ND - não foi detectado; ^a - os números entre parênteses indicam a inibição testada à concentração mais elevada

3.2.1 Os compostos AOX

Os compostos AOX (halogenetos orgânicos adsorvíveis) são formados na indústria de pasta para papel durante o processo de branqueamento da pasta. Estes compostos são formados como resultado da reacção entre a lenhina residual das fibras da madeira e os compostos de cloro usados no branqueamento. Destes compostos, foram identificados cerca de 500 resultantes do branqueamento, dentre os quais o clorofórmio, ácidos resinosos, hidrocarbonetos clorados, fenóis, catecóis, furanos, dioxinas, cloratos, vanilinas, guaiacóis, seringóis, etc. A quantidade destes compostos é directamente proporcional à quantidade de cloro usada.

Os compostos AOX encontrados podem ser divididos em duas categorias: de elevado e de baixo peso molecular. Os compostos de baixo peso molecular são o maior contributo para os efeitos mutanogénicos e para a bioacumulação, uma vez que são hidrofóbicos e têm uma excelente capacidade de penetrar as membranas celulares. Estes são conhecidos por se acumularem na cadeia alimentar, em especial na matéria gorda dos animais que ocupam níveis tróficos elevados.

Os efeitos tóxicos dos AOX vão desde efeitos cancerígenos, mutanogénicos a problemas causados por exposição crónica (lesões no fígado, nos pulmões e nos rins, redução de peso, fadiga, perda de apetite, efeitos no sistema nervoso central) e por exposição aguda (desordens do sistema imunitário e do sistema reprodutor, desenvolvimento fetal anormal) D.V. Savant et al., 2005. Nos animais, e mais concretamente nos peixes, os efeitos tóxicos verificados foram os seguintes: atrasos no atingir da maturidade sexual, gónadas mais pequenas, alterações ao nível da reprodução, diminuição das características sexuais secundárias e danos no fígado (Thompson et al., 2000).

3.3 Métodos de degradação dos AOX

Devido à severidade dos efeitos tóxicos dos compostos de AOX muitos países impuseram limites de descarga para os efluentes AOX provenientes das fábricas de pasta. Na PARCOM (Paris Convention for Prevention of Marine Pollution for Land Based

Sources and Rivers, 1995) doze países Europeus acordaram um limite de emissão de 1kgAOX/ ton de pasta branqueada quimicamente. Este limite foi posteriormente sendo baixado gradualmente para 0,3-0,5 kg/ton. Contudo, apesar destas medidas diminuírem a quantidade que é descarregada, é ainda imperativo que estes compostos sejam removidos ou degradados, em virtude dos efeitos tóxicos que provocam.

Têm sido desenvolvidos vários métodos para a degradação dos AOX. Estes podem ser classificados de físicos, químicos, electroquímicos e biológicos.

3.3.1 Métodos físicos, químicos e electroquímicos

O uso de cinza como meio adsorvente é conhecido por remover orgânicos clorados e cor eficientemente (Nancy et al., 1996). O processo PACTTM é bastante eficaz na remoção de AOX, tendo sido usado para cumprir as metas do programa Ontário 2000 (AOX=0,8 kg Cl/ ton pasta seca produzida, Narbaitz et al., 1997). Shawwa et al. (2001) conseguiram remover 90% dos AOX através da adsorção com “carvão”.

Torrades et al. (2001), descreveram um tratamento fotocatalítico, que conseguia remover, num período de 20 horas, a totalidade da cor e grande parte do CQO, dos AOX e do TOC de um efluente com carga orgânica elevada proveniente da fase D. A degradação de compostos mono e polifenólicos presentes no efluente do branqueamento foi comparada usando três sistemas foto-catalíticos: com O₂/ZnO/UV, com O₂/TiO₂/UV e com O₃/UV. Aqueles que melhor oxidam o efluente num período de tempo mais curto são o O₂/ZnO/UV e o O₂/TiO₂/UV (Zamora et al., 1998). Moiseev et al. (2004) também demonstraram que o recurso à foto-oxidação catalítica como um pré tratamento aumenta a biodegradabilidade da água residual que contem compostos recalcitrantes e inibitórios e é um processo alternativo à mineralização dos poluentes, processo este que é bastante longo e com elevados requisitos energéticos.

As técnicas de separação por membrana são adequadas à remoção de AOX (Zaidi et al., 1992; Afonso e Pinho, 1991; Falth, 2000). A osmose inversa realizada a pressões da gama de 3,5-5,5 MPa ou superiores pode ser útil na remoção dos AOX. A nano filtração associada à electrodiálise conseguiu remover, num estudo à escala piloto, mais de 95% dos halogenetos orgânicos tóxicos, sais e substâncias coradas, deixando o efluente pronto para ser reutilizado (Seiss et al., (2001). Yao et al (1994) conseguiram reduzir os AOX em 99% com recurso à ultrafiltração. Contudo, estas técnicas requerem que exista um pré-tratamento do efluente, para além de necessitarem de grandes

investimentos. Um outro problema associado com as técnicas anteriores é a colmatação da membrana.

No que concerne aos métodos químicos Milstein et al. (1991) obtiveram remoções de 75%, 59% e 80% para os AOX, CQO e para a cor respectivamente, usando uma mistura de polietileno e amidos modificados.

Millosevich e Hill (1991) conseguiram remoções de 60-70% no período de tempo de uma hora e a uma temperatura de 50 °C. Estes resultados foram conseguidos neutralizando o efluente do branqueamento com lamas de cal, adicionando-lhe de seguida um licor processual alcalino contendo sulfuretos.

Stephensen e Duff (1996) demonstraram que a toxicidade dos efluentes do branqueamento da pasta Kraft pode ser reduzida com o uso de sais de alumínio e ferro, nomeadamente cloretos e sulfatos. Usando “chitosan” como um agente coagulante são obtidas reduções de 90 e 70% respectivamente para a cor o TOC (Ganjidoust et al, 1997).

Wingate et al. (2001) desenvolveram uma tecnologia que utiliza uma nova classe de complexos de tetraamida de ferro III para activar por via catalítica o H₂O₂ em reacções de oxidação. O pré-tratamento com ozono ou com peróxido também aumentam a biodegradabilidade dos efluentes resultantes da extracção cáustica do processo Kraft (Hilleke, 1993). Hostachy et al. (1997) conseguiram eliminar a toxicidade e remover o CQO residual do efluente do branqueamento de uma fábrica de pasta Kraft, que usa no seu processo doses baixas de ozono (0,5-1,0 kg/ton de pasta seca).

Mobius e Helbe (2004) descreveram um processo combinado constituído por ozonólise e por tratamento biológico num reactor de filme biológico, de modo a obterem maiores reduções dos AOX, da cor e de outras substâncias perturbadoras. O maior problema associado aos tratamentos químicos reside no facto destes produzirem grandes volume de lamas, que por sua vez têm de ser acondicionadas.

A oxidação supercritica da água é um novo método de remoção dos AOX, na qual a corrente residual é misturada com um oxidante e é aquecida a uma temperatura superior à temperatura critica da água (aproximadamente 374 °C) e a uma pressão de 250 kg/cm². Dentro de poucos segundos praticamente 100% da matéria orgânica é oxidada. Os compostos inorgânicos podem ser facilmente separados uma vez que são insolúveis a temperaturas tão elevadas. Este tipo de tecnologia é adequada a efluentes com elevada carga orgânica e tem sido testada em lamas provenientes de estação de tratamento dos efluentes das indústrias de produção de pasta, em misturas de efluentes do branqueamento da pasta Kraft e em lamas do clarificador primário, atingindo

remoções de 99,99% dos resíduos orgânicos. Contudo, o custo de aplicação deste tipo de tecnologia é bastante elevado, para além de que esta ainda se encontra subdesenvolvida (Allen e Liu, 1998).

O cloro e o hipoclorito gerados durante a electrólise dos cloretos podem ser usados para oxidar os compostos orgânicos contidos no efluente (Springer et al, 1994). Apesar dos sistemas electroquímicos serem eficazes, estes possuem custos de operação elevados porque grande parte da energia electroquímica é consumida em reacções paralelas indesejáveis.

Concluindo, as tecnologias físicas, químicas e electroquímicas usadas na remoção dos AOX são pouco económicas quando utilizadas individualmente à escala real.

3.3.2 Métodos biológicos

3.3.2.1 Métodos biológicos aeróbios

A oxidação biológica é das técnicas mais usadas para remover o CBO, consistindo na oxidação completa dos compostos orgânicos transformando-os em CO₂ e água. Os reactores aeróbios mais utilizados no tratamento dos efluentes da indústria da pasta e do papel são as lagoas arejadas, as bacias de estabilização, os reactores de lamas activadas e as baterias de reactores batch.

Wilson e Holloran (1992) obtiveram remoções para os AOX provenientes do efluente do branqueamento da pasta kraft na gama dos 15-60%, sendo a remoção média de 30%.

As remoções dos AOX de baixo peso molecular foram de 43-63% e as dos de elevado peso molecular foram de 4-31%, usando bacias de estabilização (Bryant et al., 1992). As bacias de estabilização não necessitam da adição de nutrientes, mas requerem grandes áreas.

As lagoas arejadas conseguem remover AOX, fenóis clorados e fenóis policlorados (Schnell et al., 2000). Stuthridge et al., 1991 conseguiram remover 65% dos AOX de um efluente do branqueamento de pasta Kraft. Stuthridge e McFarland (1994) atribuem a remoção de 70% dos AOX há zona de curto tempo de residência da lagoa arejada, onde o efluente clorado é misturado com os efluentes do processo de produção de pasta. O efeito desta mistura simples é responsável pela remoção de 15-46% dos AOX.

O processo de lamas activadas é conhecido por ter boas eficiências de remoção de AOX, fenóis clorados (Saunamaki, 1997; Schnell et al., 2000) e de ácidos acéticos clorados (Mohamed et al., 1989). Gergov et al.(1988) investigaram a eficiência de remoção de poluentes por processos biológicos à escala industrial. Estes autores observaram que o processo de lamas activadas removia cerca de 48-65% dos AOX. Junna e Ruonala (1991) conseguiram remover 40-60% dos AOX e 60-95% dos fenóis clorados. De dois sistemas estudados Bryant et al. (1992), conseguiram remover em média 46% dos AOX. Um dos problemas associados a este tipo de processo está relacionado com as más características de sedimentação das lamas, problema esse que pode ser solucionado colocando um selector anóxico antes do sistema de lamas activadas (Andreasen et al., 1999).

Fulthorpe e Allen (1995) compararam as remoções relativas de compostos orgânicos clorados usando tipos específicos de bactérias: a *Pseudomonas* P1, a *Ancylobacter aquatycus* A7 e a *Methilobacterium* CP13. Descobriram que a *A. aquatycus* A7 é a responsável pela maior degradação dos AOX em efluentes de processos que utilizam madeiras brandas. Estudos semelhantes usando outros microrganismos revelam que a eficiência da remoção dos AOX pode ser aumentada usando para o efeito bactérias desclorificadoras específicas.

Os fungos são também conhecidos pela sua capacidade de remover compostos de cloro e simultaneamente removerem o CQO, o CBO e ainda compostos corados. Os compostos de cloro são degradados durante um metabolismo secundário, quando um dos nutrientes (azoto, fósforo ou carbono) é consumido. A degradação é geralmente incompleta e como resultado é necessário que os fungos se associem a bactérias para que a mineralização dos poluentes seja completa. Ainda assim estes são bastante úteis na degradação de compostos de lenhina clorados, de elevado peso molecular, pois segregam enzimas extra celularmente. Os fungos mais usados são o *Phanerochaete chrysosporium* e o *Coriolus versicolor* (Bajpai e Bajpai, 1997).

O processo MyCoR consiste num reactor de filme fixo com um fungo adequado e nutrientes essenciais ao crescimento. Este processo converte 70% dos compostos orgânicos clorados em compostos inorgânicos num período de 48 horas, para além de remover 50% do CQO e do CBO.

O processo MyCoPOR foi desenvolvido por Messner et al. (1989) e consiste no uso de material poroso inoculado com esporos de *Phanerochaete chrysosporium*. Este processo consegue remover entre 50-80% da cor e 70% dos AOX.

Huynh et al. (1985) demonstraram que a maioria dos fenóis clorados e outros compostos de pequena massa molecular são removidos durante o tratamento com fungos. Os grandes senãos do tratamento com fungos são o facto de que tem de ser adicionado um substrato como a glucose para o crescimento e o facto da biomassa ter de ser substituída de tempos a tempos. As lacases e as peroxidases dos fungos podem oxidar a cor e os AOX dos efluentes da indústria da pasta e do papel. O tratamento com recurso a enzimas é bastante vantajoso, já que estas apenas são necessárias em quantidades capazes de catalizar as reacções. As baixas concentrações orgânicas e os grandes volumes, típicos dos efluentes do branqueamento, tornam o tratamento enzimático mais atractivo. Também os sistemas microbianos completos e as enzimas isoladas apresentam a capacidade de reduzir a toxicidade aguda, pois ao polimerizarem os compostos reduzem a sua solubilidade, como no caso dos fenóis policlorinados (Roy-Arcand e Archibald, 1991). As enzimas do *P. chrysosporium* e do *C. versicolor* são particularmente úteis no tratamento anteriormente mencionado. Apesar disso ainda não foi desenvolvido um processo comercial com sucesso.

Concluindo o que foi mencionado anteriormente, os tratamentos aeróbios só são passíveis de ser aplicados onde existe oxigénio molecular em quantidade suficiente. A taxa de degradação é proporcional ao oxigénio dissolvido e deste modo o processo requer grandes inputs de energia, tornando-o muito caro.

3.3.2.2 Métodos biológicos anaeróbios

Os tratamentos anaeróbios desenvolvidos inicialmente não fazem menção aos níveis de AOX presentes na água residual nem à remoção da toxicidade. O processo Enso-Fenox desenvolvido por Hakulinen (1982) foi dos primeiros tratamentos a remover a toxicidade, e era composto por um reactor anaeróbio de leito fluidizado e por um leito percolador. Este consegue remover 64-94% da toxicidade associada aos compostos clorofenólicos, os efeitos mutanogénicos e o clorofórmio do efluente do branqueamento. A unidade anaeróbia de leito fluidizado não só tolerava choques de pH, de carga, a presença de fibras e de outros sólidos, mas também protegia o reactor aeróbio contra os efeitos dos choques de carga, fibras e sólidos. No caso dos sólidos prevenia o entupimento do reactor. Os compostos clorofenólicos eram mineralizados a produtos finais não tóxicos, nomeadamente a CO₂ e a iões cloreto.

Hakulinen e Salkinoja-Salonen (1982) demonstraram que a remoção de CQO e CBO ocorria no reactor aeróbio assim como a remoção dos compostos de cloro (desclorinação) ocorria no reactor anaeróbio, e que a capacidade do reactor aeróbio para remover o CBO era melhorada. Haggblom e Salkinoja-Salonen (1991) referiram que o tratamento sequencial de um efluente do branqueamento da pasta Kraft, composto por um reactor de leito fluidizado e por um leito percolador era bastante eficaz na remoção quer de material de baixo quer de elevado peso molecular. A remoção de CQO e CBO era maior no processo aeróbio ao passo que a desclorinação era mais significativa no processo anaeróbio. A proporção CQO/AOX no efluente antes e depois do tratamento era semelhante, o que indicava que o material clorado era tão biodegradável como o não clorado. Raizer-Neto et al. (1989) estudaram a diminuição de compostos orgânicos clorados em efluentes do branqueamento num reactor contínuo de leito fluidizado com capacidade de 2,4 l, usando uma mistura neutralizada de efluentes da fase E e da fase C. Foi utilizado como meio de suporte cubos de poliuretano (2 cm³) com porosidade de 97%. Estes descobriram que a eficiência de remoção do CQO e dos AOX eram afectadas pela variação da carga de AOX assim como a eficiência de remoção do CBO era afectada a concentrações muito altas de AOX. Também foi estudada a distribuição do CQO e dos AOX entre a fase líquida e o material poroso de suporte e chegou-se à conclusão que as concentrações de biomassa e de AOX eram superiores no material poroso de suporte e que as concentrações de CQO eram superiores no meio líquido, sendo a razão de AOX no meio de suporte para os AOX no meio líquido de cerca de 2,7. Este valor pode ser devido à retenção dos compostos recalcitrantes e dos compostos orgânicos clorados de elevado peso molecular parcialmente degradados no meio de suporte.

Ek e Eriksson (1987) propuseram um processo baseado na ultrafiltração seguido de tratamento biológico anaeróbio e aeróbio. Ek e Kolar (1989) demonstraram que membranas de filtração com um grau de admissão entre 2000-8000 daltons conseguem remover 35% dos AOX do efluente da fase E e conseguem separar o material de elevado peso molecular, que é muito resistente à degradação biológica. O tratamento anaeróbio composto por reactores de filme fixo consegue remover compostos altamente clorados de um modo bastante eficiente, atingindo remoções de AOX superiores a 70%. O tratamento que combina a ultrafiltração, o tratamento anaeróbio e o aeróbio consegue remoções de 80% dos AOX, CQO e fenóis clorados e da totalidade do clorato. Frostel et al. (1994) estudaram o efeito da filtração por membrana no tratamento anaeróbio de filme fixo e no tratamento aeróbio. O tratamento anaeróbio resultou numa maior remoção dos AOX e

numa maior tolerância aos choques de carga, especialmente com o uso de cloro no branqueamento. A filtração por membrana do efluente da fase de extracção contribuiu significativamente para a remoção dos AOX no caso do branqueamento com 75% de ClO₂, mas o mesmo já não se passou no caso do branqueamento com 100% de ClO₂. Hall et al. (1995) estudaram a remoção de compostos orgânicos clorados combinando uma membrana de filtração com um tratamento anaeróbio. Os seus resultados indicaram que as eficiências de remoção de AOX a longo prazo eram melhoradas tanto pela ultrafiltração como pelo reactor biológico anaeróbio de membrana que garantiam remoções de 54% e de 61% respectivamente.

Francis et al. (1997) estudaram a combinação de processos químicos e biológicos no tratamento de um efluente do branqueamento da pasta Kraft. A remoção de AOX foi de 53-59% a uma concentração de 10,6-41,5 mg/l. Chen et al. (2003) conceberam um processo que envolvia a coagulação, a acidificação anaeróbia e um reactor arejado para tratar os efluentes do branqueamento da pasta CEH. As eficiências de remoção para o CQO, CBO, AOX e para a toxicidade foram de 88,1%, 81%, 98,4% e 92%. A toxicidade e os AOX eram removidos maioritariamente por coagulação e por processos anaeróbios. O pré-tratamento diminuiu a carga orgânica, o que por sua vez diminuiu o tempo de retenção do tratamento e aumentou a estabilidade do sistema. A maioria dos AOX e da toxicidade foram removidos por desclorinação redutiva e por hidrólise acidificada na unidade anaeróbia. Os investigadores concluíram que os átomos de cloro na posição “orto” são preferencialmente removidos, contrariamente aos da posição “para” que são dificilmente removidos durante o tratamento biológico.

Welander (1988) estudou o tratamento anaeróbio de um efluente do processo de branqueamento com peróxido. Apesar deste efluente ser inibidor da actividade das bactérias metanogénicas, o CQO pode ser degradado e os AOX removidos usando uma cultura acidogénica. Ferguson e Dalentoft (1991) observaram remoções de AOX de 40-65% de um efluente do branqueamento, recorrendo ao tratamento anaeróbio. Fitzsimons et al. (1990) referem remoções de COD de 35-40% e de AOX de 42-45% usando um tratamento anaeróbio de 36 horas. Estes autores demonstraram que a taxa e a extensão de desclorinação e a degradação dos AOX solúveis diminuí com o aumento da massa molecular. Os mesmos sugerem que a remoção microbiológica dos AOX de elevado peso molecular seja conjugada com mecanismos físicos e químicos de destruição e, que a desclorinação anaeróbia das clorolenhinas é devida a uma combinação de metabolismos energéticos, crescimento, hidrólise química e provavelmente devido a adsorção e/ou

insolubilização. A degradação microbiológica era melhorada devido aos substratos metanogénicos contidos em efluentes do branqueamento.

