

NATÁLIA REGINA DE REZENDE

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE POLPA KRAFT
BRANQUEADA: LODOS ATIVADOS *versus* REATOR DE BIOFILME E
LEITO MÓVEL**

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

NATÁLIA REGINA DE REZENDE

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE POLPA KRAFT
BRANQUEADA: LODOS ATIVADOS *versus* REATOR DE BIOFILME E
LEITO MÓVEL**

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*.

APROVADO: 30 de maio de 2011.

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Co-orientador)

Prof^ª. Regina Célia Santos Mendonça

Prof^ª. Ann Honor Mounteer
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades e por ter me guiado nas minhas escolhas.

Ao meu pai e minha mãe por apoiarem as minhas decisões, pelos conselhos e ensinamentos. As minhas irmãs, Daniele e Cristiane, pelo carinho, apoio e companhia. A minha avó Marieta, por palavras de conforto e sabedoria.

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

Ao Ismarley, pelo apoio e carinho. Por sempre estar presente nos momentos difíceis e alegres e pelos conselhos e ensinamentos ao longo de todo esse tempo.

A Professora Ann, pela orientação, confiança, ensinamentos durante a graduação e mestrado, e pela amizade construída.

Aos professores Cláudio Mudado e Rafael Bastos pela co-orientação.

A todos da ETA pela companhia e os bons momentos de convivência proporcionados.

Aos amigos, Geovana, Gisele, Vanessa, Tiago, Cleuber, Eduarda, Lucas e Ligia pela ajuda na realização deste trabalho e as idas ao laboratório fora de horário.

Aos amigos de Viçosa pela amizade e momentos de felicidade proporcionados.

A Cenibra pelo fornecimento dos efluentes utilizados no experimento.

A Capes pelo suporte financeiro concedido.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Natália Regina de Rezende, filha de Edna Mara Tonholo de Rezende e José Antônio Filho, nasceu na cidade de Barbacena, Minas Gerais, em 8 de novembro de 1984.

Em março de 2004 iniciou o curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, graduando-se em janeiro de 2009.

Em março de 2009, iniciou o curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, na Universidade Federal de Viçosa desenvolvendo trabalhos na área de tratamento de efluentes de fábrica de polpa celulósica Kraft e obteve o título de *Magister Scientiae* em maio de 2011.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. Introdução.....	1
2. Hipótese e Objetivos.....	2
3. Revisão da Literatura	2
3.1. A PRODUÇÃO DE POLPA KRAFT BRANQUEADA	2
3.2. OS EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE POLPA KRAFT.....	4
3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICAS DE POLPA KRAFT.....	6
3.3.1. <i>Tratamento por lodos ativados</i>	7
3.3.2. <i>Tratamento de efluentes no Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)</i>	8
3.3.3. <i>Biomassa aderida e em suspensão</i>	11
3.3.4. <i>Eficiência de tratamento</i>	12
4. Material e Métodos.....	13
4.1. PLANO EXPERIMENTAL	13
4.2. EFLUENTES.....	14
4.3. TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	14
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	16
4.5. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	17
4.6. ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	18
4.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	18
5. Resultados	19
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PRIMÁRIO	19
5.2. MONITORAMENTO DOS REATORES BIOLÓGICOS.....	20
5.3. EXTRATIVOS, LIGNINA E FENÓIS	24
5.4. FRACIONAMENTO DE DQO	26
5.5. POLÍMEROS EXTRACELULARES (EPS).....	27
5.6. TOXICIDADE	28
6. Conclusões.....	32

7. Referências Bibliográficas	33
ANEXO A – MONITORAMENTO DOS REATORES.....	40
ANEXO B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS	44
ANEXO C – ENSAIOS DE TOXICIDADE A <i>Ceriodaphnia dubia</i>	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das unidades de um sistema de lodos ativados convencional.....	8
Figura 2 - Representação esquemática de um MBBR, com material suporte no interior do reator. (O decantador secundário pode ou não fazer parte do sistema).	9
Figura 3 - Diferentes tipos de meio suporte (IZQUIERDO, 2006).....	9
Figura 4 - Plano experimental.....	14
Figura 5 - Configuração dos reatores em bancada, operando em paralelo.	15
Figura 6 – Cargas orgânicas e eficiências de remoção de DQO dos reatores operados nas diferentes configurações. (As setas indicam o dia de início de alimentação dos reatores com o efluente da coleta do número correspondente).....	20
Figura 7 - Valores de sólidos em suspensão totais (SST) nos reatores operados nas diferentes configurações. (As setas indicam o dia de início de alimentação dos reatores com o efluente da coleta do número correspondente).....	22
Figura 8 - Distribuição da DQO nas frações de alta (AMM) e baixa massa molar (BMM) nos efluentes tratados nos reatores operados nas diferentes configurações (valores médios, n=2).....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das etapas do processo de produção de polpa kraft branqueada, como valores típicos de vazões, sólidos suspensos (SS), matéria orgânica biodegradável (DBO ₅) e organoclorados (AOX) nos principais fluxos por tonelada de polpa produzida (MIELI, 2007)	6
Tabela 2 - Caracterização do efluente primário alimentado aos reatores biológicos.....	19
Tabela 3 – Eficiência de remoção de DQO ¹ nos reatores nas diferentes configurações avaliadas.....	21
Tabela 4 - Sólidos em suspensão totais (SST) nos reatores operados nas diferentes configurações (médias ± desvios padrão)	22
Tabela 5 - Valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) nos reatores operados nas diferentes configurações	24
Tabela 6 - Valores ¹ e eficiência de remoção de DBO nos reatores operados nas diferentes configurações.....	24
Tabela 7 - Valores ¹ de extrativos, lignina solúvel em ácido (LSA) e compostos fenólicos após tratamento de efluente de fábrica de polpa kraft branqueada em sistemas de lodos ativados (LA), biorreator de biofilme e leito móvel (MBBR) e sequencialmente em sistema.....	25
Tabela 8 - Caracterização de EPS da biomassa retirada dos reatores operados nas diferentes configurações.....	28
Tabela 9 - Toxicidade crônica a <i>Ceriodaphnia dubia</i> do efluente primário da fábrica de polpa kraft branqueada.....	29
Tabela 10 - Resultados do teste de toxicidade para os efluentes tratados nos reatores com diferentes configurações.....	30

RESUMO

REZENDE, Natália Regina de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2011.

Tratamento de efluentes da indústria de polpa kraft branqueada: lodos ativados versus reator de biofilme e leito móvel. Orientador: Ann Honor Mounter. Co-orientadores: Cláudio Mudado Silva e Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

O processo de produção de polpa celulósica kraft branqueada é conhecido pela geração de grande volume de efluentes. Durante o processo, componentes da madeira, como lignina, extrativos e fibras, são removidos e contribuem para o aumento da carga orgânica destes efluentes. O tratamento destas águas residuárias normalmente é realizado por processos biológicos e parte destes compostos orgânicos possui baixa biodegradabilidade (ou alta recalcitrância) e não são removidos durante o tratamento. Além disso, alguns desses compostos apresentam efeitos tóxicos e podem causar problemas em relação à sobrevivência e, ou reprodução de organismos aquáticos. Um dos processos biológicos mais utilizados por indústrias de polpa celulósica é o sistema de lodos ativados. Este sistema é composto por um tanque de aeração, no qual ocorre a remoção da matéria orgânica através de sua utilização por uma biomassa (lodo biológico), e um decantador (decantador secundário), no qual ocorre a clarificação do efluente através da sedimentação dos sólidos em suspensão. O fornecimento do oxigênio é realizado por aeradores superficiais, sopradores de ar ou injeção de oxigênio puro. O sistema apresenta ainda uma linha de recirculação de lodo, responsável pelo retorno da biomassa decantada ao tanque de aeração, o que permite o aumento da concentração da biomassa e contribui para uma maior eficiência do tratamento. O reator de biofilme e leito móvel (MBBR) surgiu como uma nova configuração do sistema de lodos ativados visando maior eficiência de remoção de matéria orgânica combinada com maior estabilidade, menor produção de sólidos e menor necessidade de nutrientes. Neste sistema, o tanque de aeração é preenchido com meios suportes que possibilitam o crescimento aderido juntamente com o crescimento disperso no meio líquido. Esta configuração permite maior retenção da biomassa e pode implicar em uma maior remoção de matéria orgânica recalcitrante ou tóxica de efluentes industriais. O presente estudo comparou o sistema de lodos ativados e reator MBBR operados em paralelo com

tempos de detenção hidráulica de 12 e 24 horas, além dos reatores em série (com o MBBR após o sistema de lodos ativados). Foram avaliadas as eficiências dos sistemas em relação à remoção de matéria orgânica, extrativos, lignina, compostos fenólicos e toxicidade do efluente de uma fábrica de polpa kraft branqueada de eucalipto, além de produção de EPS pelo lodo biológico. Os resultados indicaram grande eficiência de remoção de matéria orgânica de ambos os sistemas nas diferentes configurações testadas, e não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos. Em relação aos compostos recalcitrantes, o MBBR apresentou-se mais eficiente na remoção de extrativos do que o sistema de lodos ativados, mas não houve diferença significativa para a remoção de compostos fenólicos. Em geral, o tratamento biológico foi capaz de eliminar a toxicidade a *Ceriodaphnia dubia*, independentemente do reator ou tempo de detenção hidráulico. De maneira geral, o reator MBBR comportou-se de maneira semelhante ao sistema de lodos ativados, para a maioria dos parâmetros analisados e para as configurações testadas.

