

CLEUBER LÚCIO DA SILVA RODRIGUES

**MECANISMOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO
SISTEMA DE LODOS ATIVADOS DE UMA FÁBRICA DE POLPA KRAFT
BRANQUEADA DE EUCALIPTO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

CLEUBER LÚCIO DA SILVA RODRIGUES

**MECANISMOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO
SISTEMA DE LODOS ATIVADOS DE UMA FÁBRICA DE POLPA KRAFT
BRANQUEADA DE EUCALIPTO**

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

APROVADA: 25 de fevereiro de 2011.

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa

Prof. Hilario Cuquetto Mantovani

Prof^ª. Ann Honor Munteer
(Orientadora)

*Ao meu pai e amigo,
dedico esta dissertação.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades que tive na vida.

Aos meus pais pelo amor incondicional, por me mostrarem o significado destas duas palavras e por fomentarem meus sonhos.

À minha irmã, ao meu irmão e à Myriam por me apoiarem e ajudarem nas horas difíceis.

À minha família, tios, tias primos e primas por todo apoio e carinho.

À minha avó pelas palavras sempre carinhosas de conselho e preocupação.

À Professora Ann pela orientação, incentivo, confiança, dedicação, compreensão e principalmente pela amizade.

Aos Professores Jorge Colodette e Cláudio Mudado pela co-orientação.

Ao Prof. Luíz Cláudio de Almeida Barbosa pelo apoio no desenvolvimento e por valiosas discussões acerca dos resultados.

Ao Prof. Hilario Cuquetto Mantovani por aceitar o convite para participação na banca de defesa.

Ao professor Rafael pelos ensinamentos, pela amizade e pelas resenhas.

À Cenibra pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Ao Leandro bons momentos de discussão sobre o tema a ser abordado, pela confiança e pela amizade.

Aos amigos do DEMAQ Humberto, José Márcio, Silvana, Cleide, Poliana, Leonardo por todo apoio técnico.

Aos amigos da ETA, Nátaíia, Tiago, Geovana, Gisele, Vanessa, Lucas, Ligia pela grande contribuição neste trabalho.

Aos amigos do LASA José Luiz e Adalberto pelo apoio no desenvolvimento das análises cromatográficas.

Aos amigos do LCP Valéria, Ismarley, Marcelo, Mauro, Dalton, Sandra.

Aos amigos de República Demétrius, Murilo, Vitor, Caique e ao pessoal da salinha da pós João, Edgard, Isafas, Endrik, Tiago pela convivência, ajuda e pelos momentos de desconcentração.

Àqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho, meu sincero muito obrigado.

BIOGRAFIA

CLEUBER LÚCIO DA SILVA RODRIGUES, filho de Clebis Rodrigues e Conceição Imaculada da Silva Rodrigues, nasceu em Belo Horizonte, Minas Gerais, no dia 27 de abril de 1985.

Cursou o ensino fundamental em Belo Horizonte (MG), no Instituto Educacional Peter Pan (1ª a 4ª séries), Escola Estadual Cândido Portinari (5ª série), concluindo-o (6ª, 7ª e 8ª séries) no Colégio Nossa Senhora da Piedade. Em 2000, iniciou o ensino médio do Colégio Técnico da Universidade Federal de Minas Gerais, onde cursou concomitantemente o ensino técnico em química, concluído em dezembro de 2002.

Em março de 2003, mudou-se para Viçosa (MG) e ingressou no curso de graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, concluindo o curso em janeiro de 2009. Em março do mesmo ano, ingressou no curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Viçosa (MG), concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2011.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 QUÍMICA DA MADEIRA.....	3
2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE POLPA <i>KRAFT</i>	7
2.3 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE <i>KRAFT</i> BRANQUEADA	10
2.4 TRATAMENTO DOS EFLUENTES.....	13
2.5 MICROBIOLOGIA	15
2.6 SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES	17
2.6.1 <i>Definição e composição</i>	17
2.6.2 <i>Características das EPS</i>	19
3 MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 PLANO EXPERIMENTAL	24
3.2 COLETA DE AMOSTRAS	25
3.3 PRESERVAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	26
3.3.1 <i>Efluentes primário e secundário</i>	26
3.3.2 <i>Lodo biológico</i>	26
3.4 EXTRAÇÃO DE EPS	28
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTES E EPS	29
3.6 CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS	32
3.6.1 <i>Derivatização</i>	32
3.6.2 <i>Análise por CG-EM</i>	32
3.7 ESTUDO DOS MECANISMOS DE REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	33
3.7.1 <i>Tratamento físico-químico para inativação da biomassa</i>	33
3.7.2 <i>Montagem do experimento</i>	33
3.7.3 <i>Caracterização físico-química</i>	34
3.8 ESTATÍSTICA	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTES E EPS	36
4.1.1 <i>Caracterização da matéria orgânica no efluente</i>	36
4.1.2 <i>Caracterização das EPS</i>	41
4.1.3 <i>Análise dos efluentes primário e secundário e das EPS por CG-EM</i>	43
4.2 FASE 2 – ESTUDO DOS MECANISMOS DE REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	52
4.2.1 <i>Tratamento físico-químico para inativação da biomassa</i>	52
4.2.2 <i>Caracterização físico-química de efluentes</i>	53
4.2.3 <i>Caracterização das EPS</i>	58
5 CONCLUSÕES	60
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
ANEXOS	69

RESUMO

RODRIGUES, Cleuber Lúcio da Silva M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Mecanismos de remoção de compostos orgânicos no sistema de lodos ativados de uma fábrica de polpa kraft branqueada de eucalipto.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva.

A composição e capacidade de adsorção das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) do lodo ativado do sistema de lodos ativados de uma fábrica de polpa *kraft* branqueada de eucalipto foram investigadas. Amostras de efluente primário e secundário e do lodo biológico foram coletadas mensalmente ao longo de cinco meses. Os efluentes foram caracterizados quanto aos valores das demandas química (DQO) e bioquímica (DBO₅) de oxigênio, carbono orgânico dissolvido (COD), halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX), lignina solúvel em ácido (LSA), fenóis e absorvância ultravioleta específica (SUVA₂₅₄). Extratos das EPS do lodo biológico foram preparados e caracterizados quanto aos teores de proteínas, carboidratos e COD. A identificação dos principais compostos presentes nos efluentes e nos extratos de EPS foi realizada por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-EM). Um estudo laboratorial também foi realizado para avaliar a importância relativa da degradação e adsorção para a remoção das diferentes classes de compostos orgânicos no tratamento biológico aeróbio. Os resultados da caracterização mostraram o perfil de remoção da matéria orgânica no sistema de tratamento. Houve remoção de 85, 78 e 40% para DBO₅, DQOs e COD, respectivamente. Elevada remoção (40%) também foi conseguida para o AOX. A relação SUVA₂₅₄ apresentou um ligeiro aumento de 1,13 para 1,43 (L/mg.m). A caracterização das EPS do lodo do sistema de tratamento da fábrica mostrou que as proteínas (19,9 mg/g SSV) representaram 3,5 vezes mais massa das EPS do que os carboidratos (6,1 mg/g SSV), o conteúdo de COD total foi 6,0 mg/g SSV. Os ácidos octadeca-9,12-dienóico e hexadecanóico foram identificados em extratos de EPS, evidenciando importância da participação dos exopolímeros na adsorção dos poluentes, já que estes extrativos lipofílicos da madeira não foram degradados durante o tratamento biológico, pois puderam ser identificados com as mesmas estruturas no efluente secundário.

Nos estudos de adsorção da matéria orgânica, os valores de COD, LSA e fenóis totais foram significativamente menores após o tratamento com biomassa ativa (AE) do que após os tratamentos com biomassa inativa (IE) e sem biomassa (SE). Para a DQO e os extrativos, não foi observada diferença significativa entre os tratamentos AE, IE e SE, embora houvesse uma tendência de menores valores desses parâmetros após o tratamento AE. A relação proteína/carboidratos foi de 5,65, 6,95 e 6,05, para AE, IE e o controle, respectivamente. Os valores médios dos parâmetros encontrados no estudo laboratorial foram superiores aos resultados obtidos na caracterização das EPS do lodo sistema de tratamento da fábrica. Através dos experimentos foi possível verificar a propriedade adsortiva das EPS.

ABSTRACT

RODRIGUES, Cleuber Lúcio da Silva M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2011. **Removal mechanisms of organic compounds in a eucalyptus bleached kraft pulp mill activated sludge plant.** Adviser: Ann Honor Mounter. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Cláudio Mudado Silva.

The composition and adsorptive capacity of extracellular polymeric substances (EPS) in a eucalyptus bleached kraft pulp mill activated sludge plant were investigated. Samples of primary and secondary effluents and activated sludge were collected over five months. Effluents were characterized by quantifying dissolved organic carbon (DOC), chemical (COD) and biological (BOD) oxygen demands, adsorbable organic halogen (AOX), acid soluble lignin (ASL), and specific absorbance (SUVA₂₅₄). EPS extracted from sludge were characterized in terms of protein, carbohydrates and DOC. The samples were analyzed by GC-MS to identify the main compounds present in effluents and in EPS extracts. In addition, a laboratory study was conducted to assess the relative importance of degradation and adsorption as removal mechanisms of organic matter in aerobic biological effluent treatment. The characterization results showed the profile of organic matter removal in the treatment system, with removal efficiencies of 85, 78 and 40% for BOD₅, DOC and COD, respectively. High removal (40%) was also achieved for the compounds measured as AOX. The SUVA₂₅₄ relationship increased slightly from 1.13 to 1.43 (L / mg.m). The characterization of EPS from the treatment plant sludge showed that proteins (19.9 mg / g VSS) represented 3.5 times more mass than carbohydrates (6.1 mg / g VSS), the DOC content was 6.0 mg / g VSS. Octadeca-9,12-dienoic and hexadecanoic acids were identified in EPS extracts, indicating the importance of participation of exopolymers in the adsorption of pollutants, since these lipophilic wood extractives were not degraded during the biological treatment and were identified with the same structures in the secondary effluent. In the organic matter adsorption study, the values of DOC, phenols and ASL were significantly lower after treatment with active biomass (AE) than after treatment with inactive biomass (IE) and without biomass (SE). COD and extractives showed no significant difference between AE, IE and SE

treatments, although there was a tendency towards lower values of these parameters after AE treatment. EPS protein/carbohydrate ratios were 5.65, 6.95 and 6.05 for AE, IE and the control treatment, respectively. Average parameter values found in the laboratory study were higher than those found in the characterization of the EPS from the treatment plant sludge. The adsorptive capacity of EPS was verified from the results obtained in this study.

1 Introdução

A indústria de celulose e papel representa um dos mais expressivos setores para a economia brasileira. No entanto, esta atividade industrial se apresenta como grande consumidora de água e, conseqüentemente, geradora de grandes volumes de efluente rico em matéria orgânica, parte dela recalcitrante. São misturas complexas, constituídas de inúmeras substâncias geradas a partir da degradação da lignina, carboidratos e extrativos derivados da madeira, além de reagentes químicos utilizados durante o processo de produção da polpa celulósica.

Os processos biológicos são utilizados, quase exclusivamente, para a remediação das águas residuárias geradas pela indústria de celulose e papel, pois, muitas vezes, são suficientes para enquadrar os efluentes dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente.

Não obstante serem amplamente removidos durante o tratamento biológico, alguns compostos ainda podem ser encontrados em quantidades consideráveis, pois possuem caráter recalcitrante e tem remoção limitada nos tratamentos convencionais aplicados. Além disso, tais compostos podem vir a se acumular no meio ambiente, e assim apresentar risco aos organismos aquáticos.

O material biológico gerado do tratamento das águas residuárias contém uma grande quantidade de matéria orgânica proveniente do metabolismo dos microrganismos participantes das diversas etapas do processo de tratamento. Esse material possui estrutura polimérica, e encontra-se acumulado na superfície externa da membrana celular, sendo constituída de uma variedade de compostos orgânicos, principalmente carboidratos, proteínas, substâncias húmicas e ácidos nucléicos. Na literatura, é descrito através de denominações como: polímeros extracelulares, biopolímeros, exopolissacarídeos ou *extracellular polymeric substances* (EPS).

Essas substâncias são importantes para a compreensão dos fenômenos associados à técnica de tratamento de efluentes baseada em processos biológicos, pois estão diretamente ligadas às propriedades de sedimentação e desaguamento do lodo, participam ativamente na formação dos flocos e na

manutenção dos agregados microbiológicos, além de participarem nas atividades metabólicas, nutricionais e na regulação da difusividade na matriz microbiológica.

As normas ambientais e as pressões impostas pela sociedade têm feito com que fábricas de celulose e papel enquadrem seus efluentes a padrões de qualidade melhores. Por isso, a busca de um melhor entendimento e de novas ou mais eficientes tecnologias de tratamento de efluentes é de grande importância para combater a deterioração da qualidade da água. Desta forma, este trabalho teve como objetivo principal verificar a importância relativa da adsorção nos exopolímeros celulares e da degradação biológica para a remoção dos compostos recalcitrantes no sistema de tratamento biológico de lodos ativados de uma fábrica de polpa *kraft* branqueada. Os objetivos secundários foram identificar a natureza dos compostos possivelmente adsorvidos e verificar se a adsorção depende de células ativas do floco biológico.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Química da madeira

As fibras de celulose podem ser preparadas a partir da grande maioria das plantas na natureza, tais como madeiras, palhas e gramíneas, bambus, canas e juncos. No entanto, a madeira é a fonte de fibras mais relevante na indústria de celulose e papel (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). No Brasil, a quase totalidade da produção se dá a partir da celulose da madeira de eucalipto. Essa madeira de fibra curta permite, devido a boa aclimação às condições brasileiras, que a colheita seja realizada em até sete anos (SOUZA, 2008).

A parede celular da madeira é constituída por macromoléculas de polissacarídeos (celulose, hemicelulose) e lignina. Os constituintes intercelulares da madeira são os compostos de massa molar baixa e são denominados genericamente de extrativos. Algumas substâncias solúveis em água, como os sais inorgânicos, também estão presentes na madeira (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

Por sua estrutura química, a celulose é definida como um polissacarídeo linear, formado por unidades do monossacarídeo β -D glicopiranosose que se ligam através dos carbonos 1 e 4, conforme apresentado na Figura 1. As ligações entre essas unidades são as responsáveis pela rigidez e pela formação da fibra vegetal (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000; MOMENTI, 2006; SILVA, 2007; RUAS, 2008).

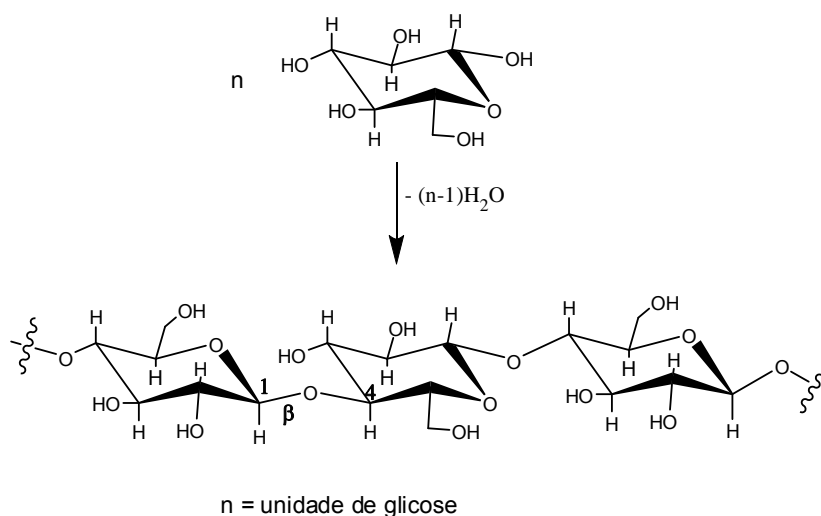


Figura 1 – Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D glicose (SJÖSTRÖM, 1993).

Ao contrário da celulose, que é um polímero com monômeros apenas de glicose, as hemiceluloses são constituídas de diferentes unidades de carboidratos, compreendendo-se em polímeros ramificados de baixa massa molar. Os carboidratos que integram estes polímeros são unidades de D-glicose, D-galactose, D-xilose, D-manose e L-arabinose. Além desses, estão presentes ácidos D-glicurônico, D-galacturônico e D-4-O-metilglicurônico (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000; FREIRE *et al.*, 2003). Os polissacarídeos mais importantes entre as hemiceluloses são as glicuronoxilanas, as galactoglicomananas (Figura 2), as arabinoglicuronoxilanas (Figura 3), as glicomananas e as arabinogalactanas.

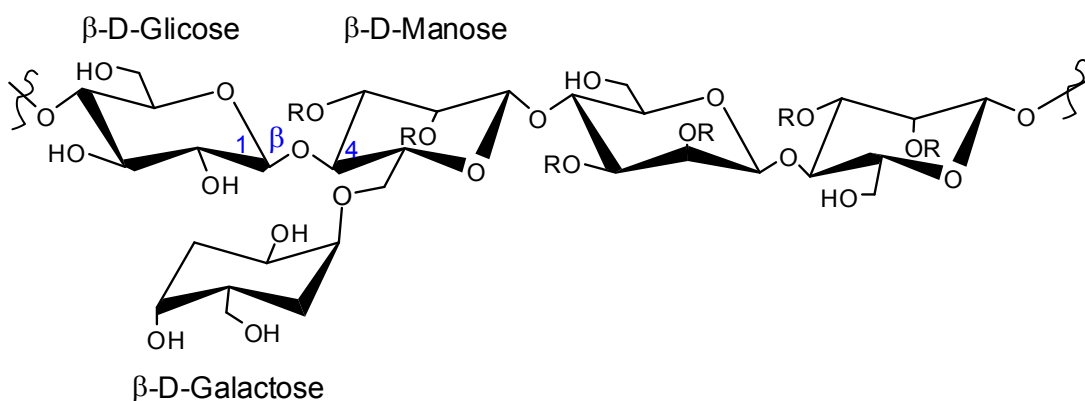


Figura 2 – Estrutura de uma galactoglicomanana (PERISSOTTO, 2005).

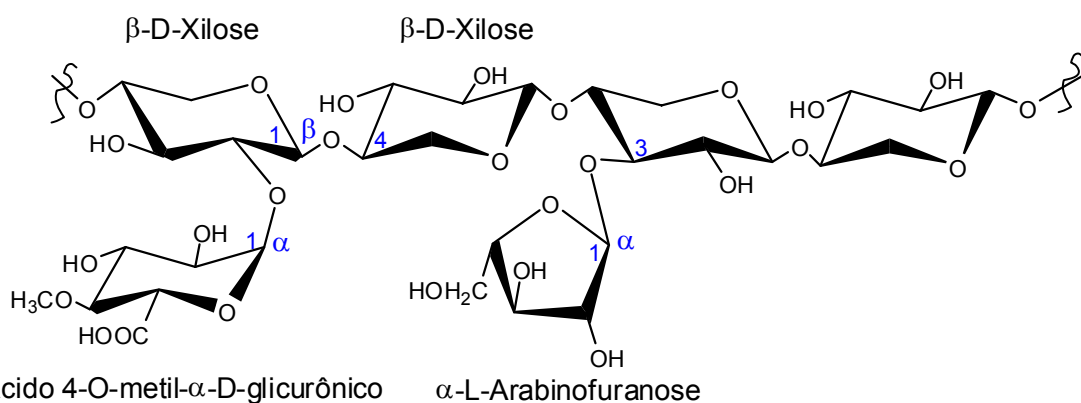
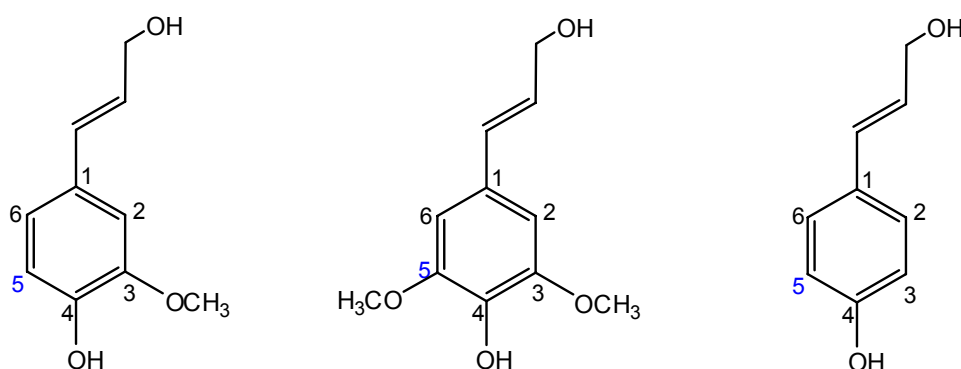


Figura 3 – Estrutura de uma arabinoglicuronoxilana (PERISSOTTO, 2005).

A lignina é essencialmente um polímero aromático amorfo natural que tem funções de dar rigidez e unir as fibras da madeira. É proveniente da condensação desidrogenativa de três alcoóis precursores: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico (Figura 4), que formam as unidades

estruturais de fenilpropanoides substituídas, guaiacil, siringil e p-hidroxifenil, respectivamente. A lignina é também responsável pela coloração da fibra. Pode ser quebrada em unidades menores por reação com ácidos ou álcalis. As espécies monoméricas são unidas por ligações carbono-carbono (C-C) e ligações carbono oxigênio (C-O-C) (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000). As estruturas de lignina siringil, por não possuírem o carbono reativo C5 disponível para reação na etapa de polimerização durante a biossíntese da lignina, apresentam estrutura química menos condensada e, em função disso, sua presença favorece a deslignificação pelo licor *kraft* (GOMIDE *et al.*, 2005).



Àlcool *trans*-coniferílico

Àlcool *trans*-sinapílico

Àlcool *trans*-p-cumárico

Figura 4 – Estruturas dos alcoóis precusores das ligninas.

Os extrativos são componentes da madeira que são solúveis em água ou em solventes orgânicos. Nessa categoria está incluída uma variedade de compostos, como os ácidos resinosos, os ácidos graxos, os compostos terpenóides e esteróis, além dos alcoóis (Figura 5) (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000; MOMENTI, 2006; SILVA, 2007; RUAS, 2008). Os materiais solúveis em água incluem sais, carboidratos simples, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas. Os principais carboidratos livres encontrados nos extrativos podem ser a glicose, frutose e arabinose (FREIRE *et al.*, 2003).

A composição dos extrativos pode variar, em proporções significativas, entre diferentes espécies de madeira e também dentro das diferentes partes da árvore. Além disso, pode haver mudanças significativas em quantidade e composição dos extrativos ao se considerar os procedimentos que antecedem

o processo de fabricação da polpa, como a época de colheita, a forma de transporte e a estocagem da madeira (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

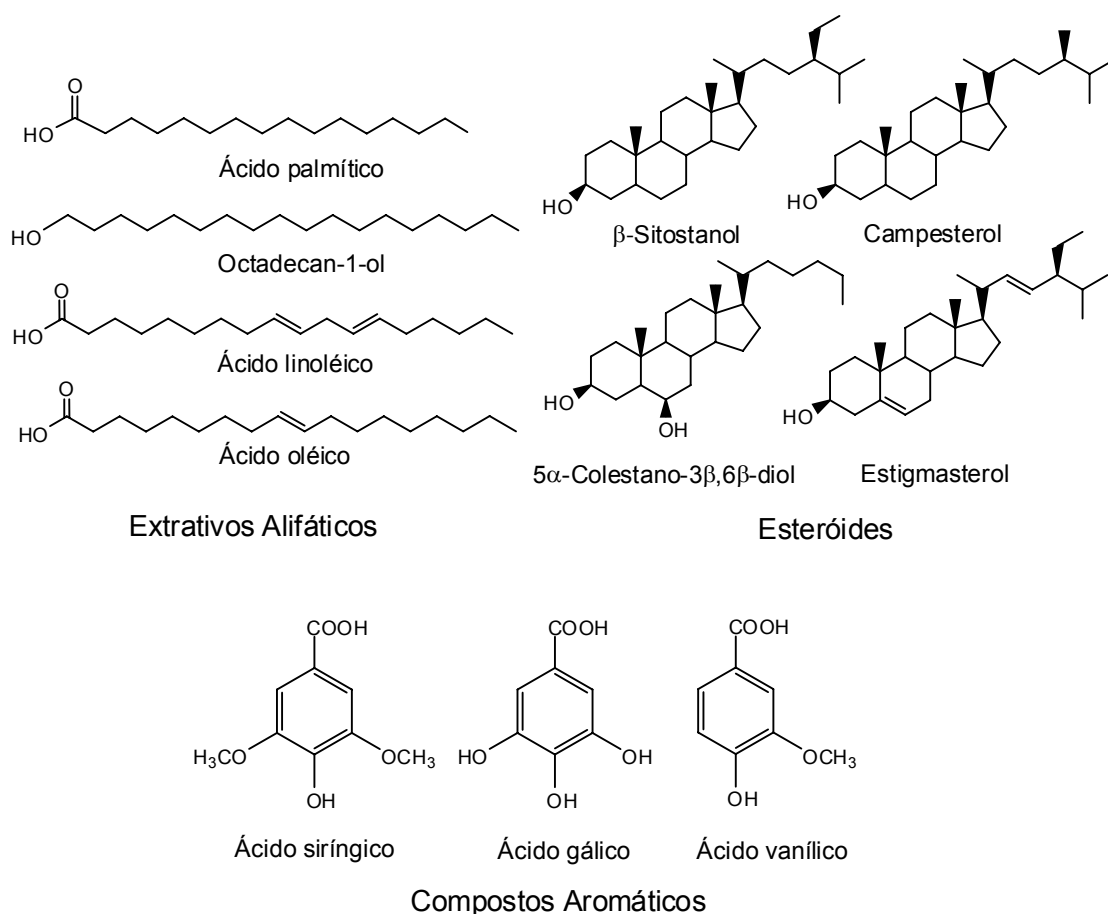


Figura 5 – Estrutura de alguns extrativos encontrados na madeira de eucalipto (SILVÉRIO, 2008).