Yu e Welander (1994) descobriram que o processo anaeróbio de filme fixo podia remover eficientemente uma variedade de compostos orgânicos clorados. A remoção total dos AOX foi de 50%, do CQO foi 20% e do CBO foi de 70%.

Lepisto e Rintala (1994) investigaram o tratamento termófilo (55 °C) para a remoção de compostos fenólicos clorados dos efluentes do branqueamento de pastas produzidas a partir de madeiras brandas, usando quatro configurações de reactores anaeróbios: um reactor UASB, um reactor UASB enriquecido com sulfato, um reactor UASB com recirculação e um reactor de filme fixo com recirculação. Em todos os reactores a maioria dos fenóis clorados, guiacóis, catecóis e hidroquinonas foram ou eliminados ou reduzidos em cerca de 80-95%. Contudo, o 2,4-diclorofenol, o 2,6-diclorofenol, o 4,5-dicloroguiacol, o 3,4,5-triclorocatecol e o tetraclorocatecol acumulavam-se ou eram parcialmente removidos, excepto no reactor de filme fixo com recirculação. Todas as configurações de reactores removiam 30-70% do CQO e 25-67% dos AOX.

Buzzini et al. (2006) conseguiram remover $99 \pm 0,1$ do 2-clorofenol (2 – CP); 97 ± 8 do 2,4-diclorofenol (2,4 – DCP); 94 ± 14 do 2,6-diclorofenol (2,6 – DCP); 99 ± 5 do 2,4,6-triclorofenol (2,4,6 – TCP) e 92 ± 4 do tetraclorocatecol (TeCC) de um substrato artificial que tinha como composição base um licor negro diluído com as seguintes características: pH = 6,8 – 7,2, CQO = 1400 mg/l, CBO = 800 mg/l, N total = 33,2 mg/l, P total = 6,5 mg/l e sulfuretos = 33,2 mg/l, usando um reactor UASB. O reactor foi inoculado com uma mistura de lamas marinhas e lamas granulares provenientes do tratamento de esgotos domésticos. As lamas marinhas apresentam grande potencial para degradar os compostos orgânicos clorados enquanto que as lamas anaeróbias do tratamento de esgotos domésticos possuem uma grande variedade de microrganismos. Apesar do inóculo não se encontrar aclimatado para a degradação de AOX, os resultados da degradação de CQO e dos compostos orgânicos clorados foram bastante satisfatórios. No entanto, outros autores (Krumme e Boyd, 1988) defendem que o uso de um inóculo previamente aclimatado diminui a fase “lag”, aumenta a velocidade de descloração, pode fazer com que surjam diferentes caminhos de degradação e ainda aumentar a diversidade de substratos que podem ser degradados.

Liu et al. (1997) mostraram que a remoção de AOX era significativamente melhorada através da adição de lamas anóxicas condicionadas ao sistema de lamas activadas, resultando em remoções totais de AOX superiores a 75% em 20 dias. A remoção óptima de AOX verificou-se quando a proporção de lamas condicionadas na

biomassa total era de 30%. A adição de sulfato às lamas durante a fase de condicionamento aumentou ainda mais a remoção dos AOX.

Parker et al. (1991) referem que os reactores anaeróbios de alta carga, operando em condições metanogénicas, são usados no tratamento de efluentes do branqueamento da pasta kraft e degradam com sucesso um grande número de compostos clorofenólicos. De 20 compostos detectados, 10 apresentaram eficiências de remoção superiores a 90%. Os clorofenóis mono e di-substituídos eram mal degradados ou acumulados no reactor, enquanto que os fenóis tri-substituídos são removidos com eficiências superiores a 80%. Os guaiacóis clorados eram removidos com eficiências superiores a 95%. Os catecóis clorados à excepção do 3,5-clorocatecol eram removidos com eficiências superiores a 95% num reactor alimentado com um co-substrato. As clorovanilinas eram removidas com eficiências superiores a 95%. A presença de metanol e de etanol como um co-substrato melhorou significativamente a remoção de compostos clorofenólicos. Os clorofenóis e os clorocatecóis meta substituídos eram difíceis de degradar. A eficiência de remoção dos compostos clorofenólicos era insensível à diluição da água residual acima de uma gama de 40-80% v/v, e a um tempo de retenção de 6-48 horas. O tratamento anaeróbio de alta carga conseguiu reduzir a toxicidade proveniente dos compostos clorofenólicos em 93% (medido em factores equivalentes de toxicidade), quando foi usado um co-substrato. Na ausência do co-substrato a redução obtida foi de 65%.

Ali e Sreekrishnan (2000) estudaram o tratamento anaeróbio do licor negro e do efluente do branqueamento provenientes da indústria de pasta e de papel, de modo a reduzir os seus elevados conteúdos de CQO e AOX. A adição de 1% w/v de glucose gerou 80% de metano e provocou uma redução de 71% do CQO do licor negro, enquanto o efluente do branqueamento gerou 76% de metano e produziu reduções de 73% e 66% para os AOX e o CQO respectivamente. Na ausência de glucose, o licor negro e o efluente do branqueamento produziram apenas 33% e 27% de metano, e apresentaram reduções de CQO de 43% e 31% respectivamente.

Prasad e Joyce (1993) exploraram a eficiência de um tratamento combinado com o objectivo de remover os AOX: o uso de um fungo associado ao tratamento anaeróbio. O efluente da fase E de uma estação de branqueamento de pasta Kraft (produzida a partir de madeiras brandas), com um conteúdo de 190 mg/l de AOX, foi sujeito a tratamento com *Phanerochaete chrysosporium* Burds BKM 1776 num reactor biológico rotativo durante um tempo de retenção de dois dias. Foram observadas reduções de 42% para os AOX, 65% para a cor, 45% para o CQO e 55% para o CBO total. O fungo degrada tanto clorolenhinas de elevado peso molecular como de baixo peso molecular, não

apresentando preferências. A fase anaeróbia removeu adicionalmente 40% de AOX, 45% de CQO solúvel e 65% de CBO total, a uma carga de 0,16 kg CQO/m³dia correspondente a um tempo de retenção de 20 dias.

Lafond e Ferguson (1991) compararam a eficiência de remoção de AOX em três reactores anaeróbios que tratavam efluentes diluídos do processo de produção de pasta Kraft, nomeadamente um reactor UAH e dois reactores de leito fluidizado, um deles com pedra-pomes esmagada e o outro com carvão activado granular. As remoções de AOX nos dois primeiros reactores foram da ordem de 17-40% enquanto que no reactor com carvão activado foram da ordem dos 40-100%. Do total de AOX removidos, 8-23% dos AOX solúveis é removido através de mecanismos de sorção. No tratamento anaeróbio/aeróbio sequencial, o tratamento aeróbio removeu adicionalmente 6-10% dos AOX, para além daqueles que são removidos no tratamento anaeróbio.

Randle et al. (1991) compararam a performance de três processos: uma bacia de estabilização facultativa, lamas activadas e uma bacia de estabilização aeróbia. A bacia de estabilização facultativa era superior na remoção dos AOX e dos compostos clorofenólicos provenientes de uma combinação de efluentes do branqueamento de pasta Kraft. As máximas reduções obtidas foram 56% e 83% para os AOX e para os compostos clorofenólicos, respectivamente. A biodegradação era o mecanismo mais importante na remoção dos AOX, sendo responsável por remoções de AOX de 67-96% durante o tratamento biológico.

Clark et al. (1992) comparou três reactores anaeróbios no tratamento do efluente do branqueamento, nomeadamente: um reactor de contacto, um filtro anaeróbio e um reactor de leito fluidizado. O reactor de leito fluidizado com enchimento de partículas de espuma de poliuretano era o que melhores eficiências obtinha: 55% de remoção dos AOX e 80-90% de remoção de fenóis clorados, com um tempo de retenção de 12 horas. A melhor performance desempenhada por este reactor deveu-se provavelmente à grande área superficial disponibilizada pelas partículas de espuma e à melhor transferência de massa que ocorre nos reactores de leito fluidizado.

A degradação do 2,4,6-triclorofenol, 2,4-diclorofenol e do 4-clorofenol foi estudada em condições aeróbias e/ou anaeróbias, usando um biofilme adaptado com organismos fermentativos de um leito de areia fluidizado (Fahmy et al., 1991). Numa das combinações o efluente do branqueamento foi tratado exclusivamente num reactor aeróbio. Numa outra este efluente foi tratado primeiramente num reactor anaeróbio e posteriormente num reactor aeróbio. Numa terceira combinação o efluente do branqueamento foi tratado primeiro no reactor anaeróbio, depois no reactor aeróbio por fim foi recirculado deste para

o reactor anaeróbio. As remoções parciais foram constantes para as três configurações, usando um tempo mínimo de retenção de 11 horas. Os fenóis clorados foram removidos quase totalmente e a remoção dos AOX foi de 16-27%. As taxas de remoção eram sempre proporcionais à variação da carga. Apenas a segunda configuração apresentou remoções de 85-90% para os três compostos, sendo a concentração residual inferior a 70 nM.

Lee et al. (1993) conduziram um estudo piloto de uma lagoa sequencial anaeróbia/aeróbia para promover a descloração de efluentes da produção de pasta Kraft. Foram removidos 65% dos AOX num tempo de retenção hidráulico que variava entre 5-10 dias. A eficiência da remoção dos AOX aumentou para 70% em 5 dias, com a adição à lagoa de uma secção de filme anaeróbia.

Rintala e Lepisto (1993) estudaram o tratamento termófilo de uma mistura de efluentes da produção de pasta a partir de madeiras brandas, nomeadamente o da fase de branqueamento denominado KC e o da extracção alcalina denominado de KE. Os efluentes foram misturados (20% KC, 30% KE e 50% de água da torneira) e adicionados ao reactor anaeróbio seguido do reactor aeróbio. O CQO alimentado era da ordem dos 1000-1100 mg/l. O processo anaeróbio removeu em média 39,7-44,9% de CQO. O tratamento aeróbio posterior removeu menos de 10% de CQO e de AOX. O tratamento termófilo combinado (anaeróbio e aeróbio) removeu 36-56% dos AOX, a cargas de 1,3-2,5 kg/m³ correspondentes a tempos de retenção de 17,6-30 horas. As remoções de CQO e de AOX podiam ser consideradas semelhantes às obtidas usando sistemas mesófilos.

Dórica e Elliot (1994) estudaram a tratabilidade dos efluentes do branqueamento da pasta Kraft usando tratamentos anaeróbios de um e de dois estágios. A remoção do CBO nos estágios anaeróbios variou entre 31% e 53%. A remoção dos AOX dos efluentes de processos que usam madeiras duras é superior: 65% e 71% para um e dois estágios, respectivamente. Para efluentes de processos que usam madeiras brandas as remoções de AOX são 34% e 40% respectivamente. A remoção de AOX que podia ser atribuída à biomassa anaeróbia variava entre 0 e 12%. O tratamento anaeróbio conjuntamente com o aeróbio removeu 72-78% dos AOX de um efluente de processos que usam madeiras duras e 38-43% dos AOX de um efluente de processos que usam madeiras brandas.

Tezel et al. (2001) demonstraram que a aplicação de um sistema sequencial, constituído por um reactor UASB e por um reactor aeróbio, resulta em remoções de 91% do CQO e 58% dos AOX para tempos de retenção de 5-6,54 horas para o reactor anaeróbio e aeróbio respectivamente.

3.4 Bioquímica e microbiologia dos processos anaeróbios para a remoção do AOX

3.4.1 Tipos de microrganismos

Como já foi mencionado anteriormente, os AOX consistem numa mistura de cerca de 500 compostos orgânicos clorados diferentes.

Ao longo dos anos têm vindo a ser isoladas culturas puras de bactérias capazes de degradar os compostos orgânicos clorados. Estas bactérias são classificadas de desalogenadoras alquilo e desalogenadoras arilo (Mohn e Tiedje, 1992).

As desalogenadoras alquilo incluem grupos fisiologicamente distintos de microrganismos anaeróbios facultativos e estritamente anaeróbios. Estes abrangem muitos metanogénicos como espécies de *Clostridium*, *Acetobacterium Woodii* e *Shewanella*, que desclorinam compostos C1 e C2 como o clorofórmio, o tetracloreto de carbono, o tetracloro-eteno, o dicloro-metano, o tricloro-eteno, entre outros.

As desalogenadoras arilo pertencem na sua maioria às divisões ϵ e δ das proteobactérias e aos géneros *Desulfotobacterium* e *Desulfobacter*. Estas bactérias possuem exigências específicas no que diz respeito ao substrato, pois necessitam de hematina, tiamina, nicotinamida, ácidos lipóicos e 1,4-naftoquinona para o seu crescimento.

3.4.2 Mecanismos bioquímicos

3.4.3 Factores que afectam a degradação anaeróbia dos AOX

A degradação anaeróbia dos AOX por diferentes microrganismos é condicionada pelos seguintes factores:

I – Para que os compostos clorados sejam removidos, isto é, para que ocorra a desclorinação, é necessário que estes compostos estejam disponíveis. A sorção, a volatilização, a hidrólise química e a fotólise podem afectar a concentração aquosa destes compostos e deste modo, a sua degradação. Tal pode ser melhorado através do

uso de transportadores como a fase orgânica líquida, os sedimentos, as aparas de madeira e o carvão activado granular, que podem aumentar a sua dispersão, reduzir as concentrações dissolvidas abaixo do nível tóxico e podem também concentrar alguns químicos, aumentando o contacto entre os compostos clorados e as células dos microrganismos.

II – Antes da descloração ser significativa é muitas vezes necessário um período de adaptação (fase lag). Tal pode ser necessário para haver mudança genética, esgotamento do substrato preferencial ou crescimento de uma população activa a partir de uma baixa densidade inicial (Mohn e Tiedje, 1992).

III – A actividade de descloração pode ser afectada pela presença de aceitadores de electrões como o nitrato e o sulfato (Beeman e Suflita, 1987). O molibdato, que é inibidor da redução do sulfato, inibe a degradação dos clorofenóis, afectando directa e indirectamente as bactérias redutoras de sulfato. O ácido bromoetanosulfónico, um inibidor da metanogénese, é também inibidor da desalogenação. Pode ser necessário o recurso a organismos metanogénicos para a degradação, uma vez que estes metabolizam simultaneamente substratos naturais e compostos xenobióticos ou ajudam outros organismos desclorinadores a crescer.

IV – Os factores nutricionais como os dadores de electrões, o carbono, o azoto, o fosfato e micronutrientes (vitaminas) afectam a biodegradação dos AOX. Se a desalogenação requer a multiplicação da população (para manter um baixo potencial redox, para fornecer vitaminas ou para prevenir a acumulação de produtos inibitórios), os nutrientes podem suportar o crescimento de microrganismos não desalogenadores.

V – Os parâmetros operacionais, tais como o tipo de reactor usado, a carga de AOX, o tempo de retenção hidráulico, as características do efluente, a diluição do efluente, a presença de um co-substrato (etanol, metanol, glucose, condensados sintéticos do evaporador), o pH e a temperatura afectam a eficiência da biodegradação.

5. OBJECTIVOS

Este projecto tem por objectivo global averiguar a aplicação do processo de digestão anaeróbia para reduzir ou mesmo eliminar os compostos de AOX presentes numa corrente específica gerada numa fábrica de pasta kraft, o efluente do primeiro estágio de branqueamento de pasta, de modo a evitar o seu lançamento para o meio ambiente, quer através da deposição em terrenos florestais das lamas biológicas produzidas na estação de tratamento quer através da descarga do efluente líquido tratado. A presença de compostos organoclorados no efluente do primeiro estágio do branqueamento resulta actualmente na obtenção de elevadas concentrações desses compostos nas lamas biológicas obtidas no processo de tratamento do efluente fabril, impossibilitando o uso das lamas para fins de fertilização de explorações agrícolas, uma vez que a concentração destes compostos nas lamas é superior à permitida por lei. Atendendo a este facto e ao longo tempo de vida destes compostos há necessidade de efectuar a remoção dos mesmos logo após a sua produção, reduzindo deste modo a quantidade que chega à estação de tratamento de efluentes industriais e por conseguinte a que é adsorvida nas lamas biológicas.

Para a prossecução deste objectivo tornou-se imperativo obter dados experimentais de biodegradabilidade e potencial metanogénico do efluente em questão de forma a poderem ser tiradas conclusões acerca da inibição dos compostos de AOX no processo de digestão anaeróbia e também da sua tratabilidade por este tipo de processo biológico. Tal foi conseguido através da realização de ensaios laboratoriais descontínuos com reactores anaeróbios, utilizando diferentes proporções de biomassa/substrato.

Posteriormente, através da operação de reactores semi-contínuos, pretendeu-se obter dados adicionais aos resultados dos ensaios descontínuos de biodegradabilidade e assim otimizar as condições de operação de reactores anaeróbios tratando este tipo de efluente. Com a operação destes reactores também é possível determinar a gama de concentrações limite de AOX presente no efluente de branqueamento que é inibitória do processo de digestão anaeróbia.

6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi dividido em três fases: a primeira fase consistiu na caracterização e preparação da corrente de efluente a tratar (proveniente do branqueamento de pasta

Kraft) e da biomassa anaeróbia; a segunda fase consistiu na realização de ensaios descontínuos de biodegradabilidade anaeróbia e a terceira fase na realização de ensaios utilizando reactores semi-contínuos.

1.ª Fase – Caracterização e preparação da corrente em estudo e da biomassa

De modo a programar os ensaios a realizar, procedeu-se à caracterização da corrente de efluente a tratar e da biomassa anaeróbia.

Caracterização da biomassa (inóculo)

O inóculo utilizado nos ensaios efectuados proveio de um digestor anaeróbio não aquecido de uma ETAR doméstica, não se encontrando por isso adaptado à corrente a tratar, mas possuindo no entanto uma grande variedade de microorganismos. As lamas biológicas (inóculo) foram crivadas, lavadas e deixadas a sedimentar durante 24 horas, retirando-se de seguida o sobrenadante, de forma a minimizar a interferência de materiais de dimensões superiores contidos nas lamas, e a concentrar as lamas para facilitar a sua inoculação nos reactores.

Posteriormente foi feita a caracterização dessa biomassa previamente tratada de modo a determinar os volumes a utilizar em cada um dos ensaios. Para o efeito foram monitorizados os seguintes parâmetros: CQO_T , CQO_S , ST, STV, SST, SSV e o pH.

Caracterização da corrente de efluente a tratar

A corrente em estudo consiste no efluente produzido na primeira etapa de branqueamento de pasta Kraft, D_0 , onde se obtém a maioria da produção de AOX. De modo a determinar os volumes deste efluente a serem usados nos ensaios, foi feita a caracterização desta corrente em termos de CQO_T , CQO_s , pH, azoto total (N), fósforo total (P), AOX e AOV's.

Uma vez que esta corrente apresenta um pH extremamente baixo, (cerca de 3) verificou-se a necessidade de se efectuar o seu ajuste para valores próximos da neutralidade antes da mesma ser alimentada aos reactores. Para este efeito neutralizou-se o efluente com uma solução de hidróxido de sódio a 20%.

2.ª Fase – Realização de ensaios descontínuos de biodegradabilidade

Para identificar e conhecer os mecanismos de remoção de matéria orgânica utilizando um substrato complexo, foram realizados testes descontínuos de biodegradabilidade em reactores batch com um volume útil de 2L, na gama de temperatura mesofílica (35°C).