ABSTRACT

REZENDE, Natália Regina de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, May of 2011.
Bleached kraft pulp mill wastewater treatment: activated sludge versus moving bed biofilm reactor. Adviser: Ann Honor Mounteer. Co-advisers: Cláudio Mudado Silva and Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Bleached kraft pulp production generates large volumes of wastewater. During the process, wood components such as lignin, extractives and fibers are removed and contribute to the organic load of these effluents. Pulp mill wastewater treatment is usually performed by biological processes but part of the organic load has low biodegradability (or high recalcitrance) and is not removed by the treatment. Moreover, some of these compounds be toxic and decrease survival and, or reproduction in aquatic organisms. Pulp mill effluents are commonly treated in activated sludge plants. This system consists of an aeration tank, where organic matter is removed by biomass (biological sludge), and a sedimentation tank (secondary sedimentation), where effluent clarification occurs through settling of the biological sludge, which is recycled to the aeration tank, which allows increasing the biomass concentration and contributes to greater treatment efficiency. The moving bed biofilm reactor (MBBR) has emerged as a new activated sludge system configuration aimed at greater organic matter removal efficiency combined with greater stability, lower solids production and less need for nutrients. In this system, the aeration tank is filled with plastic biofilm carriers that are suspended and in continuous movement within the aeration tank, permitting growth of biomass in both dispersed and biofilm forms. This configuration allows greater biomass retention and may result in better recalcitrant organic matter or toxicity removal from industrial effluent. This study compared activated sludge and MBBR systems in parallel with the MBBR with hydraulic retention times of 12 and 24 hours, and the reactors in series (with MBBR after the activated sludge system), with regard to removal of organic matter, extractives, lignin, phenolic compounds and toxicity of bleached kraft pulp mill effluent, as well as EPS production by biological sludge. Both systems showed high organic matter removal efficiency with no statistically significant differences between reactor configurations. In relation to recalcitrant compounds, the MBBR was more efficient than the activated sludge system in extractives removal, but there was no

difference in removal of lignin or phenolic compounds. Protein contents were higher in EPS produced by biological sludge in the reactors operated in series than in parallel. In general, the chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* was eliminated through biological treatment, independently of the system or hydraulic retention time. In general, the MBBR and activated sludge systems behaved similarly for most of the parameters analyzed and configurations evaluated.

1. Introdução

A indústria de polpa celulósica e papel representa um dos setores mais expressivos para a economia do Brasil, ocupando a quarta posição no ranking mundial, com produção anual de mais de 13 milhões de toneladas. Porém, as indústrias de polpa branqueada são enquadradas como unidades potencialmente poluidoras dos corpos d'água, pois geram grandes quantidades de efluentes, com significativa carga de matéria orgânica e compostos recalcitrantes.

O tratamento de efluentes nas fábricas brasileiras de polpa celulósica é realizado por processos biológicos, como os lodos ativados e lagoas aeradas. Embora a maioria dos compostos biodegradáveis em efluentes de fábrica de polpa e papel seja removida durante o tratamento biológico, estes efluentes ainda contêm quantidades consideráveis de compostos recalcitrantes, que não são removidos pelos processos de tratamento convencionais e podem se acumular no meio ambiente, e assim apresentar um risco aos organismos aquáticos.

A legislação brasileira proíbe o lançamento de substâncias que possam ter efeito tóxico, tanto agudo como crônico à vida aquática, bem como o lançamento de poluentes orgânicos persistentes. O lançamento de efluentes também não pode ultrapassar os limites de qualidade estabelecidos para o corpo receptor. Desta forma, são necessárias novas alternativas de tratamento que consigam a remoção da matéria orgânica recalcitrante e, ou, tóxica de efluentes com alto potencial poluidor.

A busca de novas e mais eficientes tecnologias de tratamento de efluentes é de grande importância para combater a deterioração da qualidade da água. Destaca-se o uso de novas configurações de reatores, como o reator de biofilme e leito móvel (MBBR), que foi desenvolvido para assegurar maior eficiência de remoção de matéria orgânica combinada com estabilidade do processo, produção baixa de sólidos e concentração mínima de nutrientes. Uma vez que a configuração do MBBR permite maior retenção de biomassa por maior tempo de residência, é possível que essa biomassa seja mais eficaz na remoção de matéria orgânica recalcitrante e, ou tóxica em efluentes industriais.

2. Hipótese e Objetivos

A hipótese desta dissertação é que o processo MBBR, sozinho ou em combinação com o de lodos ativados, alcança maior eficiência no tratamento de efluentes da indústria de polpa kraft branqueada do que o de lodos ativados sozinho.

Como objetivos têm-se:

- Avaliar o desempenho dos processos MBBR e lodos ativados em relação à remoção de matéria orgânica e toxicidade;
- Comparar a quantidade e qualidade da biomassa dos dois sistemas de tratamentos;
- Avaliar o desempenho do processo combinado de lodos ativados seguido de MBBR.

3. Revisão da Literatura

3.1. A produção de polpa kraft branqueada

O Brasil ocupa a quarta posição no ranking mundial de produtores de polpa de celulose, com produção de mais de 13 milhões de toneladas anuais. A principal matéria prima utilizada é a madeira de *Eucalyptus spp*, e o principal processo empregado é o processo kraft. O destaque do setor na economia do país pode ser verificado pela existência de 220 empresas localizadas em 17 estados e nas cinco regiões, que geram 114 mil empregos diretos (indústria 67 mil, florestas 47 mil) e 500 mil empregos indiretos (BRACELPA, 2009).

A madeira é constituída de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e pequenas quantidades de substâncias minerais entre seus tecidos. A produção de polpa kraft branqueada consiste em separar a celulose e as hemiceluloses da lignina e dos extrativos presentes na madeira, para se obter um produto adequado à fabricação de papel. A celulose corresponde a 30 a 40% em peso seco, as hemiceluloses atingem cerca de 20 a 30%, lignina de 20 a 30% e extrativos de 2 a 15%, sendo esta composição dependente do tipo de madeira, da espécie e da idade da árvore. A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear, constituído por um único tipo de açúcar, a β -D glicose que forma ligações entre si através dos carbonos 1 e 4. Ao contrário da celulose, que é

um polímero cu monômeros apenas de glicose, as hemiceluloses são constituídas de diferentes unidades de carboidratos, compreendendo uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular e são majoritariamente amorfas. Logo, a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose que, como descrito anteriormente, possui regiões de alta organização estrutural e baixa acessibilidade molecular (MOMENTI, 2006; PERISSOTTO, 2005).

A lignina é um polímero amorfo que possui composição química complexa e é responsável por conferir firmeza e rigidez ao conjunto de fibras do tecido lenhoso. A lignina possui amplo conteúdo de anéis aromáticos e grupos funcionais que influenciam suas propriedades e dificultam seu tratamento, entre eles: grupos carbonila, metoxila, hidroxila, éteres, ésteres e sulfonatos, além de ligações insaturadas conjugadas (CHAPARRO, 2010). Os demais constituintes orgânicos, presentes na madeira em menores proporções, são denominados extrativos (SILVA, 2007; RUAS, 2008). 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 os alcoóis. Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, alcoóis, esteróides e hidrocarbonetos de elevada massa molar (PERISSOTTO, 2005). Os extrativos são responsáveis por determinadas características da madeira como: cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas (MOMENTI, 2006).

O processo de produção de polpa celulósica se inicia no pátio de madeira, onde a matéria-prima é recebida na forma de toras. Essas são processadas em descascadores, por via seca ou úmida, sendo nesta última gerados efluentes líquidos. Depois de descascadas, as toras são encaminhadas aos picadores, onde são transformadas em cavacos com dimensões apropriadas para a polpação. Os principais componentes dos efluentes gerados nos processos de descascamento e produção de cavacos são sólidos em suspensão e dissolvidos, que na maioria das vezes podem ser tratados por meio de métodos simples, como a decantação.

Na polpação ou cozimento, os cavacos são enviados para o digestor, onde são tratados quimicamente com o licor de cozimento a altas temperaturas. Durante esse tratamento termoquímico, a lignina é degradada, o que possibilita sua separação das fibras, obtendo-se uma massa constituída pelas fibras individualizadas e pelo licor residual que, por sua coloração muito escura, é denominado licor negro. O licor negro

que é gerado no cozimento dos cavacos é rico em matéria orgânica constituinte da madeira, além dos reagentes químicos adicionados. Esse licor é posteriormente queimado na caldeira de recuperação para obtenção de vapor utilizado na geração de energia elétrica, em um processo que ocorre em circuito fechado, eliminando uma fonte potencial de geração de efluentes contaminados.

Na polpação kraft são removidos, tipicamente de 90 a 95% da lignina, o polímero que age como cimento das fibras de celulose. Para minimizar a degradação das fibras (a despolimerização da celulose e das hemiceluloses) é necessário terminar a polpação antes de se remover toda a lignina. A cor escura da polpa kraft não-branqueada é causada pela lignina residual e outros grupos cromóforos (extrativos da madeira, íons metálicos, etc.) que permanecem na polpa após o cozimento. O processo de branqueamento objetiva remover a maior parte dessa lignina residual e destruir os componentes cromóforos que permanecem utilizando-se reagentes mais específicos (MIELI, 2007).

O branqueamento é realizado em múltiplas etapas, intercalando etapas de tratamento com agentes oxidantes (ex. ClO_2 , O_3 , H_2O_2) e etapas de extração alcalina. Normalmente, os efluentes gerados nos últimos estágios do branqueamento são utilizados para lavar a polpa dos primeiros estágios, desde que possuam um pH compatível entre si. Este procedimento reduz o consumo de água, além de concentrar a carga orgânica nos efluentes dos estágios iniciais do branqueamento. Depois de branqueada, a polpa é seca nas máquinas de secagem e, posteriormente, embalada. Na fábrica integrada, a polpa é enviada à máquina de papel.