Gomide *et al.* (2005) analisaram os clones de *Eucalyptus sp.* de última geração pertencentes às principais empresas de polpa celulósica do Brasil. As informações geradas da caracterização da composição química dos clones está apresentada de maneira resumida na Tabela 1. Os clones estudados apresentam qualidade tecnológica em função principalmente das características anatômicas e químicas favoráveis a polpação, conseguidas por melhoramento genético.

Por sua vez, a composição química da madeira é essencial para o entendimento do comportamento deste material ou compósito natural em todo o processo de fabricação da polpa celulósica bem como no tratamento dos efluentes gerados pelo processo.

Tabela 1– Características químicas dos clones de *Eucalyptus* sp. das principais empresas de polpa celulósica do Brasil (adaptado de Gomide *et al.*, 2005)

Clone	Espécies	Holocelulose (%)		Lignina Klason (%)		Relação Siringil/ Guaiacil	Extrativos (%)	
		Celulose	Hemiceluloses	Solúvel	Insolúvel		Álcool/ Tolueno	Dicloro metano
A	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	44,4	20,5	27,0	3,5	2,2	4,13	0,18
B	<i>E. grandis</i> (híbrido)	48,6	21,6	22,4	5,1	2,5	1,76	0,10
C	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	47,4	18,6	27,1	3,5	2,3	2,88	0,14
D	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	49,7	19,6	24,9	3,3	2,1	1,99	0,06
E	<i>E. grandis</i>	44,1	21,9	26,4	3,7	2,5	3,37	0,20
F	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	46,7	23,2	24,2	3,3	2,2	2,12	0,40
G	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	45,0	21,8	24,8	4,4	2,2	3,54	0,50
H	<i>E. grandis</i>	43,9	20,6	28,6	3,1	2,0	3,30	0,38
I	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	45,8	22,4	24,2	3,6	2,8	3,52	0,40
J	<i>E. grandis</i> x <i>urophylla</i>	44,1	22,0	26,0	3,9	2,4	3,45	0,13

2.2 Processo de fabricação de polpa kraft

Para a fabricação industrial de polpa celulósica, ocorrem basicamente os processos de polpação, branqueamento e formação das folhas de celulose. O processo produtivo consiste na transformação da madeira em material fibroso e separação das fibras celulósicas dos demais constituintes do vegetal, em particular da lignina que atua como agente cimentante, ligando as células entre si. A transformação da madeira em fibras de celulose individualizadas pode ocorrer por métodos químicos, mecânico ou semi-químico, resultando na formação da denominada pasta, polpa ou celulose industrial. A produção de polpa *kraft* branqueada utiliza soluções alcalinas para dissolver a lignina e outras partes não celulósicas da madeira, sendo, portanto, um processo químico. A polpa celulósica obtida é, então, submetida a tratamento posterior a fim de se obter um produto adequado, principalmente, à fabricação de papel (SOUZA, 2008).

O início do processo de fabricação da polpa *kraft* acontece com a chegada da matéria-prima constituída de toras de madeira no pátio de madeira da indústria. As toras são processadas em descascadores para a retirada da casca da madeira e para a remoção de sujeira. As cascas são encaminhadas

para a caldeira de biomassa visando à geração de energia para a fábrica ou, eventualmente, as toras são descascadas ainda no campo e as casca utilizadas como composto orgânico para a reposição nutricional do solo.

Após a retirada da casca da madeira, as toras são transformadas em cavacos de pequenas dimensões os quais facilitam a impregnação do licor de cozimento que contem os reagentes necessários ao processo. Os cavacos são selecionados em função do tamanho nas frações de aceite, sub ou superdimensionado (MIELI, 2007).

A polpação, ou cozimento, consiste no tratamento termoquímico dos cavacos pelo licor de cozimento, constituído por uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio na proporção 5/1, aproximadamente. A digestão ocorre sob pressão e temperatura na faixa de 160 a 180°C para que ocorra a individualização da celulose e de outros componentes da madeira. A massa escura obtida ao final do cozimento é constituída pela polpa marrom e pelo licor negro, os quais são enviados aos lavadores onde são retirados os resíduos de licor negro da polpa, recuperando o máximo possível da soda usada no cozimento e a parcela de madeira que se transformou em líquido. Tal procedimento é necessário uma vez que, após o cozimento, a pasta celulósica apresenta coloração escura com pequenos pedaços de madeira não cozidos. Além disso, como a pasta pode estar impregnada com licor preto, a lavagem facilita o processo de branqueamento, reduzindo o consumo de alvejantes e, conseqüentemente tornando o efluente mais limpo (SOUZA, 2008; MIELI, 2007).

O licor negro residual, que contém parte da madeira que foi degradada durante a digestão e os reagentes de cozimento é enviado a plantas de evaporação para que o licor possa ser concentrado e, então, queimado numa caldeira de recuperação e dessa forma, os materiais combustíveis presentes neste licor são utilizados para gerar vapor. Parte deste vapor é dirigida para produzir energia necessária à produção de polpa celulósica (MIELI, 2007).

Os sais de sódio presentes no licor negro fundem por ação do calor gerado na combustão, dando origem a uma massa formada essencialmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio. Essa massa é dissolvida em licor branco ou em água. A matéria insolúvel é removida e o licor clarificado resultante é submetido a um tratamento com cal viva (óxido de cálcio), onde se

forma hidróxido de cálcio. Ocorre também a reação entre o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio, formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio. Dessa forma, se obtém uma mistura de licor branco com lamas de cal (essencialmente carbonato de cálcio). Após a clarificação da mistura, tem-se um licor branco clarificado que é enviado de volta para o digestor do processo de polpação. As lamas resultantes são calcinadas num forno, após desidratação e espessamento, fechando o processo (ou ciclo) de recuperação dos produtos químicos (SOUZA, 2008; MIELI, 2007). Esta característica incrementa a viabilidade do processo *kraft* de polpação.

A polpa obtida do cozimento passa, geralmente, por uma etapa de pré-branqueamento que comumente é feito com a aplicação de oxigênio à polpa. Essa técnica apresenta a vantagem de reduzir em quantidades significativas a lignina da polpa celulósica e, conseqüentemente, reduzir os agentes necessários no processo de branqueamento subsequente, além de diminuir a quantidade de subprodutos nos efluentes gerados neste estágio.

Ao branqueamento, cabe o papel de remoção de substâncias que absorvem luz (cromóforos) ainda impregnada na polpa, através de oxidação e/ou extração destas por reagentes apropriados. Os cromóforos são substâncias como a lignina residual, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e íons metálicos (SIXTA, 2006).

Os oxidantes mais comuns no branqueamento são: dióxido de cloro (ClO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio (O_2), e ozônio (O_3), no caso das polpas químicas. O branqueamento, via de regra, é realizado em seqüências de estágios múltiplos ou simples com combinações distintas de reagentes. Uma seqüência de branqueamento pode ser classificada em duas etapas: (1) o pré-branqueamento, onde ocorre maior parte da deslignificação, e (2) o branqueamento final, onde ocorrem deslignificação e alvejamento da polpa (DENCE e REEVE, 1996).

O tipo e número de estágios de branqueamento da polpa *kraft* é determinado pela conjunção de diversos aspectos, dentre os quais destacam-se a finalidade da polpa branqueada, a quantidade de cromóforos da polpa marrom indicada pelo número kappa, a alvura a ser atingida, o tipo de fibra além dos fatores relacionados a proteção ambiental (MIELI, 2007).

As etapas seguintes ao branqueamento são secagem, embalagem e estocagem. A secagem da polpa celulósica é feita em máquina de secagem. Posteriormente é embalada ou enviada para as máquinas de papel, no caso de fábricas integradas.

2.3 Efluentes da indústria de celulose *kraft* branqueada

As particularidades das águas residuárias da fabricação da polpa celulósica se relacionam, tipicamente, do tipo de madeira, tipo de processo, tecnologia aplicada, controle operacional, recirculação de efluentes e quantidade de água incorporada no processo (THOMPSON *et al.*, 2001; PIRES e BUZZINI, 2001; POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). Independente do processo de fabricação utilizado, os efluentes são misturas complexas, consistindo de inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da madeira durante a produção da polpa (PIRES e BUZZINI, 2001).

Geralmente, a composição do efluente pode ser caracterizada em termos biológicos e químicos. A forma mais comum de descrever a composição de efluentes é determinar a quantidade de material suspenso e dissolvido, subdivididos em frações orgânicas e inorgânicas (DAHL, 1999).

O material suspenso é constituído, principalmente, de fibras, pedaços de fibras e aditivos utilizados no branqueamento. A quantidade de sólidos em suspensão no efluente é tipicamente encontrado na faixa de 20-200 mg L⁻¹, dos quais cerca de 80-90% podem ser removidos por purificação externa (DAHL, 1999).

Na etapa de produção de cavacos, há geração de efluentes líquidos, fundamentalmente quando realizado por via úmida (SOUZA, 2008). No entanto, no Brasil, o descascamento é feito a seco nas indústrias de polpa *kraft* e, portanto, esse não contribui significativamente na geração de efluentes líquidos (MIELI, 2007). Tipicamente, os efluentes nesta etapa do processo podem ser tratados por meio de métodos simples, como decantação e reaproveitados na lavagem de pátios e outros fins não potáveis (SOUZA, 2008).

O branqueamento responde pela geração da maior fração dos efluentes líquidos de uma indústria de celulose, ainda hoje, apesar do uso de novas técnicas, seqüências e reagentes (MIELI, 2007).

A matéria orgânica dissolvida nos efluentes de branqueamento consiste de várias espécies de compostos orgânicos provenientes principalmente das matérias-primas. Podem ser divididos em: alta massa molar (AMM) e baixa massa molar (BMM). O material orgânico de alta massa molar ($MM > 1000$) é atribuído principalmente a lignina fortemente oxidada, com altos teores de estruturas olefínicas e grupos carboxílicos. Os oligossacarídeos e/ou polissacarídeos são principalmente decorrentes das hemiceluloses. Estes compostos são responsáveis por grande parte da demanda química de oxigênio, pelos compostos orgânicos clorados e por uma parte significativa da cor dos efluentes. O material orgânico de baixa massa molar ($MM < 1000$) pode ser classificado em três grupos: ácidos, compostos fenólicos e compostos neutros. Os compostos fenólicos e alguns dos ácidos são produtos de degradação e fragmentos oxidados originários da lignina residual na polpa (DAHLMAN e MÖRK, 1993; SAVANT, ABDUL-RAHMAN, RANADE, 2006). Outros compostos, como resinas e ácidos graxos, terpenos e esteróis são resíduos de extrativos carregados para o branqueamento junto com a polpa (DAHLMAN e MÖRK, 1993).

Apesar do ciclo de recuperação ser essencialmente fechado, desvios não intencionais do licor negro e outros efluentes para o sistema de tratamento da fábrica fazem parte dos processos normais de operação, como paradas e partidas programadas de equipamentos (evaporadores, caldeira, caustificador, forno de cal) para manutenção. As principais fontes de poluição hídrica nessa etapa do processo são os condensados contaminados, ricos em material orgânico, especialmente metanol e compostos reduzidos de enxofre, provenientes dos digestores, dos evaporadores e das unidades de recuperação. Podem ser tratados por meio de arraste por vapor em colunas de destilação (*stripping*), de forma a serem reutilizados em outras etapas do processo ou enviados para a estação de tratamento de efluentes (SOUZA, 2001).

Embora a maioria dos efluentes setoriais das fábricas de polpa celulósica não seja agudamente tóxicos a biota no corpo d'água receptor, estes podem causar problemas reprodutivos em peixes e provocar mudanças em sua estrutura populacional. A presença de esteróides naturais da madeira, tais como α - e β -sitosterol, é capaz de interferir com o sistema endócrino dos peixes expostos e esses efluentes (ESKELINEN, 2010).

Os compostos de BMM são os principais responsáveis pelos efeitos de mutagenicidade e bioacumulação, devido à sua característica de hidrofobicidade e pela facilidade de penetrar nas membranas celulares dos seres vivos. Por sua vez, os componentes de AMM são geralmente inativos biologicamente e têm pouca contribuição na toxicidade e mutagenicidade, sendo responsáveis, por outro lado, pela natureza refratária dos efluentes (SAVANT, ABDUL-RAHMAN, RANADE, 2006).

Compostos organoclorados presentes nos efluentes de branqueamento podem incluir clorofenóis, clorobenzenos, cloroguaicóis, dibenzofuranos, dibenzodioxinas, dentre outros (SAVANT, ABDUL-RAHMAN, RANADE, 2006).

Devido ao grande número de compostos orgânicos presentes no efluente de branqueamento, não se costuma quantificar todos esses individualmente em análises de rotina. Em vez disso, parâmetros como a demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), haletos orgânicos adsorvíveis (AOX) e carbono orgânico total (COT) são usados para medir a quantidade total de material orgânico. Além desses parâmetros, a cor pode ser usada para indicar a quantidade de material orgânico no efluente de branqueamento (DAHL, 1999).

A Tabela 2 apresenta a quantidade de efluente líquido gerado em cada setor de uma fábrica, em termos de volume, sólidos suspensos, DBO₅ e AOX por tonelada de polpa celulósica produzida.

Tabela 2 – Caracterização dos efluentes líquidos gerados no processo de produção de celulose kraft (SOUZA, 2001)

Etapas de produção	Volume (m³ tsa⁻¹)	Sólidos Suspensos (kg tsa⁻¹)	DBO₅ (kg tsa⁻¹)	AOX (kg tsa⁻¹)
Preparação da madeira	1,3-6,0	1,0-3,0	0,1-5,0	-

Digestor	1,2-2,0	0,3-0,6	0,8-1,2	-
Linha de fibras	3,0-7,0	3,5-6,0	5,0-8,0	-
Evaporação	0,5-2,0	0,1-0,5	0,2-1,0	-
Caldeira de recuperação	1,0-2,0	0,5-1,0	0,5-1,0	-
Calcificação	1,0-2,0	2,0-4,0	-	-
Branqueamento	15-30	3,0-5,0	3,5-5,0	0-7,0
Secagem	4,0-7,0	2,0-3,5	0,5-2,0	-

O conteúdo inorgânico total dissolvido nos efluentes pode ser facilmente descrito por meio da medição do teor de cinzas. Os elementos inorgânicos mais comuns nos efluentes são o sódio, enxofre e cloreto, que se originam principalmente a partir dos reagentes de cozimento e de branqueamento. O efluente também contém grandes quantidades de cálcio, magnésio, potássio e silício e menores concentrações de manganês, ferro, alumínio, cobre e bário, advindos principalmente da matéria-prima. Além de cátions e ânions cloreto, o efluente de branqueamento de polpa *kraft* contém diversas outras espécies de ânions como sulfato, carbonato, nitrato, fosfato, acetato e oxalato, que juntos podem formar alguns compostos insolúveis e causar sérios problemas de incrustações nos equipamentos (DAHL, 1999).

2.4 Tratamento dos efluentes

Os recentes desenvolvimentos no tratamento de águas residuárias da fabricação de celulose e papel mostraram aplicação bem sucedida de métodos de tratamento biológico de ordem física, química e, bem como a combinação de métodos diferentes em série (SINGHAL e THAKUR, 2009).

Os métodos de tratamento utilizados, reportados na literatura, são filtração em membranas, adsorção em carvão ativado, processos eletroquímicos, ultra-som, processos oxidativos avançados utilizando dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) sob irradiação UV/solar, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton (H₂O₂ / Fe²⁺), UV, UV/H₂O₂, foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺), ozonização e peroxizônio (ozônio/H₂O₂), dentre outros. Alguns desses estudos têm otimizado as condições de funcionamento para o tratamento de efluentes (SINGHAL e THAKUR, 2009).

No entanto, dentre os vários processos de tratamento de efluentes supracitados, poucos são comumente adotados na indústria de celulose e papel, especialmente para o tratamento avançado, pois se apresentam como tecnologias com custos de instalação e operação elevados. Os tratamentos que são normalmente utilizados nas fábricas objetivam: o resfriamento e a remoção de sólidos grosseiros, em caráter preliminar; a remoção de sólidos em suspensão, por meio de decantação por gravidade ou por flotação; e a remoção da matéria orgânica biodegradável, por meio de um tratamento biológico, no qual, tipicamente, o sistema de lodos ativados é utilizado. Esse conjunto de tratamentos é, na maior parte dos casos, suficiente para enquadrar os efluentes dentre os padrões estabelecidos para o lançamento em corpos receptores, de acordo com a legislação vigente (THOMPSON, 2001; POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

O processo de lodos ativados baseia-se na oxidação da matéria orgânica por bactérias aeróbias e facultativas em reatores biológicos, seguido de decantação. A suspensão de microrganismos, ou lodo ativado, depois de decantado retorna ao reator biológico onde, em fase endógena, é misturado ao efluente bruto rico em compostos orgânicos, aumentando assim a eficiência do processo (METCALF e EDDY, 2003). Em sua variante básica, o sistema é constituído de um reator, ou tanque de aeração, e de um decantador. No reator acontece a remoção da matéria orgânica. O metabolismo do substrato orgânico leva ao desenvolvimento dos microrganismos que se aglutinam formando uma unidade estrutural denominada floco, que é posteriormente separada na unidade de decantação. Uma boa separação depende das características dos flocos formados (von SPERLING, 1997). O excesso de lodo, decorrente do crescimento biológico, é extraído do sistema sempre que a concentração de sólidos (flocos) ultrapassa os valores ótimos de operação. Os valores típicos de operação se encontram na faixa 1500-3500 mgSSV L⁻¹.

Todavia, esse processo apresenta algumas desvantagens, como a de produzir lodo como subproduto em grandes quantidades e necessitar de aeração, que aumenta os custos energéticos e pode volatilizar alguns organoclorados. O lodo gerado em excesso é um material com alto teor de sólidos e que requer tratamento adequado e a sua disposição final ainda não

tem uma solução satisfatória, principalmente com relação ao aspecto econômico (MOMENTI, 2008).

O sistema de lodos ativados é capaz de remover a maioria dos extrativos da madeira por diferentes mecanismos, sejam eles degradação ou modificação da estrutura do composto, por adição ou remoção de grupos funcionais, ou adsorção biológica. Em algumas situações, no entanto, a remoção pode ocorrer parcialmente, fazendo com que o tratamento não tenha maiores efeitos sobre a estrutura dos extrativos (KOSTAMO *et al.*, 2004). A fração dos extrativos da madeira e seus metabolitos não removidos do efluente podem vir a interagir com sedimentos, mesmo em quantidades mínimas, ao serem lançados no corpo de água receptora. A dissolução desses compostos a partir de sedimentos contaminados pode ocorrer, por exemplo, devido à erosão ou a dragagem de sedimentos (LEIVISKÄ, 2006).

Mounteer *et. al* (2005) mostraram maior remoção de DQO, DBO, COT e AOX de baixa massa molar durante o tratamento biológico aeróbio. Todavia, os efluentes estudados apresentaram aumento de cor nessa fração após o tratamento com lodos ativados em escala laboratorial.

Segundo Sponza (2003), as cloroligninas presentes nos efluentes de fábricas de polpa *kraft* branqueada são de alta massa molar e acarretam grandes problemas para o tratamento biológico. Os grupos fenólicos, presentes na estrutura da lignina, são citados por serem os principais responsáveis pela característica refratária e tóxica dos efluentes de indústrias de celulose. Por sua rigidez, a lignina residual ocasiona uma característica recalcitrante nos efluentes, permanecendo praticamente inalterada após o tratamento biológico.

2.5 Microbiologia

Dentre a população biológica presente no sistema de lodos ativados, as bactérias constituem o grupo mais importante, por serem responsáveis pela degradação da matéria orgânica afluente. As bactérias usam a matéria orgânica para obter a energia necessária para o crescimento e manutenção da massa celular. Uma fração do material orgânico é oxidada em produtos de baixa energia (NO_3^- ; CO_2 , SO_4^{2-}) enquanto outra fração é assimilada como

material celular (METCALF e EDDY, 2003). Gêneros bacterianos tipicamente encontrados incluem: *Pseudomonas*, *Zooglea*, *Schromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium*, *Klebsiella* e bactérias nitrificantes como *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Formas filamentosas podem estar também presentes. Também são encontrados protozoários (segundo grupo mais numeroso após as bactérias) ciliados, flagelados e amebas, além de micrometazoários (anelídeos, rotíferos, nematóides e tardígrados). Estes atuam como polidores do efluente, consumindo bactérias dispersas que não floculam e flocos biológicos que não sedimentam, sendo sua presença um indicativo das condições de depuração do sistema (CETESB, 2000).

A comunidade estabelecida nesse sistema é dinâmica e fundamental ao tratamento, sendo que cada espécie tem sua importância para o funcionamento adequado do sistema. A estrutura dessa comunidade está diretamente ligada às condições operacionais e com a qualidade e volume de afluente. Mudanças nas condições ambientais provenientes da composição do afluente do reator, ou mesmo da operação da estação, podem levar a alterações na comunidade do lodo, influenciando os processos de biodegradação e, portanto, reduzindo a qualidade do efluente tratado (CETESB, 2000).

Smith *et al.* (2003) monitoraram a comunidade bacteriana em um sistema de lodos ativados de uma fábrica de celulose e papel, durante um período de 55 dias, que incluiu operação normal, assim como 11 dias de uma parada de operação para a manutenção do sistema e subsequente partida (*start-up*).

Os autores utilizaram a análise de espaçadores intergênicos de RNA ribossômico (RIS), um método de análise de comunidades microbianas que fornece um meio de comparar diferentes ambientes ou condições de tratamento sem o viés imposto por abordagens dependentes de cultura. O polimorfismo das impressões digitais foram muito semelhantes (57-88% de similaridade) durante todo o período do estudo. A análise das bibliotecas de clones de amplicons de RIS-rRNA indicou que membros da Proteobacteria, como os gêneros *Paracraurococcus* e *Acidovorax*, bem como bactérias verdes não sulfurosas, associadas ao gênero *Roseiflexus*, foram consistentemente predominante na comunidade. Os estudos sugeriram que a composição da comunidade bacteriana no sistema de tratamento foi estável durante a

operação normal, bem como durante a parada e partida, coincidindo com a estabilidade funcional, uma vez que houve a remoção consistente e quase completa da DBO no período.

Ainda sobre este estudo, a comparação com sistemas de tratamento de fábricas de celulose diferentes renderam impressões digitais diferentes (9-17% similar), e suas bibliotecas de clones tinham filotipos predominantes distintos.