A realização destes ensaios permitiu obter informações sobre a capacidade de diferentes quantidades de biomassa para degradar o efluente do branqueamento, e assim avaliar a tratabilidade biológica desta corrente pelo processo de digestão anaeróbia. A Tabela 3 apresenta a matriz experimental dos ensaios descontínuos. Não foi possível realizar o ensaio correspondente a uma concentração substrato de 1,5g $CQO_s.L^{-1}$ para a concentração de biomassa igual a 10g $SSV.L^{-1}$, uma vez que o volume de efluente ultrapassava o volume útil do reactor. Deste modo foi realizado o ensaio correspondente a uma concentração de 1,2g $CQO_s.L^{-1}$, que foi a concentração máxima possível para as características do efluente a tratar. Cada um destes ensaios, num total de 10, teve a duração de 48 horas, tendo sido feitas 11 amostragens em cada ensaio para análise do comportamento dos reactores, com maior frequência nas primeiras 6 horas de reacção.

Tabela 3 – Matriz experimental dos ensaios descontínuos.

Biomassa, X (g SSV.L ⁻¹)	Substrato, S ₀ (g CQOs.L ⁻¹)					
	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5
5	X	X	X	X		X
10	X	X	X	X	X	

Os parâmetros amostrados (Tabela 4) permitiram, para além de avaliar a biodegradabilidade anaeróbia, avaliar o potencial metanogénico e os efeitos tóxicos da corrente do efluente a tratar.

O arranque de cada ensaio foi feito adicionando ao reactor os volumes de lamas (inóculo) e da corrente a tratar (substrato) determinados, os nutrientes (1mL/L de volume de reactor) e água da torneira para perfazer o volume do reactor (2L).

Com o auxílio de agitação mecânica, cada reactor foi preparado de acordo com os seguintes passos:

- 1 – Calibraram-se os reactores para 2L;
- 2 – Inseriu-se um magnete nos reactores;
- 3 – Colocou-se no reactor o volume de inóculo adequado à concentração de biomassa pretendida (X);
- 4 – Adicionaram-se os nutrientes: 1 mL / L de reactor, de cada uma das seguintes soluções: micronutrientes, macronutrientes I e macronutrientes II. A composição de cada uma das soluções anteriores encontra-se especificada na Tabela 5.
- 5 – Adicionou-se o volume de efluente a tratar calculado (substrato) de modo a se obter a concentração de substrato a estudar (S₀);
- 6 – Perfez-se o volume total do reactores com água destilada;
- 7 – Borbulhou-se com N₂ (g) durante cerca de dois minutos para criar condições anaeróbias e selou-se o reactor imediatamente a seguir;
- 8 – Colocou-se o reactor no banho aquecido a 35°C, ligando-o posteriormente ao sistema de contabilização do biogás.

Os reactores utilizados nos ensaios são de vidro e os tubos de amostragem e condutores de gás são de teflon com conectores em silicone ajustados com parafilme. Os reactores não são dotados de nenhum sistema de agitação contínua, sendo a agitação efectuada através de um agitador magnético, durante 5 a 10 minutos, antes da retirada

das amostras. A retirada de amostras é efectuada com o auxílio de uma seringa de plástico adaptável a um tubo de silicone que se prolonga desde o topo até sensivelmente ao meio do reactor. Os reactores encontram-se ligados a um borbulhador e a uma ampola contendo água, através da qual um volume de liquido é deslocado e quantificado, correspondendo a igual volume de gás produzido. A amostragem de biogás, para a determinação da sua composição, foi feita com uma seringa de 1 mL, na corrente gasosa entre o borbulhador e a ampola.

Tabela 4 – Parâmetros monitorizados nos ensaios descontínuos e respectiva periodicidade.

Parâmetro analisado	Periodicidade
Volume de biogás produzido	Em todas as amostragens
% de metano no biogás	
pH	
CQO _s	
SST	Primeira e última amostra
SSV	
CQO _T	
Alcalinidade total	
AOX	
AOV's	T= {1,9,48} h

Tabela 5 – Composição das soluções de nutrientes adicionados nos ensaios realizados.

Solução	Composto Químico	Quantidade necessária para 1L de solução (mg)
Micronutrientes	FeCl ₃ .6H ₂ O	2454
	COCl ₂ .6H ₂ O	2000
	MnCl ₂ .4H ₂ O	500
	CuCl ₂ .4H ₂ O	30
	ZnCl ₂	50
	H ₃ BO ₃	50
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	90
	EDTA	1000
	NiCl ₂ .6H ₂ O	50
Macronutrientes I	NH ₄ Cl	170
	KH ₂ PO ₄	37
Macronutrientes II	CaCl ₂ .2H ₂ O	8
	MgSO ₄ .4H ₂ O	9

3.ª Fase – Realização de ensaios semi-contínuos

Com a realização destes ensaios pretendeu-se obter informações complementares aos testes descontínuos de biodegradabilidade, de modo a otimizar as condições operatórias de funcionamento dos reactores anaeróbios, utilizados no tratamento da corrente proveniente do primeiro estágio do branqueamento (D₀) de pasta Kraft. Deste modo tornava-se possível concluir acerca da eficiência de remoção de compostos AOX pelo processo de digestão anaeróbia e do efeito inibitório destes no mesmo.

Para o efeito foram realizados dois ensaios, um com uma concentração de biomassa correspondente a 10g SSV.L⁻¹ e outro com metade dessa quantidade, em que a carga orgânica foi sofrendo incrementos sucessivos até se ter atingido a carga máxima de 0,48g CQOs. L⁻¹.dia⁻¹.

Estes ensaios consistiram no fornecimento aos reactores de uma alimentação diária constituída por um determinado volume do efluente em estudo para cada carga orgânica experimentada. Antes de se proceder à alimentação é retirada uma amostra com um volume idêntico ao alimentado. A alimentação é composta por um volume do efluente D₀,

nutrientes (1 mL por litro de alimentação), lamas biológicas decantadas da amostra do dia anterior e água destilada até perfazer o volume estabelecido como diário.

Um dos objectivos destes ensaios foi conseguir que a biomassa fosse progressivamente adaptada a este efluente, para se poderem atingir estados estacionários para cada carga experimentada. Considerou-se que os estados estacionários foram atingidos quando a percentagem de remoção de CQOs, a percentagem de metano produzido e o pH se mantiveram aproximadamente constantes.

O tempo total de operação foi de 58 dias para o reactor que operou com maior concentração de biomassa e de 72 dias para o que operou com menor concentração de biomassa.

Seguidamente são apresentadas na Tabela 6 as condições de operação dos ensaios semi-contínuos realizados.

Tabela 6 – Características de operação dos reactores semi-contínuos.

Carga testada (g CQOs. L⁻¹.dia⁻¹)	Q (mL.dia⁻¹)	Volume de efluente (mL)	TRH (dias)
0,12	400	311	13
0,17	450	440	11
0,24	650	622	8
0,34	900	881	6
0,48	1250	1004	4

7. MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos e os respectivos equipamentos utilizados na fase de caracterização das correntes em estudo assim como na monitorização dos diversos parâmetros que traduzem a evolução das reacções encontram-se enunciados na tabela que se segue.

Tabela 7 – Instrumentos e métodos analíticos utilizados.

Parâmetro	Método utilizado	Equipamento
pH		Eléctrodo de pH “GT-06 Automatic Titrador, Mitsubishi”
Alcalinidade total		Titulador “GT-06 Automatic Titrador, Mitsubishi”
CQO _{total}	Protocolo 5220 do Standard Methods Método do dicromato de potássio	Digestor Thermoreaktor CR3000, WTW, Espectrofotómetro “Aqualytic COD vario – PC compact”
CQO _{solúvel}		Filtros de fibra de vidro GF3, diâmetro 47 mm; Digestor Thermoreaktor CR3000, WTW; Espectrofotómetro “Aqualytic COD vario – PC compact”
ST	Protocolo 2540 G do Standard Methods	Balança analítica “Precisa XB 120”; estufa “Shimadan”; estufa “Shimadan”
STV		
SST	Protocolo 2540 D do Standard Methods	Filtros de fibra de vidro GF3, diâmetro 47 mm; balança analítica “Precisa XB 120”; estufa “Shimadan”
SSV	Protocolo 2540 E do Standard Methods	Filtros de fibra de vidro GF3, diâmetro 47 mm; balança analítica “Precisa XB 120”; estufa “Shimadan”; mufla “Termolab SR-24”
N _{total}	Protocolo 4500-N _{org} B.4a-f do Standard Methods	Sistema Kjeltex
P _{total}	Protocolo 4500-P B do Standard Methods	Espectrofotómetro Aqua Lytic Pcspectro, a operar a 620 nm
Produção de biogás	Medição do volume de líquido deslocado de uma ampola inicialmente cheia com água	
Percentagem de metano		Cromatógrafo de gás “SR1 8610 C”
AOX	Método ISO 9562	Análises realizadas no Laboratório do Raiz – Instituto de Investigação da Floresta e Papel
AOV's		Cromatógrafo “Chromopack CP 9001”

8. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Todos os ensaios realizados foram conduzidos em instalações semelhantes às representadas na Figura 3.

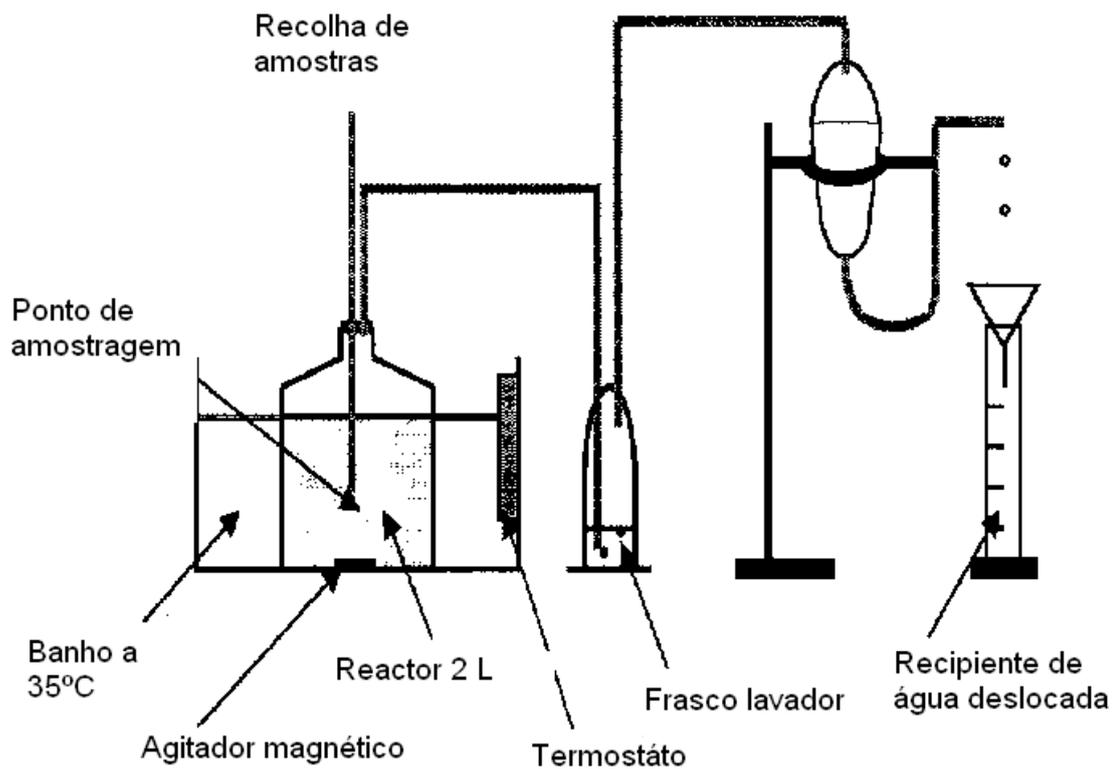


Figura 3 – Esquema simplificado das instalações experimentais onde foram conduzidos os ensaios.

9. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

9.1 Caracterização da corrente em estudo e da biomassa

Dada a quantidade de inóculo necessária para utilizar nos ensaios laboratoriais foi necessário recolher amostras de inóculo em alturas diferentes estando as respectivas caracterizações apresentadas nas Tabelas 8 e 9.

Como se pode constatar através das Tabelas 8 e 9 quer o inóculo utilizado nos ensaios quer a biomassa usada na reposição das lamas retiradas para efeitos de análises possuem um baixo teor de sólidos voláteis, valor este bastante abaixo do recomendável para processos anaeróbios de crescimento suspenso, 85% (Metcalf & Eddy, 2003). É ainda de constatar o elevado teor de inertes que as lamas possuem, podendo este ser responsável por alguma resistência à transferência de massa durante as reacções biológicas ocorridas.

Tabela 8 – Caracterização do inóculo recolhido na 1ª amostragem.

Parâmetro	Unidades	Valor obtido
CQO _T	(g.L ⁻¹)	1,23
CQO _S	(g.L ⁻¹)	0,78
pH	---	6,80
ST	(g.L ⁻¹)	47,4
STV	(g.L ⁻¹)	24,9
SST	(g.L ⁻¹)	46,02
SSV	(g.L ⁻¹)	24,40
SSV/SST	%	53

Tabela 9 – Caracterização do inóculo usado na reposição da biomassa nos ensaios semi-contínuos recolhido na 2ª amostragem.

Parâmetro	Unidades	Valor obtido
CQO _T	(g.L ⁻¹)	0,87
CQO _S	(g.L ⁻¹)	0,59
pH	---	8,03
ST	(g.L ⁻¹)	47,5
STV	(g.L ⁻¹)	26,0
SST	(g.L ⁻¹)	44,46
SSV	(g.L ⁻¹)	24,47
SSV/SST	(%)	55

O substrato em estudo possui um pH bastante baixo (inferior a 3) pelo que necessita de ser neutralizado antes de se proceder à sua introdução nos digestores anaeróbios. Para o efeito foi usada uma solução de hidróxido de sódio a 20%, solução que também serviu para assegurar uma alcalinidade adicional de modo a garantir um efeito tampão aquando do aumento dos ácidos orgânicos voláteis no decorrer das experiências. O efluente em estudo é unicamente composto por ácido acético, sendo a concentração deste bastante baixa.

As concentrações dos macronutrientes azoto e fósforo no substrato em estudo não apresentam risco de inibir a digestão anaeróbia, uma vez que tal acontece para concentrações de azoto superiores a 1500 mg.L⁻¹ (MacCarty, 1964). No que diz respeito aos requisitos nutricionais em termos de macronutrientes, o efluente estudado é capaz de os satisfazer, uma vez que neste a razão N/P é igual a 6,7 ou seja aproximadamente 7, tal como a recomendada para o processo de digestão anaeróbia (Speece & MacCarty, 1964).

O conteúdo de AOX do substrato para além de ser elevado é bastante variável.

Tabela 10 – Caracterização do efluente do branqueamento de pasta Kraft.

Parâmetro	Unidades	Valor obtido
CQO _T	(g.L ⁻¹)	1,96 – 2,47
CQO _S	(g.L ⁻¹)	1,93 – 2,39
pH	----	2,05 – 2,77
N _{total}	(mg.L ⁻¹)	2,87
P _{total}	(mg.L ⁻¹)	0,43
Ácido acético	(mg HAc.L ⁻¹)	41,9
AOX	(mg.L ⁻¹)	26,0-109,6

9.2 Ensaios descontínuos

9.2.1 Remoção de AOX

A Figura 4 apresenta os valores de remoção de AOX, quer em termos de massa removida quer em termos de percentagem de remoção, para todos os ensaios descontínuos realizados, verificando-se maioritariamente um aumento da quantidade removida com o aumento da concentração de substrato disponível.

Através da análise da Figura 4 é possível observar que a remoção de AOX é inibida para a maior concentração de substrato testada no ensaio realizado com menor concentração de biomassa. Tal não se verificou no ensaio conduzido com maior concentração de biomassa, pois apesar da concentração de substrato disponível ser superior a concentração de biomassa também o é. Para as menores concentrações de substrato testadas (0,3 e 0,5g CQOs.L⁻¹) verifica-se que as eficiências de remoção de AOX são superiores no ensaio conduzido com menor concentração de biomassa. Esta situação pode estar relacionada com o facto de no ensaio conduzido com maior concentração de biomassa a remoção poder ser limitada por fenómenos de difusão, havendo por isso uma maior resistência à transferência de massa. Já para as restantes concentrações de substrato ensaiadas verifica-se o contrário, o que pode sugerir que para concentrações de substrato mais baixas se obtêm maiores eficiências de remoção operando com concentrações de biomassa mais baixas. Do mesmo modo, para

concentrações de substrato superiores foram obtidas melhores eficiências de remoção de AOX usando uma concentração de biomassa superior.

Para se poder identificar os mecanismos de remoção de compostos AOX da corrente líquida, foram feitos os gráficos da Figura 5, onde é representada a quantidade de AOX medida no líquido e na biomassa e por diferença a que foi biodegradada.

Por análise da Figura 5, foi possível verificar que, para as concentrações de substrato disponível mais baixas a remoção dos AOX foi maioritariamente feita por adsorção nas lammas, sendo a remoção por biodegradação menor, para os dois tipos de ensaios (maior ou menor concentração de biomassa).

A componente de adsorção manteve-se praticamente constante com o aumento da concentração de substrato disponível (aproximadamente $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$), para ambas as concentrações de biomassa testadas, indicando que nas condições de operação testadas, as lammas atingiram a capacidade máxima de adsorção. No que diz respeito à remoção de AOX por biodegradação, esta aumenta com a concentração de substrato disponível para a maior concentração de biomassa testada.

No caso do reactor com a menor concentração de biomassa verifica-se que foi atingido um máximo de remoção biológica para a concentração disponível de $1,0 \text{g CQOs.L}^{-1}$, o que indicia inibição pelo substrato.

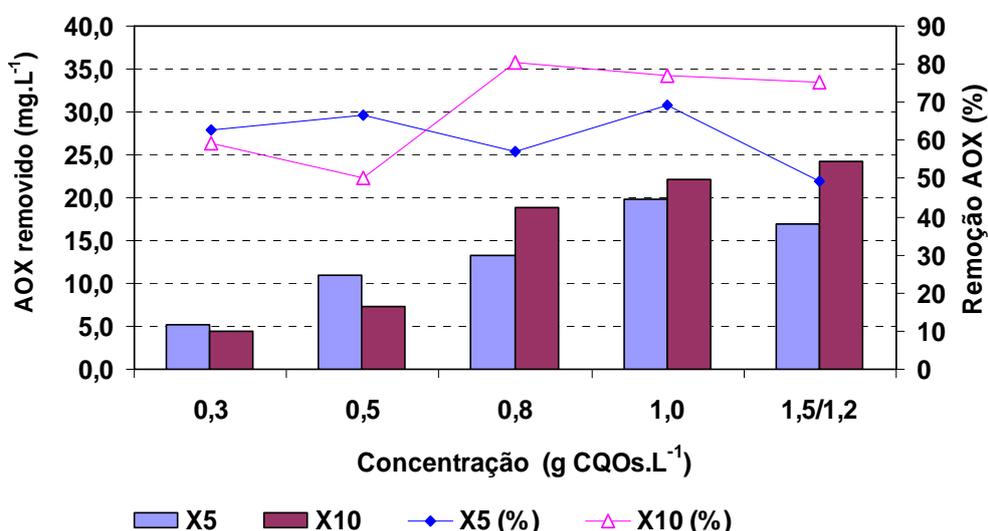


Figura 4 - Remoção de AOX nos ensaios descontínuos.