3.2. Os efluentes da indústria de polpa kraft

As fábricas de polpa kraft branqueada utilizam grandes quantidades de água na maioria das etapas do processo produtivo, como lavagem de toras e polpa, cozimento e branqueamento. Conseqüentemente, geram grandes volumes de efluentes. Uma vez que o licor residual da polpação é reciclado, os filtrados de branqueamento representam a maior parte do efluente total de uma fábrica de polpa kraft branqueada.

De acordo com dados de 2007, o consumo específico de água para as fábricas brasileiras de polpa celulósica variou entre 23 e 120 metros cúbicos por tonelada de polpa seca ao ar ($\text{m}^3.\text{tsa}^{-1}$), com média de $40,5 \text{ m}^3.\text{tsa}^{-1}$. O volume específico de

efluentes variou de 18,4 a 64,0 m³.tsa⁻¹, com média de 37,7 m³.tsa⁻¹ (BACHMANN, 2009).

Em fábricas modernas de produção de celulose kraft, as cargas afluentes de DBO₅ variam de 20 a 50 kg.tsa⁻¹ o que equivale a uma concentração média em torno de 250 a 400 mg.L⁻¹, e as cargas de DQO variam de 60 a 150 kg.tsa⁻¹ (750 a 1200 mg.L⁻¹) (MORAIS, 2006).

As características dos efluentes gerados na indústria de polpa e papel dependem do tipo de madeira, tipo de processo, tecnologia aplicada, práticas de gerenciamento, recirculação de efluentes e quantidade de água utilizada. Dessa forma, os efluentes são misturas complexas, consistindo de inúmeros compostos químicos derivados de materiais extraídos da madeira (lignina, carboidratos e extrativos) durante a produção da polpa (PIRES e BUZZINI, 2001).

Os principais poluentes presentes nestes efluentes são sólidos suspensos, matéria orgânica e compostos organoclorados (halogênios orgânicos adsorvíveis, AOX). Os compostos organoclorados são originados da ligação de compostos clorados, utilizados como agentes de branqueamento, com os precursores orgânicos presentes na madeira (MIELI, 2007).

São gerados, tipicamente, em torno de 15 a 60 m³ de efluente de branqueamento por tonelada de polpa kraft branqueada. Uma vez que o licor residual da polpação é reciclado no sistema de recuperação de reagentes e energia, os filtrados de branqueamento representam a maior parte do efluente total de uma fábrica de polpa kraft branqueada, sendo responsável por 30 a 70% de seu volume total (MIELI, 2007).

Valores típicos do processo kraft, em relação aos principais fluxos (metros cúbicos de efluentes por tonelada de celulose seca ao ar) e valores típicos de sólidos, DBO e AOX neles contidos, está apresentado na Tabela 1.

O uso de compostos clorados, como o dióxido de cloro, no branqueamento de polpa kraft leva à formação de uma variedade de compostos orgânicos clorados que são descartados nos efluentes da planta de branqueamento. Esses compostos são formados como resultado de reações químicas entre o dióxido de cloro e a lignina remanescente na polpa após a polpação, podendo ser de alta e baixa massa molar, e incluem compostos fenólicos clorados. A massa molar desses compostos é determinada pelo grau de fragmentação da lignina durante os processos de polpação e branqueamento. Os compostos fenólicos clorados são tóxicos, bioacumulativos e persistentes no ambiente. O potencial carcinogênico aumenta à medida que aumenta o número de átomos de cloro

por molécula (MORAIS, 2006). A maioria dos organoclorados formados no processo de branqueamento é encontrada na fração do efluente de alta massa molar e são essas substâncias as grandes responsáveis pela cor do efluente. Efluentes do processo de branqueamento também contêm uma grande variedade de organoclorados de baixa massa molar (tipicamente não cromóforos), alguns dos quais têm sido individualmente relacionados com a toxicidade do efluente, entretanto o destino final destes compostos no meio ambiente é pouco conhecido (SPRINGER, 1993).

Tabela 1 – Características das etapas do processo de produção de polpa kraft branqueada, como valores típicos de vazões, sólidos suspensos (SS), matéria orgânica biodegradável (DBO₅) e organoclorados (AOX) nos principais fluxos por tonelada de polpa produzida (MIELI, 2007)

Etapa	Vazão (m³.tsa⁻¹)	Sólidos (kgSS.tsa⁻¹)	DBO₅ (kgDBO.tsa⁻¹)	AOX (kgAOX.tsa⁻¹)
Pátio de Madeira	1,3 – 6	1 – 30	0,1 -5	-
Digestor	1,2 – 2	0,3 – 0,6	0,8 – 1,2	-
Linha de Fibras	3 – 7	3,5 – 6	5 – 8	-
Branqueamento	15 – 30	3 – 5	3 – 5	0 – 7
Secagem	4 – 7	2 – 3,5	0,5 – 2	-
Evaporação	0,5 – 2	0,1 – 0,5	0,2 – 1	-
Caldeira de Recuperação	1 – 2	0,5 – 1	0,5 – 1	-
Caustificação	1 – 2	2 – 4	-	-
Forno de Cal	1 – 2	0,5 – 1	-	-
Total	28 – 60	13 – 52	10 – 28	0 - 7

3.3. Tratamento de efluentes de fábricas de polpa kraft

Em fábricas de polpa e papel, o tratamento de efluentes líquidos é composto por tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário, e pode conter, ainda, um tratamento terciário, que visa à remoção de cor e ao polimento do efluente proveniente do tratamento secundário. Normalmente, o tratamento secundário é suficiente para enquadrar os efluentes nos limites de lançamento, sendo o tratamento

terciário raramente adotado (SILVA, 1999). Os efluentes são geralmente tratados por processos biológicos aeróbios, como lodos ativados e lagoas aeradas, devido à sua composição complexa, que inclui diversas substâncias potencialmente inibidoras de processos anaeróbios (SPRINGER, 1993).

Alguns compostos orgânicos encontrados nos efluentes são recalcitrantes ao tratamento biológico, 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). A lignina e seus derivados são difíceis de degradar por causa das múltiplas ligações dentro de sua estrutura molecular (SILVEIRA, 2009). Esses compostos condensados são responsáveis pela cor escura, típica de efluentes de fábricas de polpa kraft. Dessa forma, embora os processos de tratamento biológico convencionais sejam efetivos na diminuição da matéria orgânica biodegradável, eles têm pouco efeito na descoloração dos efluentes.

3.3.1. Tratamento por lodos ativados

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, e permite a obtenção de elevadas eficiências de remoção da matéria orgânica com baixos requisitos de área, se comparado a outros sistemas de tratamento. No entanto, é um sistema com maior grau de mecanização e maior consumo de energia do que outras tecnologias de tratamento biológico (VON SPERLING, 2002).

O sistema (Figura 1) é composto de um tanque de aeração (reator biológico), onde ocorre a remoção da matéria orgânica, através de sua utilização pela biomassa (lodo biológico) e um de decantação (decantador secundário), onde ocorre a clarificação do efluente através da sedimentação dos sólidos em suspensão (biomassa). O suprimento de oxigênio é feito por aeradores superficiais, sopradores de ar com difusores submersos ou pela injeção de oxigênio puro (METCALF e EDDY, 2003). O sistema compreende ainda uma linha de recirculação de lodo, responsável pelo retorno da biomassa decantada para o tanque de aeração, o que permite o aumento da concentração dessa biomassa e contribui para a elevada eficiência do sistema (VON SPERLING, 2002).

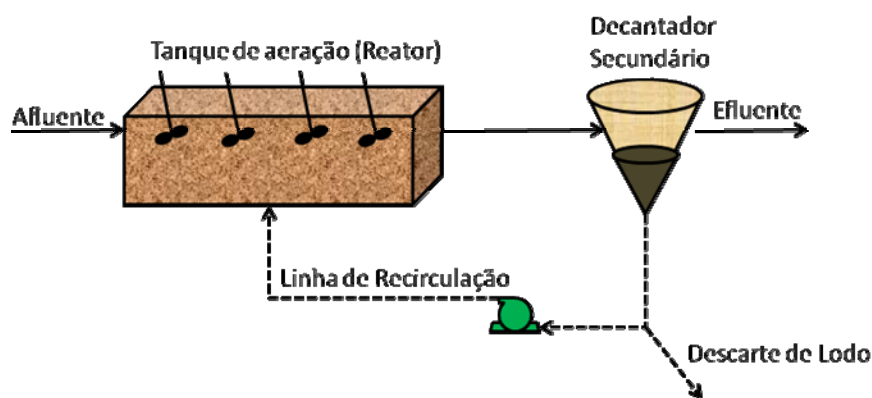


Figura 1 - Esquema das unidades de um sistema de lodos ativados convencional.

3.3.2. Tratamento de efluentes no *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR)

Novas configurações de reatores biológicos como o reator de biofilme e leito móvel (MBBR) e o reator híbrido de lodos ativados e biofilme (BAS), têm sido introduzidas para assegurar eficiência máxima de remoção de matéria orgânica combinada com estabilidade do processo, produção baixa de sólidos e concentração mínima de nutrientes (GOODE *et al.*, 2007; MALMQVIST *et al.*, 2007). Sistemas de tratamento por biofilme são mais compactos do que plantas de lodos ativados e a eficiência do tratamento é menos dependente da sedimentabilidade e separação do lodo (JAHREN *et al.*, 2002; ANDREOTTOLA *et al.*, 2000). Acredita-se que o maior tempo de residência celular da biomassa nesses reatores com crescimento aderido, na forma de biofilmes, permite maior adaptação a substâncias de baixa biodegradabilidade, o que os tornam indicados para o polimento de efluentes contendo DQO recalcitrante (METCALF e EDDY, 2003).