As condições que levam ao crescimento aglomerado dos microrganismos ainda não estão bem esclarecidas (VON SPERLING, 1996). Entende-se que a estrutura do floco é dividida em dois níveis: macroestrutura e microestrutura. A macroestrutura é responsável pela estruturação do floco, sendo formada principalmente por bactérias filamentosas. A microestrutura é constituída por bactérias formadoras do floco, bem como protozoários, micrometazoários e fungos que se aderem aos exopolissacarídeos, presentes na forma de cápsula ou camada gelatinosa (VON SPERLING, 1996).

2.6 Substâncias poliméricas extracelulares

2.6.1 Definição e composição

Agregados microbiológicos como biofilmes, flocos e lodo são mantidos unidos em uma matriz gelatinosa tridimensional pelas EPS (FLEMMING e WINGENDER, 2002). Este é um termo geral e abrangente para representar as diferentes classes de macromoléculas, tais como polissacarídeos, proteínas, ácidos nucléicos, lipídios e outros compostos poliméricos presentes no interior dos vários agregados microbianos. Essas substâncias representam o material de construção que permite que as células mantenham um microconsórcio estável onde são estabelecidas relações sinérgicas.

Nielsen e Jahn (1999) propuseram que todos os polímeros fora da parede celular, que não estão diretamente ancorados à membrana externa ou camada de proteína de mureína, devem ser EPS. Esta definição ampla torna os resultados dos estudos das EPS imprevisíveis e controversos. Na verdade, as EPS são principalmente secreções de alta massa molecular de microrganismos e os produtos de lise celular e hidrólise de macromoléculas (SHEN *et al.*, 2010). Além disso, a matéria orgânica presente nos efluentes

também pode ser adsorvida na matriz das EPS (NIELSEN e JAHN, 1999; LIU e FANG, 2003).

Devido a atividade metabólica das células e das substâncias presentes na matriz polimérica, gradientes se desenvolvem e criam diferentes habitats em curtas distâncias, permitindo que uma grande variedade de organismos se estabeleça e se desenvolva nos agregados. Como muitos dos microrganismos produzem suas EPS específicas, pode-se inferir que as matrizes desses agregados terão características das mais diversas, resultando na formação de diferentes exopolímeros (FLEMMING e WINGENDER, 2002). Fatores como as condições de cultivo, fase de crescimento, tipo de biorreator e método de extração podem influenciar a composição das EPS (NIELSEN *et al.*, 1997; MAYER *et al.*, 1999). Os carboidratos e proteínas são normalmente considerados os principais componentes das EPS. As substâncias húmicas também podem ser um componente chave das EPS no lodo em reatores de tratamento biológico de águas residuárias, responsável por aproximadamente 20% do montante total (FRØLUND *et al.*, 1996).

Segundo Lapidou e Rittmann (2002), as formas de EPS que existem fora das células podem ser subdivididas em EPS vinculadas (*bound EPS*) e EPS solúveis. Na primeira subdivisão enquadram-se os materiais ligados às células, fraca ou fortemente, como as bainhas (revestimentos), polímeros capsulares, géis condensado, polímeros e materiais orgânicos aderidos. A segunda subdivisão se refere às macromoléculas solúveis, colóides e limos.

Esses dois tipos de EPS podem ser separadas por centrifugação, sendo que as substâncias do sobrenadante são as EPS solúveis e aquelas que formam os *pellets* microbianos são as EPS vinculadas. No entanto, suas origens não são bem conhecidas ainda. Embora a interação entre EPS solúveis e células seja muito fraca, a literatura aponta que as EPS solúveis também apresentam grande relevância sobre as atividades microbianas e características superficiais dos agregados microbiológicos (SHENG e YU, 2007 citados por SHEN *et al.*, 2010).

A estrutura das EPS vinculadas é geralmente representada por modelo de dupla camada (Figura 6) (NIELSEN e JAHN, 1999). A camada interna é

composta de EPS fortemente vinculadas (*tightly bound EPS*, TB-EPS), que têm uma certa forma e estão ligadas de forma estável à superfície da célula. A camada externa, que consiste de EPS vinculada fracamente (*loosely bound*, LB-EPS), é uma camada solta e dispersa sem um limite bem definido. O conteúdo das LB-EPS nos agregados é sempre menor do que o de TB-EPS (LI e YANG, 2007; SHENG *et al.*, 2006a).

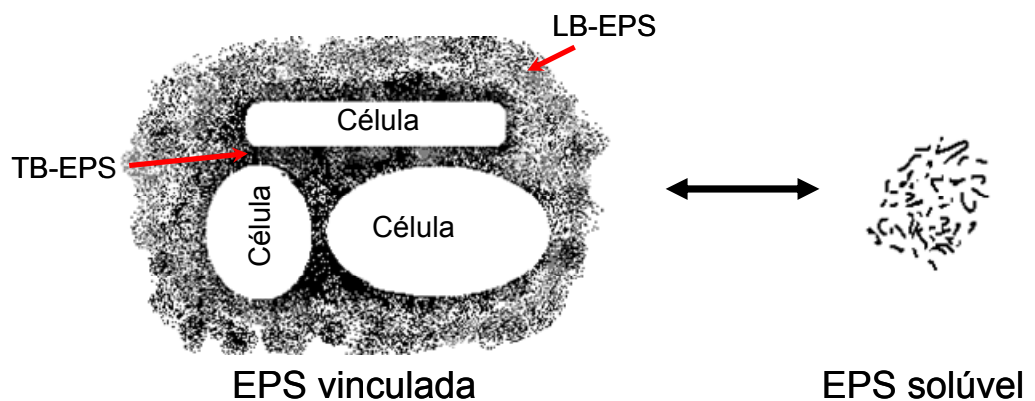


Figura 6 – Modelo das estruturas das EPS fortemente e fracamente vinculadas e solúvel (adaptado de NIELSEN e JAHN, 1999).

2.6.2 Características das EPS

As EPS em agregados microbianos possuem muitos grupos ionizáveis (por exemplo, carboxilas, grupos fosfóricos, sulfidrilas, hidroxilas e grupos fenólicos) e grupos apolares (por exemplo, regiões aromáticas e alifáticas de proteínas e regiões hidrofóbicas de carboidratos) (FLEMMING e LEIS, 2002). A presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos nas moléculas de EPS indica o seu comportamento anfotérico.

A capacidade das EPS de formar ligações é considerada elevada devido aos grupos carboxila e hidroxila das proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos presentes, que são capazes de complexar metais pesados (FLEMMING e LEIS, 2002). Comte *et al.* (2006) atribui à fração solúvel das EPS uma maior capacidade de adsorção de metais pesados do que as EPS vinculadas do lodo por conter maior proporção de proteínas.

Os domínios hidrofóbicos em EPS favorecem a adsorção de poluentes orgânicos tais como fenantreno, benzeno, ácidos húmicos e alguns corantes (SHENG *et al.*, 2010). Sheng *et al.* (2010) cita que Jorand *et al.* (1998)

utilizaram resina adsorvente XAD[®] para separar as frações hidrofílicas e hidrofóbicas das EPS e descobriram que cerca de 7% era hidrofóbico e consistia, principalmente de proteínas, enquanto o fração hidrofílica consistiu principalmente de carboidratos. A análise dos monossacarídeos e de aminoácidos nas EPS após hidrólise revelou que aproximadamente 25% dos aminoácidos eram carregadas negativamente e cerca de 24% eram hidrofóbicos (DIGNAC *et al.*, 1998 citados por SHENG *et al.* 2010). A relação hidrofobicidade/hidrofilicidade de EPS é capaz de influenciar significativamente a hidrofobicidade dos agregados microbianos e sua formação em biorreatores, assim como é determinante para a caracterização das EPS como sítios de sorção de poluentes orgânicos (FLEMMING e LEIS, 2002; LIU e FANG, 2003).

As EPS também podem ser usadas por bactérias como fontes de carbono e energia. Isso pode ser evidenciado em reatores biológicos alimentados com enzimas que degradam proteínas e carboidratos. Zhang e Bishop (2003) revelaram que algumas bactérias em lodos ativados podem utilizar os exopolímeros excretados por outras bactérias para manter sua atividade metabólica, principalmente em condições de escassez de nutrientes. Entretanto, Laspidou e Rittmann (2002) revelaram que certos exopolímeros não são degradados pelos microrganismos. Adicionalmente, Park e Novak (2007) relataram que as EPS extraídas por diferentes métodos apresentavam diferentes biodegradabilidades. Em sistemas de tratamento, as parcelas não-degradáveis ou menos degradáveis das EPS podem permanecer no processo e deteriorar a qualidade do efluente final.

Os exopolímeros desempenham um papel chave na estrutura, na função, nas propriedades e no desenvolvimento dos agregados microbiológicos. A matriz formada por essas substâncias exerce múltiplas funções nos agregados, dentre as quais se incluem a adesão, estruturação, proteção. Adicionalmente, a transferência de material no interior dos agregados pode ser fortemente influenciada pelos exopolímeros. Geralmente, os coeficientes de difusão das EPS são inferiores aos da água, o que significa que as EPS podem influenciar a assimilação de nutrientes e substratos e a eliminação de produtos metabólicos (FLEMMING e WINGENDER, 2002).

A estrutura dos agregados microbiológicos é um importante aspecto que governa a estabilidade dos flocos no processo de separação sólido/líquido em sistemas de tratamento biológico de águas residuárias. A estabilidade é definida como a capacidade dos microrganismos agregados em resistir ao cisalhamento hidrodinâmico e mecânico (SHENG e YU, 2006). As EPS estão intimamente envolvidas na estrutura dos agregados microbianos e nas interações entre as células, pois formam a matriz do agregado. No entanto, outros fatores também contribuem para a estabilidade dos agregados, tais como as ligações iônicas através das EPS, interações eletrostáticas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio que se estabelecem no interior das estruturas (ADAV *et al.*, 2008).

A capacidade de floculação de agregados microbianos é fundamental no processo de lodos ativados para a obtenção de um efluente com baixa turbidez e elevada qualidade. As interações entre EPS e células têm um efeito significativo sobre a capacidade de floculação microbiana (MORGAN *et al.*, 1990). As EPS são capazes de formar fortes interações com íons multivalentes (por exemplo, Ca^{+2} e Mg^{+2}) e, assim, melhorar a floculação dos agregados microbianos. Em contrapartida, um aumento na concentração de cátions monovalentes em lodos ativados deteriora a qualidade do lodo e estrutura dos flocos (KARA *et al.*, 2008).

Um maior teor de EPS no agregado resulta em uma maior estabilidade (Mikkelsen e Nielsen, 2001). Sheng *et al.* (2006) propuseram que os agregados tinham uma estrutura de múltiplas camadas com duas regiões distintas, conforme ilustrado na Figura 7.

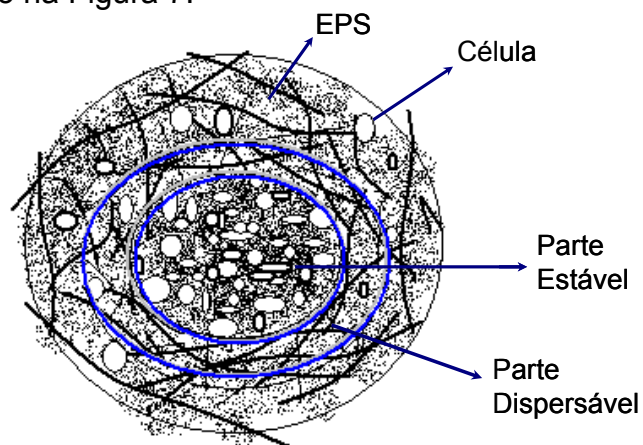


Figura 7 – Modelo das estruturas dos agregados em camadas múltiplas (SHENG *et al.*, 2006).

A região exterior seria uma parte dispersável, na qual as células do agregado seriam mantidas unidas por EPS prontamente extraíveis (LB-EPS). A região interior seria uma parte mais estável unida por EPS não facilmente extraíveis (TB-EPS). Após ser submetida às forças de cisalhamento a região externa se dispersaria expondo a região estável. Assim, as LB-EPS também possuem uma estreita relação com a estabilidade do agregado.

Os agregados microbiológicos tendem a se desestruturar após a remoção de proteínas de sua superfície. Higgins e Novak, (1997) mostraram que a adição de uma pequena quantidade de protease em um reator conduziu à desestruturação do floco, enquanto a adição de uma enzima de degradação de carboidratos resultou em menor interferência estrutural. Esses resultados apontam à influência dos componentes individuais das EPS na floculação.

Há relatos na literatura que as EPS têm um efeito negativo sobre a sedimentabilidade dos agregados microbianos. Como as EPS são carregadas negativamente, uma elevada concentração de EPS aumenta a carga superficial dos microrganismos, o que resulta em um aumento das forças repulsivas entre as células e uma diminuição na sedimentabilidade dos agregados (MORGAN *et al.*, 1990). A LB-EPS é dita como principal responsável pelo efeito negativo sobre a sedimentabilidade do lodo, e o aumento do teor de LB-EPS pode trazer mais água para o interior dos agregados e, portanto, produzir flocos altamente porosos com uma baixa densidade (YANG e LI, 2009).

No espessamento e desidratação do lodo, os exopolímeros apresentam-se novamente como fator chave dos processos, devido às interações eletrostáticas e as ligações de hidrogênio que se estabelecem entre os componentes das EPS e as moléculas de água (HOUGHTON *et al.*, 2001; MIKKELSEN e KEIDING, 2002). Normalmente, a pressão de filtração é o que proporciona a desidratação do lodo. A resistência específica ou tempo de sucção capilar é comumente utilizado para caracterizar a capacidade de desaguamento de lodo através da prensa. Um aumento de EPS, geralmente, conduz a uma pior capacidade de desaguamento do lodo, possivelmente

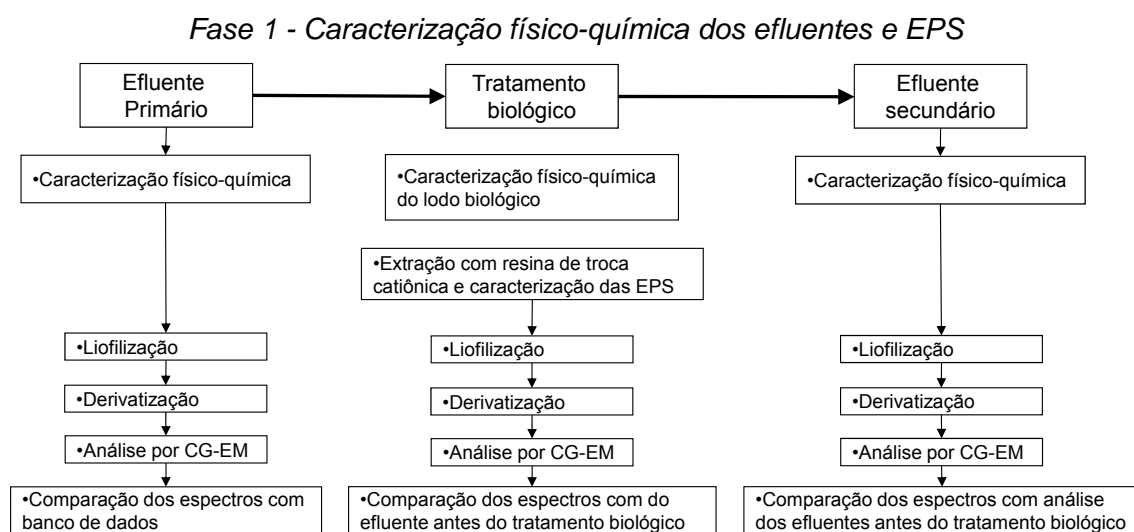
porque a força estérica que é gerada pelas EPS impede o contato entre as células. Além disso, as macromoléculas de EPS causam a retenção de mais água nos flocos e, conseqüentemente, aumentam a quantidade de água intersticial dos flocos.

No entanto, alguns estudos têm mostrado que a capacidade de desidratação de lodo biológico melhora à medida que aumenta o teor de EPS. Um teor de EPS maior proporcionaria aos lodos ativados uma menor sensibilidade ao cisalhamento e menor grau de dispersão, levando a uma boa capacidade de desaguamento (MIKKELSEN e KEIDING, 2002). Houghton *et al.* (2001) propuseram que o efeito das EPS sobre a capacidade de desaguamento de lodo depende do seu teor no lodo. Os autores sugeriram que teores mais baixos de EPS seriam mais benéficos para floculação, pois as células se vinculariam mais fortemente. Em teores mais elevados, tendo ultrapassado um determinado limiar, a quantidade de água que foi retida pela EPS aumentaria significativamente e resultaria em menor capacidade de secagem do lodo.

3 Material e Métodos

3.1 Plano experimental

O trabalho foi dividido em duas fases: 1) Caracterização físico-química de efluentes de uma fábrica de polpa *kraft* branqueada e das EPS extraídas do lodo biológico do sistema de tratamento dessa fábrica e 2) Estudo laboratorial dos mecanismos de remoção da matéria orgânica no efluente de uma fábrica de polpa *kraft* branqueada. A primeira fase consistiu no monitoramento das características do sistema industrial de lodos ativados e, principalmente, das características das EPS do lodo biológico e dos compostos associadas a essa matriz microbiológica. A segunda fase consistiu da avaliação da importância dos diferentes mecanismos de remoção da matéria orgânica - volatilização, biodegradação e adsorção pela biomassa (lodo biológico) – no tratamento biológico aeróbio dos efluentes. A Figura 8 apresenta de modo simplificado o plano experimental.



Fase 2 – Estudo laboratorial dos mecanismos de remoção da matéria orgânica

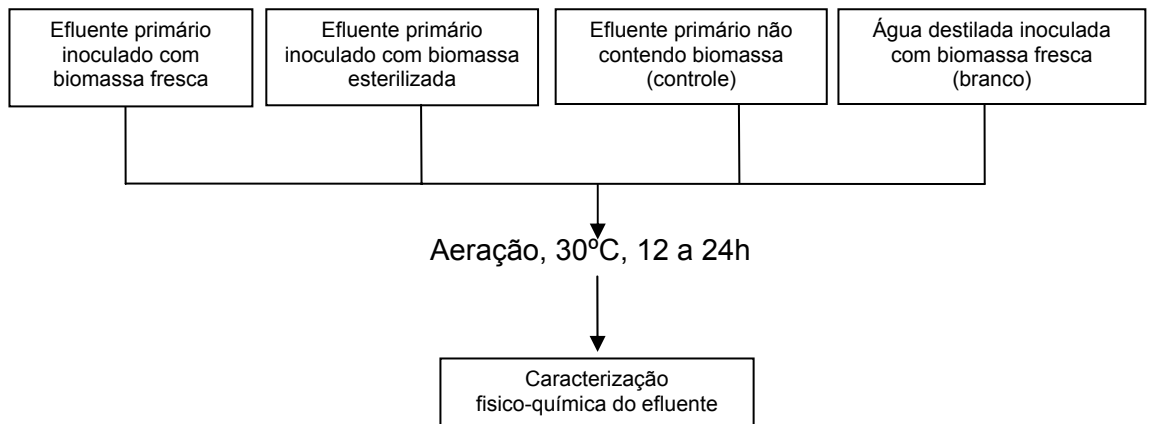


Figura 8 – Plano experimental simplificado.

3.2 Coleta de amostras

As coletas dos efluentes utilizados neste trabalho foram realizadas na unidade industrial da Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA), situada no município de Belo Oriente, MG. Nessa fábrica, após passarem pelo tratamento preliminar e primário, os efluentes são resfriados e seguem para correção de pH e adição de nutrientes, para posterior tratamento biológico em sistema de lodos ativados, seguido do lançamento no rio Doce.

Os pontos de coleta de efluentes estão identificados na Figura 9. Foram caracterizados os efluentes antes do tratamento biológico (efluente primário), lodo biológico da linha de recirculação no sistema de lodos ativados e após o tratamento biológico (efluente secundário), pontos de coleta 1, 2 e 3, respectivamente. Aproximadamente 20 litros de amostra eram coletados por ponto.

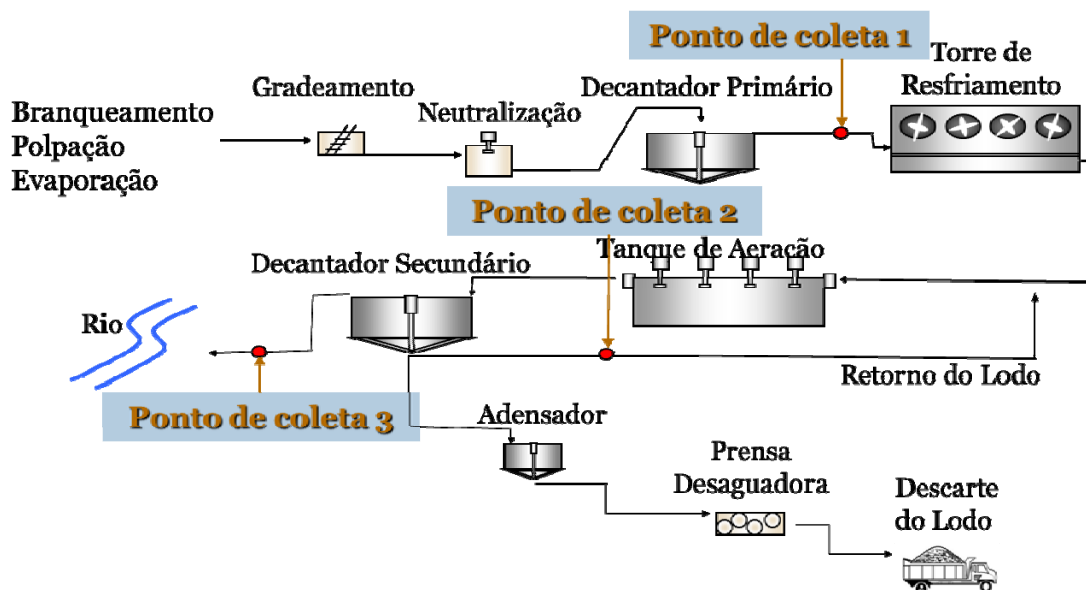


Figura 9 – Fluxograma simplificado do sistema de tratamentos de efluentes da fábrica com localização dos pontos de coletas de amostras de efluentes (1 e 3) e lodo biológico (2).

As coletas ocorreram entres os meses de março e novembro de 2010, em duas campanhas distintas. A primeira, para a caracterização das EPS no sistema de tratamento da fábrica (fase 1), ocorreu nos meses de março, abril, junho, agosto e setembro, não mais que uma vez por mês. A segunda, para o estudo laboratorial (fase 2), ocorreu nos meses de setembro, outubro e novembro por duas vezes ao mês. Ao final foram realizadas onze coletas. Durante as coletas, a fábrica operava normalmente.

3.3 Preservação e preparo das amostras

3.3.1 Efluentes primário e secundário

Após a coleta, os efluentes foram desaerados, por meio de borbulhamento de nitrogênio, e acondicionados em câmara fria, a 4°C, até sua utilização. Antes de serem utilizadas, as amostras dos efluentes foram filtradas em papel de filtro qualitativo.

3.3.2 Lodo biológico

As amostras de lodo biológico eram mantidas sob aeração através de aeradores com pedras porosas, por um período de até 24 horas antes da realização das análises. Eventualmente, para os ensaios da fase 2, foi necessário adicionar solução ($0,130 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 e $0,715 \text{ mol L}^{-1}$ de uréia) de dois em dois dias (1,3 mL de solução/L de lodo) e adicionar efluente primário para a nutrição da comunidade microbiana do lodo, por até cinco dias, até a realização das análises.

3.3.2.1 Lodo para extração de EPS

Antes da extração de EPS, as amostras de lodo foram lavadas e preparadas conforme o seguinte procedimento.

- 200 mL (4 x 50 mL) de lodo foram acondicionados em tubos Falcon de 50 mL ;
- As amostras foram centrifugadas (Eppendorf Centrifuge 5810), a 2430 g (4.000 rpm) durante 20 minutos, até completa remoção de sólidos em suspensão do sobrenadante;
- O sobrenadante era descartado e o *pellet*, ressuspendido em 50 mL de solução tampão (fosfato de potássio, pH 7) para lavagem do lodo;
- Após a agitação manual do tubo até completa homogeneização dos pellets, a amostra era novamente centrifugada, sob as condições já citadas. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes;
- Após a última centrifugação, o pellet era novamente suspenso em 50mL da solução tampão-fosfato para a extração de EPS.