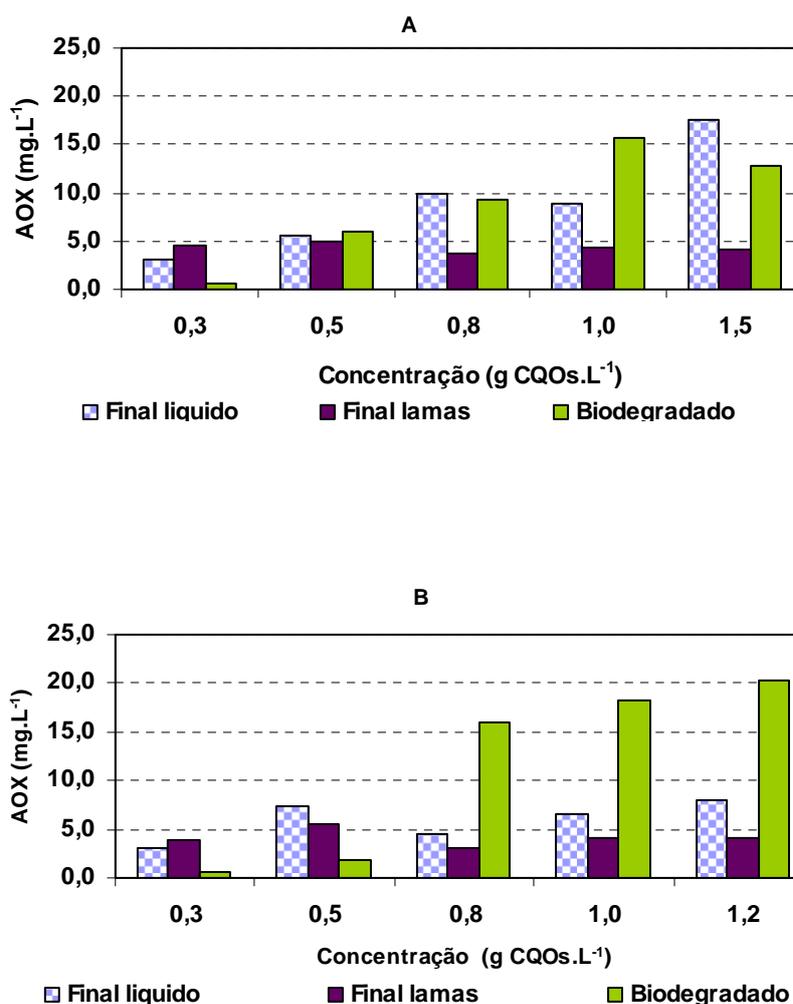


Figura 5 – Fraccionação dos AOX nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L⁻¹; B=10g SSV.L⁻¹.

9.2.2 Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica é um parâmetro que permite inferir sobre a biodegradabilidade de um dado substrato e sobre a capacidade da biomassa de o degradar, podendo igualmente tirar-se ilações sobre a toxicidade ou o efeito inibidor de diferentes concentrações do mesmo.

De seguida apresenta-se a Figura 6, que representa a percentagem total de remoção de CQOs, durante um tempo de digestão de 48 horas, para todos os ensaios descontínuos realizados.

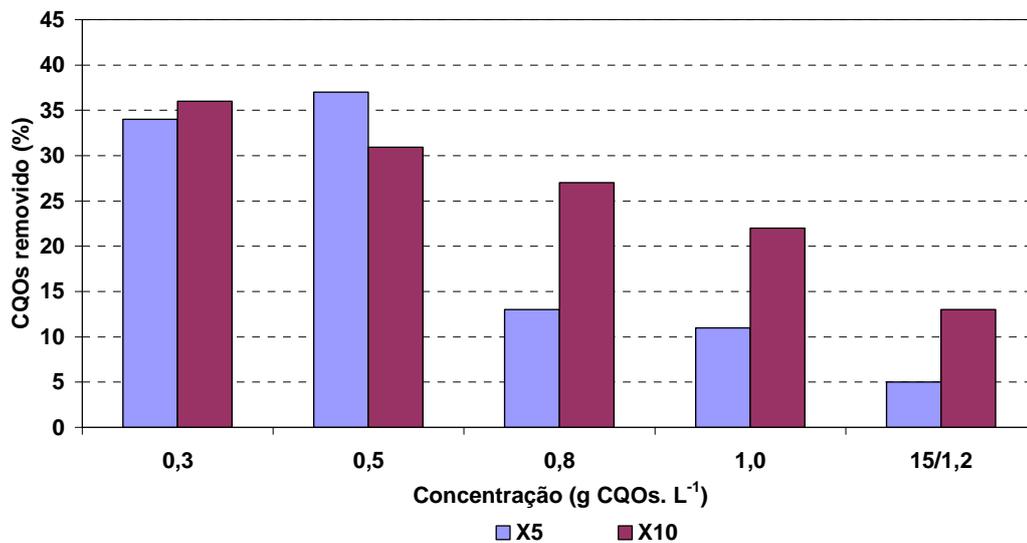


Figura 6 – Percentagem total de remoção de CQOs nos ensaios descontínuos (48 horas).

Da análise da figura anterior é possível verificar que nos testes realizados com uma concentração de biomassa de 10g SSV.L⁻¹ a remoção de matéria orgânica foi superior, com excepção para o ensaio realizado com uma concentração correspondente a 0,5g CQOs.L⁻¹.

Para os ensaios realizados com uma concentração de biomassa correspondente a metade é notório que o aumento da concentração de substrato aumentou os efeitos inibitórios sobre a comunidade micribiana, pois a remoção de matéria orgânica diminuiu bruscamente a partir da concentração de 0,5g CQOs.L⁻¹. Foi para esta concentração que a percentagem de remoção de matéria orgânica atingiu o valor máximo de remoção de matéria orgânica (37%).

De igual modo, nos ensaios realizados com maior concentração de biomassa, observou-se que a remoção de matéria orgânica diminuiu com o aumento da concentração de substrato testada embora essa diminuição tenha sido mais gradual, indicando que uma maior concentração de biomassa contribuiu para uma maior estabilidade do processo biológico.

As observações anteriormente referidas podem ser suportadas pela análise dos gráficos de evolução do CQOs que se encontram representados no Anexo I. Nestes foi possível verificar que, quer nos ensaios com maior concentração de biomassa quer nos com menor concentração, a remoção de matéria orgânica foi efectiva apenas a partir das 24 horas de operação. Tal pode permitir concluir que a comunidade micribiana existente

no inóculo utilizado teve dificuldade em degradar os compostos que compõem o substrato.

9.2.3 Produção de metano

A produção de metano é um indicador da actividade das bactérias metanogénicas, traduzindo a maior ou menor facilidade com que estas utilizam como substrato o acetato e o hidrogénio. A quantidade de metano produzida depende também da interacção entre as bactérias metanogénicas e as bactérias sulfato-redutoras, uma vez que ambas competem pelo mesmo tipo de compostos e podem co-existir no tratamento de efluentes de indústrias de pasta para papel como é o caso em estudo.

Um outro factor a considerar é o tipo de substrato a degradar, uma vez que este pode possuir compostos de difícil biodegradação, levando a que a metanogénese ocorra passado um período de tempo mais longo.

Na Figura 7 encontra-se representada a evolução da produção de biogás ao longo de todos os ensaios descontínuos.

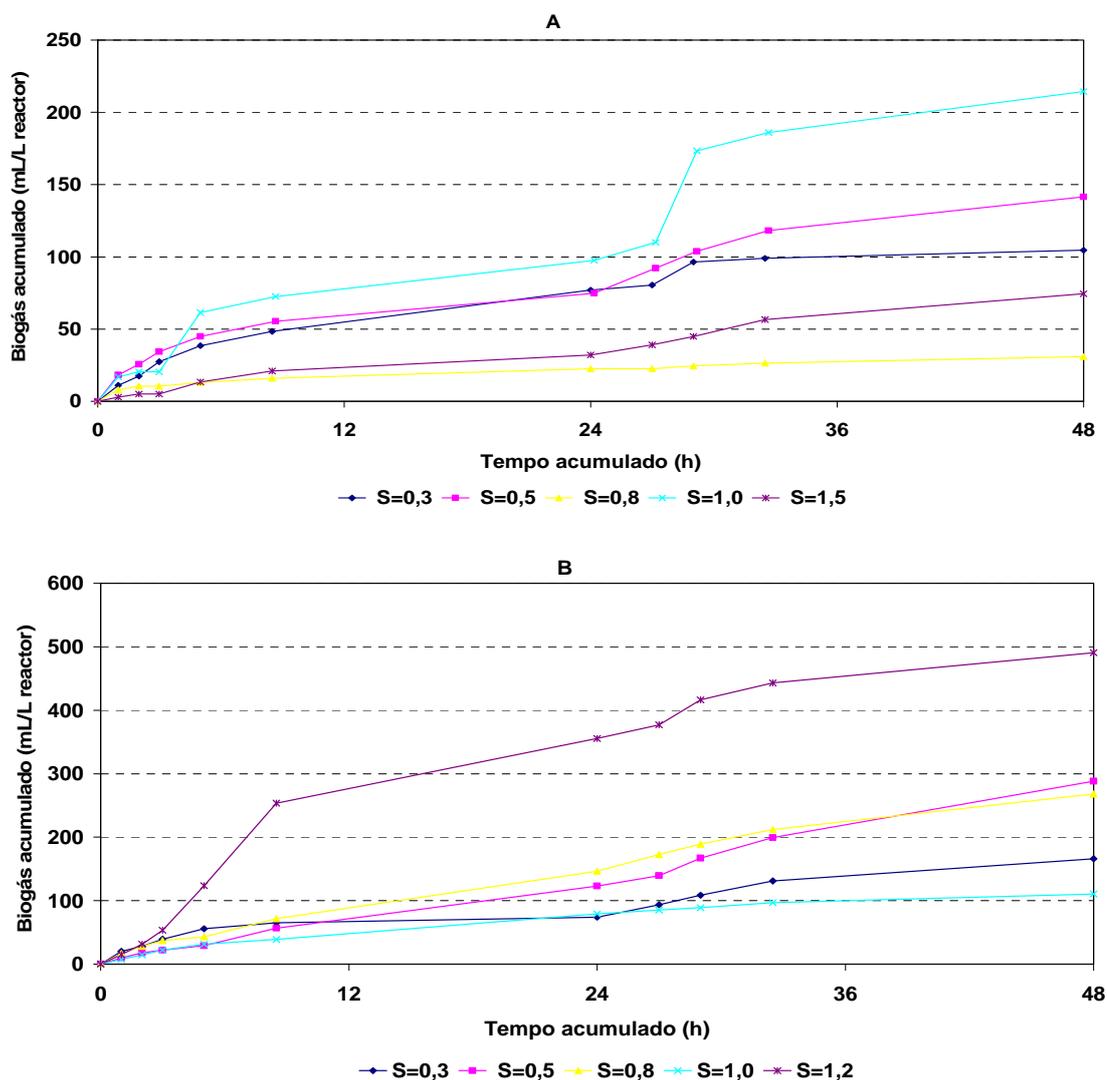


Figura 7 – Evolução da produção de biogás nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L⁻¹; B=10g SSV.L⁻¹.

Da análise da Figura 7 verificou-se a obtenção de dois patamares na produção de biogás traduzindo a biodegradação de diferentes compostos. O primeiro patamar é obtido pela degradação de compostos facilmente biodegradáveis, e o segundo patamar ocorre ao fim de 24 horas de operação e resulta da degradação de compostos mais dificilmente biodegradáveis como os compostos de AOX.

Através da figura acima representada verificou-se ainda que a produção de biogás nos ensaios realizados com menor concentração de biomassa foi superior para o ensaio realizado com uma concentração de 1,0g CQOs.L⁻¹, diminuindo posteriormente para a cconcentração mais elevada. Já nos ensaios realizados com maior concentração de biomassa a produção de biogás foi máxima para o ensaio realizado com a concentração

de substrato igual a $1,2\text{g CQOs.L}^{-1}$. Nestes ensaios também se verificou a obtenção de dois patamares de modo análogo aos ensaios com menor concentração de biomassa.

A evolução da percentagem de metano no biogás encontra-se representada na Figura 8.

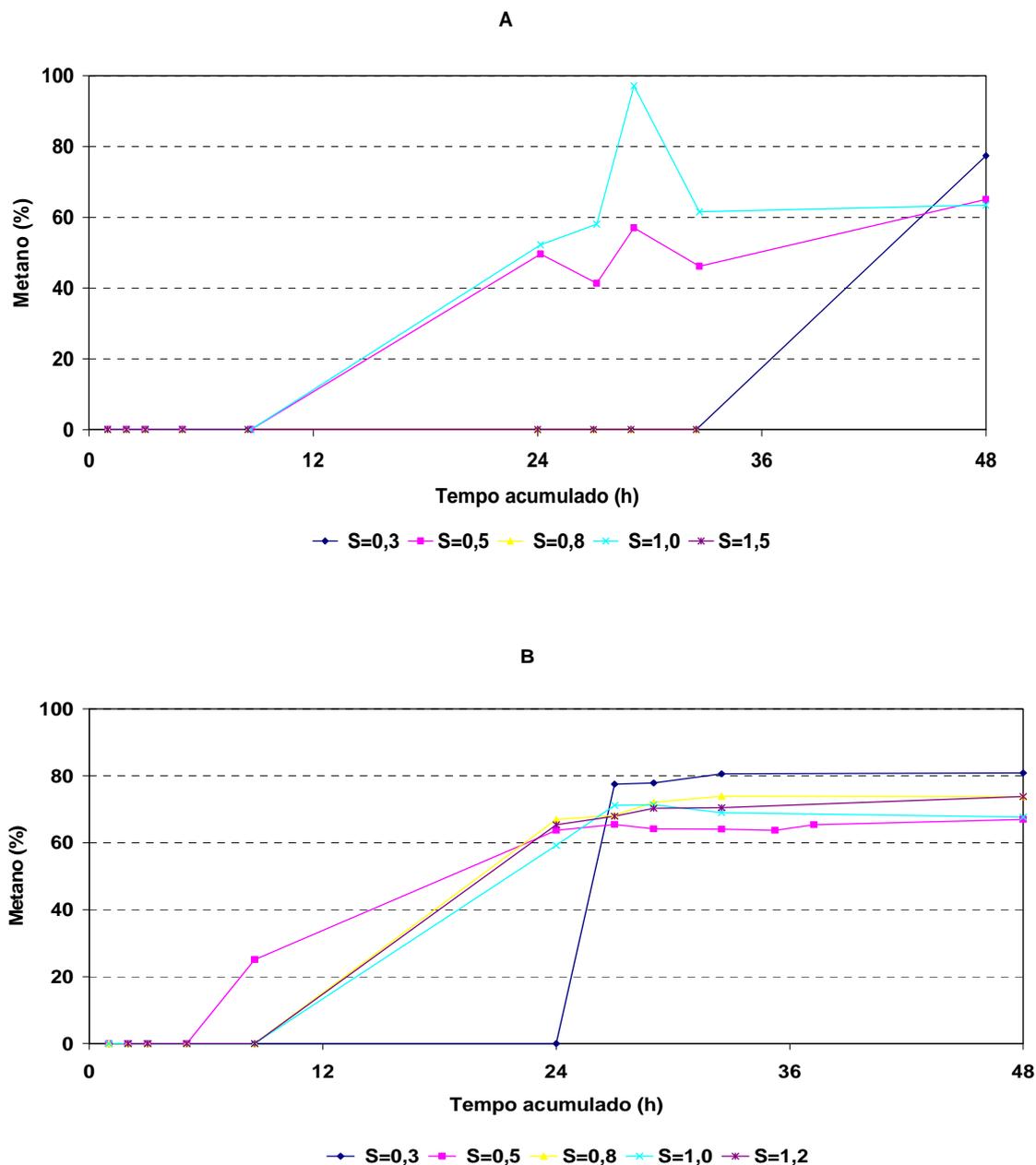


Figura 8 – Evolução da percentagem de metano no biogás nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L⁻¹; B=10g SSV.L⁻¹.

Da análise desta Figura verificou-se que a produção de metano começa normalmente antes das 12 horas para ambas as concentrações de biomassa. Apenas no

ensaio com a concentração de substrato mais baixa ($0,3\text{g CQOs.L}^{-1}$) é que a produção de metano se iniciou a partir das 24 horas. Ao fim das 24 horas foi atingida a percentagem máxima de metano no biogás, variando entre 40 e 60% para os ensaios com menor concentração de biomassa e entre 60 e 80% para o ensaio com maior concentração de biomassa.

Na Figura 9 encontra-se representado o volume de metano produzido durante os ensaios descontínuos. Para a menor concentração de biomassa não é apresentada a produção de metano para os ensaios com $0,8$ e $1,5\text{g CQOs.L}^{-1}$, dado não ter sido possível a determinação da composição do biogás para esses ensaios. Conforme pode ser verificado na Figura 9, houve um aumento da produção de metano com o aumento da concentração de substrato disponível até à concentração de $1,0\text{g CQOs.L}^{-1}$, apresentando valores mais elevados, os ensaios com maior quantidade de biomassa.

No que respeito à metanização, pode assim concluir-se que a concentração de $1,0\text{g CQOs.L}^{-1}$ deve ser a concentração máxima a aplicar neste tipo de reactores tratando este tipo de substrato para se maximizar a produção de metano.

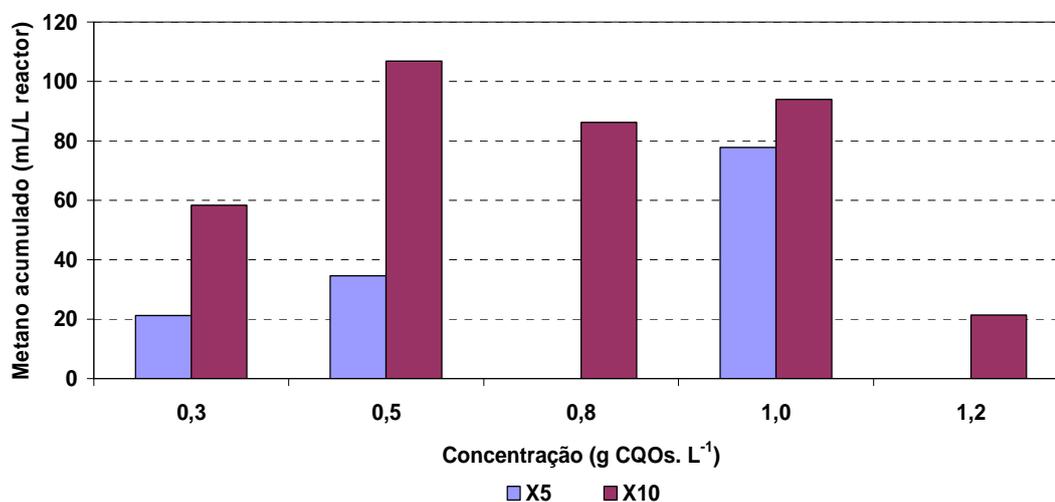


Figura 9 – Volume de metano produzido nos ensaios descontínuos.

9.2.4 pH e alcalinidade

O pH e a alcalinidade são dois dos parâmetros que melhor traduzem a estabilidade do processo de digestão anaeróbia.

Na Figura 10 que traduz a variação do pH em função do tempo de operação é possível notar que em todos os ensaios este nunca atingiu valores considerados críticos (abaixo de 6,2), valores estes que podem tornar-se bastante tóxicos para a actividade das bactérias metanogénicas (MacCarty, 1964).