O MBBR (Figura 2) combina as vantagens do processo de lodos ativados e do reator de biofilme usando meio suporte (Figura 3) no tanque de aeração para proporcionar grande área superficial para o crescimento da biomassa (BILL *et al.*, 2009). As peças do meio suporte são mantidas em suspensão pelo sistema de aeração. O uso do meio suporte para retenção da biomassa eleva a concentração da biomassa e o tempo de retenção celular, o que permite aumentar a decomposição da matéria orgânica sem aumentar o volume do reator (OLIVEIRA, 2008). O resultado é uma maior eficiência de tratamento em comparação com outros sistemas (VILLAMAR *et al.*, 2009).

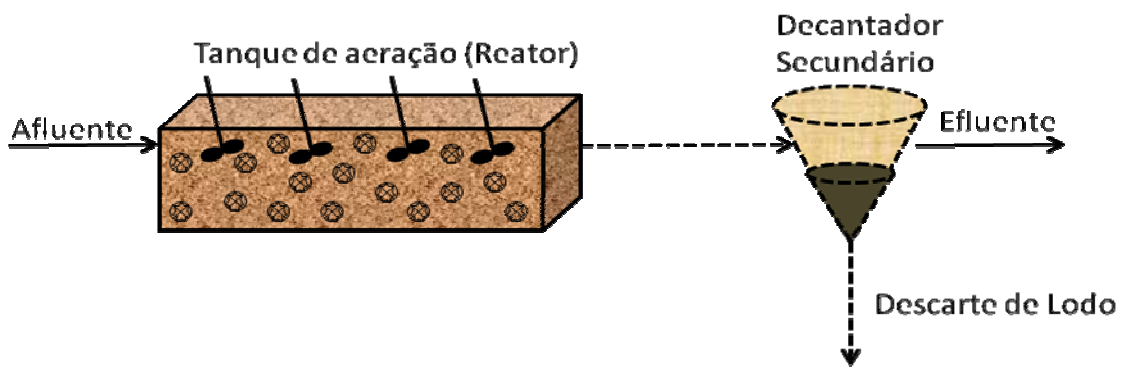


Figura 2 - Representação esquemática de um MBBR, com material suporte no interior do reator. (O decantador secundário pode ou não fazer parte do sistema).

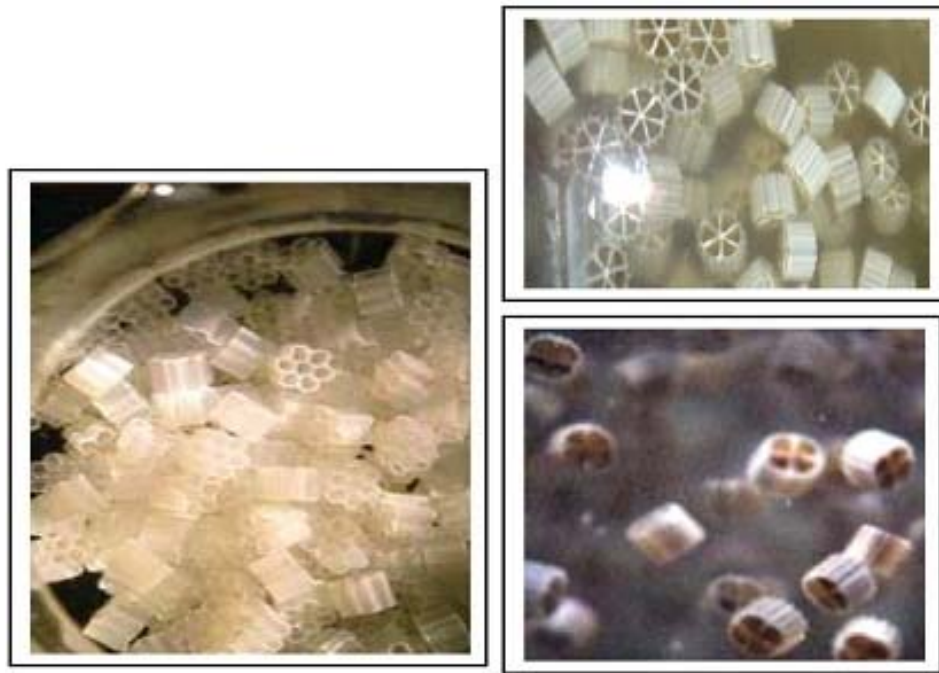


Figura 3 - Diferentes tipos de meio suporte (IZQUIERDO, 2006).

São utilizados diversos materiais como meio suporte, sendo a forma cilíndrica com corrugações externas e divisões internas, a mais empregada. Segundo Pastorelli *et al.* (1997), citado por Oliveira (2008) a densidade do meio suporte deve ser da ordem de 1 g.cm^{-3} . As diferentes configurações do meio suporte resultam em diferentes áreas de contato, as quais podem ainda apresentar maior ou menor potencial para aderência de biomassa em função do arranjo e desenho geométrico da peça. Neste sentido, o meio suporte pode ser caracterizado tanto em função da superfície total disponível, assim

como em função de uma parcela desta, a qual corresponderia à área de efetiva aderência de biomassa (OLIVEIRA, 2008). A definição do número de peças a ser introduzidas no reator é, normalmente, determinada em função do volume total das peças em relação ao volume do reator. Recomenda-se que a quantidade de meio suporte no reator MBBR deve ser compreendida entre 40 e 70% do seu volume (REIS, 2007).

O MBBR pode ser implementado em novas estações de tratamento de efluentes (ETE), assim como pode ser adaptado ao processo de lodos ativados de ETE existentes (ODEGAARD, 2006; OLIVEIRA, 2008). Quando adaptado ao processo de lodos ativados, nem sempre é necessário manter o decantador secundário no sistema MBBR. Nesses casos, o reator biológico contém elevada quantidade de meio suporte, possibilitando manter grande quantidade de biomassa aderida e pouca quantidade de biomassa em suspensão na massa líquida (SHIN *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2008). A aplicação dos MBBR agregados a sistemas de lodos ativados ajuda a absorver oscilações de carga no efluente bruto, evitando assim impactos na unidade (REIS, 2007).

O sistema MBBR tem sido utilizado com sucesso, na última década, para o tratamento de águas residuárias de diversos tipos de indústrias florestais, possibilitando um tratamento estável, compacto e de alta eficiência para a remoção de matéria orgânica (VILLAMAR *et al.*, 2009).

De acordo com Izquierdo (2006), as principais vantagens da tecnologia de leito móvel, comparado com os sistemas convencionais de tratamento, são que:

- Permite o uso de sistemas reduzidos e compactos.
- Não se observa colmatação das peças, como pode acontecer nos leitos fixos, evitando saturação do sistema.
- Permite a supressão da etapa de recirculação do lodo.
- Apresenta menor sensibilidade aos picos de carga hidráulica e orgânica.
- Apresenta menor sensibilidade às variações de pH e temperatura.
- Apresenta menor custo operacional.
- Permite a redução do custo de implantação.

Como principais desvantagens podem-se citar os elevados custos operacionais (especialmente de energia) associados aos dispositivos necessários à adequada aeração, circulação do líquido e manutenção do material suporte em permanente movimento (REIS, 2007).

3.3.3. Biomassa aderida e em suspensão

A comunidade microbiana presente no reator biológico aeróbio constitui-se basicamente de bactérias heterotróficas, fungos, protozoários e alguns metazoários como rotíferas e nematódeas. Esta biomassa se utiliza dos substratos presentes no efluente para se desenvolver. Os principais agentes decompositores da matéria orgânica são as bactérias heterotróficas. (VON SPERLING, 1996). As bactérias degradam a matéria orgânica presente no efluente, obtendo energia para reprodução e síntese de polímeros extracelulares (EPS).

Os EPS são produtos metabólicos produzidos e acumulados na superfície das células microbianas. Formam uma camada protetora para as células, protegendo-as da desidratação e de substâncias tóxicas, além de servirem como fonte de carbono e energia e manterem os microrganismos perto das fontes alimentares. São compostos principalmente por polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e substâncias húmicas, provenientes da lise celular, secreções bacterianas ou já presentes no meio. Os EPS são responsáveis por manter a matriz tridimensional dos aglomerados microbianos nos reatores biológicos através de ligações catiônicas multivalentes e por interações hidrofóbicas.

No sistema de crescimento disperso a síntese de EPS favorece a floculação e formação do floco biológico insolúvel (VON SPERLING, 2002). O floco apresenta uma estrutura heterogênea contendo material orgânico adsorvido, material inerte presente no efluente, EPS, essenciais para a estruturação e integridade do floco, além das bactérias e outros microrganismos (JENKINS *et al.*, 2003; VON SPERLING, 1996). A clarificação do efluente no decantador secundário do sistema de lodos ativados depende da formação de flocos biológicos fortes e grandes, com boa decantabilidade.

Na presença de um meio suporte, as bactérias se aglomeram em unidades estruturais na forma de biofilmes. A adesão físico-química dos microrganismos ao meio suporte é possibilitada pela produção de EPS. A imobilização da biomassa possibilita sua retenção no reator por elevados períodos de tempos (OLIVEIRA, 2008). A indisponibilidade de oxigênio dissolvido (OD) e, ou substrato para os microrganismos mais próximos à superfície do meio suporte leva ao processo de metabolismo endógeno, e conseqüentemente, em perda da capacidade de adesão e desprendimento do biofilme. No processo MBBR, ocorre ainda o choque entre os meios suportes devido à

turbulência no interior do reator como um fator de cisalhamento e desprendimento da biomassa aderida (OLIVEIRA, 2008).