3.3.2.2 Lodo para estudo de mecanismos de remoção (fase 2)

Para os ensaios da fase 2, as amostras de lodo foram lavadas, concentradas e preparadas conforme a descrição a seguir.

- Seis litros do lodo foram homogeneizados por 5 min e, posteriormente, separados em três provetas de 2 L e deixados em repouso por uma hora. O volume de lodo decantado era registrado.
- O sobrenadante de cada proveta era descartado e o lodo decantado combinado em recipiente contendo a solução tampão de lavagem (NaCl

0,02 mol.L⁻¹ e NaHCO₃ 0,004 mol.L⁻¹) na proporção 1:1. Essa mistura foi agitada manualmente por 10 minutos.

- O conteúdo foi retornado às provetas de 2 L e deixado em repouso por uma hora.
- O sobrenadante de cada proveta foi novamente descartado, e o lodo decantado centrifugado (Eppendorf Centrifuge 5810) durante 15 minutos a 610 g (2000 rpm).
- O sobrenadante foi descartado e o *pellet*, ressuspendido na solução tampão NaCl/NaHCO₃ até seu volume original (aproximadamente 2 L).
- As etapas de centrifugação e lavagem foram repetidas por mais uma vez e o lodo ressuspendido na solução tampão até uma concentração final de 10.000 mg L⁻¹ de sólidos em suspensão voláteis (SSV).

3.4 Extração de EPS

O procedimento para a extração de EPS foi embasado no estudo de Frølund *et al.* (1996), adaptado às condições operacionais/ambientais do laboratório. A extração de EPS foi realizada com resina de troca catiônica (*Dowex Marathon C*[®], 20–50 mesh, forma sódica, *Sigma Aldrich*), em temperatura ambiente por 1 h (200 rpm, mesa agitadora), seguido de centrifugação (2x) a 4° C, 20.000 g por 20 min. Utilizou-se a relação de 70g resina/g SSV.

O sobrenadante, contendo as EPS extraídas, foi então congelado, junto com amostras dos efluentes pré e pós-tratamento biológico, para posterior liofilização e preparação para análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-EM).

O efeito da extração das EPS sobre o lodo biológico foi registrado por microscopia óptica utilizando-se o microscópio Olympus CX41-PH-III, com sistema de câmera colorida digital Olympus E-330. O software utilizado para a aquisição das imagens foi o Imagem-Pro Express 6.0.

As amostras foram examinadas em lâminas de vidro, coloridas com tinta nanquim preta, em constraste de fase, conforme descrito por Jenkins *et al.* (1993).

3.5 Caracterização físico-química de efluentes e EPS

Os parâmetros físico-químicos de caracterização dos efluentes foram quantificados antes e após o tratamento biológico, por métodos padronizados dispostos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1998), exceto onde indicado. Os parâmetros quantificados foram:

pH/Condutividade: Medições em aparelhos (pHmêtro Digimed DM-2, condutivímetro Digimed DM-3) previamente calibrados com soluções padrão.

Demanda Química de Oxigênio solúvel (DQOs): Método colorimétrico a 600 nm após refluxo fechado. A DQO é o parâmetro relacionado com a quantidade de matéria orgânica susceptível à oxidação, em meio ácido, por agente químico com caráter fortemente oxidante, o dicromato, sendo expresso o dicromato consumido em termos de oxigênio equivalente.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅): Método Winkler modificado pela azida. A DBO₅ é o parâmetro relacionado com a quantidade de matéria orgânica, presente em uma amostra, degradada pela ação oxidativa de microrganismos aeróbios, que consomem o oxigênio presente na amostra durante um período de cinco dias, à temperatura de 20°C.

Carbono Orgânico Dissolvido (COD): Após filtragem das amostras em papel qualitativo, o teor de carbono dissolvido foi quantificado em analisador automático (Shimadzu TOC-V CPN, Tóquio, Japão), através da combustão da amostra e medição do CO₂ resultante.

Halógenos Orgânicos Adsorvíveis (AOX): Quantificados pela adsorção em carvão ativado e subsequente combustão e titulação dos íons cloreto gerados, utilizando um analisador automático (Euroglas 1600, Delft, Holanda). O AOX é reportado como a soma geral dos halogênios orgânicos adsorvíveis, não sendo específico para o cloro, mas para todos os halogênios (F, Cl, Br, I), mas devido

a origem das amostras (indústria de polpa celulósica branqueada), os compostos orgânicos são quase na sua totalidade, ligados ao cloro.

Extrativos: A extração dos componentes lipofílicos das amostras, filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45µm, foi realizada por extração líquido-líquido de alíquotas de 50 mL de efluente com diclorometano (DCM, 3 x 15 mL), em modificação do método descrito por Freire *et al.* (2006).

Absorbância em comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS: A absorbância das amostras filtradas, antes e após extração em DCM, foram determinadas em espectrofotômetro (UV-VIS SPEKOL 1300, Analytik Jena, Alemanha), de acordo com o método proposto por Chaparro (2010). As amostras foram diluídas em solução ácida – H₂SO₄ 3%, para atingir valores de absorbância de até 0,9 cm⁻¹. As absorbâncias foram determinadas nos comprimentos de onda: 346 nm (ácidos lignosulfônicos), 280 nm (derivados da lignina), 215 nm e 205 nm (lignina residual) e 254 nm (compostos cromóforos com duplas ligações conjugadas). A partir dos valores de absorbância das amostras as seguintes relações foram obtidas.

▪ Absorção específica na UV (*Specific ultraviolet absorption* – SUVA₂₅₄) – É definida como a absorbância da amostra a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido (Equação 1).

$$SUVA = \frac{UV_{254}(\text{cm}^{-1})}{\text{COD}(\text{mg.L}^{-1})} \times 100 \text{ L}(\text{mg.m})^{-1} \quad (1)$$

▪ Lignina solúvel em ácido (LS) – A concentração de lignina solúvel foi calculada conforme descrito por (GOLDSCHIMID, 1971) empregando a Equação 2.

$$LS = \frac{4,53A_{215} - A_{280}}{300} \text{ g. L}^{-1} \quad (2)$$

onde:

LS = concentração em g L⁻¹ de lignina na amostra;

A₂₁₅ = absorbância da solução a 215 nm; e

A₂₈₀ = absorbância da solução a 280 nm.

300 = fator de conversão a g.L^{-1}

- Compostos fenólicos totais – A partir dos valores obtidos no comprimento de onda de 215 nm em amostras diluídas em KH_2PO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, foram calculados a concentração destes compostos com base na curva de calibração, utilizando-se o fenol como substância padrão.
- As relações $\text{VIS}_{346}/\text{DQOs}$, $\text{UV}_{280}/\text{DQOs}$, $\text{UV}_{254}/\text{UV}_{280}$ ainda foram obtidas conforme sugerido em Çeçen (1999), Chamorro *et al.* (2005) e Lunidquist *et al.* (2007).

As EPS foram caracterizadas em termos dos seguintes parâmetros.

Carboidratos: Utilizou-se a metodologia proposta por Chernicharo (2001), que consiste na adição de fenol e de ácido sulfúrico concentrado, os quais em presença de carboidratos resultam em uma cor laranja, sendo a absorbância lida a 488 nm em espectrofotômetro.

Proteínas: Determinadas pelo método descrito por Lowry (1951). O princípio do método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico, o denominado reagente Folin-Ciocalteu, que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (II), e produz um composto com absorção máxima em 750 nm.

Sólidos suspensos voláteis (SSV): Este parâmetro se refere à fração de sólidos que fica retida em um filtro que propicia a retenção de partículas de diâmetro maior ou igual a $1,2 \mu\text{m}$ e que se perde após a ignição ou calcinação da amostra a $550\text{-}600^\circ\text{C}$, durante 15 minutos em forno mufla.

Ainda foram quantificados nos extratos de EPS: AOX, COD e condutividade, descritos anteriormente.

As análises dos parâmetros supracitados, tanto da caracterização de efluentes quanto das EPS, foram realizadas em duplicata, a exceção dos parâmetros DQOs, DBO e COD, realizadas em triplicata.

A caracterização físico-química dos efluentes e EPS ocorreu no Laboratório de Controle de Qualidade da Água, da Divisão de Água e Esgotos da UFV, com exceção às análises de COD e AOX, realizadas no Laboratório do Departamento de Meio Ambiente e Qualidade da CENIBRA.

3.6 Cromatografia gasosa e espectrometria de massas

3.6.1 Derivatização

Alíquotas (5 mL) dos efluentes primário e secundário e dos extratos das EPS foram colocadas em tubos Falcon (15 mL) secos e previamente pesados e, posteriormente submetidas a liofilização (Edwards Super Modulyo, Londres, Inglaterra) até secagem completa do material. As amostras liofilizadas foram novamente pesadas. Alíquotas de aproximadamente 2 mg das amostras liofilizadas foram pesadas em um vidro internamente cônico (próprio para este processo) e, em seguida, dissolvida em 60 μL de piridina e 100 μL de N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) contendo 1% de clorotrimetilsilano. À essa solução, 5 μL do padrão interno tetracosano foram adicionados. A mistura reacional foi aquecida a 70 °C por 30 min. Da solução obtida, 1 μL foi injetado no CG-EM. Para cada ponto coletado, 2 derivatizações foram realizadas.

3.6.2 Análise por CG-EM

As análises foram realizadas no cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-17A equipado com coluna de sílica fundida RTX-5 (5% fenil, 95% dimetilpolissiloxano), da Restek[®] (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), acoplado ao detector de espectrômetro de massas Shimadzu GC-MS PQ5050A. As condições cromatográficas foram as seguintes: gás de arraste hélio sob fluxo de 1,6 mL min⁻¹ e pressão de coluna 108,5 kPa; temperatura do injetor, 290°C; temperatura do detector, 290°C, temperatura inicial da coluna 80°C, isotérmica por 5 min., aumentando de 80°C a 285°C na razão de 4°C min⁻¹. A temperatura final permaneceu em 290°C por 20 minutos. O detector de massa operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e amplitude de varredura de massas de 30 a 700 m/z.

A identificação dos componentes dos extratos foi realizada por comparação dos espectros de massa obtidos experimentalmente com os disponíveis no banco de dados do equipamento (Wiley, sétima edição) e com dados da literatura.

A adição de um composto de referência puro (tetracosano) visou à análise semiquantitativa dos compostos encontrados. As quantidades dos compostos encontrados foram reportadas como a relação da área do respectivo composto sobre a área do padrão interno corrigida pela relação entre a massa da amostra derivatizada injetada no equipamento e a massa obtida ao final da liofilização conforme apresentado na Equação 3.

$$Quantidade_{composto} = \frac{\text{área}_{composto}}{\text{área}_{padr\tilde{a}o\text{-interno}}} \times \frac{\text{massa}_{lio\text{filizada}}}{\text{massa}_{derivatizada}} \quad (3)$$

As análises de CG-EM foram realizadas no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA), do Departamento de Química da UFV.

3.7 Estudo dos mecanismos de remoção da matéria orgânica

3.7.1 Tratamento físico-químico para inativação da biomassa

Aproximadamente um terço do volume final da solução contendo o lodo adensado e lavado (biomassa) foi separado para que fosse inativado (esterilizado). Utilizou-se 1,25 g de azida de sódio (NaN_3) para cada litro de lodo lavado a 10.000 mg L^{-1} . A mistura foi agitada constantemente por 5 minutos. Posteriormente, a biomassa foi exposta a radiação ultravioleta (UV germicida) por 15 min.

Para verificar a eficiência da inativação da biomassa, três placas de Petri contendo ágar R2A (Acumedia Manufactures, Inc. Lansing, Michigan, EUA) foram inoculadas com 1 mL da suspensão de lodo esterilizado e incubados a $28\text{-}30^\circ\text{C}$ por 24 horas. Uma quarta placa de Petri contendo ágar foi utilizada como controle de crescimento microbiológico sem a adição de inóculo. Após 24 horas, verificava-se a presença de crescimento bacteriano.

3.7.2 Montagem do experimento

Os ensaios de adsorção foram realizados em 12 frascos de Erlenmeyer de 250 mL. Para cada ensaio, nove frascos receberam 100 mL de efluente

primário, sendo que destes, três frascos receberam biomassa fresca lavada (50 mL), outros três biomassa esterilizada (50 mL) e outros três não receberam biomassa (controle). Os três frascos restantes receberam 100 mL de água destilada e 50 mL de biomassa fresca. Estes recipientes foram identificados conforme apresentado na Tabela 3 e mantidos em banho-maria (30 °C) sob agitação (180 rpm, mesa agitadora) para garantir a aeração e a temperatura constante (Figura 10).

Tabela 3 – Identificação dos frascos utilizados nos ensaios de mecanismos de remoção da matéria orgânica (fase 2)

	Biomassa ativa	Biomassa inativa	Sem biomassa
Efluente primário	AE1	IE1	SE1
	AE2	IE2	SE2
	AE3	IE3	SE3
Água destilada	AH ₂ OI	—	—
	AH ₂ OII	—	—
	AH ₂ OIII	—	—



Figura 10 – Visualização da montagem do experimento em banho-maria com mesa agitadora, para avaliar os mecanismos de remoção da matéria orgânica.

3.7.3 Caracterização físico-química

Após 24 horas, os efluentes foram filtrados e caracterizados em termos de DQOs, COD, lignina solúvel em ácido, compostos fenólicos totais e

extrativos. As EPS das respectivas biomassas foram caracterizadas em termos de proteínas, carboidratos e COD. As absorvâncias das amostras nos comprimentos de onda 205, 215, 254, 280 e 346 (nm) também foram quantificadas. Foram realizados seis ensaios entre os meses de setembro e dezembro de 2010.

3.8 Estatística

Na fase 2, os valores médios de cada parâmetro em cada tratamento e data de coleta foram analisados por meio de análise de variância, utilizando as ferramentas do Office Excel em nível de 5% de probabilidade (Microsoft, 2007). A partir deste ponto foi possível comparar o papel da remoção por parte da biomassa ativa e inativada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fase 1 – Caracterização físico-química de efluentes e EPS

4.1.1 Caracterização da matéria orgânica no efluente

Em todas as coletas, os efluentes utilizados foram submetidos a uma caracterização inicial (Tabela 4). Ocorreu uma diminuição significativa nas concentrações dos principais parâmetros analisados no sistema de tratamento da fábrica. Houve remoção de 85, 78 e 40% para DBO₅, DQOs e COD, respectivamente. Junna e Ruonala (1991) reportaram remoção de 90% para DBO₇ e 70% para DQOs por sistemas de lodos ativados em indústrias de celulose e papel.

Tabela 4 – Caracterização físico-química dos efluentes primário e secundário coletados durante a Fase 1 (valores médios ± desvio padrão, n= 5)

Parâmetros	Efluente primário	Efluente secundário
pH	7,06 ± 0,14	7,64 ± 0,08
Condutividade (µS/cm)	2165 ± 531	1819 ± 217
DBO ₅ (mg/L)	349 ± 40	52 ± 32
DQOs (mg/L)	794 ± 61	176 ± 30
DBO ₅ /DQO	0,450 ± 0,068	0,206 ± 0,094
COD (mg/L)	299 ± 24	178 ± 20

O valor do pH do efluente primário foi próximo ao da neutralidade, ideal para o tratamento biológico. O valor do pH do efluente secundário apresentou ligeiro aumento que poderia ser explicado pela remoção (degradação/adsorção) de alguns ácidos orgânicos provenientes da madeira como resultado das transformações bioquímicas durante o tratamento. Os valores elevados da condutividade são resultado da dissolução dos licores utilizados no cozimento e branqueamento e do carreamento dos minerais presentes na madeira. Observou-se também ligeira diminuição da condutividade para o efluente secundário, conseguida, provavelmente, pela assimilação de nutrientes minerais no lodo biológico.

A diminuição mais pronunciada para DBO₅ do que da DQOs e COD era esperada, visto que o tratamento biológico remove principalmente os compostos biodegradáveis, o que explica a redução na biodegradabilidade (relação DBO₅/DQO) após o tratamento.

Os efluentes primário e secundário foram estudados em termos da absorção UV, em complemento aos parâmetros clássicos de avaliação e controle da qualidade da água, como DBO₅, DQOs e COD (Figura 11). Çeçen (1999) propôs os seguintes comprimentos de onda para analisar grupos de compostos específicos em efluentes de branqueamento de polpa celulósica, a saber: ácidos lignosulfônicos (VIS₃₄₆), compostos cromóforos com duplas ligações conjugadas (UV₂₅₄), derivados da lignina (UV₂₈₀), assim como as relações VIS₃₄₆/DQOs, UV₂₈₀/DQOs e UV₂₅₄/UV₂₈₀. Conforme o sugerido por Lin e Dence (1992), foram ainda considerados os valores de absorbância nos comprimentos de onda 205nm e 215nm, para quantificar a lignina residual.

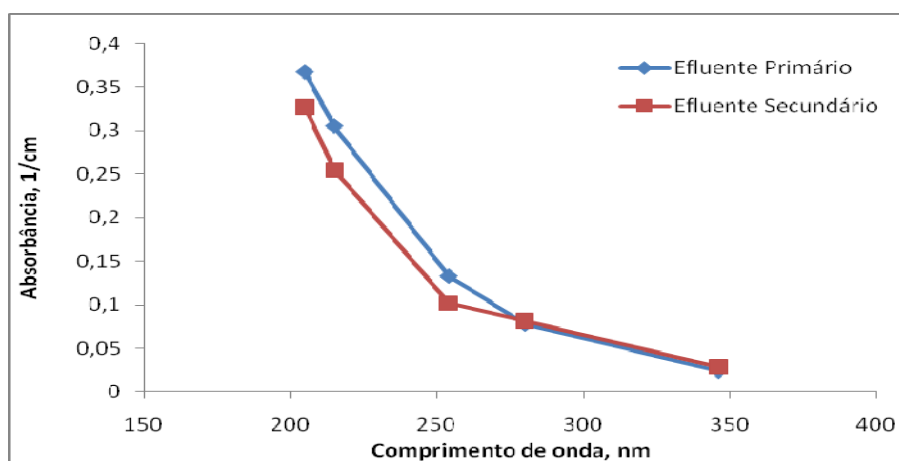


Figura 11 – Valores médios de absorbância em diferentes comprimentos de onda nas regiões UV-VIS do efluente primário e secundário coletados durante a fase I.

Os valores de absorbância nos comprimentos de onda selecionados não sofreram alterações consideráveis entre os efluentes primário e secundário, embora a matéria orgânica dissolvida medida como DQOs e COD tenha diminuído em 85 e 40%, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com as observações relatadas por Çeçen (1999), Chamorro *et al.* (2005) e Chaparro (2010) e indicam que ocorreram poucas modificações nas estruturas cromóforas na matéria orgânica e, como consequência, os valores de redução foram baixos. Sabe-se que alguns compostos orgânicos são recalcitrantes devido à sua estrutura, que os tornam resistentes à degradação biológica, ou

por limitações metabólicas dos microrganismos ou por limitações devidas ao ambiente no qual os microrganismos crescem (Konduru *et al.*, 2001). Os compostos recalcitrantes ou refratários não são degradados pelos microrganismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos tempos usuais de detenção hidráulica aplicados. Isto significa que a DQOs e o COD remanescente deveriam estar compostos majoritariamente pela fração de substâncias de alta massa molar presentes nos constituintes da madeira após o branqueamento da polpa celulósica (ligninas, resinas ácidas, compostos aromáticos, clorofenóis, entre outros) detectados por espectrofotometria.

Dentre os valores encontrados, destacam-se os valores de remoção nos comprimentos de onda que representam a lignina residual (215nm) e os compostos cromóforos com ligações duplas conjugadas, que apresentaram as maiores remoções 15,7 e 14,8%, respectivamente. Provavelmente, havia uma maior presença de compostos de BMM com ligações duplas, mas prontamente biodegradáveis, assim como pode-se inferir que a biomassa do sistema, já adaptada, apresentou alguma facilidade de transformar a estrutura desses compostos.

As coletas foram realizadas em cinco ocasiões diferentes, na tentativa de retratar o funcionamento do sistema ao longo do tempo e minimizar a influência da variação dos parâmetros avaliados. No entanto, ainda puderam ser observados valores de remoção negativos para os comprimentos de onda 280 (-23,3%) e 346 (-31,9%). Estes resultados poderiam ser explicados pelo fato do tempo de detenção hidráulica do sistema não ter sido respeitado entre as coletas dos efluentes primário e secundário. Rodrigues *et al.* (2010) mostraram, através do monitoramento deste mesmo sistema de tratamento, que os valores de DQOs dos efluentes primário e secundário podem variar consideravelmente durante a operação normal da fábrica, assim como nas paradas de operação para manutenção do processo. Em consequência disso, alguns parâmetros relacionados à matéria orgânica, eventualmente poderiam apresentar concentrações mais elevadas após o tratamento.

Os valores médios de absorvância foram relacionados com os valores de COD (SUVA) e DQOs conforme mostrado na Tabela 5. A relação

VIS₃₄₆/DQOs apresentou-se muito maior no efluente secundário do que no efluente primário, indicando que os ácidos lignosulfônicos presentes no efluente primário foram reduzidos em menor proporção que outros compostos orgânicos, componentes da DQO. De maneira análoga, a alteração da relação UV₂₈₀/DQOs de 0,211 para 1,139, entre os efluentes primário e secundário, respectivamente, reforça a idéia de limitação de mineralização de compostos derivados da lignina, se comparado com a mineralização de outros compostos orgânicos. Chaparro (2010) verificou relações semelhantes para o tratamento do mesmo tipo de efluente em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo.

Tabela 5 – Absorbâncias específicas e relativas dos efluentes primário e secundário coletados durante a Fase 1 (valores médios \pm desvio padrão, n = 5)

Relação	Efluente primário	Efluente secundário
VIS ₃₄₆ /DQOs (L/mg.m)	0,0737 \pm 0,020	0,409 \pm 0,106
UV ₂₈₀ /DQOs (L/mg.m)	0,211 \pm 0,051	1,139 \pm 0,019
SUVA ₂₅₄ (L/mg.m)	1,13 \pm 0,22	1,43 \pm 0,07
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀	1,76 \pm 0,18	1,23 \pm 0,08

A relação UV₂₅₄/UV₂₈₀ indica o perfil dos derivados da lignina e o grau de aromaticidade da amostra; valores baixos dessa relação são consequência de alta porcentagem de compostos aromáticos (ÇEÇEN, 1999; CHAMORRO et al. 2005). Nos efluentes estudados, a alteração destas características pode ser observada pela diminuição do valor de UV₂₅₄/UV₂₈₀ após o tratamento biológico.

Edzwald (1993) e Edzwald e Tobiason (1999) desenvolveram o fator denominado SUVA como um parâmetro operacional para indicar a natureza da matéria orgânica em termos de massa molar e aromaticidade e a eficácia de sua remoção. O aumento do valor da SUVA, apresentado para o efluente secundário indica presença de subprodutos de degradação microbiana (SMP, *soluble microbial products*) e menores remoções de cor. No entanto, os valores <2 nos dois efluentes indicam que a matéria orgânica é altamente hidrofílica com menor aromaticidade e massa molar (EDZWALD e TOBIASON, 1999).

Na Tabela 6, são apresentados os valores médios dos compostos fenólicos totais, a lignina solúvel em ácido, o AOX e os extrativos lipofílicos nos

efluentes primário e secundário coletados durante a Fase 1, assim como as respectivas médias de remoção destes parâmetros. Houve alguma remoção ($\approx 17\%$) de fenóis totais no período amostrado. Savant *et al.* (2006) afirmam que a presença de metanol e etanol como co-substrato aumenta significativamente a remoção de compostos organoclorados, em especial, os clorofenóis. Basta *et al.* (1996), citados por Rodrigues *et al.* (2010), afirmam que em torno de 10% da matéria orgânica, computada como DQO, de um efluente não tratado, originado da produção de polpa *kraft* de eucalipto branqueada é metanol. Dessa forma, um co-substrato natural seria presente e a remoção de fenóis no sistema de lodos seria entendida como um processo cometabólico envolvendo um consórcio microbiano adaptado.