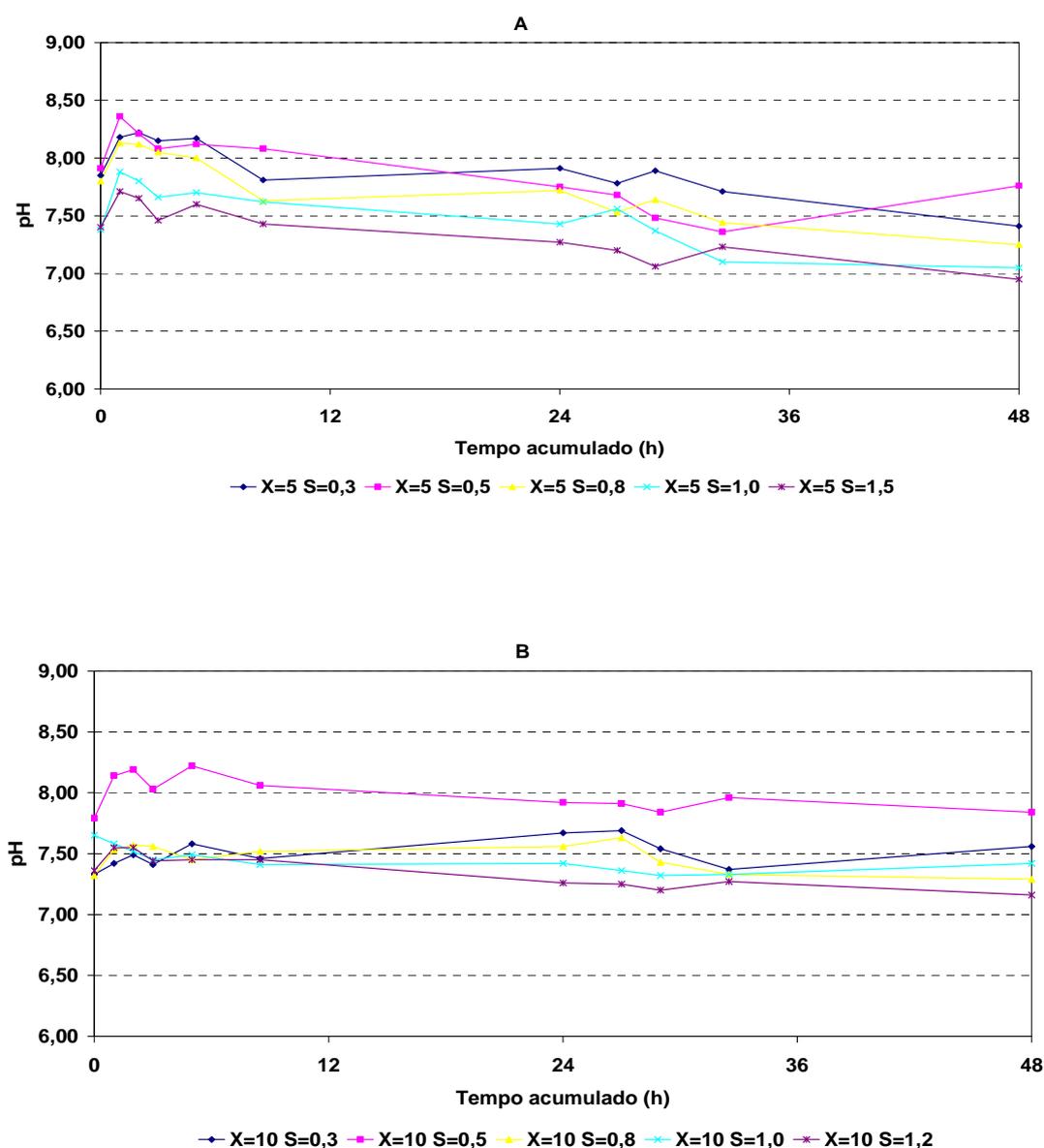


Figura 10 – Evolução do pH nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L⁻¹; B=10g SSV.L⁻¹.

É também possível notar que na maioria das vezes o pH excedeu os valores ótimos de funcionamento 7,0-7,2 (MacCarty, 1964). Tal facto pode ser explicado pela adição de alcalinidade sob a forma de hidróxido de sódio, para fornecer ao sistema poder tampão de modo a prevenir descidas bruscas de pH aquando do aumento da concentração de ácidos voláteis produzidos, o que pode ser visualizado através da Figura 11 que mostra que o valor da alcalinidade total aumentou em todos os ensaios realizados, à excepção do ensaio (X=5 S=1,5) em que esta se manteve constante.

O pH nos ensaios realizados com uma concentração de biomassa de 10g SSV.L⁻¹ apresentou variações pouco significativas quando comparado com os valores obtidos nos ensaios realizados com metade da concentração, o que parece indicar que um aumento da biomassa confere maior estabilidade ao processo anaeróbio.

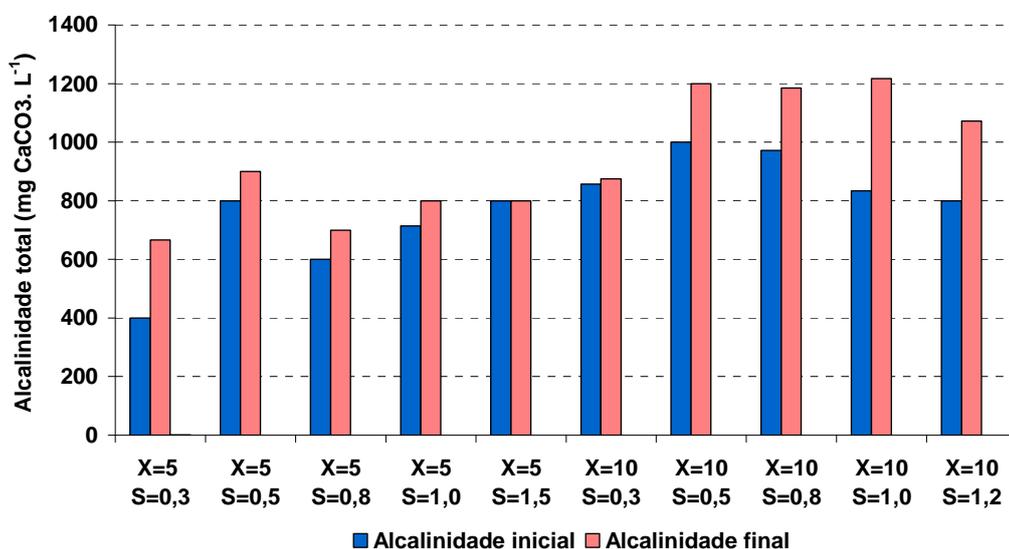


Figura 11 – Variação da alcalinidade total nos ensaios descontínuos

9.2.5 Ácidos orgânicos voláteis

Os ácidos orgânicos voláteis são compostos intermediários formados durante o tratamento anaeróbio da matéria orgânica, sendo que a sua concentração é o parâmetro que individualmente melhor traduz a estabilidade do processo anaeróbio (McCarty, 1964). É um parâmetro que se encontra intimamente associado ao pH e à alcalinidade total, pelo que estes três parâmetros, quando usados conjuntamente são indicadores fiáveis de desequilíbrios do processo biológico anaeróbio.

A evolução da concentração dos ácidos voláteis durante os ensaios descontínuos realizados pode ser encontrada nos gráficos representados na Figura 12. Nestes é possível verificar que a concentração de ácidos voláteis aumentou em todos os ensaios, à exceção do ensaio realizado com a menor concentração de biomassa e concentração de substrato igual a $0,3\text{g CQOs.L}^{-1}$. Apesar dos aumentos verificados nas concentrações dos ácidos voláteis, estes não constituem um problema para a estabilidade do processo de digestão, uma vez que estas são bastante inferiores às consideradas tóxicas para as bactérias metanogénicas, nomeadamente superiores a 2000 mg.L^{-1} se o pH não for mantido adequadamente (Lee, Stickney & Peterson, 1989).

Relativamente ao tipo de ácidos produzidos, estes foram o ácido acético e o ácido propiónico, sendo a concentração de ácido acético muito superior.

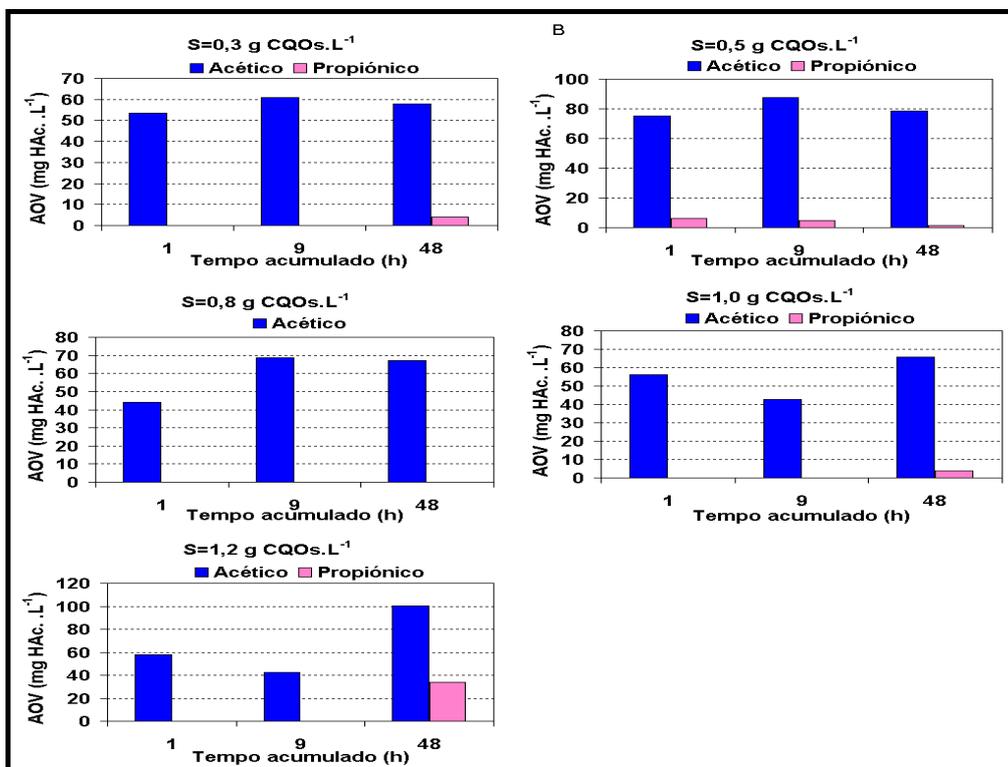
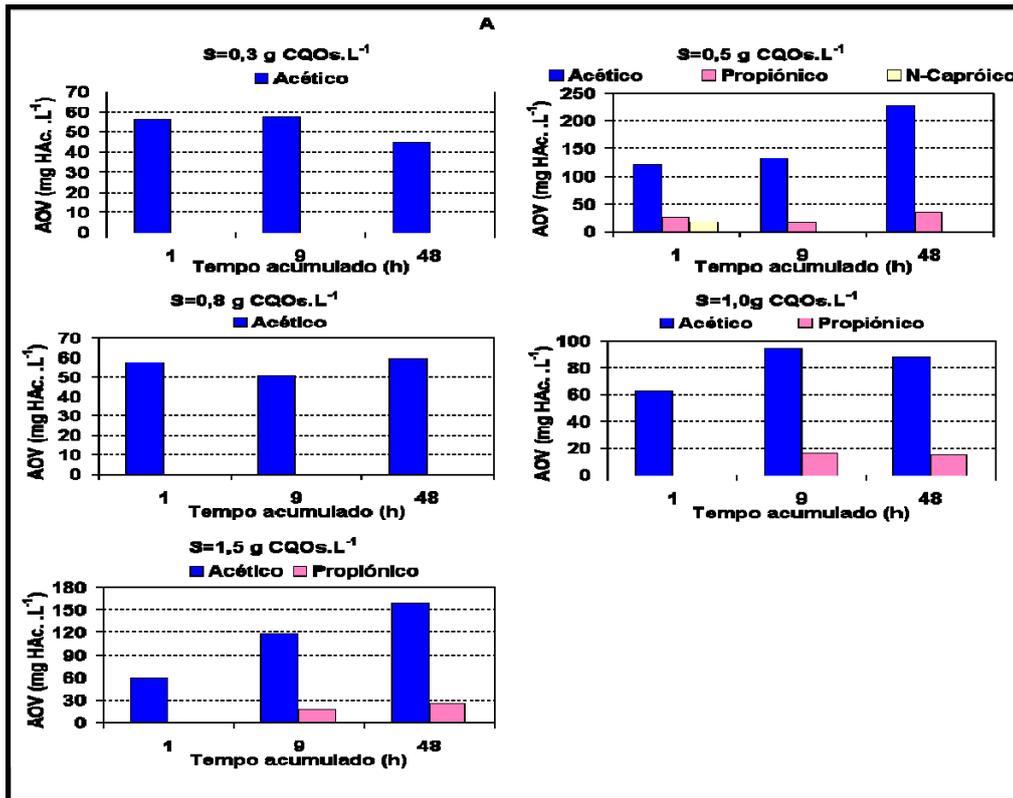


Figura 12 – Evolução dos AOV's nos ensaios descontínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L⁻¹; B=10g SSV.L⁻¹.

9.3 Ensaio semi-contínuos

9.3.1 Biomassa

Na Figura 13 encontra-se representada a variação da concentração de biomassa em cada um dos reactores operados (5 e 10g SSV.L⁻¹). As variações observadas tiveram em parte origem na necessidade de remover uma quantidade de biomassa relativamente elevada (300 mL) para análise, de modo a permitir a determinação da quantidade de AOX que ficou adsorvida à biomassa. Com esta análise pretendia-se inferir acerca dos mecanismos de remoção dos AOX, uma vez que a diminuição destes na corrente líquida podia não implicar necessariamente a sua degradação e sim a sua transferência da corrente líquida para a corrente sólida sem que assim ocorresse a sua decomposição biológica. Note-se que a quantidade de biomassa retirada para análise dos AOX, 300 mL, em cada estado estacionário, era posteriormente adicionada sob a forma de biomassa fresca, de modo a manter a sua quantidade relativamente constante em todo o ensaio. Conforme se pode observar na Figura 13, ela foi mantida aproximadamente constante em cerca de 9 e 4,2g SSV.L⁻¹, para cada um dos reactores.

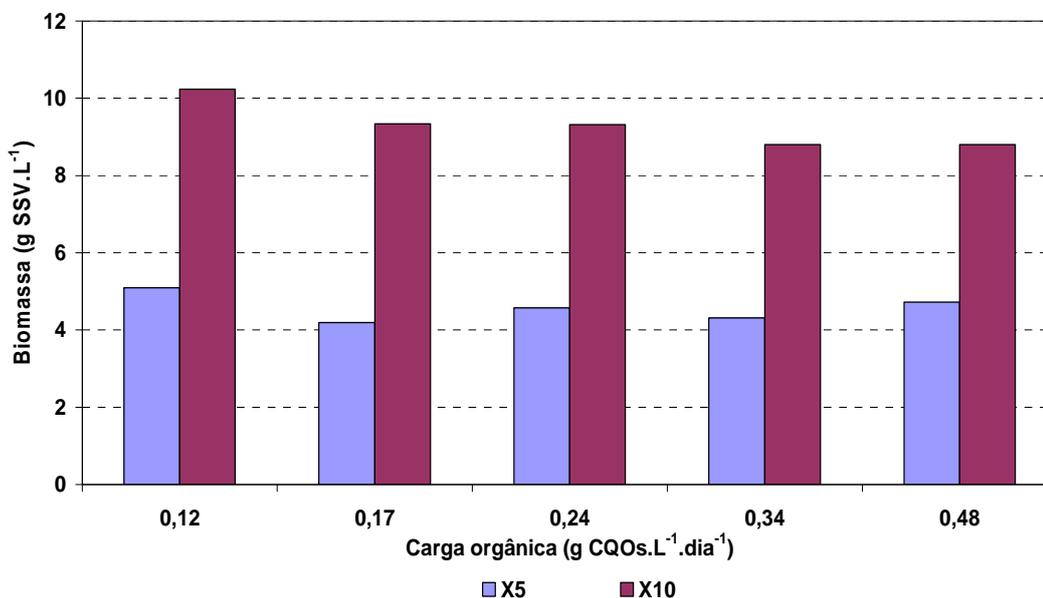


Figura 13 – Variação da concentração de biomassa nos ensaios semi- contínuos realizados.

9.3.2 Remoção de AOX

Na Figura 14 apresenta-se a remoção de AOX da corrente líquida para as diversas cargas aplicadas e para cada um dos reactores com concentração de biomassa diferentes.

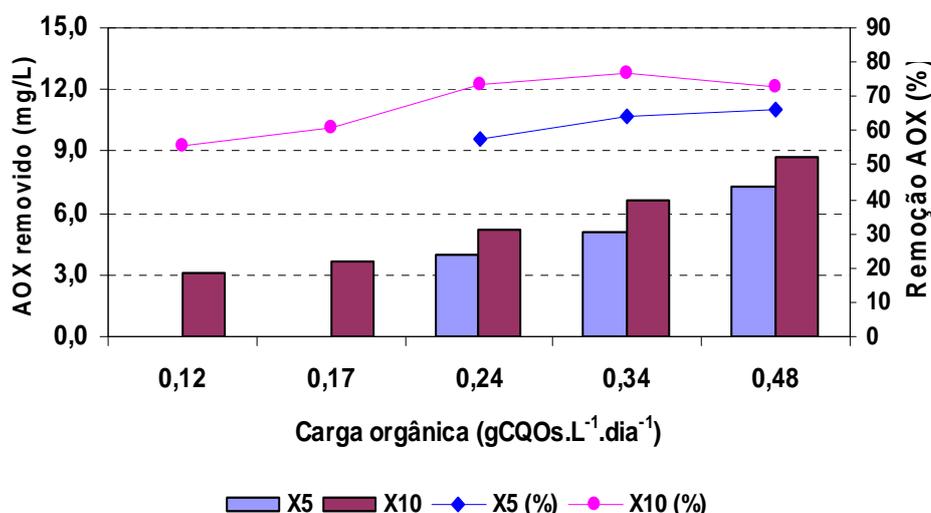


Figura 14 – Percentagem de remoção de AOX nos ensaios semi-contínuos.

Como se pode observar através da Figura 14, verificou-se que a remoção de AOX para os ensaios realizados com a maior concentração de biomassa foi mais elevada (variando entre 73-77%) para as maiores cargas testadas (superiores a 0,17g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹), aumentando com o aumento da carga aplicada.

Relativamente ao reactor que operou com menor concentração de biomassa e, devido à falta de dados disponíveis (o Laboratório que efectuou as análises de AOX perdeu as amostras correspondentes às cargas 0,12 e 0,17g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹), foi apenas possível constatar que a remoção de AOX aumenta igualmente com o aumento da carga aplicada, mas foi inferior ao ensaio realizado com maior concentração de biomassa (variando entre 57-66%).

As eficiências de remoção de AOX foram superiores às obtidas nos ensaios descontínuos uma vez que a biomassa foi sendo progressivamente adaptada com o decorrer dos ensaios.

Na Figura 15 encontra-se representada a fraccionação dos AOX para cada uma das concentrações de biomassa testadas e para as cargas ensaiadas.

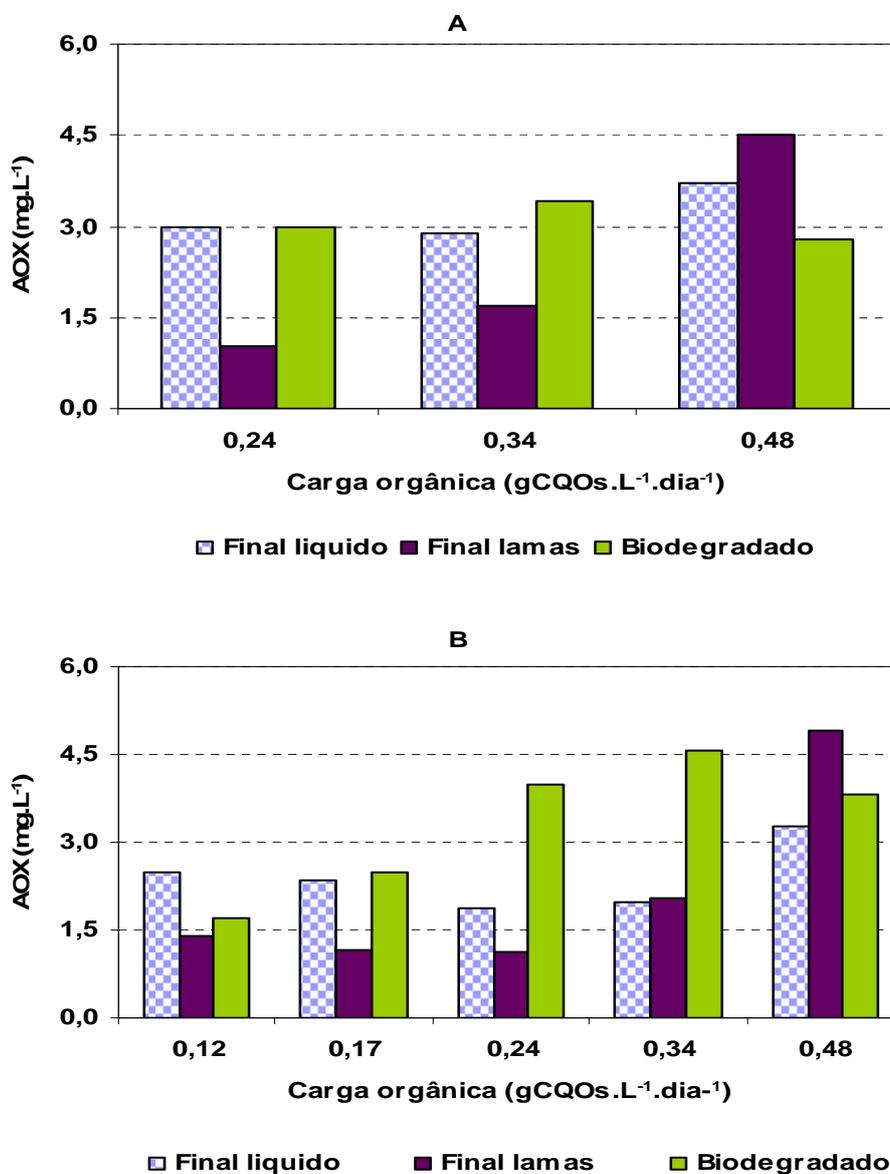


Figura 15 – Fraccionação dos AOX nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5g SSV.L⁻¹; B=10g SSV.L⁻¹.