3.3.4. Eficiência de tratamento

Processos biológicos são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes de polpa celulósica e alcançam elevadas eficiências de remoção de diversos parâmetros, sobretudo, matéria orgânica, caracterizada na forma de DBO e DQO. Estudos indicam que as eficiências de remoção de DBO₅ e DQO variam de 60 a 99% e de 50 a 90%, respectivamente (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

O tratamento dos efluentes de fábricas de polpa de celulose usando lagoas, lodos ativados ou sistemas anaeróbios removem uma grande parte da DBO₅ e AOX relacionados aos compostos de baixa massa molar ($< 1 \text{ kg.mol}^{-1}$), mas não são efetivos na remoção de compostos de alta massa molar (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995). De 30 a 40% dos compostos organoclorados em efluentes do branqueamento de polpas kraft são removidos através do processo de lodos ativados, mas a maior parte da DQO, cor, AOX e COT devidos a compostos de alta massa molar permanece inalterada (MOUNTEER *et al.*, 2002; BIJAN e MOHSENI, 2004).

A fração recalcitrante dos efluentes de branqueamento é caracterizada por compostos de alta massa molar ($> 1 \text{ kg.mol}^{-1}$), que não são metabolizados devido ao seu tamanho. Os compostos de alta massa molar são ainda os principais responsáveis pela cor e pelo AOX do efluente (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995; KONDURU *et al.*, 2001; BIJAN e MOHSENI, 2004). A fração de massa molar entre 500 e 3000 g.mol^{-1} é a principal responsável pela DBO, DQO, AOX e cor. Já os compostos de baixa massa molar ($< 1 \text{ kg.mol}^{-1}$) são os responsáveis pela toxicidade aguda do efluente (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995; MOUNTEER *et al.*, 2002).

Apesar dos tratamentos secundários reduzirem a toxicidade, efluentes de fábricas de polpa de celulose ainda apresentam efeitos crônicos em organismos aquáticos. Em um de seus estudos, Kostamo e Kukkonen (2003) ratificaram o bom desempenho e estabilidade operacional dos sistemas de lodos ativados no tratamento de efluentes de fábricas de polpa kraft. Entretanto, as concentrações de esteróis no efluente de saída ainda permaneciam em um valor tal que poderia provocar efeitos crônicos nos organismos do corpo receptor. A maioria destes extrativos da madeira se encontrava aglutinado com as partículas em suspensão e, desta forma, uma melhoria no sistema, no

sentido de uma maior remoção de partículas finas, pode também aumentar a remoção dos esteróis.

Estudos recentes têm focado principalmente os extrativos da madeira e seus efeitos nos efluentes. Em particular, esteróis de plantas têm provocado distúrbios hormonais em muitos organismos aquáticos. Foi demonstrado que esteróis afetam o crescimento, a reprodução e o desenvolvimento em peixes (KOSTAMO *et al.*, 2004). Além disso, ácidos resinosos e graxos insaturados são tóxicos a organismos aquáticos. Mesmo em concentrações relativamente baixas(ex. 20 mg.L⁻¹), ácidos graxos insaturados podem provocar efeitos crônicos (KOSTAMO *et al.*, 2004).

Grande parte das fábricas chilenas de polpa kraft branqueada mudou o sistema de tratamento biológico por lagoas aeradas para MBBR, lodos ativados ou sistemas conjugados desses dois tipos de reatores. O MBBR tem sido utilizado na última década para o tratamento de diversos tipos de efluentes de indústrias florestais proporcionando um tratamento estável, compacto e com elevada eficiência de remoção de DQO e DBO, sendo possível alcançar eficiências entre 85 a 99% e 24 a 82%, para DBO e DQO, respectivamente, com tempos de detenção hidráulica inferiores a duas horas (VILLAMAR *et al.*, 2009).

4. Material e Métodos

4.1. Plano experimental

A Figura 4 apresenta um resumo do plano experimental. Reatores de bancada foram montados e operados em paralelo e em série (lodos ativados seguido de MBBR), com diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) para avaliar a eficiência das diferentes configurações no tratamento do efluente de uma fábrica de polpa kraft branqueada. Primeiramente, os reatores foram operados em paralelo com TDH de 24 horas e tempo de residência celular (θ_c) de 20 dias. Na segunda configuração os reatores foram mantidos em paralelo, mas foram reduzidos o TDH e θ_c para 12 horas e 10 dias, respectivamente. Por fim, foram mantidos os valores de TDH e θ_c da segunda configuração, mas os reatores foram colocados em série.

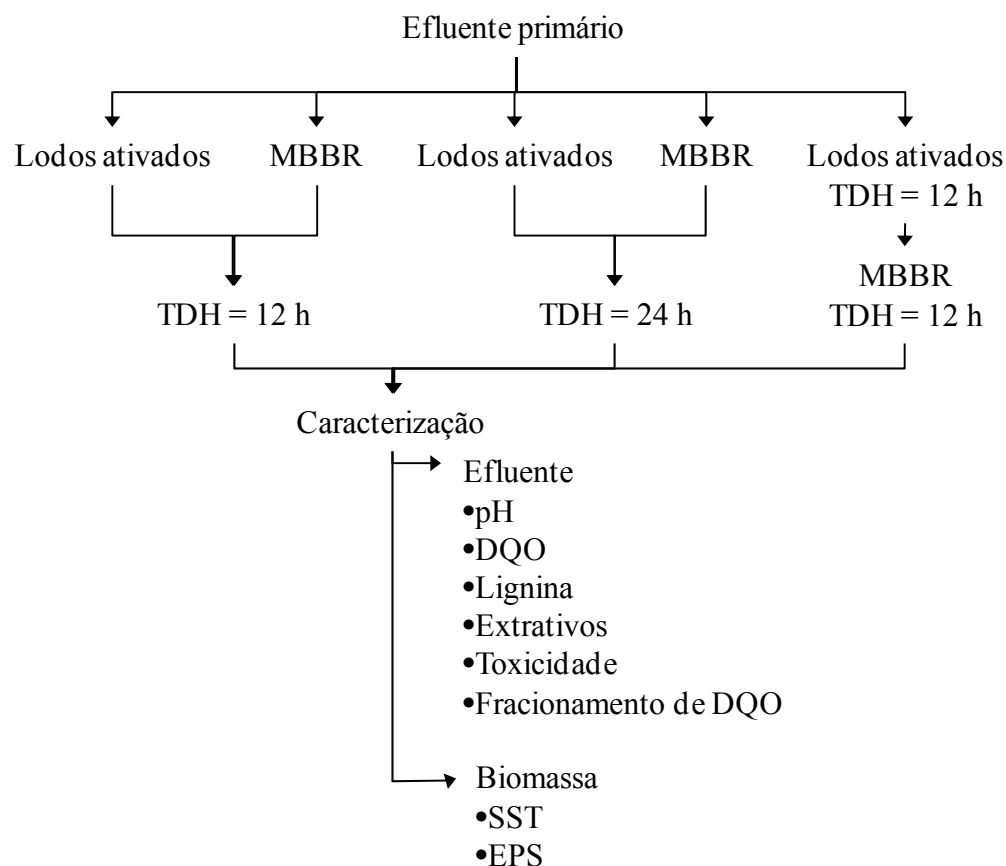


Figura 4 - Plano experimental.

4.2. Efluentes

Os efluentes foram coletados em uma fábrica de polpa kraft branqueada de eucalipto com tratamento por lodos ativados. A fábrica produz mais de um milhão de toneladas de celulose seca ao ar (tsa) por ano. Amostras de efluente primário (após o decantador primário) foram coletadas e enviadas à Universidade Federal de Viçosa e acondicionadas sob atmosfera de nitrogênio e estocadas a 5°C em câmara fria, após filtrar em papel de filtro qualitativo, até seu uso. Foram coletadas seis amostras de efluente ao longo do período experimental.

4.3. Tratamento biológico

O tratamento biológico foi realizado em reatores de bancada com alimentação contínua (Figura 5), no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água da UFV. O sistema de lodos ativados possuiu tanque de aeração com

volume útil de 1000 mL e decantador secundário com volume útil de 500 mL. O reator MBBR possuiu volume útil de 1000 mL, preenchido com meio suporte (50% do volume do tanque de aeração) fornecido pelo AnoxKaldness[®], e decantador secundário com volume útil de 500 mL.



Figura 5 - Configuração dos reatores em bancada, operando em paralelo.