Tabela 6 – Teores de compostos fenólicos totais, lignina solúvel em ácido, AOX e extrativos lipofílicos dos efluentes primário e secundário coletados durante a Fase 1 (valores médios \pm desvio padrão, n = 5)

Parâmetros	Efluente Primário	Efluente secundário	Remoção (%)
Compostos fenólicos totais (mg fenol/L)	128,9 \pm 10,3	105,1 \pm 8,4	17,2 \pm 6,9
Lignina solúvel em ácido (mg/L)	108,2 \pm 7,6	89,3 \pm 6,1	16,7 \pm 5,7
AOX (mg/L)	4,02 \pm 0,91	2,39 \pm 0,40	38,1 \pm 6,9
Extrativos (mg/L)	152 \pm 24	192 \pm 39	-23,3 \pm 13,3

De acordo com Ali e Sreekrishan (2001), a lignina é convertida em tio e alcali-lignina no processo *kraft*, e a lignina e seus derivados são resistentes à degradação biológica devido à presença de ligações duplas conjugadas com anéis aromáticos. A pequena remoção de lignina residual e seus derivados observada no sistema condiz com a resistência à degradação que esses tipos de compostos apresentam.

A remoção média de 38,1% dos compostos organoclorados (AOX) no sistema foi próxima aos valores encontrados na literatura, de 40–60% (JUNNA e RUONALA, 1991) e 46% (BRYANT *et al.*, 1992) em sistemas de lodos ativados.

Os extrativos lipofílicos não foram removidos e, de fato, apresentaram aumento ao longo do tratamento. Esse aumento pode ser consequência da

variação diária da qualidade do efluente, da produção de SMP ou pela própria limitação da técnica analítica.

4.1.2 Caracterização das EPS

Os resultados das análises físico-químicas de caracterização do lodo biológico e das EPS extraídas do lodo biológico do sistema de tratamento da fábrica durante a Fase 1 encontram-se na Tabela 7.

Segundo Shen *et al.* (2010), a concentração de íons pode afetar o teor de EPS em um sistema, pois as EPS estão vinculadas às células, principalmente através de ligações iônicas. Dessa maneira, o bionômio pH/condutividade como fator ambiental possui grande relevância na caracterização destas substâncias para um sistema biológico de tratamento por determinar a solubilidade de determinados íons na água e, conseqüentemente, algumas das características que levam à estabilidade dos agregados microbiológicos.

Tabela 7 – Caracterização físico-química do lodo biológico e das EPS extraídas do lodo biológico coletado durante a Fase 1 (valores médios \pm desvio padrão, n = 5)

Parâmetro	Valor
pH do lodo	6,86 \pm 0,19
Condutividade do lodo (μ S/cm)	2294 \pm 92
COD nas EPS (mg C/gSSV)	6,00 \pm 0,90
AOX nas EPS (mgCl/gSSV)	0,121 \pm 0,020
Proteína nas EPS (mg/gSSV)	19,9 \pm 3,0
Carboidrato nas EPS (mg/gSSV)	6,1 \pm 0,8
Relação Proteína/Carboidrato nas EPS	3,48 \pm 0,64

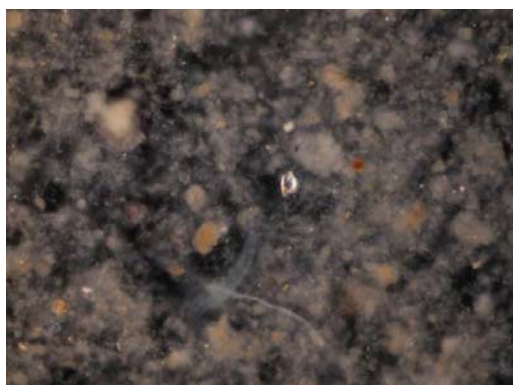
Conforme apresentado na Tabela 7, as proteínas (19,9 mg/g SSV) representaram 3,5 vezes mais massa das EPS do que os carboidratos (6,1 mg/g SSV), sendo o conteúdo de carbono orgânico total de 6,0 mg/g SSV. Esses valores foram próximos aos resultados da caracterização realizada por Shen *et al.* (2008), que investigaram as propriedades de adsorção das EPS extraídas do lodo biológico de um sistema de tratamento de esgotos. Foram obtidos valores de 9,2, 3,2 e 12,6 mg/g SSV para proteínas, carboidratos e

COD, respectivamente. Foram também obtidos os valores de 8,0, 5,6 e 13,3 mg/g SSV para proteínas, carboidratos e COD, respectivamente para as amostras retiradas do reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB) do mesmo sistema de tratamento. As relações entre proteínas e carboidratos daquele estudo foram de 2,9 para o lodo aeróbio e 1,4 para o lodo anaeróbio, contra a relação de 3,5 da caracterização realizada durante a Fase 1 do presente estudo.

Segundo os resultados encontrados por Shen *et al.* (2008), o maior teor de proteínas em relação aos carboidratos para o lodo aeróbio em comparação ao lodo anaeróbio conduz à uma maior capacidade de adsorção do lodo aeróbio, pois as proteínas possuem mais sítios de adsorção do que os demais componentes das EPS, o que demonstra a grande importância das proteínas para as características de adsorção das EPS.

O conteúdo de AOX (0,121mg/g SSV) presente nas EPS indica uma relativa afinidade dos exopolímeros para com as substâncias organocloradas e sugere que a remoção de AOX no tratamento (Tabela 6) se deve em grande parte à adsorção no lodo, e não à degradação.

Apresenta-se na Figura 12 o efeito do método de extração de EPS por resina de troca catiônica no lodo biológico coletado durante a Fase 1. O nanquim utilizado na coloração não penetra nas células e não interage com a EPS. Os exopolímeros ficam representados por uma região semelhante à uma nuvem ao redor das células. Por meio da figura, pode-se observar a redução considerável desta região enfumaçada ao redor das células após a extração das EPS.



(a)



(b)

Figura 12 – Visualização do lodo biológico antes da extração (a) e após a extração (b) das EPS. (Aumento = 200 vezes; contraste de fase; coloração com nanquim).

4.1.3 Análise dos efluentes primário e secundário e das EPS por CG-EM

A análise por CG-EM das amostras dos extratos de EPS e dos efluentes primário e secundário revelou que elas foram bastante semelhantes do ponto de vista qualitativo ao longo do período de amostragem. Desse modo, são apresentados na Figura 13, apenas cromatogramas típicos obtidos para os três tipos de amostras. Os compostos identificados e as quantidades encontradas no efluente primário, no extrato de EPS e no efluente secundário, são mostrados nas Tabelas 8, 9 e 10, respectivamente.

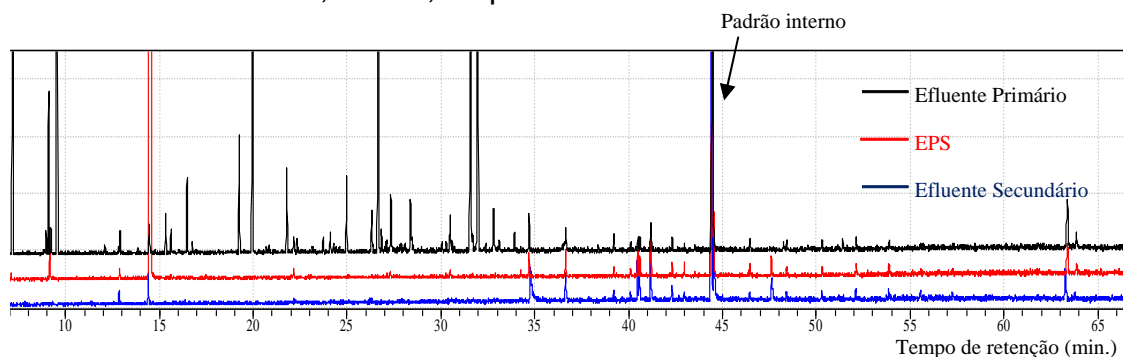


Figura 13 – Cromatogramas típicos dos efluentes primário e secundário e do extrato de EPS das coletas realizadas durante a Fase 1.

Tabela 8 – Relação áreacomposto/áreapadrão interno dos componentes identificados no efluente primário coletado durante a Fase 1. Os tempos de retenção (TR) referem-se aos de picos correspondentes do cromatograma do efluente primário da Fig. 10

TR	Composto	[M ⁺] (%)	Principais fragmentos* m/z (%)	Efluente Primário				
				26/abr	17/jun	02/ago	08/set	19/out
7.186	Ácido 2-hidroxiacético	-	45(29), 66(24), 73(100), 147(70), 177(10), 205 (9)	1,817	1,783	0,714	0,997	0,161
8.950	Ácido 2-hidroxiбутanóico	-	45(25), 73(100), 131(67), 147(54)	0,077	0,320	0,110	0,066	0,022
9.094	Ácido 2-Furancarboxílico	184(9)	39(34), 95(37), 125(100), 169(47)	0,432	0,357	0,083	0,986	
9.169	Ácido etanodióico	-	45(30), 73(100), 147(67)	0,074	0,303	0,170	0,182	0,398
9.556	Ácido 3-hidroxiopropanóico	-	45(23), 73(53), 147(100), 177(21), 219(19)	1,861	1,632	0,489	0,724	
12.894	1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-bis(trimetilsiloxi) trisiloxano	-	45(19), 73(100), 147(70), 281(64), 369 (11)	0,074	0,099	0,212		0,197
13.045	1,3-dihidroxiuréia		45(29), 73(43), 147(100), 189(53)					0,070
14.467	Mistura Ácido fosfórico + Glicerol	-	45(28), 73(100), 147(42), 205(23)	0,164	0,425	0,230		0,259
15.328	Ácido 2-butenodióico	-	45(39), 73(86), 147(100), 245(11)	0,102	0,225			
15.615	Ácido butanodióico	-	73(58), 147(100), 247 (12)	0,085	0,290			
16.467	Ácido 2,3-dihidroxiopropanóico	-	45(23), 73(100), 147(40), 189 (29), 292(15), 307(4)	0,167	0,317	0,082	0,111	
19.252	Ácido 2,4-dihidroxiбутanóico	-	45(26), 73(100), 103(62), 129(15), 147(26), 219(33)	0,292	0,266	0,173		0,150
19.957	Ácido 3,4-dihidroxiбутanóico	-	45(15), 73(100), 147(19), 189(14), 233(12)	1,180	1,079	0,262	0,089	
21.783	Ácido 2-hidroxiбутanodióico	-	45(18), 73(100), 147(36), 233(11)	0,169	0,532	0,117		0,110
22.126	Acido 2-hidroxiбензóico	289(1,2)	45(37), 73 (100), 267(63)	0,061	0,077			
22.336	NI	-	45(21), 73(100), 147(37)	0,036	0,168	0,058		
23.687	NI	-	45(23), 73(100), 147(34)		0,033			
24.104	NI	-	45(31), 73(100), 147(41), 189(11)	0,076			0,016	
24.252	NI		73(100), 147(32)		0,047			
24.971	Ácido 2,3-dihidroxiбутanodióico	-	73(100), 147(31), 219(12), 292(20)	0,177	0,292	0,112		
26.307	NI	-	73(100), 147(21)	0,205	0,161	0,059	0,035	0,030
26.663	Ácido 2,3-dihidroxiбутanodióico (Isômero)	-	73(100), 147(29), 219(9), 292(17)	1,352	2,203	1,184	0,137	
26.833	NI	-	73(100), 147(31), 245(42)	0,058				0,089
27.329	NI	-	73(100), 147(36), 245(48)	0,131	0,181	0,051	0,079	
28.376	Ácido 2,3-dihidroxiپentanodióico	-	73(100), 147(21), 292(12)	0,225	0,141		0,088	
30.497	NI	-	55(26), 73(100), 129(14), 147(15), 217(16), 292(14)	0,147	0,124	0,039		

31.594	Ácido 2,3,4-trihidroxipentadióico	-	73(100), 147(20),189(9), 292(20)	2,112	4,204	2,862	1,616	
31.665	Ácido 2,3,4-trihidroxipentadióico	-	73(100), 147(20),189(9), 292(20)		0,127			
31.973	Ácido 2,3,4-trihidroxipentadióico	-	73(100), 147(20),189(9), 292(20)	1,643	3,218	2,809	1,628	
32.804	Carboidrato	-	73(100), 147(30), 205(5), 217(2), 243(22)	0,188	0,154	0,113		
33.915	Carboidrato	-	73(100), 147(25), 191(39), 204(48), 217(34)	0,082	0,117	0,081		
34.692	Ftalato de alquila	-	41(33), 149(100)	0,120			0,090	
36.532	Carboidrato	-	73(100), 147(32), 217(24), 333(18), 451(11)			0,175		
36.649	Ácido hexadecanóico	-	73(100), 117(62), 129(30), 145(13), 313(35)	0,062	0,139	0,116		
39.219	Octadecan-1-ol	-	75(100), 327(77)	0,045	0,087	0,067		0,065
40.095	Hidrocarboneto	-	43(100), 57(96), 71(54), 85 (25)		0,066			0,072
40.498	Ácido Octadeca-9,12-dienóico	-	41(81),55(72), 67(73), 73(90),75(100), 95(28),117(20), 129(21)	0,054	0,200		0,101	0,068
40.581	Ácido octadec-9-enóico	-	73(100), 75(90), 117(36), 129(28), 145(7), 339(22)	0,033	0,167			0,055
41.193	Ácido octadecanóico	-	43(82), 55(43), 73(100), 117(61), 132(30), 145(17)	0,116	0,249		0,229	0,171
42.293	Hidrocarboneto	-	43(100), 57(94), 71(34), 85(30)	0,027	0,102	0,057		
42.958	NI	-	75(35), 165(100)		0,050			
44.484	Padrão interno (Tetracosano)**	-	43(93), 57(100), 71(50), 85(30), 99(9)	4,374	5,398	4,625	3,273	6,192
44.538	NI	-	43(83), 57(100), 71(54), 129(50)				0,518	
46.490	Hidrocarboneto	-	43(87), 57(100), 71(59), 85(33)		0,084	0,071		
47.608	Ftalato de alquila	-	41(82), 57(77), 71(49), 149(100), 167(37)				0,064	
48.406	Hidrocarboneto	-	43(82), 57(100), 71(53), 85(29)		0,062			
50.293	Hidrocarboneto	-	43(85), 57(100), 71(46), 85(24), 99(8)		0,071			
51.320	NI	-	73(100), 204(48)					0,038
52.104	Hidrocarboneto	-	43(91), 57(100), 71(53), 85(26)		0,090			
63.391	Esteróide	-	43(100), 57(52), 73(49), 81(26), 105(22), 119(27), 129(48)	0,227	0,430	0,192	0,121	0,245
Total identificado				19,159	25,305	15,106	10,503	8,236
Total não identificado				0,654	0,765	0,207	0,649	0,157
Total				19,813	26,070	15,313	11,152	8,393

NI = Não identificado

* Referentes aos compostos derivatizados

** A quantificação do padrão interno também foi corrigida pela relação entre as massas derivatizadas e liofilizadas

Tabela 9 – Relação área composto/área padrão interno dos componentes identificados nos extratos de EPS do lodo biológico coletados durante a Fase 1. Os tempos de retenção (TR) referem-se aos picos correspondentes do cromatograma das EPS da Figura 10

TR	Composto	[M ⁺] (%)	Principais fragmentos* m/z (%)	EPS				
				26/abr	17/jun	02/ago	08/set	19/out
7.186	Ácido 2-hidroxiacético	-	45(29), 66(24), 73(100), 147(70), 177(10), 205 (9)			0,137		
8.000	Aminoácido	-	44(20), 45(27), 73(64), 116(100), 147(16)		0,0422			
9.169	Ácido etanodióico	-	45(30), 73(100),147(67)	0,105	0,083		0,083	0,149
12.077	Aminoácido	-	45(21), 73(100), 144(87), 218(10)					0,071
12.894	1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-bis(trimetilsiloxi) trisiloxano	-	45(19), 73(100), 147(70), 281(64), 369 (11)	0,043	0,046	0,181	0,075	0,185
13.045	1,3-dihidroxiuréia	-	45(29), 73(43), 147(100), 189(53)					0,868
13.119	Dietilenoglicol	-	45(20), 73(100), 116(16), 117(39)			0,163		
14.125	Aminoácido	-	45(12), 73(60), 102(16), 158(100)		0,0371			0,066
14.453	Ácido Fosfórico	314 (7)	45(25), 73(100), 147(20), 299(58)	13,827	28,697	5,629	11,323	10,588
15.260	Aminoácido	-	45(26), 73(68), 86(19), 147(30), 174(100),175(23), 248(16)					0,100
21.783	Ácido 2-hidroxiбутanodióico	-	45(18), 73(100), 147(36), 233(11)		0,120			
32.489	NI	-	41(21), 42(15),43(16), 56(11), 100(100)			0,493		
34.692	Ftalato de alquila	-	41(33), 149(100)	0,132				1,231
36.649	Ácido hexadecanóico	-	73(100), 117(62), 129(30), 145(13), 313(35)	0,086	0,070	0,129	0,027	0,102
39.219	Octadecan-1-ol	-	75(100), 327(77)	0,039	0,043	0,146		0,056
40.498	Ácido Octadeca-9,12-dienóico	-	41(81),55(72), 67(73), 73(90),75(100), 95(28),117(20), 129(21)	0,100	0,073	0,070	0,051	0,128
40.581	Ácido octadec-9-enóico	-	73(100), 75(90), 117(36), 129(28), 145(7), 339(22)	0,087	0,057		0,042	0,067
41.193	Ácido octadecanóico	-	43(82), 55(43), 73(100), 117(61), 132(30), 145(17)	0,154	0,114	0,117	0,114	0,151
42.293	Hidrocarboneto	-	43(100), 57(94), 71(34), 85(30)			0,072		0,064
42.958	NI	-	75(35), 165(100)	0,036				
44.484	Padrão inteno (Tetracosano)**	-	43(93), 57(100), 71(50), 85(30), 99(9)	3,388	3,731	3,872	2,075	4,083
44.538	NI	-	43(83), 57(100), 71(54), 129(50)	0,119				0,341
46.490	Hidrocarboneto	-	43(87), 57(100), 71(59), 85(33)	0,041				
47.576	NI	-	73(100), 147(28), 221(21), 281(16)			0,128		
47.608	Ftalato de alquila	-	41(82), 57(77), 71(49), 149(100), 167(37)	0,077				
48.406	Hidrocarboneto	-	43(82), 57(100), 71(53), 85(29)			0,049		
50.293	Hidrocarboneto	-	43(85), 57(100), 71(46), 85(24), 99(8)			0,238		
52.104	Hidrocarboneto	-	43(91), 57(100), 71(53), 85(26)	0,046	0,026	0,042		
52.701	NI	-	73(100), 147(33), 221(25), 281(16), 355(12)			0,254		
53.810	Hidrocarboneto	-	43(85), 57(100), 71(60), 85(31)			0,039		

55.009	NI	-	73(100), 147(32), 221(25), 281(14), 355(13)						0,265
57.243	NI	-	73(100), 147(32), 221(22), 281(17), 355(13)						0,263
59.856	NI	-	73(100), 147(36), 221(27), 281(15), 355(12)						0,179
63.391	Esteróide	-	43(100), 57(52), 73(49), 81(26), 105(22), 119(27), 129(48)	0,193	0,210	0,312	0,072	0,150	
Total identificado				18,318	33,350	11,197	13,862	18,058	
Total não identificado				0,155	0,000	1,582	0,000	0,341	
Total				18,473	33,350	12,779	13,862	18,399	

NI = Não identificado

* Referentes aos compostos derivatizados

** A quantificação do padrão interno também foi corrigida pela relação entre as massas derivatizadas e liofilizadas

Tabela 10 – Relação área/composto/área padrão interno dos componentes identificados no efluente secundário coletado durante a Fase 1. Os tempos de retenção (TR) referem-se aos picos correspondentes do cromatograma do efluente secundário

TR	Composto	[M ⁺] (%)	Principais fragmentos* m/z (%)	Efluente Secundário				
				26/abr	17/jun	02/ago	08/set	19/out
7.186	Ácido 2-hidroxiacético	-	45(29), 66(24), 73(100), 147(70), 177(10), 205 (9)			0,140		
9.169	Ácido etanodióico	-	45(30), 73(100), 147(67)					0,050
12.894	1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-bis(trimetilsiloxi) trisiloxano	-	45(19), 73(100), 147(70), 281(64), 369 (11)	0,035		0,085		0,190
13.045	1,3-dihidroxiuréia	-	45(29), 73(43), 147(100), 189(53)			0,205		0,846
14.467	Mistura Ácido fosfórico + Glicerol	-	45(28), 73(100), 147(42), 205(23)	0,124	0,108	0,127		0,383
22.126	Acido 2-hidroxi benzóico	289(1,2)	45(37), 73 (100), 267(63)		0,086			
34.282	NI	-	55(93), 73(68), 111(100), 129(43), 141(27)	0,633	0,122			
34.692	Ftalato de alquila	-	41(33), 149(100)	0,128				
36.649	Ácido hexadecanóico	-	73(100), 117(62), 129(30), 145(13), 313(35)	0,118	0,072	0,056		
40.498	Ácido Octadeca-9,12-dienóico	-	41(81), 55(72), 67(73), 73(90), 75(100), 95(28), 117(20), 129(21)	0,150	0,081	0,060	0,068	
40.581	Ácido octadec-9-enóico	-	73(100), 75(90), 117(36), 129(28), 145(7), 339(22)	0,123	0,061	0,130		
41.193	Ácido octadecanóico	-	43(82), 55(43), 73(100), 117(61), 132(30), 145(17)	0,226	0,140	0,126	0,178	
42.293	Hidrocarboneto	-	43(100), 57(94), 71(34), 85(30)		0,044	0,034		
44.484	Padrão inteno (Tetracosano)**	-	43(93), 57(100), 71(50), 85(30), 99(9)	4,877	3,696	2,672	3,153	4,638
44.538	NI	-	43(83), 57(100), 71(54), 129(50)	0,447	0,525			
47.608	Ftalato de alquila	-	41(82), 57(77), 71(49), 149(100), 167(37)	0,263				
48.406	Hidrocarboneto	-	43(82), 57(100), 71(53), 85(29)		0,038			
52.104	Hidrocarboneto	-	43(91), 57(100), 71(53), 85(26)		0,027			
63.391	Esteróide	-	43(100), 57(52), 73(49), 81(26), 105(22), 119(27), 129(48)	0,225	0,151	0,057		0,052
Total identificado				6,268	4,503	3,692	3,400	6,159
Total não identificado				1,080	0,647	0,000	0,000	0,000
Total				7,348	5,150	3,692	3,400	6,159

NI = Não identificado

* Referentes aos compostos derivatizados

** A quantificação do padrão interno também foi corrigida pela relação entre as massas derivatizadas e liofilizadas

A grande quantidade de compostos removidos no tratamento biológico, indicada pela diferença entre o número e tamanho dos picos nos cromatogramas dos efluentes primário e secundário esta apresentada nas tabelas. A área relativa média dos cromatogramas ($\Sigma[\text{área pico}/\text{área padrão interno}]$) caiu de 16,15 no efluente primário para 5,15 no efluente secundário. Por outro lado, a área relativa dos cromatogramas das EPS foi de 19,34, que devido ao uso de solução tampão com sais de fosfato apresentou áreas relativamente grandes para o ácido fosfórico elevando assim as médias das áreas dos extratos.

Os compostos identificados pela análise cromatográfica podem ser agrupados em seis classes principais, de acordo com as estruturas químicas, como mostradas na Figura 14. Os ácidos orgânicos representam a principal classe de compostos detectados nos três tipos de amostras.