Por análise desta figura foi possível verificar que o AOX adsorvido nas lamas aumentou sempre com a carga aplicada para ambas as concentrações de biomassa testada, apresentando valores mais elevados para o ensaio com maior quantidade de biomassa. A capacidade máxima de adsorção do AOX pelo inóculo não foi atingida como o verificado para os ensaios descontínuos.

A remoção de AOX por biodegradação aumentou com a carga orgânica aplicada, até à carga de $0,34\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ para ambos os reactores, a partir da qual se verificou uma diminuição da eficiência de remoção devido à inibição pela concentração de substrato. Esta remoção foi sempre superior para o ensaio com maior concentração de biomassa.

No que diz respeito à qualidade do efluente tratado em termos de AOX verifica-se que o reactor com maior concentração de biomassa também apresenta uma melhor qualidade, com valores mais baixos de AOX.

9.3.3 Remoção de matéria orgânica

De modo a proceder à análise da remoção de matéria orgânica (CQO) do efluente a tratar são apresentados graficamente os valores percentuais de remoção obtida (Figura 16) e os valores amostrados (Tabela 11), para cada um dos estados estacionários obtidos.

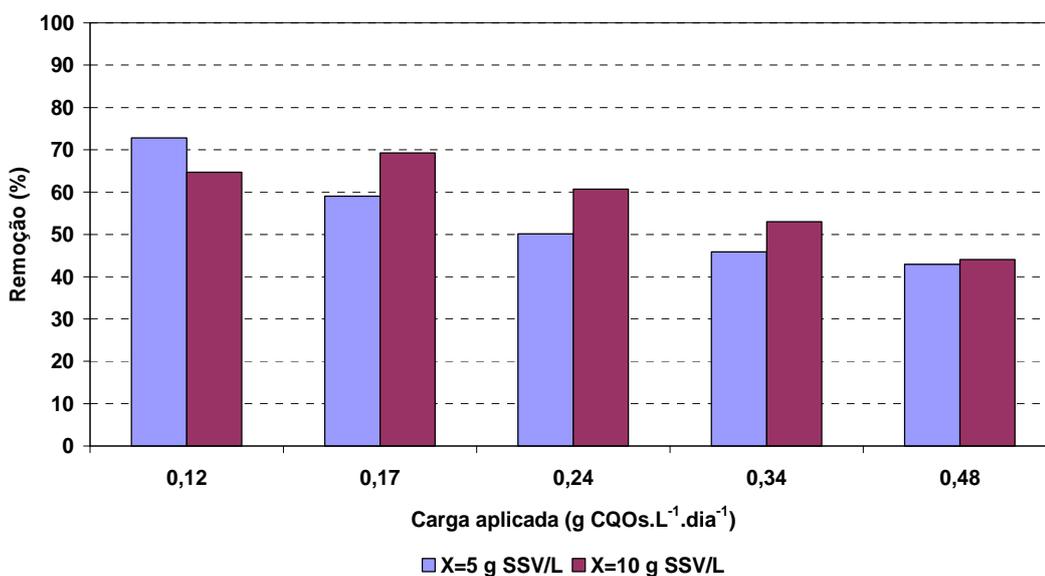


Figura 16 - Percentagem de remoção de CQOs nos ensaios semi-contínuos.

Tabela 11 – Valores médios de CQO alimentado e do CQO do efluente tratado e percentagem de remoção nos ensaios semi-contínuos.

Carga aplicada (g CQOs.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	X=5 g SSV.L ⁻¹			X=10 g SSV.L ⁻¹		
	CQO _{in} (mg.L ⁻¹)	CQO _{out} (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	CQO _{in} (mg.L ⁻¹)	CQO _{out} (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
0,12	1441	390	73%	1700	600	65%
0,17	1804	740	59%	1892	581	69%
0,24	2541	1268	50%	1762	693	61%
0,34	2124	1444	46%	1590	752	53%
0,48	1949	1112	43%	1761	988	44%

Por análise da Figura 16 verifica-se que a remoção de matéria orgânica diminuiu com o aumento de carga orgânica para a maioria dos ensaios realizados. A exceção foi o ensaio realizado com maior concentração de biomassa e com a menor carga orgânica correspondente a 0,12g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹ que apresenta um valor inferior à carga de 0,17g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹. Este aumento poderá ser explicado pela capacidade de adaptação mais lenta por parte da maior quantidade de biomassa, já que no ensaio para a menor carga orgânica (0,12g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹) a remoção foi superior para o ensaio conduzido com menor concentração de biomassa.

Como foi referido no parágrafo anterior, a percentagem de remoção de matéria orgânica diminuiu com o aumento de carga orgânica, facto este que poderá ser explicado pelo efeito inibitório de substâncias potencialmente tóxicas presentes no efluente a tratar, nomeadamente os AOX, podendo assim levar à subsequente deterioração do desempenho do processo biológico (no final obteve-se cerca de 44% de remoção). Apesar dos decréscimos de remoção observados é notório que o reactor que operou com uma concentração de biomassa superior possuiu uma maior capacidade de suportar os aumentos de carga, apresentando uma remoção superior para todas as cargas aplicadas à exceção da primeira, conforme foi referido anteriormente. No que diz respeito ao outro reactor (com menor concentração de biomassa), também houve uma diminuição da eficiência com o aumento da carga aplicada e apresentou maioritariamente valores mais baixos.

À medida que os incrementos de carga orgânica foram aumentando, as diferenças de remoção de matéria orgânica entre os ensaios conduzidos com maior e com menor concentração de biomassa foram tornando-se menores. De facto, os valores obtidos para

a carga máxima são semelhantes para ambos os reactores, denotando que o efeito inibitório do substrato já não é possível de ser ultrapassado por uma maior disponibilidade de biomassa.

9.3.4 Produção de metano

No que diz respeito à transformação de matéria orgânica em biogás encontram-se representadas nas Figuras 17 e 18 a evolução do volume de biogás produzido e a evolução da percentagem de metano presente no biogás, para cada carga orgânica e para cada uma das concentrações de biomassa testadas.

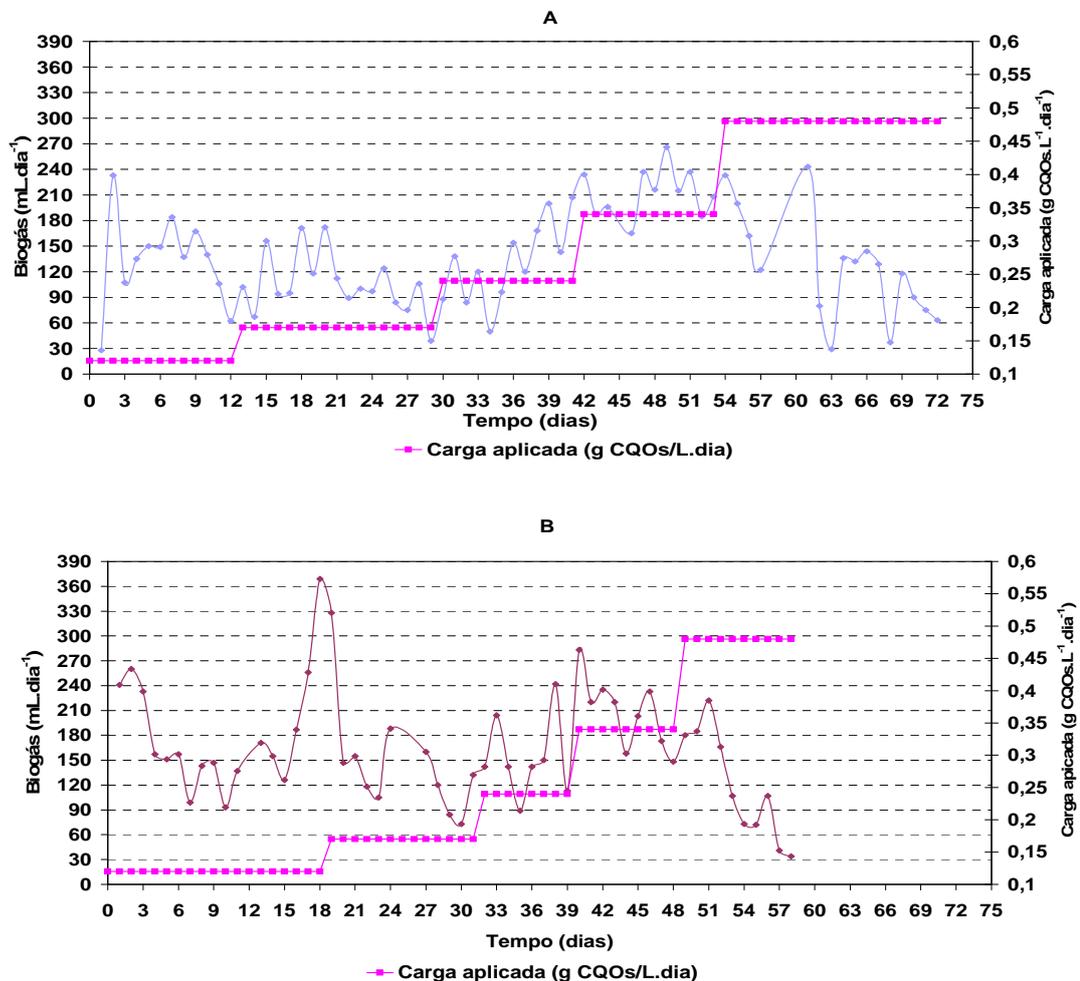


Figura 17 – Variação da produção de biogás nos ensaios semi-continuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5 g SSV.L⁻¹; B=10 g SSV.L⁻¹

No que diz respeito à produção de biogás (Figura 17) verificou-se que, para o reactor com menor concentração de biomassa (gráfico A), a produção aumenta com o aumento de carga orgânica (atingindo valores superiores a $210 \text{ mL}\cdot\text{dia}^{-1}$), com excepção da última carga onde se verificou uma diminuição significativa de biogás. Para o caso do reactor com maior concentração de biomassa, a produção de biogás aumentou também com a carga à excepção da última, onde se verificou um abaixamento significativo. Globalmente o reactor com maior concentração de biomassa apresentou valores de biogás superiores.

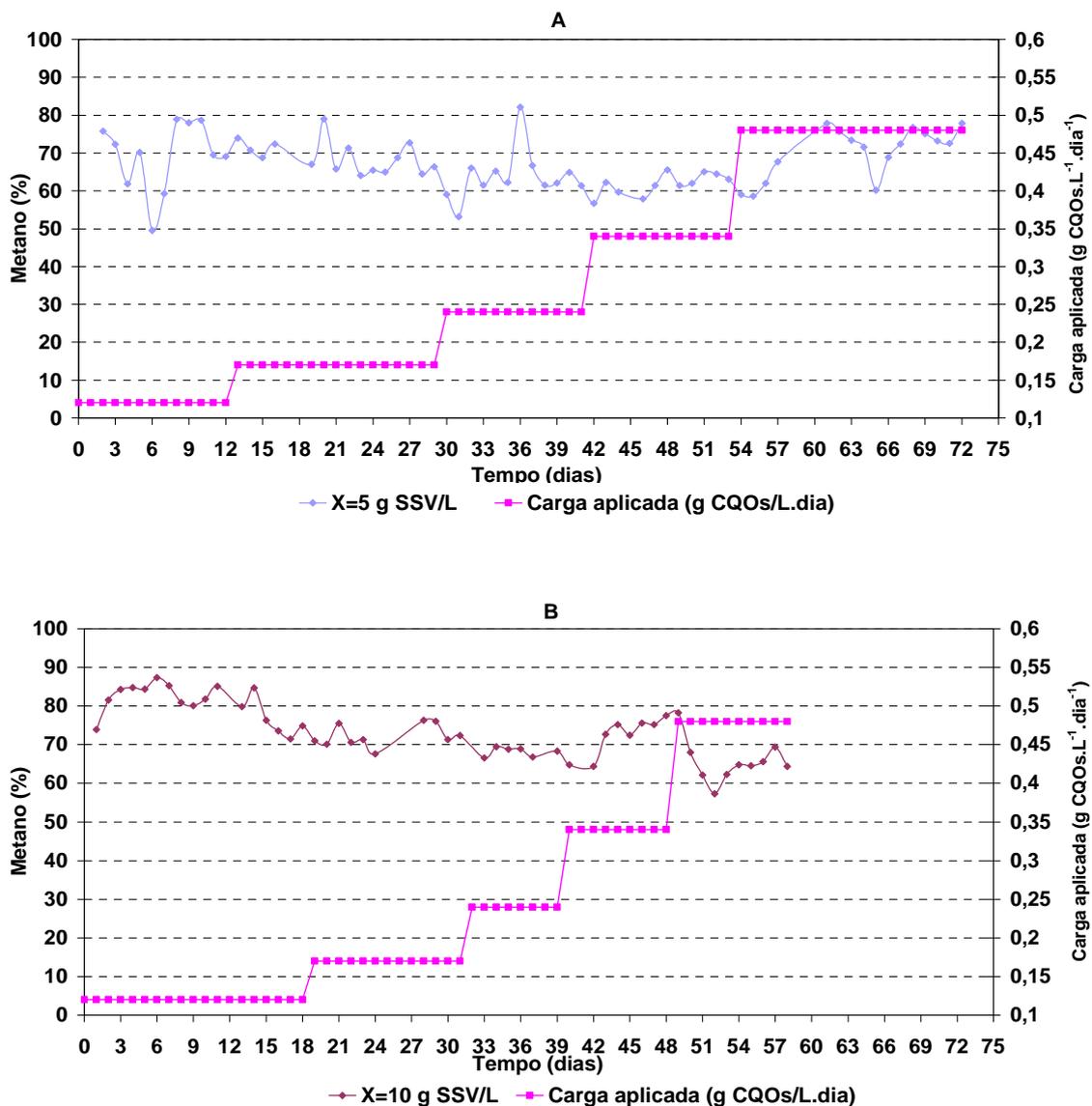


Figura 18 – Variação da percentagem de metano no biogás, nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5 g SSV.L⁻¹; B=10 g SSV.L⁻¹.

No que concerne à variação da percentagem de metano no biogás produzido, observou-se que no ensaio realizado com menor concentração de biomassa a percentagem de metano apresenta maiores oscilações, nomeadamente na fase inicial e final do ensaio. É também nestas fases que se verificou uma maior acumulação de ácidos voláteis, em particular do ácido acético. Maioritariamente a percentagem de metano variou entre 60 e 80% durante todo o ensaio.

No ensaio realizado com maior concentração de biomassa verificou-se globalmente uma diminuição da percentagem de metano produzida com o aumento da carga orgânica com excepção da carga $0,34\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, onde se verificou um aumento. A percentagem de metano variou entre 60 e 90% apresentando os valores mais elevados para a carga mais baixa.

Comparando a percentagem de metano no biogás produzido para as duas concentrações de biomassa ensaiadas, constatou-se que esta foi superior para a maior concentração de biomassa testada (70 a 80% em relação a 60 a 70%) com excepção para a carga orgânica mais elevada. No ensaio conduzido com menor concentração de biomassa a percentagem de metano produzida apresentou maiores variações.

Na Figura 19 encontra-se representada a produção de metano para cada um dos reactores e para cada carga orgânica aplicada.

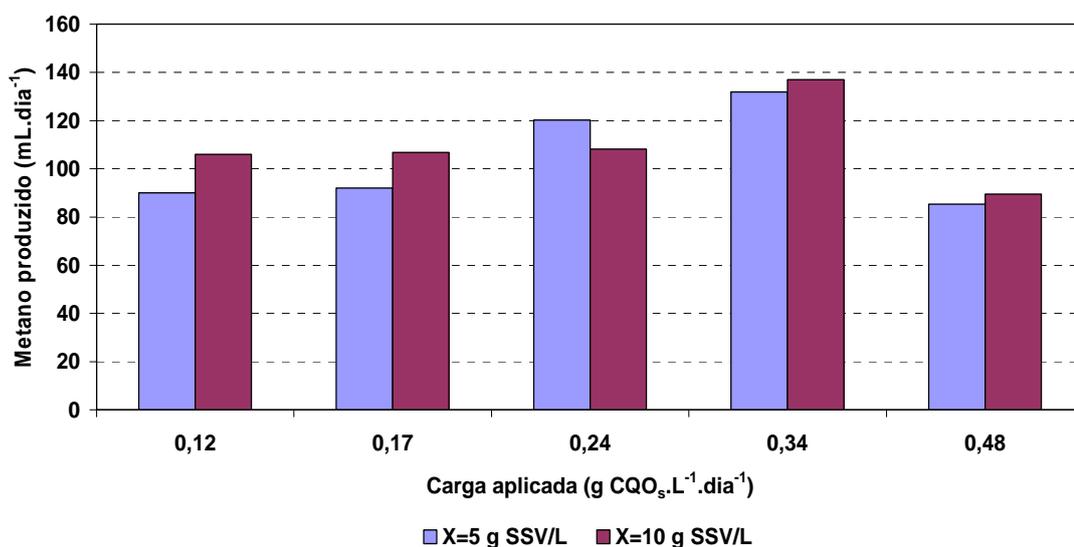


Figura 19 – Volume de metano produzido nos ensaios semi-contínuos.

Na figura 19, verifica-se que a produção de metano aumentou em ambos os reactores até se atingir a carga orgânica de $0,34\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, para a qual se registaram as maiores produções (cerca de 130 mL.dia^{-1}). Tal verificou-se à medida que a acumulação de ácidos voláteis diminuiu, o que ocorreu até à carga $0,34\text{ CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$. Também em ambos os ensaios realizados se verificou um decréscimo do volume de metano produzido quando se operou com a carga mais elevada ($0,48\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$), o que denota a inibição pelo substrato das bactérias metanogénicas (cerca de 90 mL.dia^{-1}).

Comparando os dois ensaios realizados constatou-se que, no ensaio conduzido com maior concentração de biomassa o volume de metano produzido é maior, com excepção para a carga intermédia de $0,24\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$.

Assim, considera-se que em ambos os reactores foi atingida a capacidade máxima de metanização para a carga de $0,34\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$.

9.3.5 pH e alcalinidade

Seguidamente são apresentados os valores de evolução de pH obtidos em cada um dos ensaios (Figura 20).