Os reatores foram mantidos a 30°C utilizando controladores de temperatura conectados a aquecedores elétricos. A alimentação dos efluentes aos reatores e a recirculação do lodo biológico (sistema de lodos ativados) foram realizados com auxílio de uma bomba peristáltica. O oxigênio dissolvido (OD) era mantido acima de dois mg.L^{-1} e o oxigênio introduzido nos reatores por difusores no fundo dos reatores, ligadas a uma bomba de ar. Antes de alimentar os reatores, o pH do efluente era ajustado a 6,5-7,5, por meio da adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio e os nutrientes nitrogênio e fósforo adicionados na forma de cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) na proporção de $\text{DBO}_5:\text{N}:\text{P}$ igual a 100:5:1. Os reatores foram inoculados com lodo biológico coletado no sistema de tratamento da fábrica que forneceu o efluente primário e operados por pelo menos um mês sob cada condição para adaptação da biomassa antes de se iniciar a caracterização do efluente tratado. O tempo de residência celular (θ_c) da biomassa no tanque de aeração era controlado pela retirada diária do volume adequado de lodo diretamente do reator. O tempo de residência celular foi mantido em 20 dias quando os reatores foram operados com TDH de 24 horas. Após a redução do TDH para 12 horas o θ_c foi reduzido para 10 dias. A concentração de biomassa nos reatores foi estimada pelo valor de sólidos em

suspensão voláteis (SSV), de acordo com o método gravimétrico (APHA, 1998). Diariamente, a temperatura, o OD e o pH eram medidos e a DQO do efluente tratado quantificada. Após o período de adaptação e verificação da estabilidade dos reatores (variação diária de DQO menor que 10%), o efluente final era coletado diariamente por pelo menos duas semanas para caracterização físico-química e toxicológica.

4.4. Caracterização do efluente

Os efluentes antes e após os tratamentos propostos foram caracterizados quanto aos valores de pH, DQO, DBO, extrativos, lignina e fenóis totais.

O pH foi medido pelo método potenciométrico (método 4500-H⁺, APHA, 1998) em pHmetro (modelo D20, Digimed). A DQO_{solúvel} foi determinada pelo método colorimétrico, após refluxo fechado (método 5220D, APHA, 1998) das amostras filtradas em membrana de fibra de vidro (Millipore AP40 ou equivalente). A DBO_{5,20} foi quantificada pelo método Winkler, modificado pela azida (métodos 5210D e 4500-O C, APHA, 1998).

Os extrativos lipofílicos nos filtrados foram determinados por pesagem do extrato obtido em diclorometano (DCM). Alíquotas de 50 mL do efluente foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45µm) e extraídos em funil de separação com DCM (3 x 15mL). A fase orgânica contendo os extrativos (45 mL) foi transferida para um béquer e concentrada em chapa aquecedora, tomando o cuidado para não secá-la completamente. Posteriormente, o béquer foi seco em a estufa a 105°C, até peso constante.

A concentração de lignina solúvel em ácido (LSA) foi calculada com base na equação descrita por Goldschimid (1971) citado por Chaparro, 2010:

$$LSA = \frac{4,53 A_{215} - A_{280}}{0,3}$$

LSA = lignina solúvel em mg.L⁻¹;

*A*₂₁₅ = Absorbância da solução a 215nm;

*A*₂₈₀ = Absorbância da solução a 280nm; e

0,3 = Unidade de conversão a g.L⁻¹.

As amostras de efluente após a extração com DCM foram filtradas em membrana acetato de celulose (0,45µm) e diluídas em solução ácida (H₂SO₄, 3% p/p), para atingir valores de absorbância menores que 0,9. As absorbâncias em 215 e 280nm

foram lidas em espectrofotômetro UV-visível (SPEKOL 1300, Analytik Jena, Alemanha) e os resultados reportados foram corrigidos pelo fator de diluição.

Para a quantificação de fenóis totais, as amostras de efluente antes da extração com DCM foram diluídas em KH_2PO_4 , $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e suas absorbâncias lidas em 215nm. A concentração de compostos fenólicos foi calculada usando uma curva de calibração construída com solução padrão de fenol.

Para maior detalhamento do efeito dos tratamentos sobre a matéria orgânica, algumas amostras dos efluentes foram pré-filtradas em membranas de fibra de vidro (Milipore AP40 ou equivalente) e então separadas em frações de alta (AMM) e baixa (BMM) massa molar, utilizando-se uma célula de ultrafiltração (Amicon 8200, Millipore), equipada com membrana com limite de exclusão molecular de 500 g.mol^{-1} (Amicon YC05, Millipore). As frações dos efluentes separadas por massa molar foram reconstituídas aos seus volumes originais com água destilada e então submetidas à análise de DQO.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água (DAG/UFV).

4.5. Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa incluiu a quantificação de sólidos suspensos voláteis e EPS. A análise de sólidos foi realizada por gravimetria (método 2540, APHA, 1998).

Os EPS foram extraídos do lodo biológico pelo método do Frolund *et al.* (1996) modificado por Wingender (1999) e adaptado as condições operacionais e ambientais do laboratório. Cem mL de lodo retirado do reator biológico foram misturados com resina de troca catiônica (*Dowex Marathon C[®]*, 20–50 mesh, forma sódica, *Sigma Aldrich*) em tubo Falcon de 50 mL na proporção de 35 gramas de resina para cada 0,5 gramas de sólidos suspensos totais e agitados por 1h, em agitador magnético, a temperatura ambiente. Em seguida, os tubos foram centrifugados a $20000g$ por 20 min a 4°C . Os EPS foram caracterizados quanto aos teores de carboidratos e proteínas. Para a análise de carboidratos foram adicionados 0,5 mL da solução de fenol a 5% e 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado a 0,5 mL da amostra. A mistura foi deixada em repouso por 10 minutos, agitada manualmente e incubada em temperatura ambiente por 15 minutos. A

absorbância foi lida a 488 nm e a concentração determinada por comparação com uma curva padrão construída com glicose. O resultado foi expresso em mg glicose/g SSV.

Para a análise de proteínas, 1,2 mL do extrato de EPS foi transferido para um tubo de ensaio e misturado com 6 mL do reagente de cobre (II). Após deixar em repouso por 10 minutos, foi adicionado 0,3 mL do reagente de Folin-Ciocalteu, o tubo foi agitado e deixado em repouso por mais 30 minutos. A absorbância foi lida a 750nm e a concentração de proteínas determinada com o auxílio de uma curva padrão, construída com caseína. O resultado foi expresso em mg proteína/g SSV.

4.6. Ensaios ecotoxicológicos

A toxicidade crônica das amostras foi quantificada pela avaliação da sobrevivência e reprodução do microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, em teste semi-estático, com duração de sete dias, de acordo com a norma brasileira NBR 13373 (ABNT, 2005). Os organismos-teste (*C. dubia* com idade de 6 a 24h) foram incubados em diluições seriais dos efluentes (100%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25%), a 22°C e fotoperíodo de 12 h luz / 12 h escuro. As soluções-teste (diluições dos efluentes) foram trocadas a cada 48h. A contagem de neonatos foi feita nos momentos de troca de solução-teste e no final dos ensaios. Foram quantificados a maior concentração de efeito não observado (CENO), a menor concentração de efeito observado (CEO) e o valor crônico (VC) dos efluentes. O efeito na sobrevivência foi analisado com base no teste Exato de Fisher com $p = 0,05$ e o efeito na reprodução foi baseado no teste de Dunnett (USEPA, 2002). O efeito na reprodução foi avaliado apenas para concentrações menores que a CEO.

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia já montado do LCQA.

4.7. Análises estatísticas

Os resultados das análises dos diversos parâmetros durante e após o tratamento biológico foram analisados através de análise de variância, seguido da comparação de médias pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, utilizando a Statistica (versão 8,0; Statsoft, Tulsa, EUA) para realizar a ANOVA.

5. Resultados

5.1. Caracterização do efluente primário

A caracterização parcial das amostras do efluente primário coletadas na fábrica e utilizadas para alimentar os reatores de bancada é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização do efluente primário alimentado aos reatores biológicos

Parâmetro	Coleta						Média	CV, ¹ %
	1	2	3	4	5	6		
pH	7,8	6,8	6,7	7,2	7,2	7,4	7,2	5,6
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1380	1689	1680	1177	2070	4210	2034	54,5
DBO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	129	388	461	222	364	311	313	38,5
DQO _{solúvel} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	694	1022	658	731	771	786	777	16,6
DBO/DQO	0,19	0,38	0,70	0,30	0,47	0,40	0,41	41,9
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	372	346	280	356	292	223	312	18,2
Extrativos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	69	86	146	136	159	232	138	42,0
Lignina ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	na ²	94	126	102	126	95	109	15,0
Fenóis totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	na ²	106	152	121	155	113	129	17,4

¹ Coeficiente de variação

² Não analisado

O pH das amostras manteve-se próximo a neutralidade. Entretanto, foi feita a correção com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para amostras com valores de pH fora da faixa de 6,5 a 7,5. A condutividade elétrica foi muito maior no efluente da quinta coleta do que nas demais.

Houve uma grande variação na DBO, com valores entre 129 e 461 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e média de 313 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores de DQO_{solúvel} variaram menos, e apenas uma amostra (coleta 2) apresentou valor fora da faixa de 650 a 780 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A variabilidade da qualidade do efluente se deve às variações normais do processo produtivo e representam um desafio para a manutenção de uma elevada eficiência de tratamento (RODRIGUES et al., 2010).

A relação DBO/DQO manteve-se acima de 0,3, exceto na primeira coleta. valor este aceitável para aplicação de tratamento biológico. A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente pode ser indicada em termos da relação DBO₅/DQO. Quanto mais esta relação se aproxima de 1, mais fácil é a tratabilidade biológica do efluente em questão. Quando a relação DBO₅/DQO de um efluente é

menor que 0,3, a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida (METCALF e EDDY, 2003). Para efluentes não-tratados da indústria de polpa kraft, a tratabilidade biológica (DBO_5/DQO) normalmente varia entre 0,3 e 0,6 (SPRINGER, 1993).

O outro componente que mostrou grande variabilidade foram os extrativos lipofílicos ($CV = 42\%$), cuja concentração aumentou de 62 a 232 $mg.L^{-1}$ ao longo do período de coleta (março a outubro de 2010).