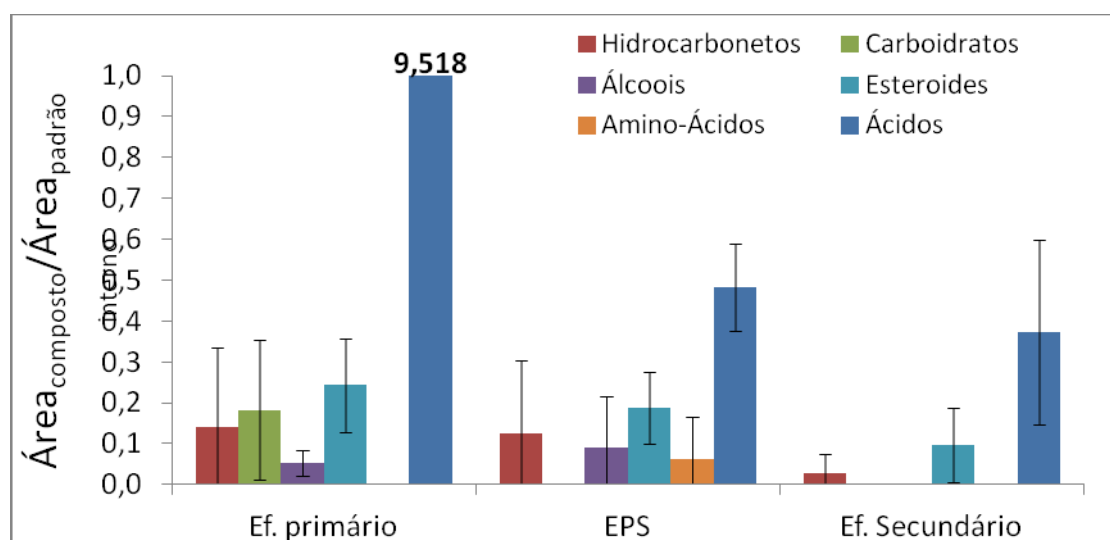


Figura 14 – Principais classes de compostos presentes nos efluentes primário e secundário e extratos de EPS do lodo biológico do sistema industrial de lodos ativados.

No efluente primário, os ácidos encontrados foram os ácidos graxos butanodióico, hexadecanóico (ácidos palmítico), ácido octadec-9-enóico (ácido oléico) e ácido octadeca-9,12-dienóico (ácido linoléico). Outros ácidos também identificados foram os hidroxíácidos: 2-hidroxiacético, 2-hidroxiбутanóico, 2-furancarboxílico, etanodióico, 3-hidroxiopropanóico, 2-butenodióico, 2,3-

diidroxipropanóico, 2,4-diidroxibutanóico, 3,4-diidroxibutanóico, 2-hidroxiбутanodióico, 2-hidroxiбenzóico, 2,3-diidroxibutanodióico, 2,3-diidroxibutanodióico, 2,3-diidroxipentanodióico, 2,3,4-triidroxipentadióico, 2,3,4-triidroxipentadióico.

No efluente secundário, os ácidos remanentes ao tratamento biológico detectados foram os ácidos graxos hexadecanóico, octadeca-9,12-dienóico, octadec-9-enóico e octadecanóico, além dos hidroxiácidos 2-hidroxiacético, etanodióico e 2-hidroxiбenzóico.

Os ácidos 2-hidroxiacético, etanodióico, 2-hidroxiбутanodióico, hexadecanóico, octadeca-9,12-dienóico, octadec-9-enóico, octadecanóico apresentaram certa afinidade com os exopolímeros e foram detectados nos extratos de EPS. Tal fato também foi possível observar para os esteroides, que foram detectados nos efluentes primário e secundário e nos extratos de EPS. Em todos estes os casos houve diminuição significativa das áreas dos compostos no efluente secundário. Esses resultados são um forte indício da participação efetiva das EPS na remoção dos poluentes orgânicos por adsorção, uma vez que alguns destes ácidos foram detectados (com a mesma estrutura) em maiores quantidades relativas nos extratos de EPS do que no efluente secundário.

Os ácidos octadeca-9,12-dienóico e hexadecanóico foram os ácidos graxos de maior ocorrência nos extratos lipofílicos de madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus globulus* obtidos (Barbosa *et al.*, 2005 e Sivestre *et al.*, 2001). Os estudos desses autores ainda apontaram a presença dos ácidos octadecanóico e octadec-9-enóico além dos compostos octadecan-1-ol e glicerol também identificados nas amostras de efluente primário e secundário do presente trabalho.

Segundo Ibañez *et al.* (1997) os hidroxiácidos constituem uma família de compostos amplamente distribuídos na natureza. Eles foram detectados no lodo de esgoto, sedimentos, bactérias e estrume de animais. Os ácidos de cadeia curta hidroxilados na posição β originários da hidrólise de polihidroxiácido (PHA) foram detectados no lodo de esgoto (ODHAM *et al.*,

1986). Este poliéster é um dos principais componentes de algumas membranas bacterianas.

A origem dos ácidos graxos de cadeia longa α,β -diidroxilados foi associada por alguns autores à oxidação dos ácidos graxos correspondentes. A origem de um ácido α,β -diidroxilados como um primeiro passo na degradação microbiana dos ácidos graxos é amplamente aceito (IBAÑEZ *et al.* 1997).

O álcool octadecan-1-ol foi detectado no efluente primário e no extrato de EPS, podendo ser indicativo da participação dos exopolímeros na remoção deste álcool por degradação biológica. Essa participação se processaria, à priori, na adsorção deste álcool e posterior degradação pelos microrganismos presentes, uma vez que octadecan-1-ol não foi detectado no efluente secundário. Freire *et al.* (2003) afirmam que álcoois alifáticos de cadeia longa e ácidos graxos saturados são considerados estáveis sob condições típicas de branqueamento. Os ácidos graxos hidroxilados na posição ω também se apresentam muito estável durante o branqueamento. Entretanto, α -hidroxiácidos podem ser parcialmente degradados nos estagios alcalinos de pré-oxidação (pré-O) e de peroxidação, produzindo os ácidos graxos correspondentes com um carbono a menos. Dessa maneira, esses compostos chegam ao sistema de tratamento com características muito parecidas com as originais.

Segundo Werker e Hall (1999), as condições de operação das estações de tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica influenciam fortemente a degradação de ácidos graxos, resinosos e esteróides. Vidal *et al.* (2007) demonstraram que em zonas anóxicas, compostos intermediários da biodegradação de ácidos resinosos podem se acumular. Além disso, Kostamo e Kukkonen (2003) mostraram que mais de 41% dos esteróides foram reduzidos ou transformados em outros compostos no tratamento de efluentes de fábricas de polpa *kraft*. Esses autores também mostraram que menos de 5% dos ácidos resinosos e mais de 31% dos esteróides foram removidos no lodo biológico e no adensador de lodo. Por outro lado, Khan e Hall (2003) e Kostamo *et al.* (2004) observaram que de 30 a 70% dos fitosteróis foram removidos por adsorção na biomassa de sistemas de lodos ativados e lagoas

aeradas. Kostamo *et al.* (2004) apontaram que de 74 a 99% dos extrativos, avaliados em três fábricas distintas, foram encontrados adsorvidos aos sólidos em suspensão no efluente tratado. Assim, a remoção mais eficaz dos sólidos em suspensão nos efluentes poderia reduzir ainda mais a descarga de extrativos.

Cook *et al.* (1997) estudaram cinco sistemas de tratamento de efluentes de fábricas de polpa kraft com branqueamento sem uso de cloro elementar. Fitosteroides foram reduzidos em todos os sistemas, exceto o estigmasterol, que apresentou aumentos entre 192% e 367%. Para a planta que trabalhava com o sistema de lodos ativados, foi observado um aumento de 88% de estigmasterol (Fig. 5). Isto foi atribuído às prováveis transformações bioquímicas do precursor, no sistema de tratamento, que foi convertido em estigmasterol.

Hidrocarbonetos, carboidratos e aminoácidos foram encontrados nas amostras, mas não foi possível sua identificação, devido à similaridade de fragmentação entre os compostos dessas famílias. Os aminoácidos foram detectados apenas nos extratos de EPS, evidenciando a presença das proteínas na composição dos extratos. A forma de preparação das amostras não promoveu nenhum tipo de hidrólise de carboidratos, pois embora tenham sido quantificados nos extratos de EPS (Tabela 7), nenhum monossacarídeo foi identificado na análise cromatográfica. Entretanto, eventualmente, alguns dos ácidos orgânicos detectados poderiam ser derivados de algum dos carboidratos presentes.

4.2 Fase 2 – Estudo dos mecanismos de remoção da matéria orgânica

4.2.1 Tratamento físico-químico para inativação da biomassa

Os registros fotográficos da inativação da biomassa utilizada estão apresentados na Figura 15. Nas placas contendo biomassa ativa e ágar nutriente observou-se a formação de uma grande quantidade de unidades formadoras de colônia (Fig. 14a) em comparação as placas contendo biomassa submetida ao tratamento físico-químico. Em contrapartida, indícios de que a inativação não foi completamente efetiva puderam ser constatados, pela

formação de algumas unidades de formação de colônia. A Figura 14b apresenta no quadrante inferior direito da placa a formação de algumas unidades formadoras de colônia em uma das placas inoculadas com biomassa tratada.

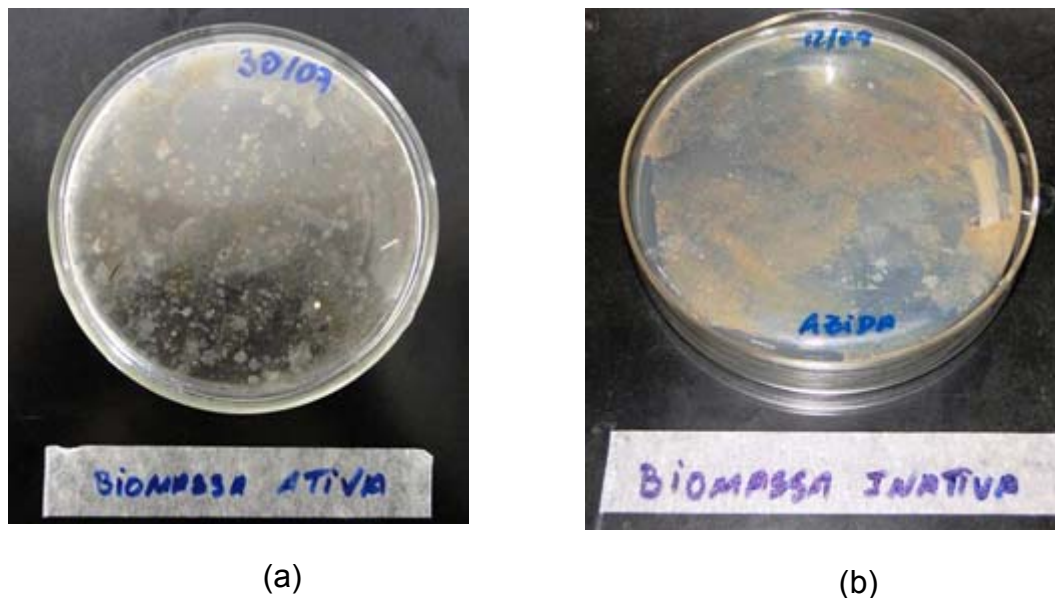


Figura 15 – Ensaio de inativação da biomassa. Placas de petri contendo ágar nutriente e biomassa ativa (a) e ágar e biomassa tratada com NaN_3 e radiação UV (b).

4.2.2 Caracterização físico-química de efluentes

Os resultados da caracterização da matéria orgânica no efluente primário antes e após o tratamento com biomassa ativa e inativa estão apresentados na Figura 16. São mostrados, para cada parâmetro, os valores médios no efluente primário, no tratamento controle sem biomassa (SE) e nos tratamentos com biomassa ativa (AE) e biomassa inativada (IE). (Os resultados experimentais e análise estatística dos seis ensaios são apresentados no Anexo I).

Os valores de COD, lignina solúvel em ácido e fenóis totais foram significativamente menores após o tratamento AE do que após os tratamentos IE e SE. Para a DQO e os extrativos, não foi observada diferença significativa entre os tratamentos AE, IE e SE, embora houvesse uma tendência de

menores valores desses parâmetros após o tratamento AE. Por outro lado, a SUVA aumentou após os tratamentos, sem diferença significativa entre eles.

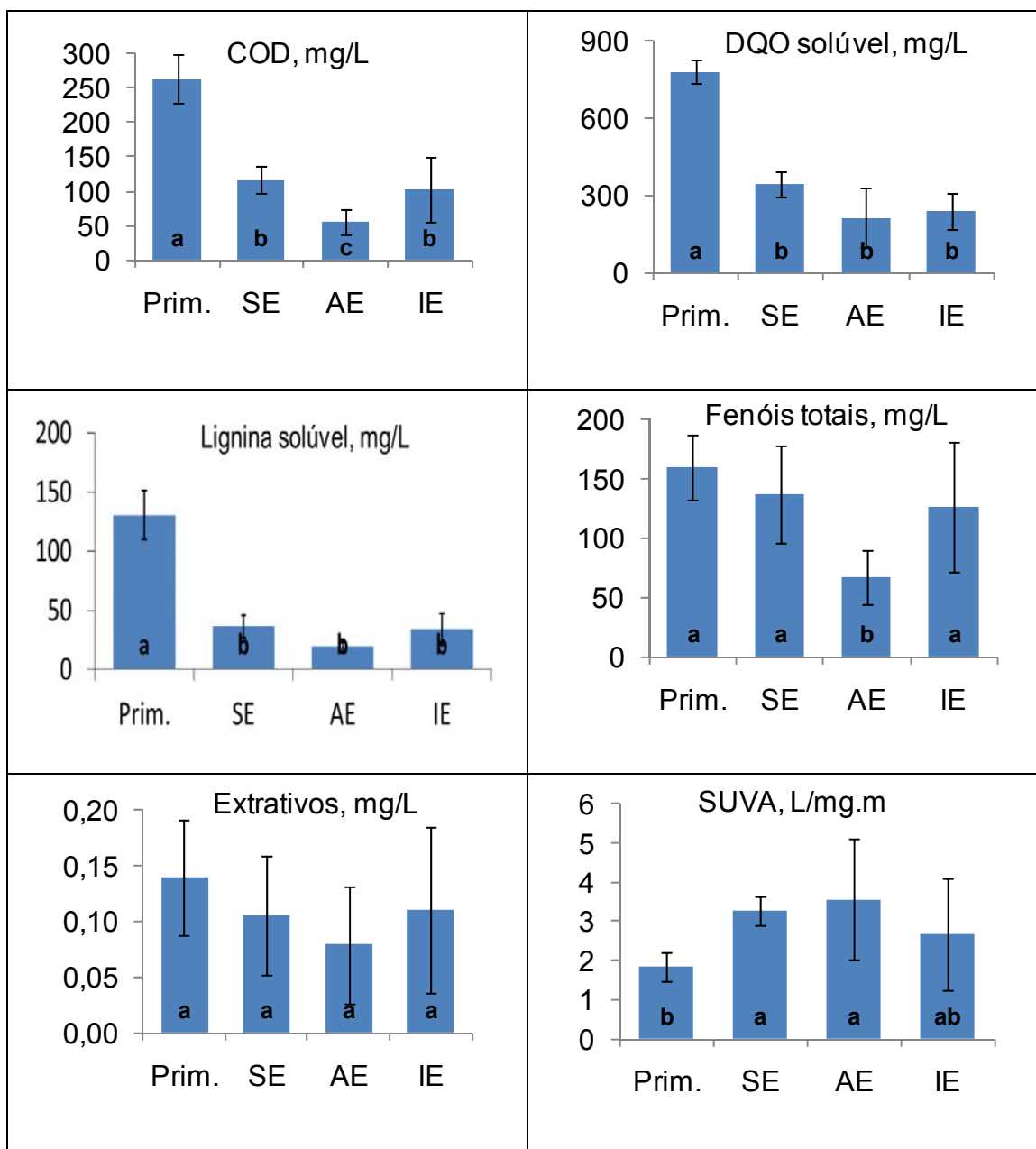


Figura 16 – Resultados dos ensaios para avaliar os mecanismos de remoção de matéria orgânica no tratamento biológico aeróbio. Prim.: efluente primário; SE: tratamento controle sem biomassa; AE: tratamento com biomassa ativa; IE: tratamento com biomassa inativada (valores médios \pm desvio padrão, $n = 6$). Para cada parâmetro, barras identificadas com a mesma letra não diferem entre si ($\alpha = 0,05$).

Os valores dos parâmetros apresentaram grande variabilidade nos seis ensaios realizados, sendo a maior variabilidade geralmente encontrada para o tratamento IE. Tal resultado poderia ser explicado pela ineficiência da inativação ou pelo fato da inativação não ter sido uniforme em sua extensão, ou seja, ter sido eficiente para as células mais superficiais e menos eficientes para as células mais internas no lodo utilizado e assim a remoção dos compostos por degradação do efluente ainda existir em uma magnitude um pouco menor. Além disso, a vidraria utilizada durante o experimento não foi previamente esterilizada em autoclave.

Segundo Tsezos e Bell (1989), uma generalização sobre a magnitude relativa de capacidade de adsorção entre biomassa viva e morta não pode ser feita. Em seus estudos, para moléculas que não eram facilmente biodegradáveis, a adsorção total de biomassa viva pareceu ser menor do que na biomassa morta. Para moléculas mais prontamente degradáveis ou fortemente adsorvíveis, a adsorção em biomassa viva foi maior que na biomassa morta.

Tsezos e Bell (1989) também afirmam que as moléculas orgânicas adsorvidas por biomassa microbiana vivas podem vir a desorver e que a desorção não é um comportamento uniforme para todos os compostos, sendo assim a biomassa pode vir a causar alguma interferência na quantificação dos componentes adsorvidos.

O estudo da absorção ultravioleta foi utilizado com uma técnica complementar na avaliação da qualidade dos efluentes primário e secundário dos ensaios de adsorção. Os valores de absorbância nos comprimentos de onda selecionados na avaliação estão apresentados na Figura 17. O perfil das curvas apresentadas está de acordo com as observações relatadas por Çeçen (1999), Chamorro *et al.* (2005) e Chaparro (2010), além de ser semelhante ao que foi observado nos efluentes primário e secundário da fase 1 (Figura 11). Os valores apresentados mostram uma redução maior no tratamento com biomassa ativa (AE) do que com biomassa inativa (IE). O tratamento com biomassa inativa levou a poucas modificações nas estruturas cromóforas dos compostos presentes no efluente primário e, como consequência, os valores de redução foram relativamente baixos. As remoções nos compostos orgânicos

pela biomassa inativa, medidas nos comprimentos de onda de 205, 215, 254, 280 e 346, foram de 20, 19, 48, 45 e 27% respectivamente. Para a biomassa ativa, as remoções foram de 41, 53, 62, 57 e 2%, respectivamente. Vale ressaltar que em ambos os casos as maiores remoções ocorreram no comprimento de onda de 254, região de absorção de ligações de carbono insaturadas, incluindo compostos aromáticos, que geralmente são recalcitrantes à biodegradação.

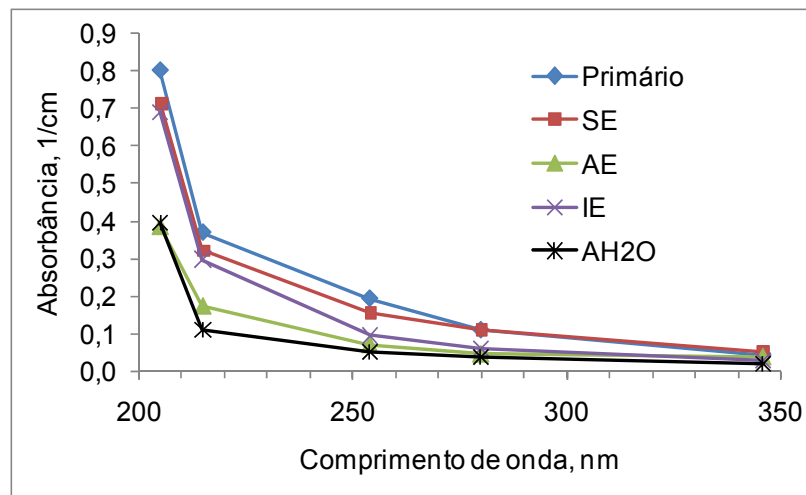


Figura 17 - Valores médios de absorbância em diferentes comprimentos de onda nas regiões UV-VIS do efluente primário e após tratamentos com biomassa ativa (AE) e inativa (IE) e nos controles SE (sem biomassa) e AH₂O (com biomassa sem efluente).

São apresentados na Tabela 11 os valores médios de absorbância específica dos efluentes primário e secundário dos ensaios de adsorção. Os valores médios específicos e relativos da absorbância no espectro UV-VIS das amostras de efluente primário coletadas durante as fases 1 e 2 foram parecidos (Tabela 5 e 11), exceto a relação VIS₃₄₆/DQOs, que foi muito inferior na fase 1.

Tabela 11 – Absorbância específica e relativa do efluente primário antes (primário) e após tratamento com biomassa ativa (AE) e inativa (IE) e do branco (biomassa ativa + água, AH₂O) (valores médios ± desvio padrão, n = 6)

Relações	Primário	AE	IE	AH ₂ O
VIS ₃₄₆ /DQOs (L/mg.m)	0,140 ± 0,032	0,497 ± 0,257	0,316 ± 0,084	0,798 ± 0,369
UV ₂₈₀ /DQOs (L/mg.m)	0,354 ± 0,041	0,719 ± 0,586	0,668 ± 0,413	1,662 ± 1,083
SUVA ₂₅₄ (L/mg.m)	1,837 ± 0,359	3,562 ± 1,547	2,680 ± 1,412	8,078 ± 6,108
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀ *	1,74 ± 0,26	1,55 ± 0,17	1,61 ± 0,24	1,45 ± 0,58

*Valores relativos

A relação VIS₃₄₆/DQOs no efluente tratado com biomassa ativa foi 57% superior à do efluente tratado com biomassa inativa. Dessa forma, a biomassa ativa removeu proporcionalmente maior quantidade de DQOs do que compostos lignossulfônicos, indicando menor preferência da biomassa ativa pelos compostos lignossulfônicos como substrato. O valor médio da relação VIS₃₄₆/DQOs para o tratamento com biomassa ativa (0,497 L/mg.m) se mostrou muito próximo ao valor encontrado no efluente secundário durante a fase 1 (0,409 L/mg.m).

A relação SUVA₂₅₄ foi 33% superior no efluente após o tratamento com biomassa ativa do que com biomassa inativa. Em ambos os tratamentos, os compostos cromóforos contendo duplas ligações conjugadas foram reduzidos em menor proporção que a DQOs, levando a valores maiores de SUVA₂₅₄ do que no efluente primário. Os valores médios da SUVA₂₅₄ encontrados na fase 2 foram superiores aos encontrados no efluente secundário durante a fase 1 (1,43 L/mg.m).

Um comportamento diferente foi observado para UV₂₈₀/DQOs. A relação após o tratamento com biomassa ativa foi apenas 7% superior ao resultado após o tratamento com biomassa inativa. A remoção dos derivados da lignina por biomassa ativa e inativa foi semelhante, e menor do que a remoção da DQOs. Dessa forma, a relação UV₂₈₀/DQOs aumentou após contato com a biomassa, ativa ou não.

A relação UV₂₅₄/UV₂₈₀ permaneceu relativamente constante no efluente após o tratamento com biomassa ativa e inativa. Na avaliação do efluente secundário da fase 1, o valor desta relação (1,23) foi ligeiramente inferior aos valores encontrados nesta fase.

Os valores médios específicos da absorbância no espectro UV-VIS da biomassa ativa em água (AH₂O) foram mais elevados que dos outros ensaios pelo fato de que a água destilada usada neste ensaio apresenta valores de DQOs muito mais baixos do que os dos efluentes secundários gerados após tratamento com biomassa ativa e inativa. Apesar disso, o valor da relação UV₂₅₄/UV₂₈₀ para este ensaio indicou que o perfil dos derivados da lignina e o grau de aromaticidade na biomassa foi bem semelhante aos resultados encontrados após esses tratamentos.

4.2.3 Caracterização das EPS

Os resultados das análises de proteínas, carboidratos e COD das EPS extraídas nas duas fases estão apresentados na Figura 18. Os valores médios para a biomassa ativa (AE) são ligeiramente menores que os obtidos para a biomassa inativa (IE). Devido à elevada variabilidade apresentada nestes tratamentos, os valores não diferem entre si estatisticamente.