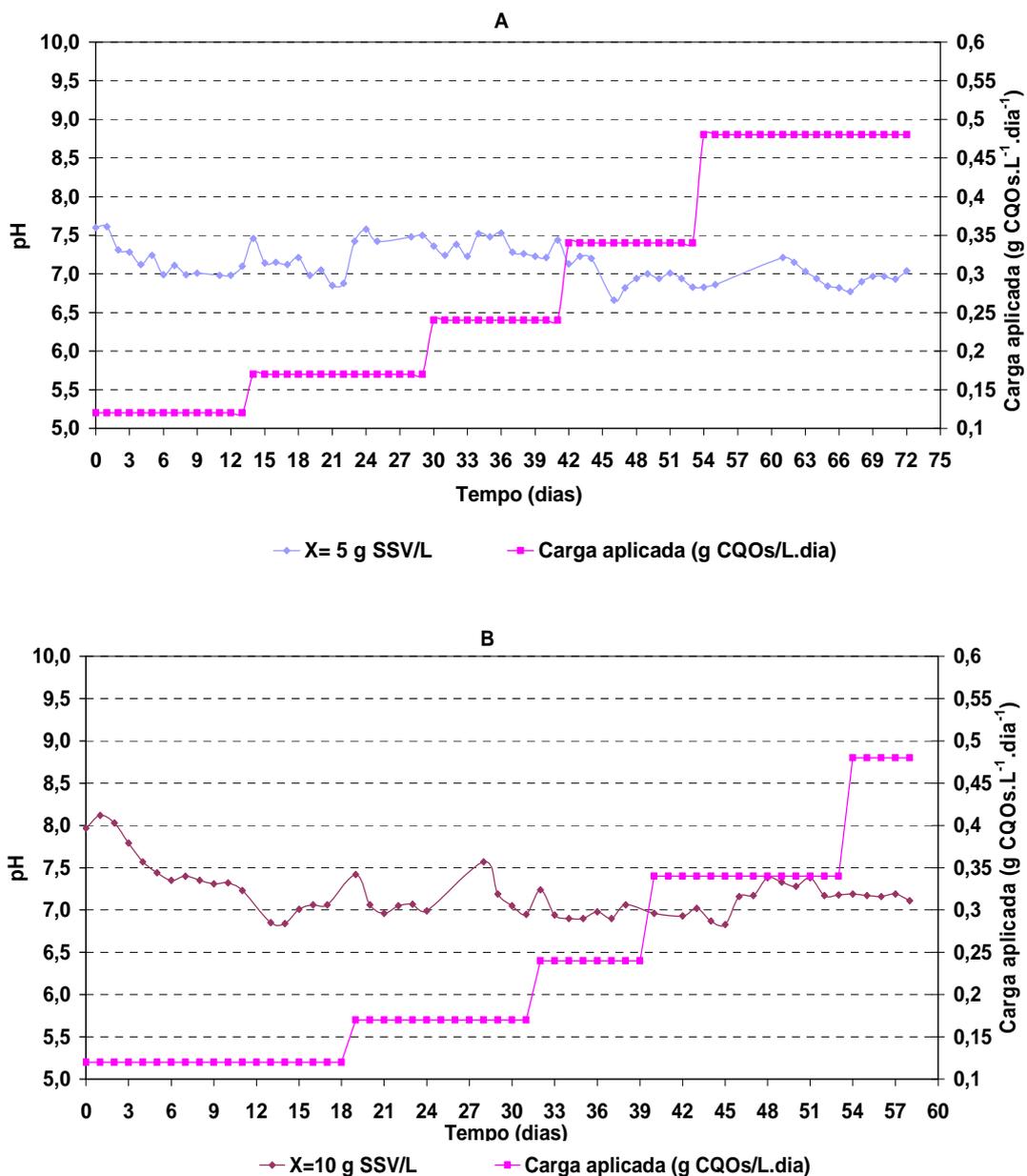


Figura 20 – Variação do pH nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A=5 g SSV.L⁻¹; B=10 g SSV.L⁻¹.

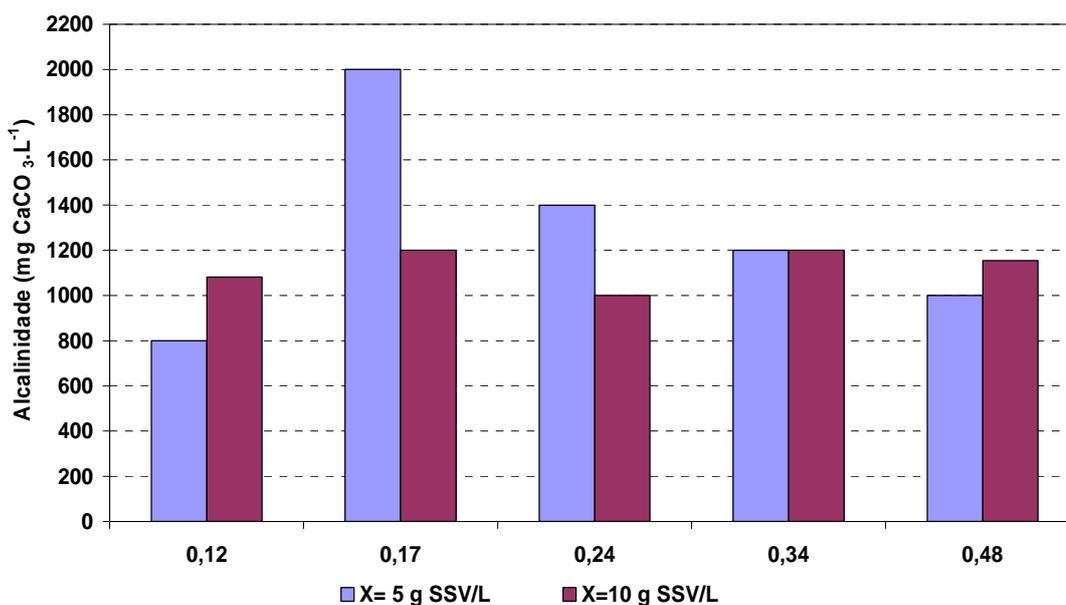


Figura 21 – Variação da alcalinidade total nos ensaios semi-contínuos.

No ensaio realizado com menor concentração de biomassa observaram-se valores mais baixos do pH (cerca de 7) nas cargas orgânicas superiores (0,34 e 0,48g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹), e também nas cargas mais baixas (0,12 e 0,17g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹). Na carga intermédia de 0,24g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹ o pH atingiu valores superiores e próximos de 7.5. A descida de pH nas cargas mais elevadas foi acompanhada por uma descida no valor da alcalinidade total (que atingiu o valor de 1000 mg CaCO₃.L⁻¹) e um aumento da concentração de ácidos voláteis (que atingiu o valor de 180 mg HAc.L⁻¹) na carga 0,48g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹. Esta diminuição de pH verificada pode indicar que, apesar do valor da alcalinidade total ter baixado para valores da ordem dos 1000 mg CaCO₃.L⁻¹ esta não foi suficiente para contrabalançar o efeito do aumento dos ácidos voláteis. Deste modo, teria sido conveniente aumentar a adição de alcalinidade ao sistema de modo a tê-la mantido dentro da gama óptima 2500-5000 mg CaCO₃.L⁻¹, e desse modo proporcionar uma boa capacidade tampão (McCarty, 1964).

No ensaio realizado com uma concentração de biomassa igual a 10g SSV.L⁻¹ o pH decresceu acentuadamente no início, durante o período de operação com a carga orgânica mais baixa (0,12g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹), tendo-se mantido relativamente constante nas duas cargas seguintes (0,17 e 0,24g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹). Uma consequência desta diminuição no arranque do reactor foi o aumento da concentração de CO₂ na fase gasosa, aumento este que foi visível através da diminuição da percentagem metano produzida. O CO₂ contrariamente ao metano é bastante solúvel em água, e deste modo é convertido em alcalinidade de bicarbonato em função do pH e dos catiões disponíveis

para o equilíbrio iónico, sendo que o conteúdo em dióxido de carbono aumenta com a diminuição do pH (Lee, Stickney & Peterson, 1989). Neste período também se verificou um aumento na concentração de ácidos voláteis. Apesar da alcalinidade total nestes ensaios se encontrar abaixo da gama óptima de operação, pois variou entre 1000 e 1200 mg CaCO₃.L⁻¹, não foram observáveis quedas de pH para valores considerados inibitórios à actividade metanogénica. Durante a operação com as duas cargas superiores (0,34 e 0,48g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹), o pH e a alcalinidade aumentaram, sendo estes aumentos acompanhados da diminuição de ácidos voláteis. Do mesmo modo, mas apenas para a carga de 0,34g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹, verificou-se um aumento da percentagem de metano produzida.

9.3.6 Ácidos orgânicos voláteis

Na Figura 22 encontram-se representadas as concentrações de ácidos voláteis obtidas nos ensaios para ambas as concentrações de biomassa.

Nos ensaios realizados verificou-se para todas as cargas orgânicas testadas que as concentrações de ácidos orgânicos obtidas não foram consideradas tóxicas à actividade das bactérias metanogénicas, uma vez que eram inferiores a 2000 mg.L⁻¹.

As concentrações de ácidos voláteis acumuladas nos reactores foram superiores nos testes semi-contínuos conduzidos com menor concentração de biomassa, como pode ser verificado na Figura 21, o que é indicativo de que uma maior concentração de biomassa significa normalmente uma maior actividade metanogénica. Nos testes realizados com menor concentração de biomassa, as maiores produções de ácidos foram acompanhadas de um ligeiro decréscimo do pH. Obtiveram-se os valores mais elevados de 300 e 180 mg.L⁻¹ respectivamente para a carga mais baixa (0,12g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹) e mais alta (0,48g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹), onde para além do ácido acético também se verificou o ácido propiónico.

No ensaio conduzido com maior concentração de biomassa observou-se um aumento do ácido acético produzido e o aparecimento do ácido propiónico com o aumento de carga até ao valor de 0,24g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹. O aparecimento do ácido propiónico e o aumento do ácido acético durante o período mencionado foi coincidente com uma descida no pH e uma diminuição da produção de metano. Após o aumento referido verificou-se que a concentração de ácidos voláteis produzidos diminuiu até à operação da carga máxima (0,48g CQOs.L⁻¹.dia⁻¹). O valor máximo atingido (100 mg.L⁻¹)

foi obtido para a carga de $0,24\text{g CQOs.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, onde também se verificou o aparecimento do ácido propiônico.

Em ambos os ensaios os ácidos voláteis produzidos corresponderam maioritariamente ao ácido acético, e em menor quantidade ao ácido propiônico.

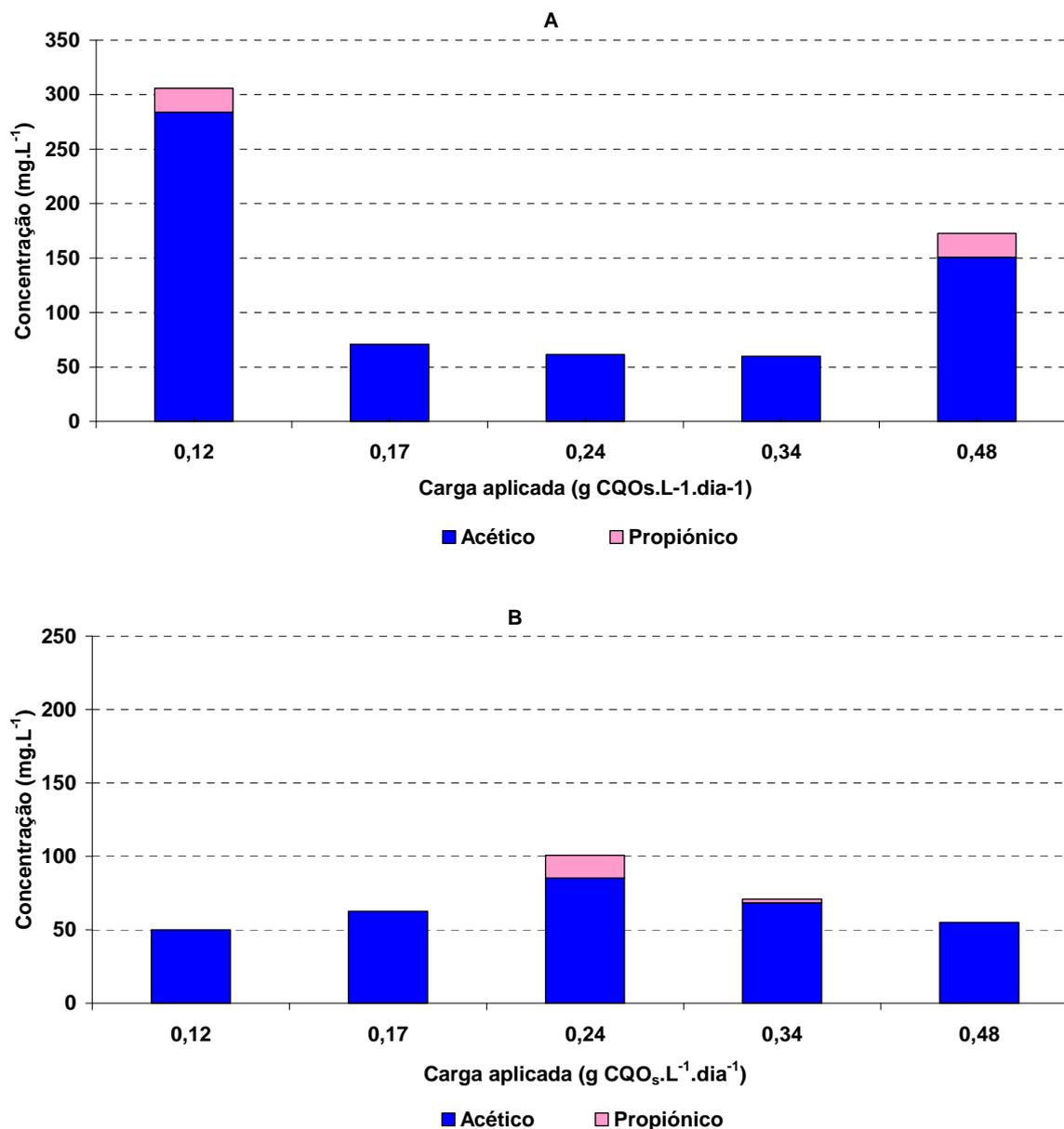


Figura 22 – Concentrações de ácidos orgânicos voláteis nos ensaios semi-contínuos realizados com uma concentração de biomassa correspondente a: A= 5g SSV.L^{-1} ; B= 10g SSV.L^{-1} .

10. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios descontínuos de biodegradabilidade permitem concluir que, para 48 horas de tempo de operação, foram obtidas remoções mais elevadas de AOX (75-80%) nos ensaios conduzidos com maior concentração de biomassa, atingindo-se um máximo para a concentração de substrato de 0,8g CQOs.L⁻¹. Não se verificou inibição pelo substrato nas concentrações testadas, contrariamente ao verificado no ensaio conduzido com concentração de biomassa mais baixa, devido provavelmente à maior disponibilidade de biomassa. No caso dos ensaios conduzidos com menor concentração de biomassa a remoção máxima (70%) foi atingida para a concentração de 1,0g CQOs.L⁻¹. Para concentrações de biomassa mais elevadas, verifica-se que a remoção de AOX é inferior para as concentrações mais baixas e é limitada por fenómenos de difusão. A remoção por biodegradação aumenta com a disponibilidade de substrato, com excepção para o ensaio realizado com menor concentração de biomassa, onde ocorre inibição na concentração de substrato mais elevada. A biomassa utilizada nos ensaios atinge a sua capacidade máxima de adsorção de AOX (cerca de 4,5mg AOX.L⁻¹), independentemente da concentração de substrato e da concentração de biomassa aplicadas.

No que diz respeito à remoção de matéria orgânica esta diminui com o aumento da concentração de substrato sendo sempre superior para o ensaio com a maior concentração de biomassa.

A biomassa usada no tratamento do efluente estudado apresentou dificuldade em degradar os compostos que compõem o efluente, uma vez que a remoção de matéria orgânica assim com a produção de metano foram mais efectivas a partir das 24 horas de operação, reflectindo um maior tempo de adaptação por parte da biomassa.

Como conclusão final dos ensaios descontínuos pode dizer-se que para elevadas concentrações de substrato é mais eficiente remover os AOX usando concentrações de biomassa superiores, para que o efeito inibitório do substrato seja minimizado.

Com uma concentração de biomassa superior (10g SSV.L⁻¹) consegue-se também obter um efluente tratado com melhor qualidade, nomeadamente no que diz respeito à quantidade de AOX presente.

Dos resultados decorrentes nos ensaios semi-contínuos conduzidos com maior concentração de biomassa, conclui-se que o aumento da carga orgânica não produz efeitos negativos nas remoções de AOX, uma vez que estas são muito idênticas (73-77%) para as maiores cargas aplicadas (superiores a 0,17g CQOs.L⁻¹ dia⁻¹). Estes

ensaios apresentam melhores eficiências de remoção do que aqueles conduzidos com menor concentração de biomassa, apesar de não se poderem comparar para as duas cargas mais baixas por falta de dados.

A quantidade de AOX adsorvido nas lamas aumentou com a carga aplicada para os dois ensaios com diferentes quantidades de biomassa. No que diz respeito à biodegradação de AOX, ambos os ensaios atingiram um máximo para a carga de 0,34g CQOs.L⁻¹ dia⁻¹.

No que diz respeito à remoção de matéria orgânica, conclui-se que quanto maior a carga aplicada menor é a remoção de matéria orgânica. Conclui-se também que para a carga máxima (0,48g CQOs.L⁻¹ dia⁻¹) as remoções obtidas são idênticas (43 e 44%), para a menor e para a maior concentração de biomassa ensaiadas.

A quantidade de metano produzida é superior nos ensaios realizados com maior concentração de biomassa, e aumentou com o aumento da carga aplicada até à carga de 0,34g CQOs.L⁻¹ dia⁻¹. Apartir desta carga há uma diminuição da quantidade de metano para os dois ensaios com diferentes concentrações de biomassa.

Como conclusão final dos ensaios semi-contínuos, verifica-se que também é o ensaio com maior concentração de biomassa que apresenta melhores resultados quer em termos de remoção de AOX quer em termos de metanização.

Como conclusão final deste trabalho pode dizer-se que a aplicação do processo de digestão anaeróbia à corrente do primeiro estágio de branqueamento de pasta é viável, obtendo-se remoções de AOX de cerca de 70%, ficando uma parte adsorvida nas lamas e outra parte sendo transformada em biogás.

11. SUGESTÕES

Considerando as condições aplicadas neste trabalho e o tipo de tecnologia usada (reactores descontínuos e semi-contínuos), pode considerar-se que o uso de outro tipo de condições bem como de outro tipo de tecnologia pode conferir melhorias às remoções de AOX obtidas. No que diz respeito ao tipo de inóculo usado, poderia ter-se optado pelo uso de um inóculo previamente aclimatado, já que segundo Krumme e Boyd (1988) o uso de um inóculo deste tipo diminui a fase lag, aumenta a velocidade de descloração, pode fazer com que surjam diferentes caminhos de degradação e ainda aumenta a diversidade de substratos que podem ser degradados. Uma outra combinação possível seria o uso de um inoculo parcialmente adaptado. Liu et al. (1991) conseguiram remoções de AOX

superiores a 75% usando 30% de lamas anóxicas condicionadas ao sistema de lamas activadas. A remoção de AOX pode ainda ser melhorada se, durante a fase de condicionamento das lamas, lhes for adicionado sulfato.

Uma outra forma de melhorar as remoções obtidas, quer de AOX quer de CQO, é adicionar ao efluente uma fonte de carbono adicional, tal como a glucose. Ali e Sreekrishnan (2000) conseguiram remoções de 73% e 66%, respectivamente para os AOX e para o CQO, através da adição de 1% w/v de glucose, enquanto que na ausência de glucose a remoção de CQO é menos de metade.