5.2. Monitoramento dos reatores biológicos

No período de operação dos reatores em paralelo, com TDH igual a 24 horas, foram utilizadas amostras de efluente primário das primeiras três coletas, no período de operação em paralelo com TDH igual a 12 horas, foi alimentado efluente primário das coletas 3, 4 e 5 e no período de operação dos reatores em série, foi alimentado efluente da sexta coleta. As variações na qualidade do efluente primário (Tabela 2) afetaram a eficiência de remoção de DQO no período de operação com TDH igual a 24 horas, uma vez que a mudança da amostra de efluente alimentado aos reatores alterou a carga orgânica ($g\ DQO_{solúvel}/d$) alimentada aos reatores, conforme ilustrada na Figura 6. O aumento da carga de 0,69 (coleta 1) para 1,02 (coleta 2) $g\ DQO/d$ resultou em aumento de eficiência, que caiu ligeiramente com a redução da carga orgânica para 0,66 $g\ DQO/d$ (coleta 3).

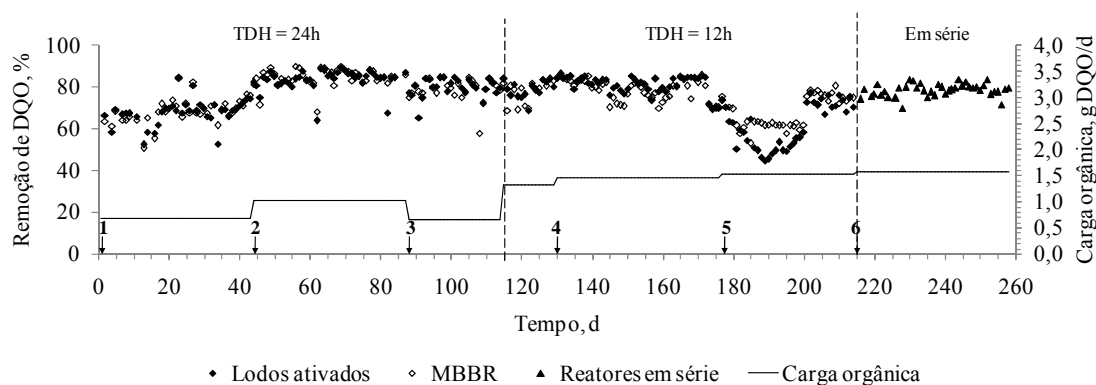


Figura 6 – Cargas orgânicas e eficiências de remoção de DQO dos reatores operados nas diferentes configurações. (As setas indicam o dia de início de alimentação dos reatores com o efluente da coleta do número correspondente).

As eficiências médias de remoção de DQO nos diferentes períodos de operação se encontram na Tabela 3. No início de operação dos reatores com TDH igual a 24 horas, eficiências de 67 a 68% foram observadas. Essas aumentaram para 83,7 a 84,7%, as maiores eficiências encontradas ao longo do estudo, com o aumento da carga orgânica e manutenção do TDH em 24 horas. Conforme já discutido, a eficiência caiu com a troca do efluente alimentado aos reatores, e essa eficiência (78 a 80%) foi mantida após a redução do TDH de 24 para 12 horas. No entanto, assim que começou a alimentação dos reatores com efluente da quinta coleta, houve uma queda da eficiência, que foi mais pronunciada no sistema de lodos ativados do que no MBBR. De fato, nesse período, o sistema de lodos ativados apresentou a menor eficiência observada ao longo do estudo (61,5%). A principal diferença na qualidade do efluente da quinta coleta (Tabela 2) foi sua condutividade elétrica (4210 μm), que foi mais que duas vezes maior do que a de qualquer outra amostra. Mesmo assim, os dois reatores recuperaram a eficiência após aproximadamente vinte dias de operação. Os reatores operados em série apresentaram eficiência global (78,6%) parecido com os reatores operados em paralelo com TDH igual a 24 horas.

Em geral, não foram observadas diferenças na eficiência de remoção de DQO nos reatores operados em paralelo ou em série, exceto no período de alimentação dos reatores com efluente com elevada condutividade. Nesse caso, o MBBR resistiu melhor ao choque. Comett-Ambriz *et al.* (2003) trabalharam com sistemas de lodos ativados e MBBR alimentados com efluente de um reator anaeróbio, e também não observaram grandes diferenças entre o sistema de lodos ativados e o MBBR para a remoção de parâmetros como DQO e amônia.

Tabela 3 – Eficiência de remoção de DQO¹ nos reatores nas diferentes configurações avaliadas

Efluente ²	TDH = 24h		Efluente ²	TDH = 12h		TDH = 12h/12h
	$\theta_c = 20\text{d}$			$\theta_c = 10\text{d}$		$\theta_c = 10\text{d}/10\text{d}$
	LA	MBBR		LA	MBBR	LA/MBBR
C1(n=38)	67,9±6,4 e	68,6±6,3 e	C4(n=47)	80,6±4,4 c	78,5±5,2 d	78,6±3,1 d
C2(n=42)	83,7±4,9 b	84,7±4,3 a	C5(n=38)	61,5±10,8 f	67,7±7,5 e	(n=42)
C3(n=26)	79,8±4,4 d	79,1±5,4 d				

¹ Valores (médias \pm desvios padrão) seguidos da mesma letra não diferem entre si ($p < 0,05$)

² C1 a C5 = efluente primário das coletas 1 a 5 (n = número de amostras analisadas)

Os valores de sólidos suspensos totais (SST) obtidos de amostras coletadas do interior dos reatores estão apresentados na Figura 7 e os valores médios de SST nos

reatores nas diferentes configurações estão apresentados na Tabela 4. Para os reatores operados em paralelo com TDH igual a 12 horas, dois períodos foram avaliados, antes (dias 145 a 177) e após (dias 178 a 214) a entrada do efluente da quinta coleta. Os maiores valores de SST foram encontrados nos reatores operados com TDH igual a 12 horas, devido à maior carga orgânica alimentada aos reatores e menor θ_c , que proporcionaram maior crescimento de biomassa ativa. Para os reatores em série, a queda no valor de SST do sistema de lodos ativados não era esperada, uma vez que esse continuou a operar com as mesmas condições que os reatores operados em paralelo (TDH = 12h, θ_c = 10d) e recebeu a mesma carga orgânica (Figura 6). Por outro lado, como o MBBR passou a receber o efluente tratado do sistema de lodos ativados, o MBBR recebeu uma carga orgânica menor, o que ocasionou a diminuição dos SST, conforme esperada. Fica evidente na Figura 7 e a Tabela 4 o impacto da entrada do efluente com elevada condutividade elétrica. Os teores de SST começaram a cair dentro de uma semana após o início da alimentação com efluente da quinta coleta. A redução foi maior no sistema de lodos ativados do que no MBBR, o que pode explicar a menor queda de eficiência de remoção de DQO (Figura 6) nesse segundo reator.

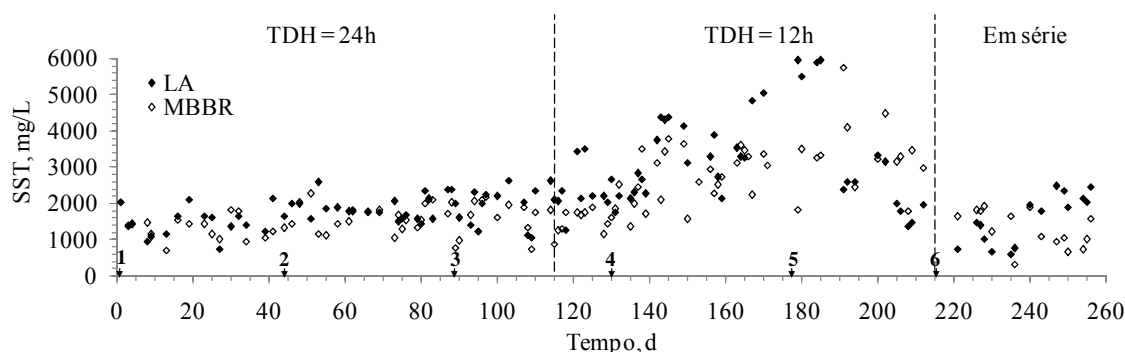


Figura 7 - Valores de sólidos em suspensão totais (SST) nos reatores operados nas diferentes configurações. (As setas indicam o dia de início de alimentação dos reatores com o efluente da coleta do número correspondente).

Tabela 4 - Sólidos em suspensão totais (SST) nos reatores operados nas diferentes configurações (médias \pm desvios padrão)

TDH = 24h (Dias 88 a 114, n=16)		TDH = 12h (Dias 145 a 177, n=21)		TDH = 12h (Dias 190 a 214, n=10)		Em série (Dias 226 a 258, n=14)	
LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
1953	1617	4496	2938	2271	3466	1653	1267
\pm 530	\pm 485	\pm 1290	\pm 639	\pm 662	\pm 1103	\pm 663	\pm 515

A elevada condutividade do efluente da quinta coleta pode ter afetado a capacidade de floculação da biomassa (KARA et al., 2008). Sem flocos bem formados, o lodo biológico não decanta bem e não pode ser recirculado do fundo do decantador secundário para o tanque de aeração, levando à redução nos sólidos mantidos no sistema. Com a manutenção de parte da biomassa aderido às peças no tanque de aeração, o MBBR depende menos da boa formação do floco para manter o teor de sólidos.