As EPS extraídas do sistema de lodos ativados industrial (fase 1) apresentaram valores médios menores, tanto de proteínas e carboidratos quanto para COD, do que as EPS extraídas nos ensaios de adsorção (fase 2). Isso poderia ser explicado por eventual lise celular provocada durante o preparo da biomassa antes da montagem do experimento.

Nos ensaios de adsorção da matéria orgânica, a relação proteína/carboidratos foi de 5,65, 6,95 e 6,05, para a biomassa ativa, inativa e o controle, respectivamente. Estes valores foram superiores aos resultado obtidos na caracterização das EPS durante a fase 1.

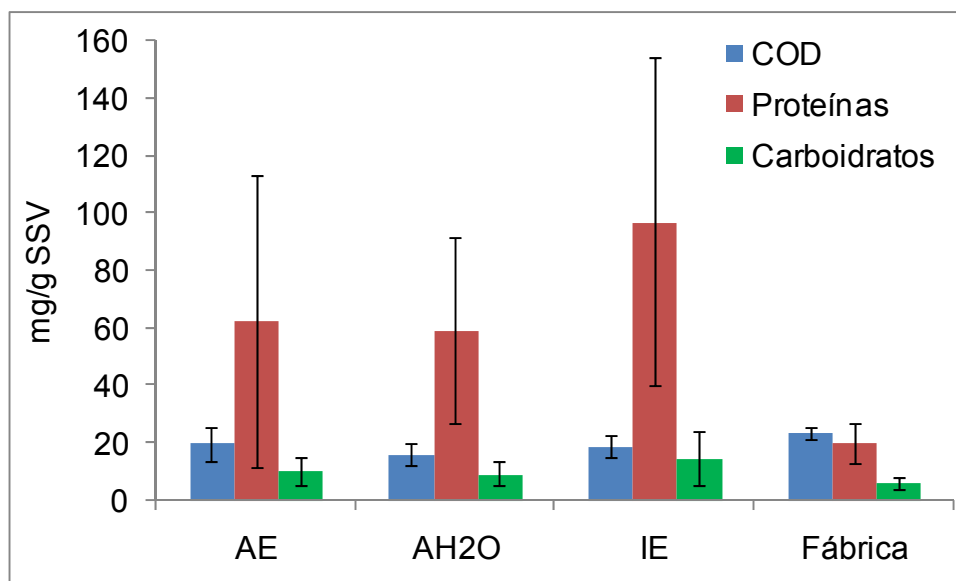


Figura 18 – Teores de proteínas, carboídratos e COD nas EPS extraídas da biomassa ativa (AE), inativa (IE) e do controle (AH₂O) nos ensaios de adsorção (fase 2) e do lodo biológico da fábrica (fase 1).

Na presença de substâncias tóxicas, as células dos microrganismos de lodos ativados tendem a produzir mais EPS para proteger-se do ambiente severo (Fang et al, 2002; Shen et al, 2010). Além disso, sob condições tóxicas, o aumento do teor de proteína é muito superior a de outros componentes das EPS. No entanto, se a concentração de substâncias tóxicas exceder um determinado limite, o seu efeito sobre a promoção da produção de EPS torna-se menos significativa (Sheng et al. 2010).

5 Conclusões

Foram detectadas seis principais classes de compostos nas amostras de efluente primário e secundário e extratos de EPS. No efluente primário, foram detectados hidrocarbonetos, carboidratos, alcoóis, ácidos graxos e esteróis. Nos extratos de EPS, aminoácidos foram detectados, além de alguns compostos pertencentes às mesmas classes encontradas no efluente primário. No efluente secundário, ácidos graxos, esteróis e hidrocarbonetos ainda foram encontrados, mas em quantidades menores do que os compostos encontrados no efluente primário.

As maiores áreas relativas nos cromatogramas dos efluentes primário e secundário e dos extratos de EPS correspondiam a ácidos graxos, seguidos dos esteróis.

Dentre os ácidos graxos encontrados, alguns ácidos foram reconhecidos por outros autores como componentes das membranas celulares de bactérias, e outros já foram reconhecidos como extrativos lipofílicos de madeira de *Eucalyptus ssp.* A detecção destes últimos nos extratos de EPS é um forte indício da capacidade de adsorção exercida pelos exopolímeros, já que determinados ácidos ainda puderam ser identificados como a mesma estrutura no efluente secundário.

Nos ensaios de adsorção, os valores de COD, lignina solúvel em ácido e fenóis totais foram significativamente menores após o tratamento AE do que após os tratamentos IE e SE. Para a DQO e os extrativos, não foi observada diferença significativa entre os tratamentos AE, IE e SE, embora houvesse uma tendência de menores valores desses parâmetros após o tratamento AE. Grande variabilidade foi observada nos resultados e tal fato poderia ser explicado pela ineficiência da inativação ou pelo fato da inativação não ter sido uniforme em sua extensão.

As EPS extraídas do sistema de lodos ativados industrial (fase 1) apresentaram valores médios menores, tanto de proteínas e carboidratos quanto para COD, do que as EPS extraídas nos ensaios de adsorção (fase 2), podendo ser uma indicação de maior produção de EPS em função de um estresse proporcionado pela mudança de ambiente gerado nos ensaios.

6 Referencias bibliográficas

- ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**. Amsterdã. v.5. n. 2, p. 175-196, 2001.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; TAY, J.H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule. **Water Research**. Londres. n. 42, p.1644–1650, 2008.
- APHA. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 20th. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington, D.C: 1998.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Chemical composition of lipophilic and polar extractives of *eucalyptus grandis* **Science & Engineering Journal**. Uberlândia. v. 15, n. 2, p. 13-20, 2005.
- BASTA, J.; WAYNE, G.; HERSTAD, S. Partial closure in modern bleaching sequences—eucalyptus pulp. 29th Pulp Pap. Annual Meeting, ABTCP. São Paulo, Brazil, November 4–8, 1996.
- BRYANT, CW; AVENELL, JJ; BARKLEY, WA; THUT, RN. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. **Water Science and Technology**. Londres. v. 26. n. 1, p.417–425, 1992.
- ÇEÇEN, F. Investigation of substrate degradation and non-biodegradable portion in several pulp bleaching wastes. **Water Science and Technology**. Londres. v. 40. n. 11-12, p.305-312, 1999.
- CETESB, Microbiologia de lodos ativados, Editora da CETESB, São Paulo. 2000.
- CHAPARRO R,T. Tratamento de efluentes de branqueamento de polpa celulósica em reator anaeróbio seguido de processo oxidativo avançado. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010.
- CHAMORRO, S.; XAVIER, C.; VIDAL, G. Behavior of aromatic compounds contained in kraft mill effluents treated by an aerated lagoon. **Biotechnology Progress**. Washington, D.C.. v. 21. p.1567-1571, 2005.

- CHERNICHARO, C.A.L. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Projeto PROSAB. Belo Horizonte, 2001.
- COMTE, S; GUIBAUD, G; BAUDU, M. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: soluble or bound. **Process Biochemistry**. Amsterdã. v. 41. p. 815–823, 2006.
- COOK, D.L.; LAFLEUR, L.; PARRISH, A.; JONES, J. and HOY, D. Characterization of plant sterols from 22 US pulp and paper mills. **Water Science and Technology**. Londres. v. 35. n. 2, p.297-303, 1997.
- CZACZYK, K.; MYSZKA, K. Biosynthesis of Extracellular Polymeric Substances (EPS) and Its Role in Microbial Biofilm Formation. **Polish Journal of Environmental Studies**. Olsztyn. v. 16. n. 6, p. 799-806, 2007.
- DAHL, O. Evaporation of acidic effluent from kraft pulp bleaching, reuse of the condensate and further processing of the concentrate. Academic Dissertation. University of Oulu. 118p. 1999
- DAHLMAN, O.; MÖRCK, R. Chemical composition of the organic material in modern bleached kraft mill effluents. In: Södergren A (ed) Bleached pulp mill effluents. Composition, fate and effects in the Baltic sea. Final report from Environmental/Cellulose II. Swedish Environmental Protection Agency, Report 4047, Berlings, Arlöv, p 135-150, 1993.
- DIEZ, M.C.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA M.L. a Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of Pinus radiata kraft mill wastewater. **Bioresource Technology**. Amsterdã. v. 83. p. 131–138, 2002.
- EDZWALD, J.; TOBIASON, J.. Enhanced coagulation: US requirements and broader view. **Water Science and Technology**. Londres. v. 40. n. 9, p. 63-70, 1999.
- EDZWALD, J.. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science and Technology**. Londres. v. 27. n. 11, p.21-35, 1993.
- ESKELINEN, K.; SÄRKKÄ, H. ; KURNIAWAN T. A.; SILLANPÄÄ, M. E.T. Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation,

- electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. **Desalination**. Amsterdã. n. 255. p. 179–187, 2010.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter. 613 p., 1989.
- FLEMMING, H.C.; WINGENDER, J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) – Part I: Structural and ecological aspects. **Water Science and Technology**. Londres. v. 43. n. 6. p.1–8, 2001.
- FLEMMING, H. C.; WINGENDER, J. Extracellular polymeric substances: structure, ecological functions, technical relevance. **Encyclopedia of Environmental Microbiology**. New York. v.3. p.1223-1231, 2002.
- FREIRE, C. S. R. Compostos orgânicos de baixo peso molecular de Eucalyptus globulus: comportamento durante o cozimento *kraft* da madeira e branqueamento da pasta celulósica. Tese de doutorado, Universidade de Aveiro, 2003.
- FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; PASCOAL NETO Oxidation of Lipophilic Extractives during Pulp Bleaching. **Holzforschung**. Berlim. v. 57. n. 5, p. 503–512, 2003.
- FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.V. Effect of oxygen, ozone and hydrogen peroxide bleaching stages on the contents and composition of extractives of Eucalyptus globulus kraft pulps. **Bioresource Technology**. Amsterdã. v. 97, p.420–428, 2006.
- FRØLUND, B; PALMGREN, R; KEIDING, K; NIELSEN, P. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation ion exchange resin. *Water Research*. Londres. v. 30. p. 1749–1758, 1996.
- GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, M. R. Chromopheres removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological batch reactors. **Chemical Engineering Journal**. Amsterdã v.127. p. 59-70, 2007.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley Interprice. p. 241-298. 1971.
- GOMEZ-SUAREZ, C; PASMA, J; VAN DER BORDEN, A.J.; WINGENDER, J.; FLEMING, H.C.; BUSSCHER, H.J.. Influence of extracellular polymeric substances on deposition and redeposition of *Pseudomonas aeruginosa* to surface. *Microbiology-SGM*. Spencers Wood. v. 148. p.1161–9, 2002.

- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.; Forest products chemistry. OyHelsinki: Fapet Oy, Book 3, 350 p. 2000.
- HIGGINS, M.J.; NOVAK, J.T. Characterization of exocellular protein and its role in bioflocculation. **Journal of Environmental Engineering and Science**. Ottawa. v. 123 p. 479–485, 1997.
- HOUGHTON, J; QUARMBY, J; STEPHENSON, T. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer. **Water Science and Technology**. Londres. v. 44 p. 373–379, 2001.
- IBAÑEZ, E.; BORRÓS, S.; COMELLAS, L. GASSIOT, M. Determination of β -hydroxy fatty acids in sewage sludge by using selected ion monitoring. **Journal of Chromatography A**. Amsterdã. v. 775. p. 287–293, 1997.
- JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming. Second edition, Lewis Editors, Inc. Michigan, USA. 1993.
- JUNNA J, RUONALA S. Trends and guidelines in water pollution control in the Finnish pulp and paper industry. **Tappi Journal**. Norcross. v. 74, n. 7, p.105–111, 1991.
- KARA ,F; GURAKAN, G.C.; SANIN, F.D. Monovalent cations and their influence on activated sludge floc chemistry, structure, and physical characteristics. **Biotechnology Bioengineering**. New York. v. 100, p.231–239, 2008.
- KEIDING, K; NIELSEN, P.H. Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition **Water Research**. Londres. v. 31, n. 7, p. 1665-1672, 1997.
- KHAN, Z. and HALL, E.R. Occurrence and removal of plant sterol in pulp and paper mill effluents. **Journal of Environmental Engineering Science**. Ottawa. v. 2, n. 1, p. 17-26, 2003.
- KHANSORTHONG, S. HUNSOM, M. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**. Amsterdã. v. 151. p. 228–234, 2009.
- KOSTAMO, A. and KUKKONEN, J.V.K. Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. **Water Research**. Londres. v. 37. n. 12, p. 2813-2820, 2003.

- KONDURU, R.R.; LISS, S.N.; ALLEN, D.G. Recalcitrant organics emerging from biological treatment of kraft Mill effluents. **Water Quality Research Journal of Canada**. Ottawa, v. 36. n. 4, p. 737-757, 2001.
- LASPIDOU, C.S., RITTMAN, B.E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, active and inert biomass. **Water Research**. Londres. v.11. p. 2711–2720, 2002.
- LEIVISKÄ, T. JAAKKO, R. NURMESNIEMIC, H. PÖYKIÖD, R., KUOKKANENE, T. Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and paper mill wastewater before and after biological treatment. **Water Research**. Londres. v. 43. p. 3199–3206, 2009.
- LI X.Y.; YANG, S.F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. **Water Research**. Londres. v.41. p.1022–1030, 2007.
- LUNIDQUIST ,K.; PARKAS, J.; PAULSSON, M.; HEITNER, C. Reactions of lignin chromophores of the enal and enone types with sulfite. **Bioresources**. Raleigh. v.2. n.3, p. 334-350, 2007.
- MAYER, C., MORITZ, R., KIRSCHNER, C., BORCHARD, W., MAIBAUM, R., WINGENDER, J. e FLEMMING, H.-C. The role of intermolecular interactions: studies on model systems for bacterial biofilms. **International Journal of Biological Macromolecules**. Amsterdã. v. 26. p. 3–16, 1999.
- MIELI, J, C, A. Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel. Tese de doutorado. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- MIKKELSEN, L.H.; KEIDING, K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implication to dewatering. **Water Research**. Londres. v. 36. p. 2451–2462, 2002.
- MOMENTI, T. J. Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica São Carlos 140p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006.
- MORGAN, J.W.; FORSTER, C.F.; EVISON, L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. **Water Research**. Londres. v. 24. p. 743–753, 1990.

- MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. AMORIM, F. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose *kraft* de branqueamento por ozonólise. **O Papel**. São Paulo. v. 66. n. 3, p. 64-70, 2005.
- NIELSEN P.H., JAHN A., PALMGREN R. Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. **Water Science Technology**. Londres. v. 36. p. 11–19, 1997.
- NIELSEN P.H., JAHN A. Extraction of EPS. In: Wingender J, Neu TR, Flemming HC, editors. Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; Chapter 3. p. 49–72, 1999.
- ODHAM, G.; TUNLID, A.; WESTERDAHL, G.; MÅRDÉN, P. Combined Determination of Poly- β -Hydroxyalkanoic and Cellular Fatty Acids in Starved Marine Bacteria and Sewage Sludge by Gas Chromatography with Flame Ionization or Mass Spectrometry Detection **Applied Environmental Microbiology**. Washington, D.C.. v.52. n.4, p. 905-910, 1986.
- PARK, C., NOVAK, J.T. Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods. **Water Research**. Londres. v. 41. p.1679–1688, 2007.
- PERISSOTTO, D. O. Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas *kraft* convencionais e MCC de eucalipto. Curitiba. 113p.Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná. 2005
- PIRES, E.C.; BUZZINI, A.P. Avaliação do desempenho de um reator UASB no tratamento de efluentes de indústrias de pasta celulósica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21. 2001, João Pessoa-PB. Anais..., Rio de Janeiro: ABES. CD-ROM.
- POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill Wastewater – a review. **Science of the Total Environment**. Amsterdã. v. 333. p. 37-58, 2004.
- RODRIGUES, C. L. S; MOUNTEER, A. H.; STOPPA, T. V.; DALVI, L. C. Chemical components of bleached eucalypt *kraft* pulp effluent COD and treatment removal efficiency during normal mill operation and maintenance shutdowns. **Water Science Technology**. Londres. v. 62. n.7, p. 1567-1573. 2010.

- RUAS, D. B. Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbico em efluentes de indústrias de celulose *kraft* branqueada São Carlos 140p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008
- SAVANT, D.V; ABDUL-RAHMAN, R. L.; RANADE, D. R. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. **Bioresource Technology**. Amsterdã. n. 97. p. 1092–1104, 2006.
- SHENG, G.P.; YU H.Q.; LI XY. Stability of sludge flocs under shear conditions: roles of extracellular polymeric substances (EPS). **Biotechnology Bioengineering**, New York. v. 93. p. 1095–1102, 2006.
- SHENG, G.P.; YU, H.Q.; YUE, Z.B. Factors influencing the production of extracellular polymeric substances by *Rhodopseudomonas acidophila*. **International Biodeterioration and Biodegradation**. Amsterdã. v. 58. p. 89–93, 2006.
- SHENG, G.P.; YU H.Q. Formation of extracellular polymeric substances from acidogenic sludge in H₂-producing process. **Applied Microbiology Biotechnology**. Washington, D.C. v.74. p. 208–214, 2007.
- SHENG, G. P. *et al.*, Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review, **Biotechnology Advances**. Amsterdã. v. 28. p. 882–894, 2010.
- SIXTA, H. Handbook of pulp. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, Weinheim. 2006.
- SILVA, T. C. F. Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose *kraft* branqueada. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 92 p., 2007.
- SILVÉRIO, F. O. Caracterização de extrativos de madeira de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 151 p., 2008.
- SILVESTRE, A. J. D.; Freire, C. S. R.; Pascoal-Neto, C.; **Brazilian symposium on the chemistry of lignins and other wood components. 7th. 2001.** Belo Horizonte, MG. *Resumos ...* Belo Horizonte: Universidade Federal de Viçosa, 2001.

- SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and application. London: Academic Press, 293 p., 1993.
- SMITH, N. R.; YU, Z.; MOHN, W. W. Stability of the bacterial community in a pulp mill effluent treatment system during normal operation and a system shutdown **Water Research**. Londres. v. 37. p. 4873–4884, 2003.
- SOUZA, L. C. Tratabilidade de efluentes provenientes de duas seqüências ECF de branqueamento de celulose *kraft* de eucalipto. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 85 p., 2001.
- SOUZA, A. H. C. B. Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose. CETESB. São Paulo. 49 p., 2008.
- SPONZA, D.T. Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. Amsterdã. v. 54. p. 74–86, 2003.
- THOMAS, O.; THERAULAZ, F.; AGNEL, C.; SURYANI, S. Advanced UV examination of wastewater. **Environmental Technology**. Londres. v.17. p. 251-261, 1996.
- THOMPSON G, SWAIN J, KAY M, FORSTER CF. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**. Amsterdã. v. 77. n.3, p. 275– 286, 2001.
- TSEZOS, M.; BELL J. P. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass **Water Research**. Londres. v. 23. n. 5, p. 561-568, 1989.
- VIDAL, G.; BECERRA, J.; HERNÁNDEZ, V.; DECAP, J.; XAVIER, C.R. Anaerobic biodegradation of sterols contained in kraft mill effluents. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. Amsterdã. v. 104. n. 6, p. 476-480, 2007.
- WERKER, A. G.; HALL, E.R. Limitations for biological removal of resin acids from pulp mill effluent. **Water Science and Technology**. Londres. v. 40. n. 11-12, p. 281-288, 1999.
- YANG, S.F; LI, X.Y. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on the characteristics of activated sludge under non-steady-state conditions. **Process Biochemistry**, Washington, D.C. v. 44. p. 91–96, 2009.
- ZHANG, X.Q., BISHOP, P.L. Biodegradability of biofilm extracellular polymeric substances. **Chemosphere**. Amsterda. v. 50. p. 63–69, 2003.

ANEXOS

Anexo I – Dados experimentais – Média de cada coleta

Tabela I1 Efluente primário – Fase 1

Data	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	COT (mg/L)	AOX (mg/L)	Condutividade (μ S/cm)	pH	Extrativos (mg/L)
26/04/2010	1022	388	346	2,891	1689	6,76	0,086
17/06/2010	658	461	280	2,979	1680	6,7	0,146
03/08/2010	731	222	356	6,73	1177	7,24	0,136
08/09/2010	771	364	292	3,497	2070	7,22	0,159
19/10/2010	786	311	223	4,43	4210	7,4	0,232

Data	Absorbância UV-VIS (1/cm) (Diluição 25x)				
	205 nm	215 nm	254 nm	280 nm	346 nm
26/04/2010	0,268	0,256	0,071	0,032	0,01
17/06/2010	0,401	0,352	0,155	0,082	0,016
03/08/2010	0,336	0,287	0,096	0,072	0,025
08/09/2010	0,455	0,359	0,211	0,11	0,036
19/10/2010	0,375	0,272	0,13	0,095	0,035

Data	Lignina solúvel em ácido (mg/L)	Compostos fenólicos totais (mgFenol/L)
26/04/2010	91,31	105,74
17/06/2010	126,05	151,50
03/08/2010	102,34	120,52
08/09/2010	126,36	154,84
19/10/2010	94,76	113,37

Tabela I2 Efluente secundário – Fase 1

Data	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	COT (mg/L)	AOX (mg/L)	Condutividade (μ S/cm)	pH	Extrativos (mg/L)
26/04/2010	177	99	123	2,376	2070	7,67	0,077
17/06/2010	124	24	174	1,695	2100	7,91	0,152
03/08/2010	267	12	244	3,502	1020	7,63	0,178
08/09/2010	198	10	186	1,973	2200	7,51	0,267
19/10/2010	193	35	163	2,352	1703	7,49	0,288

Data	Absorbância UV-VIS (1/cm) (Diluição 25x)				
	205 nm	215 nm	254 nm	280 nm	346 nm
26/04/2010	0,250	0,241	0,063	0,070	0,010
17/06/2010	0,338	0,304	0,118	0,093	0,039
03/08/2010	0,473	0,285	0,138	0,102	0,036
08/09/2010	0,312	0,236	0,103	0,078	0,035
19/10/2010	0,262	0,207	0,089	0,068	0,026

Data	Lignina solúvel em ácido (mg/L)	Compostos fenólicos totais (mgFenol/L)
26/04/2010	85,14	98,59
17/06/2010	107,01	128,62
03/08/2010	99,08	119,57
08/09/2010	82,59	96,21
19/10/2010	72,48	82,39

Tabela I3 EPS – Fase 1

Data	Condutividade do lodo ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Sólidos (mg/L)		
			Suspensos totais	Suspensos voláteis	Suspensos fixos
26/04/2010	2340	6,9	2930	2600	330
17/06/2010	2130	6,8	3600	3204	396
03/08/2010	2060	6,99	4000	3640	360
08/09/2010	2360	6,23	6610	5949	661
19/10/2010	2580	7,4	6880	6020	860

Data	COT (mg/gSSV)	AOX (mg/gSSV)	Proteína (mg/gSSV)	Carboidrato (mg/gSSV)
26/04/2010	9,192	0,149	26,15	4,62
17/06/2010	6,492	0,143	16,85	4,68
03/08/2010	5,220	0,165	12,64	7,42
08/09/2010	3,933	0,069	15,97	5,04
19/10/2010	5,150	0,078	28,07	8,64

Tabela I4 Efluente primário – Fase 2

Data	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Extrativos (mg/L)
08/09/2010	771	292	7,22	232
17/09/2010	816	323	7,44	103
19/10/2010	731	240	7,40	166
19/11/2010	795	253	7,75	104
06/12/2010	847	225	7,19	100
13/12/2010	749	251	8,07	138

Data	Absorbância UV-VIS (1/cm) (Diluição 25x)				
	205 nm	215 nm	254 nm	280 nm	346 nm
08/09/2010	0,268	0,359	0,211	0,11	0,036
17/09/2010	0,527	0,416	0,245	0,121	0,058
19/10/2010	0,403	0,315	0,147	0,091	0,036
19/11/2010	0,558	0,461	0,251	0,131	0,054
06/12/2010	1,523	0,315	0,166	0,102	0,033
13/12/2010	1,523	0,355	0,148	0,111	0,046