Dada a variabilidade em concentração de AOX do efluente real, e para se poder compreender melhor os mecanismos de remoção do AOX e poder inferir acerca da fraccionação destes nas correntes de saída, seria útil utilizar uma alimentação sintética. Tal permitiria também conhecer quais os compostos de AOX que seriam mais biodegradados ou adsorvidos, isto é, como variava a sua proporção no efluente tratado e nas lamas.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, M.; Sreekrishnan, T.R, *Anaerobic treatment of agricultural residue based pulp and paper mill effluents for AOX and COD removal*, Process Biochem. Vol.36, No. 1-2, pp. 25-29, 2000.
- Ali, M.; Sreekrishnan, T.R., 2001. *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review*. Adv. Environ.Res. 5. 175-196
- Allen, D.G., Liu, H.W., 1998. *Pulp mill effluent remediation*. In: Meyers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. John Wiley and sons Inc.,pp. 3871-3887.
- Andreasen K. Agertved J, Petersen JO, Skaarup H. *Improvement of sludge settleability in activated sludge plants treating effluent from pulp and paper industries*. Water Sci Technol. 1999; 40 (11-12); 215-21.
- Bajpai, P., Bajpai, P.K., 1997. *Reduction of organochlorine compounds in bleach plant effluent*. Adv. Biochem. Technol. Biotechnol. 57, 213-259.
- Beeman, R.E., Suflita, J.M., 1987. *Microbial ecology of a shallow unconfined ground water aquifer polluted by municipal landfill leachate*. Microbial. Ecol. 14, 39-54.
- Bryant, C.W.; Avenell, J.J.; Barkley, W. A.; Thut, R.N., *The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems*, Water Sci. Technol. Vol.26, No. 1-2, pp. 417- 425, 1992.
- Buzzini, A.P., Nolasco, M.A., Springer, A.M., Pires, EC., 2006. *Evaluation of aerobic and anaerobic treatment of kraft pulp mill effluent for organochlorines removal*.
- Chen, Y.; Zhan, H.; Chen, Z.; Fu, S., *Study on the treatment of the sulfide pulp CEH bleaching effluents with the coagulation – anaerobic acidification – aeration package reactor*, Water Res. Vol.37, No. 9, pp. 2106-2112, 2003.
- Clark, T., Bruce, M., Anderson, S., Slade, A., 1992. *Anaerobic treatment of bleach plant effluent: Comparison of different reactor designs*. In: APPITA Conference Proceedings. pp. 5-13
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Brasil, *Fatores que influenciam a Digestão Anaeróbia*, Nota técnica, sem data.
- Dorica, J., Elliot, A., 1994. *Contribution of non-biological mechanisms to AOX degradation attained in anaerobic treatment of bleached kraft effluent*. In: Proceedings of 1994 Environmental Conference. Tappi Press, Atlanta, GA, USA, pp. 157-165
- Ek, M., Erikson, K.E., 1987. *External treatment of bleach plant effluent*. In: Proceedings of 4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Paris, France.
- EK, M., Kolar, M.C., 1989. *Reduction of AOX in bleach plant effluents by a combination of ultrafiltration and biological methods*. In: Proceedings of 4th International Biotechnology Conference in Pulp and Paper Industry. Raleigh, North Carolina, USA, pp. 271-278

Fahmy, M.; Heinzle, E.; Kut, O.M., *Comparison of 3 anaerobic- aerobic fluidized bed biofilm systems to degrade chlorophenolic compounds in pulp bleaching effluents*, Recent Adv. Biotechnol. Vol. 26, pp. 543, 1991.

Fantroussi, S.El., Naveall, H., Agathos, S.N., 1998. *Anaerobic dechlorinating bacteria*. Biotech. Prog. 14, 167-188.

Ferguson, J.F.; Dalentoft, E., *Investigation of anaerobic removal and degradation of organic chlorine from kraft bleaching wastewaters*, Water Sci. Technol. Vol.24, pp. 241-250, 1991.

Fitzsimons, R.; Ek, M.; Eriksson, K.E.L., *Anaerobic dechlorination/ degradation of chlorinated organic compounds of different molecular masses in bleach plant effluent*, Environ. Sci. Technol. Vol.24, pp. 1744-1748,1990.

Francis, D.W., Turner, P.A., Wearing, J.T., 1997. *AOX reduction of kraft bleach plant effluent by chemical pre-treatment – pilot scale trials*. Water Res. 31 (10), 2397-2404.

Frostell, B.; Boman, B.; Ek, M.; Palvall, B.; Berglurd, M.; Lindstrom, A., *Influence of bleaching conditions and membrane filtration on pilot scale biological treatment of kraft mill bleach plant effluent*, Water Sci. Technol. Vol. 29, No. 5-6, pp. 163-167, 1994.

Fulthorpe, R.R.; Allen, D.G., *A comparison of organochlorine removal from bleached Kraft pulp and paper-mill effluents by dehalogenating Pseudomonas, Ancylobacter and Methylobacterium strains*, Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol.42, No. 5, pp. 782-789, 1995.

Ganjidoust, H., Tataumi, K., Yamagishi, T., Gohlian, R., 1996. *Effect of synthetic and natural coagulants on lignin removal from pulp and paper wastewater*. In: Proceedings of 5th IAWQ Symposium on industrial Wastewaters. Vancouver, Canada, p. 305.

Gergov, M., Priha, M.,Talka, E., valtilla, O., Kanges, A., Kukkonem, K., 1988. *Chlorinated organic compounds in effluent treatment of kraft mill*. Tappi J. (12), 175-184

Hakulinen, R.; Salkinija-Salonen, M.; *Treatment of pulp and paper industry wastewaters in an anaerobib fluidized bed reactor*, Process Biochem., pp. 18-22, 1982.

Hagblom, M., Salkinoja-salonen, M., 1991. *Biodegradability of chlorinated organic compounds in pulp bleaching effluents*. Water Sci Technol. 24 (3/4), 161-170.

Hall, E.R., Onysko, K.A., Parker, W.J., 1995. *Enhancement of bleached kraft organochloride removal by coupling membrane filtration and anaerobic treatment*. Environ. Technol. 16, 115-126

Hilleke, J., 1993. In: *Springer, A.M (Ed.), Industrial Environmental Control – Pulp and Paper industry*. Tappi press, Atlanta, GA, USA, pp. 304-343.

Holliger, C., Wolfarth, G., Diekert, G., 1999. *Reductive dehalogenation in the energy metabolism of anaerobic bacteria*. FEMS Microbiol. Rev. 22, 383-398.

Holliger, C., Shraa, G., Stams, A.J.M., Zehnder, A.J.B., 1990. *Reductive dechlorination of 1,2-dichloroethane and chloroethane by cell suspensions of methanogenic bacteria*. Biodegradation 1, 253-261.

- Hostachy, J.C., Lenon, G., Pisicchio, J.L., Coste, G., Legacy, C., 1997. *Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment*. Water Sci. Technol.35 (2-3), 261-268.
- Huynh, V.B., Chang, H.M., Joyce, T.W., Kirk., 1985. *Dechlorination of chloro-organics by a white rot fungus*. Tappi J. 68 (7), 98-102.
- Krumme, M.L., Boyd, S.A. , 1988. *Redutive dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors*. Water Res. 22, 171-177.
- Lafond, R.A., Ferguson, J.F., 1991. *Anaerobic and aerobic biological treatment processes for removal of chlorinated organics from kraft bleaching wastes*. In: Proceedings of 1991 Tappi Environmental Conference. Tappi Press, Atlanta, GA, USA, pp. 797-812
- Lee, J.W.; Peterson, D.L.; Stickney, A.R., *Anaerobic Pulp and Paper Mill Wastewaters*, Environmental Conference, 1989.
- Lee, E.G.H., Crowe, M.F., Stutz, H., 1993. *Pilot study of sequential anaerobic/aerobic biological process for dechlorination of whole mill kraft effluents*. CPPA Ann. Meeting 1993 Montreal, Canada 79 (A), 53-60.
- Lepisto, R., Rintala, J., 1994. *The removal of chlorinated phenolic compounds from chlorine bleaching effluents using thermophilic anaerobic processes*. Water Sci Technol. 29 (5-6), 373-380
- Liu, H.W., Liss, S.N., Allen, D.G., 1997. *The influence of anoxic conditioning of sludge on enhanced AOX (adsorbable organic halogen), removal in aerobic biological treatment systems*. Water Sci. Technol. 35 (2-3), 77-84.
- Maia, J.N., *Indústria da Celulose – Pasta e Papel – Notas sobre os seus Processos Tecnológicos, a Envoltente e a situação em Portugal*, 2001.
- McCarty, P.L., *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals*, Public Works, 1964.
- Messner, K., Ertler, G., Jaklin-Farher, S., 1989. *Treatment of bleach plant effluents by the MYCOPOR System*. In: Proceedings of 4th International Biotechnology Conference in Pulp and Paper Industry, Abstract of Papers. Raleigh, North Carolina, USA. Pp. 67-68.
- Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, MacGraw-Hill, 4th edition, 2003.
- Milstein, O., Haars, A., Krause, F., Huettermann, A., 1991. *Decrease of pollutant level of bleaching effluents and winning valuable products by successive flocculation and microbial growth*. Water Sci. Technol.24 (3/4), 199-206.
- Milosevich, G.M., Hill, D.A., 1991. *Reduction of AOX n bleach plant effluent by addition of mill process alkalis*. In: Proceedings of 77th Annual Meeting of Canadian Pulp and Paper Association. Montreal, Canada, pp. 309-318.
- Mobius, C.H., Helble, A., 2004. *Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of paper mill wastewaters*. Water Sci. technol. 49 (4), 319-323.
- Moiseev, A., Schroeder, H., Kotsaridou-Nagel, M., Geissen, S.U., Vogelpohl, A., 2004. *Photocatalytical polishing of paper-mill effluents*. Water Sci. Technol. 49 (4), 325-330.

Nancy, S.J, Norman, J. C.,Vandenbush, M.B., *Removing colour and chlorinated organics from pulp mill bleach plant effluent by use of Flyash*. Resour. Conserv. Recycl.10 (4), 279-299, 1996

Narbaitz RM, Droste RL, Fernandes L, Kenedy KJ, Ball D. *PACT™ Process for treatment of kraft mill effluent*. Water. Sci Technol. 35 (2-3); 277.82, 1997

Parker, W.J., Hall, E.R., Farquhar, G.H., 1991. *Dechlorination of segregated kraft mill bleach plant effluents in high rate anaerobic reactors*. In: Proceedings of 1991 Tappi Environmental Conference. Tappi Press, Atlanta, GA, USA, pp. 787-795.

Pokhrel, D.; Viraraghavan, T., *Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review*, Science of the Total Environment Vol. 333, pp. 37- 58, 2004.

Prasad, D.Y., Joyce, T.W., 1993. *Sequential treatment of E1 stage kraft bleach plant effluent*. Bioresour. Technol. 44 (2), 141-147.

Raizer-Neto, E., Pichon, M., Rouger, J., 1989. *Decreasing chlorinated organics in bleaching effluent in an anaerobic fixed bed bioreactor*. In: Proceedings of 4th International Biotechnology conference in Pulp and Paper Industry. Raleigh, North Carolina, pp.279-287.

Randle, W.G., Hall, E.R., McKinlay, A.Y., 1991. *Optimization of biological treatment systems for enhanced removal of AOX and chlorophenolic compounds*. In: Proceedings of 1991 Tappi Environmental Conference. Tappi, Press, Atlanta, GA, USA, pp. 433-443.

Rintala, J., Lepisto, R., 1993. *Thermophilic anaerobic-aerobic and aerobic treatment of kraft bleaching effluents*. Water Sci. Technol. 28 (2), 11-16

Roy-Arcand, L., Archibald, F.S., 1991. *Dechlorination of chlorophenolic compounds*. Enz.Microbial. Technol. 13, 194-203.

Speece, R.E.; MacCarty, P.L., *Nutrient Requirements and Biological Solids Accumulation in Anaerobic Digestion*, Proceedings of First International Conference on Water Pollution Research, Pergamon Press, 1962.

Savant, D.V.; Abdul-Rahman, R.; Ranade, D.R., *Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater*, Bioresource Technology Vol. 97, pp. 1092-1104, 2006.

Schnell A, Stell P, Meleer H. Hodson PV, Carey JH. *Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents: I. Removal of chlorinated organic compounds and toxicity*. Water Res. 2000a;34 (2); 493-500

Seiss, M., gahr, A., Neissner, R., 2001. *Improved AOX degradation in UV oxidative wastewater treatment by dialysis with nano-filtration membrane*. Water Res. 35 (13), 3242-3248.

Shawwa, A.R., Smith, D.W., Sego, D.C., 2001 *Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke*. Water Res. 35 (3), 745-749.

- Springer, A.M., Hand, V.C., Jarvis, T.S., 1994. *Electrochemical decolourization of bleached kraft effluents*. In: Proceedings of 1994 Tappi International Environmental Conference. Portland, OR, USA, pp.271-279.
- Sierra, R., Lettinga, G., 1990. *The methanogenic toxicity of wood resin constituents*. Biol. Wastes 33, 211-226.
- Sierra, R., Field, J.A., Kortekaas, S., Lettinga, G., 1994. *Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants*. Water Sci. Technol. 29 (5/6), 353-363.
- Stephensen, R.J., Duff, S.J.B., 1996. *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent - I. removal of carbon, colour and turbidity*. Water res. 30 (4), 781-792.
- Stuthridge TR, Mcfarlane PN. *Adsorbable organic halide removal mechanisms in a pulp and paper mill aerated lagoon treatment system*. Water Sci Technol. 1994; 29 (5-6): 195-208.
- Tezel, U., Guven, E., Erguder, T.H., Demirer, G.N., 2001. *Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA pulp and paper industry effluent*. Waste Manage. 21, 717-724.
- Thompson, G.; Swain, J.; Kay, M.; Forster, C.F., *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review*, Bioresource Technology Vol. 77, pp. 275-286, 2001.
- Torrades, F., Peral, J., Perez, M., Domenech, X., Garcia Hortal, J.A., Riva, M.C., *removal of organic contaminants in bleached kraft effluents using heterogenous photocatalysis and ozone*. Tappi J.84 (6), 63-64, 2001.
- Traunecker, J., Preuss, A., Diekert, G., 1991. *Isolation and characterization of a methyl chloride utilizing, strictly anaerobic microorganism*. Arch. Microbiol. 156, 416-421.
- Vidal, G.; Soto, M.; Field J.; Méndez-Pampín, R.; Lema, J.M., *Anaerobic biodegradability and toxicity of wastewaters from chlorine and total chlorine – free bleaching of eucalyptus kraft pulps*, Wat. Res.Vol.31, No.10, pp. 2487-2494, 1997.
- Walden, C., McLeay, D.J., McKague, A.B., 1986. *Cellulose production processes*. In The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part D (Edited by Hutzinger O.) pp. 1-34. Anthropogenic Compounds. Springer-Verlag, Berlin.
- Welander, T., 1988. *An anaerobic process for treatment of CTMP effluent*. Water Sci. Technol. 20, 143-147.
- Wilson, D.G., Holloran, M.F., 1992. *Decrease of AOX with various external effluent treatments*. Pulp pap. Canad. 93, T372-378.
- Wingate, K.G., Robinson, M.J., Stuthridge, T.R., Collins, T.J., Wright, I.J., 2001. *Colour and AOX removal from bleached kraft mill wastewater using catalytic peroxide activators*. In: Proceedings of 2001 International environmental, Health and Safety Conference and Exhibit. Tappi Press, Atlanta, GA, USA.

Yao, W.X., Kennedi, K.J., Tam, C.M., Hazlett, J.D., 1994. *Pretreatment of kraft pulp bleach plant effluent by selected ultrafiltration membranes*. *Canad. J. Chem. Eng.* 72 (6), 991-999.

Yu, P., Welander, T., 1994. Anaerobic treatment of kraft bleaching plant effluent. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40, 806-811.

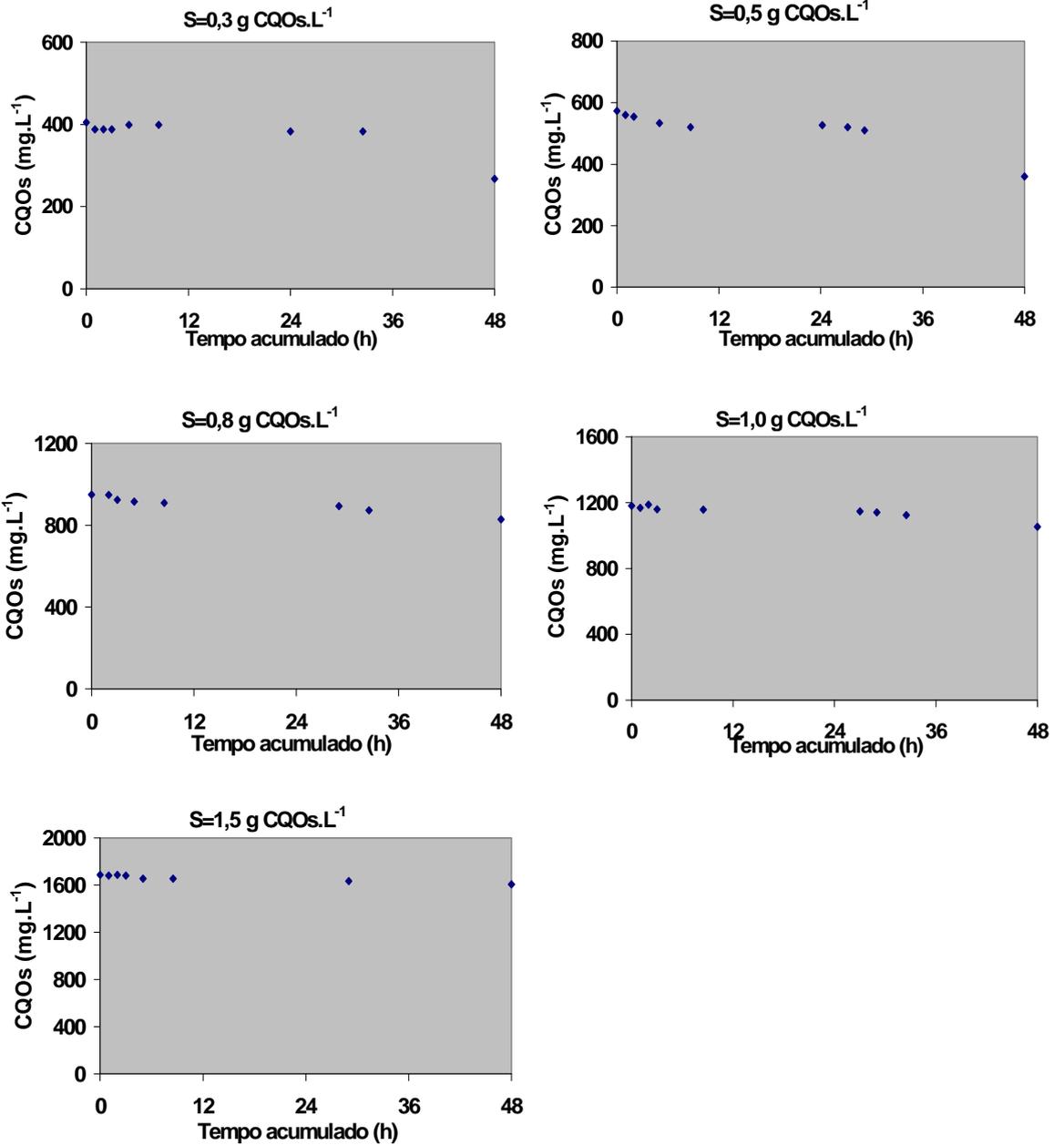
Zaidi A, Buisson H, Sourirajan S, Wood H. *Ultra-and nano-filtration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry*. *Water Sci Technol* 1998; 19:55-63

Zamoa PP, Esposito E, Pelegrinni R, Groto R, Duran N. *Effluent treatment of pulp and paper, and textile industries using immobilised horseradish peroxidase*. *Environ Technol* 1998; 19:55-63

ANEXOS

ANEXO I – Evolução do CQOs nos ensaios descontínuos (48 horas)

a) Concentração de biomassa igual a 5g SSV.L⁻¹



b) Concentração de biomassa igual a 10g SSV.L⁻¹