Data	Lignina solúvel em ácido (mg/L)	Compostos fenólicos totais (mgFenol/L)
08/09/2010	126,36	154,84
17/09/2010	146,96	182,01
19/10/2010	111,33	133,87
19/11/2010	163,11	203,46
06/12/2010	110,41	133,87
13/12/2010	124,76	152,93

Tabela I5 Efluente secundário – Fase 2

Data	Ensaio	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Extrativos (mg/L)
08/09/2010	AE	256	61,6	8,07	40
	AH ₂ O	79	44,6	7,53	12
	SE	325	114,3	8,21	197
	IE	296	83,9	7,94	210
17/09/2010	AE	372	83,4	8,23	28
	AH ₂ O	101	64,1	7,50	18
	SE	432	135,5	9,09	74
	IE	320	105,9	8,58	102
19/10/2010	AE	233	51,8	8,24	48
	AH ₂ O	59	28,9	7,75	26
	SE	325	95,9	8,71	520
	IE	242	73,9	8,5	10
19/11/2010	AE	305	67	8,31	102
	AH ₂ O	120	15,9	7,60	10
	SE	586	147	8,66	61
	IE	357	130,9	8,45	44
06/12/2010	AE	91	37,8	8,13	88
	AH ₂ O	39	7,4	7,89	66
	SE	313	101,5	8,17	106
	IE	177	42,6	8,38	134
13/12/2010	AE	116	34,02	7,89	168
	AH ₂ O	23	5,4	7,5	24
	SE	320	105,8	8,46	92
	IE	166	177,3	8,32	162

Data	Ensaio	Absorbância UV-VIS (1/cm) (Diluição 25x)				
		205 nm	215 nm	254 nm	280 nm	346 nm
08/09/2010	AE	0,277	0,140	0,055	0,032	0,088
	AH ₂ O	0,229	0,119	0,029	0,019	0,029
	SE	0,440	0,270	0,170	0,112	0,054
	IE	0,231	0,189	0,060	0,040	0,030
17/09/2010	AE	0,297	0,206	0,072	0,045	0,031
	AH ₂ O	0,228	0,101	0,051	0,025	0,017
	SE	0,635	0,403	0,200	0,142	0,060

19/10/2010	IE	0,295	0,220	0,08	0,047	0,029
	AE	0,227	0,157	0,049	0,029	0,029
	AH ₂ O	0,166	0,110	0,051	0,068	0,020
	SE	0,369	0,250	0,110	0,075	0,043
19/11/2010	IE	0,210	0,182	0,070	0,032	0,026
	AE	0,327	0,260	0,103	0,063	0,040
	AH ₂ O	0,278	0,200	0,099	0,045	0,020
	SE	0,487	0,457	0,190	0,130	0,061
06/12/2010	IE	0,545	0,445	0,150	0,094	0,047
	AE	0,314	0,161	0,084	0,062	0,026
	AH ₂ O	0,521	0,065	0,038	0,032	0,022
	SE	1,320	0,273	0,120	0,091	0,034
13/12/2010	IE	1,765	0,385	0,090	0,070	0,026
	AE	0,879	0,128	0,071	0,054	0,026
	AH ₂ O	0,951	0,054	0,026	0,026	0,007
	SE	1,041	0,278	0,150	0,115	0,053
	IE	1,092	0,376	0,140	0,088	0,030

Data	Ensaio	Lignina solúvel em ácido (mg/L)	Compostos fenólicos totais (mgFenol/L)
08/09/2010	AE	15,85	50,45
	AH ₂ O	13,48	40,44
	SE	30,57	112,42
	IE	21,40	73,81
17/09/2010	AE	23,33	81,91
	AH ₂ O	11,44	31,86
	SE	45,63	175,82
	IE	24,91	88,58
19/10/2010	AE	17,78	58,55
	AH ₂ O	12,45	36,15
	SE	28,31	102,88
	IE	20,61	70,47
19/11/2010	AE	29,44	107,65
	AH ₂ O	22,65	79,05
	SE	51,74	201,56
	IE	50,39	195,84
06/12/2010	AE	18,23	60,46
	AH ₂ O	7,36	14,70
	SE	30,91	113,85
	IE	43,60	167,23
13/12/2010	AE	14,49	44,73
	AH ₂ O	6,11	9,46
	SE	31,47	116,23
	IE	42,57	162,94

Anexo II – Resultados de Análises Estatísticas

Tabela II1 – Carbono orgânico dissolvido – Anova fator único

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Prim.	6	1585,1	264,1833	1317,49		
SE	6	700	116,6667	411,9547		
AE	6	335,62	55,93667	347,0193		
IE	6	614,5	102,4167	2233,01		

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	146021,8	3	48673,94	45,17855	4,3E-09	3,098391
Dentro dos grupos	21547,37	20	1077,368			
Total	167569,2	23				

Tabela II2 – Demanda química de oxigênio solúvel – Anova fator único

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Prim.	5	3914	782,8	2297,2		
SE	5	1715,111	343,0222	2498,225		
AE	5	1067,667	213,5333	12971,59		
IE	5	1200,667	240,1333	4758,589		

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1050021	3	350007,2	62,15277	4,9E-09	3,238872
Dentro dos grupos	90102,41	16	5631,401			
Total	1140124	19				

Tabela II3 – Lignina solúvel em ácido – Anova fator único

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Prim.	6	587,0125	97,83542	285,0933		
SE	6	477,915	79,6525	661,4		
AE	6	289,5425	48,25708	285,2073		
IE	6	538,315	89,71917	1171,04		

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8490,926	3	2830,309	4,7118	0,012043	3,098391
Dentro dos grupos	12013,7	20	600,6852			
Total	20504,63	23				

Tabela II4 – Fenóis totais – Anova fator único

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Prim.	6	960,9852	160,1642	763,1303		
SE	6	822,7494	137,1249	1681,913		
AE	6	403,7521	67,29202	551,6576		
IE	6	758,875	126,4792	3029,716		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	28175,72	3	9391,907	6,233825	0,003657	3,098391
Dentro dos grupos	30132,09	20	1506,604			
Total	58307,81	23				

Tabela II5 – Extrativos – Anova fator único

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Prim.	6	0,8425	0,140417	0,002689		
SE	5	0,530143	0,106029	0,002888		
AE	6	0,474	0,079	0,002723		
IE	6	0,662	0,110333	0,00554		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,011377	3	0,003792	1,086594	0,378713	3,12735
Dentro dos grupos	0,066311	19	0,00349			
Total	0,077687	22				

Tabela II6 – SUVA – Anova fator único

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Prim.	6	11,02476	1,83746	0,129017		
SE	6	19,75733	3,292888	0,135073		
AE	6	21,37164	3,56194	2,393246		
IE	6	16,07751	2,679585	1,992717		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	10,54253	3	3,514177	3,022914	0,053683	3,098391
Dentro dos grupos	23,25026	20	1,162513			
Total	33,79279	23				

Anexo III - Cromatogramas

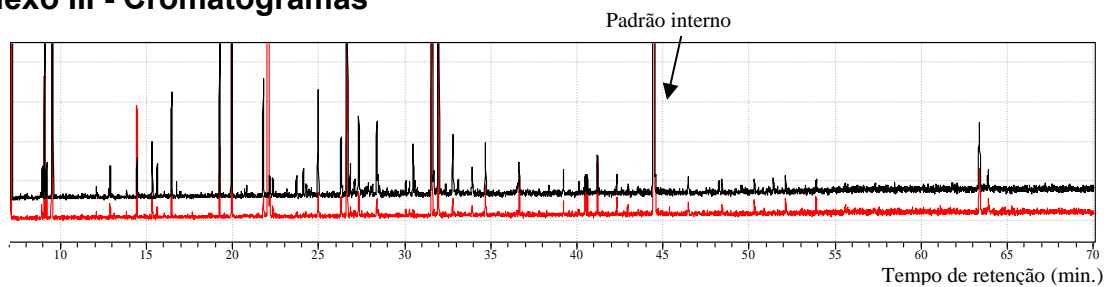


Figura III 1 – Efluente primário coletado em 26/04/2010, duas repetições.

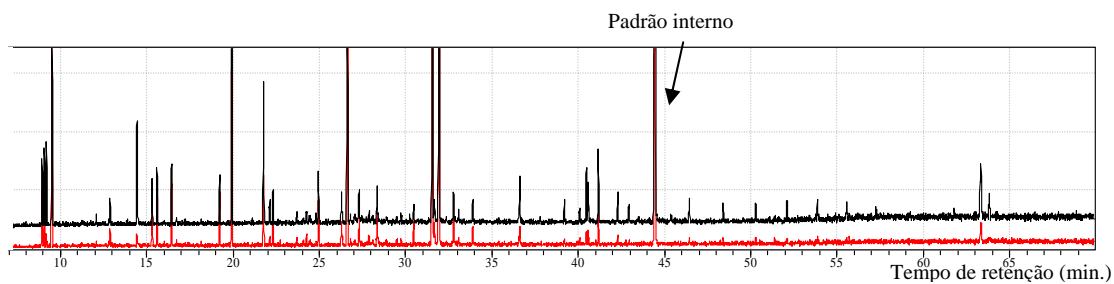


Figura III 2 – Efluente primário coletado em 17/06/2010, duas repetições.

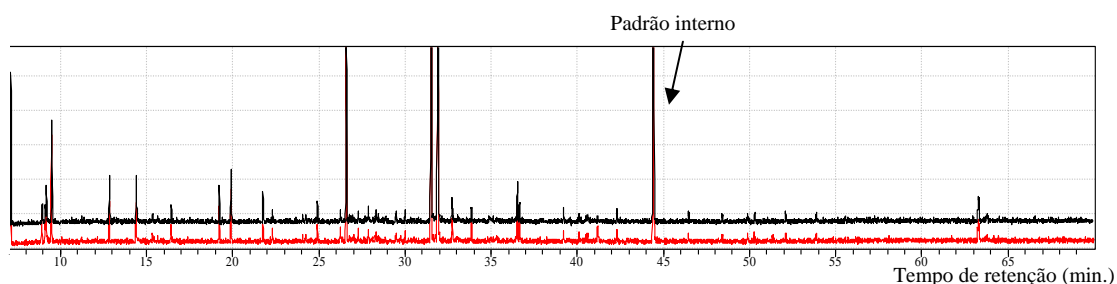


Figura III 3 – Efluente primário coletado em 03/08/2010, duas repetições.

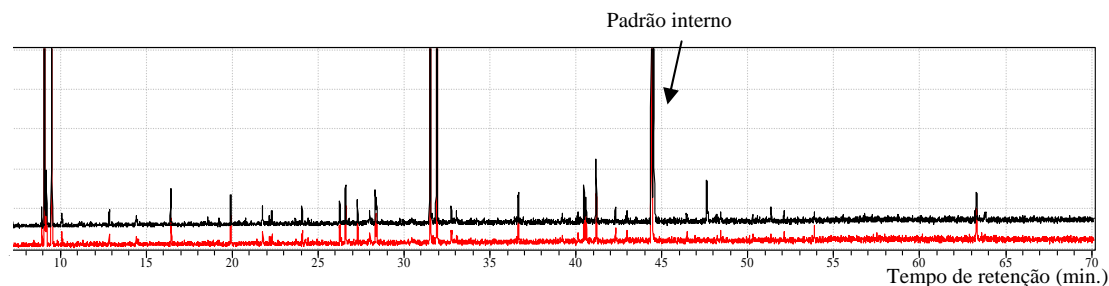


Figura III 4 – Efluente primário coletado em 08/09/2010, duas repetições.

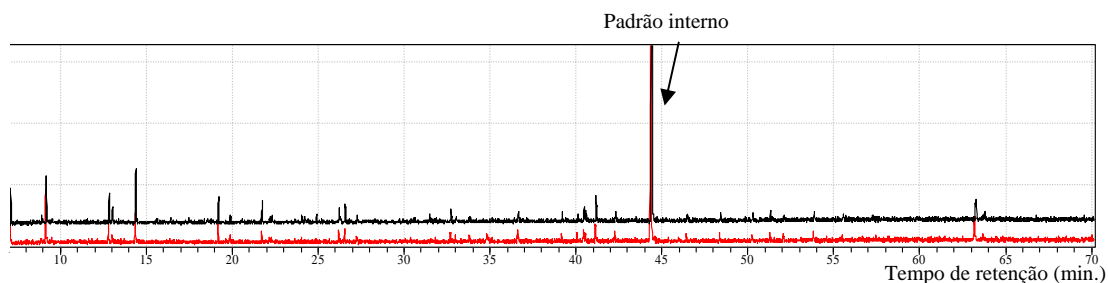


Figura III 5 – Efluente primário coletado em 19/10/2010, duas repetições.

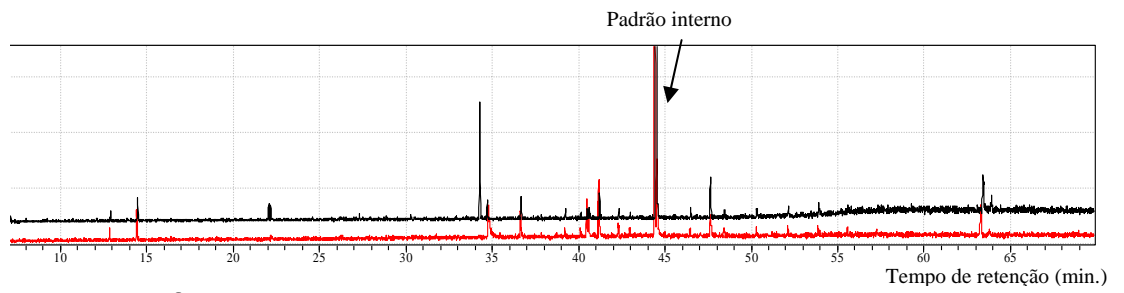


Figura III 6 – Efluente secundário coletado em 26/04/2010, duas repetições.

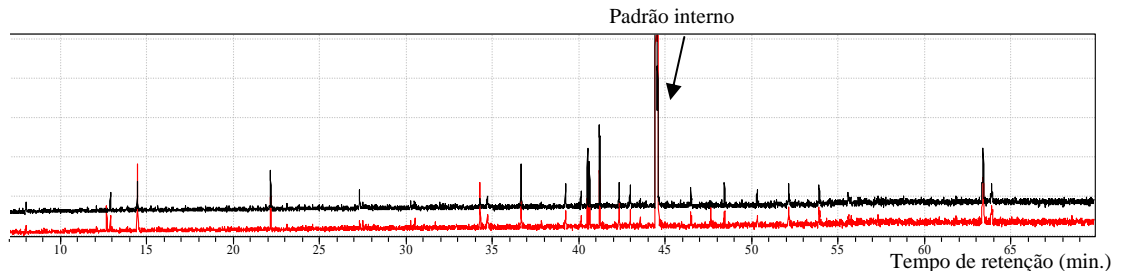


Figura III 7 – Efluente secundário coletado em 17/06/2010, duas repetições.

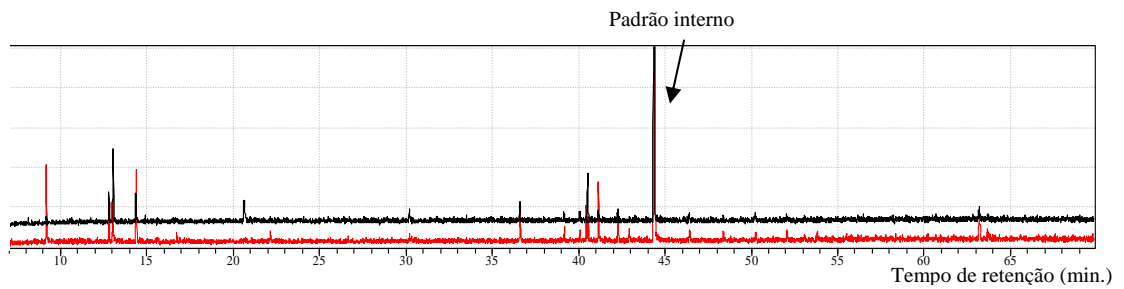


Figura III 8 – Efluente secundário coletado em 03/08/2010, duas repetições.

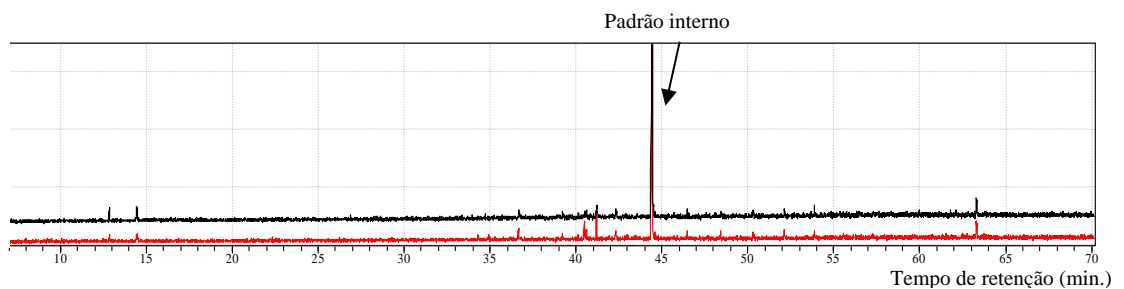


Figura III 9 – Efluente secundário coletado em 08/09/2010, duas repetições.

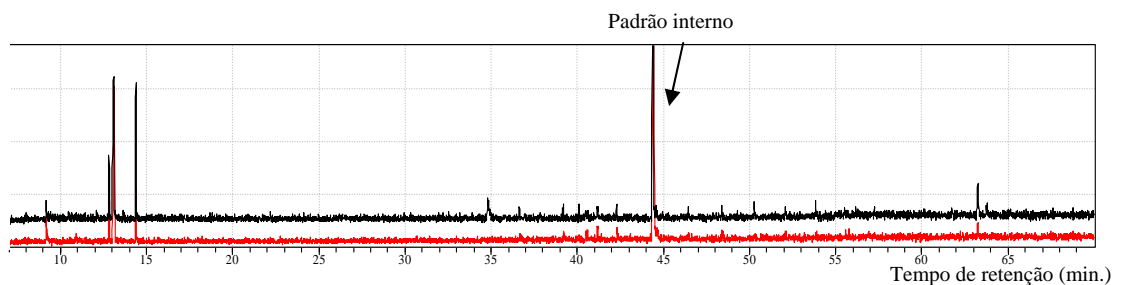


Figura III 10 – Efluente secundário coletado em 19/10/2010, duas repetições.

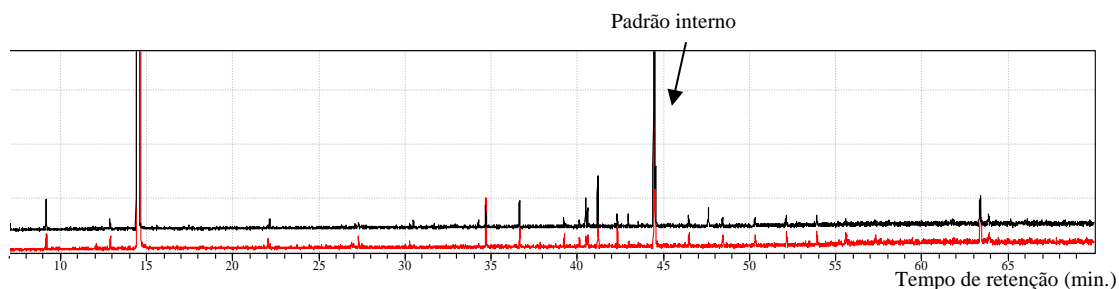


Figura III 11 – Extratos das EPS da amostra de lodo da recirculação coletada em 26/04/2010, duas repetições.

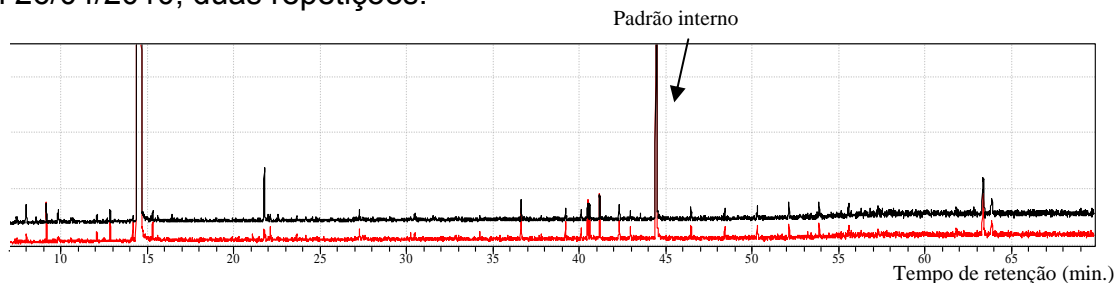


Figura III 12 – Extratos das EPS da amostra de lodo da recirculação coletada em 17/06/2010, duas repetições.

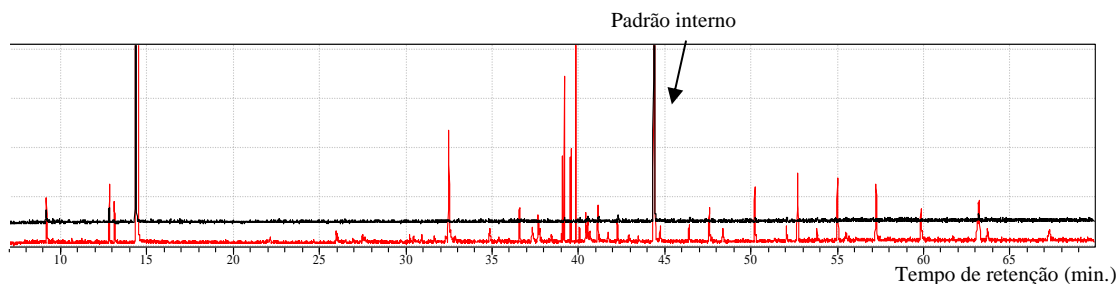


Figura III 13 – Extratos das EPS da amostra de lodo da recirculação coletada em 03/08/2010, duas repetições.

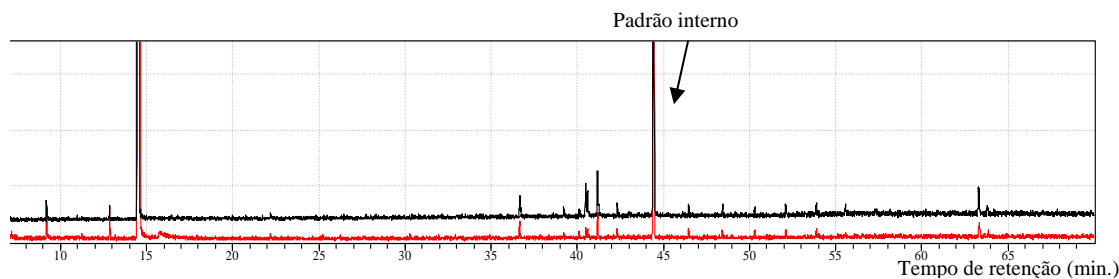


Figura III 14 – Extratos das EPS da amostra de lodo da recirculação coletada em 08/09/2010, duas repetições.

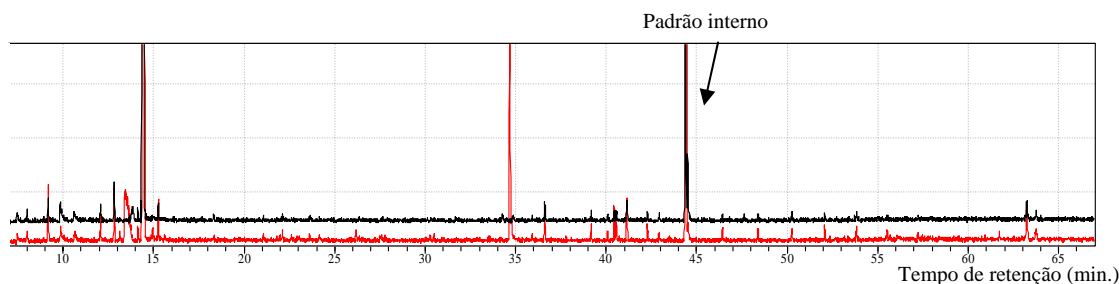


Figura III 15 – Extratos das EPS da amostra de lodo da recirculação coletada em 19/10/2010, duas repetições.