Originalmente, foi planejada uma caracterização mais detalhada do desempenho dos reatores, após a operação nas diferentes configurações por pelo menos três tempos de residência celular (θ_c), para garantir a estabilidade dos reatores. Dessa forma, foram feitas amostragens mais frequentes dos efluentes tratados nos dias 88 a 114 (TDH = 24h, θ_c = 20d), 178 a 214 (TDH = 12h, θ_c = 10d) e 226 a 258 (em série). Nesse último período de amostragem, não foi considerado necessário esperar um tempo de três θ_c , uma vez que os reatores já operavam com θ_c igual a 10 dias. O período de amostragem dos reatores operados em paralelo com TDH igual a 12 horas correspondeu ao período de alimentação com efluente da quinta coleta, que levou à queda de eficiência, conforme já discutido.

A Tabela 5 apresenta os valores de pH, oxigênio dissolvido (OD) e temperatura dentro dos reatores nas diferentes configurações avaliadas. (O OD não foi medido no período de operação dos reatores em paralelo com TDH igual a 12 horas devido a um defeito do oxímetro). Os valores de pH foram $\geq 8,0$, indicando um aumento do pH, em relação ao efluente primário (Tabela 2). Esse aumento é característico do tratamento biológico e se deve, tipicamente, à remoção de ácidos orgânicos (SPRINGER, 1993). O menor pH médio foi observado no sistema de lodos ativados com TDH igual a 12 horas, o que reflete a menor eficiência de remoção de DQO observada nesse reator (Figura 6 e Tabela 3). Não houve diferença entre as temperaturas nos reatores operados nas diferentes configurações. Os reatores operados em série apresentaram menores concentrações de OD do que no período de operação em paralelo, mas ainda bem acima dos níveis recomendados para o tratamento aeróbio, de 1 a 2 mg.L⁻¹ (METCALF e EDDY, 2003).

A remoção de DBO dos reatores nas diferentes configurações avaliadas está apresentada na Tabela 6. A eficiência se manteve acima de 94% e não foram observadas diferenças de eficiência entre reatores ou tempos de detenção hidráulica. Isso é

evidência do bom funcionamento dos reatores na remoção da matéria orgânica biodegradável, mesmo no período de operação dos reatores em paralelo com TDH igual a 12 horas, no qual foi observada menor remoção de DQO (dias 180 a 200, aproximadamente).

Tabela 5 - Valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) nos reatores operados nas diferentes configurações

Parâmetro ¹	TDH = 24h (Dias 88 a 114)		TDH = 12h (Dias 178 a 214)		Em série TDH = 12h/12h (Dias 226 a 258)	
	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
pH	8,3 ± 0,2 a	8,2 ± 0,2 a	8,0 ± 0,5 b	8,4 ± 0,4 a	8,3 ± 0,3 a	8,2 ± 0,1 ab
Temp. (°C)	30,2 ± 0,4 a	29,4 ± 2,6 a	29,0 ± 3,6 a	29,7 ± 1,2 a	29,8 ± 0,7 a	29,4 ± 1,3 a
OD (mg.L ⁻¹)	6,2 ± 1,7 a	6,0 ± 1,6 a	na ²	na ²	5,0 ± 0,9 b	4,9 ± 1,1 b

¹ Valores (médias ± desvios padrão, n=26 a 36)) na mesma linha seguidos da mesma letra não diferem entre si (p < 0,05)

² na = não analisado

Tabela 6 - Valores¹ e eficiência de remoção de DBO nos reatores operados nas diferentes configurações

DBO	TDH = 24h (Dias 88 a 114)		TDH = 12h (Dias 178 a 214)		Em série (Dias 226 a 258)
	LA	MBBR	LA	MBBR	MBBR
mg.L ⁻¹	6 ± 1	7 ± 2	21 ± 8	11 ± 2	6 ± 1
Remoção (%) ¹	98 ± 0,4 a	98 ± 0,4 a	94 ± 2,3 a	97 ± 0,6 a	98 ± 0,2 a

¹ Médias ± desvios padrão, n=2

¹ Valores seguidos da mesma letra não diferem entre si (p < 0,05)

5.3. Extrativos, Lignina e Fenóis

A Tabela 7 apresenta os valores de extrativos lipofílicos, lignina solúvel em ácido e fenóis e as eficiências de remoção nos reatores nos diferentes períodos de operação. Extrativos lipofílicos e subprodutos da lignina são compostos presentes em efluentes de fábricas de polpa celulósica que contribuem para a recalcitrância e a cor dos mesmos. Esses compostos tipicamente contêm estruturas fenólicas que contribuem para sua baixa biodegradabilidade. A maioria dos processos de tratamento biológico apresenta baixa eficiência de remoção de tais compostos.

Tabela 7 - Valores¹ de extrativos, lignina solúvel em ácido (LSA) e compostos fenólicos após tratamento de efluente de fábrica de polpa kraft branqueada em sistemas de lodos ativados (LA), biorreator de biofilme e leito móvel (MBBR) e sequencialmente em sistema

Parâmetro ²	TDH = 24 horas $\theta_c = 20$ dias		TDH = 12 horas $\theta_c = 10$ dias		TDH=12h+12h $\theta_c = 10$ dias	
	LA	MBBR	LA	MBBR	LA/MBBR	
	Entrada, mg.L ⁻¹	146		159		232
Extrativos	Saída, mg.L ⁻¹	90 ± 30	119 ± 41	95 ± 40	60 ± 21	62 ± 24
	Eficiência (%)	39 ± 22 c	23 ± 24 c	40 ± 25 c	62 ± 13 b	73 ± 10 a
Lignina	Entrada, mg.L ⁻¹	122 ± 11		126		95
	Saída, mg.L ⁻¹	68 ± 14	83 ± 17	49 ± 15	55 ± 21	59 ± 14
	Eficiência, %	44 ± 12 abc	32 ± 12 c	61 ± 12 a	57 ± 17 ab	37 ± 15 bc
Compostos fenólicos	Entrada, mg.L ⁻¹	144 ± 17		155		113
	Saída, mg.L ⁻¹	97 ± 23	107 ± 22	111 ± 15	95 ± 33	130 ± 22
	Eficiência, %	33 ± 15 a	26 ± 13 a	28 ± 10 a	39 ± 21 a	-14 ± 20

¹ Médias ± desvios padrão, n = 8 a 13

² Para cada parâmetro, valores seguidos da mesma letra não diferem entre si (p < 0,05)

Para os parâmetros analisados na Tabela 7, não houve diferença estatisticamente significativa entre o reator de lodos ativados e o MBBR quando ambos foram operados com TDH igual a 24 horas. Por outro lado, quando os reatores foram operados com TDH igual a 12 horas, o MBBR apresentou uma maior eficiência de remoção de extrativos do que os lodos ativados, refletindo a maior estabilidade do MBBR durante o período de alimentação com o efluente nesse período. Entretanto, em todas as configurações, a eficiência de remoção de extrativos ficou abaixo dos 88% reportados por Leiviska *et al.* (2009), no tratamento de efluente de uma fábrica integrada de polpa kraft e papel em sistema de lodos ativados e, sobretudo, aos 97% reportados por Kostamo e Kukkonen (2003), em sistema de lodos ativados alimentado com efluente de fábrica de polpa celulósica.

Leiviska *et al.* (2009) avaliaram o tratamento biológico de efluente de uma fábrica de polpa e papel e reportaram uma concentração igual a 14,3 mg.L⁻¹ de extrativos, muito menor à média apresentada na Tabela 7, tanto para os valores de entrada como de saída dos tratamentos. Isto indica elevada concentração destes compostos no efluente da fábrica avaliada no presente estudo que, mesmo após o tratamento biológico, pode contribuir para a toxicidade a organismos aquáticos. Extrativos encontrados na madeira como ácidos graxos insaturados, esteróis e ácidos resinóicos podem causar toxicidade e alterações hormonais em ambientes aquáticos em

concentrações extremamente baixas. Efeitos tóxicos do ácido dihidroabiético na truta arco-íris foram observados em concentração igual a 20 mg.L⁻¹. Foi observada também a toxicidade de ácidos graxos e efeitos de esteróis na reprodução de peixes (LEIVISKA *et al.*, 2009).

Em relação ao parâmetro lignina, Leiviska *et al.* (2009), e Engstrom e Gytel (2000) citados por Leiviska *et al.* (2009), encontraram concentrações de 200 mg.L⁻¹ e 148 mg.L⁻¹, valores muito superiores ao do efluente utilizado no presente trabalho. Os resultados da análise de lignina indicaram que não houve diferença significativa entre os reatores em nenhum dos tempos de detenção hidráulica testados. Além disso, os reatores em série apresentaram comportamento semelhante aos reatores operados separadamente, alcançando eficiência inferior a apenas o reator de lodos ativados com TDH igual a 12 horas. As maiores médias de eficiências alcançadas (LA com TDH iguais a 12 e 24 horas e MBBR com TDH igual a 12 horas) foram semelhantes às médias alcançadas durante os experimentos de Leiviska *et al.* (2009), com valores próximos a 50% e superiores à média de 5,7% reportada por Engstrom e Gytel (2000) citados por Leiviska *et al.* (2009), alcançadas por um sistema de lodos ativados alimentado com efluente de celulose e papel.

Em relação às eficiências de remoção de fenol, para os reatores operados em série, a quantidade encontrada no efluente tratado foi maior do que no afluente ao sistema, o que implicou em uma eficiência negativa. Não foi observada diferença entre as eficiências de remoção nas demais configurações.

5.4. Fracionamento de DQO

Os resultados das análises de DQO das frações de alta e baixa massa molar dos efluentes tratados de cada uma das configurações utilizadas são apresentados na Figura 8. A remoção por processos biológicos de compostos presentes nos efluentes depende do tamanho molecular destes, uma vez que eles precisam ser assimilados pelas células microbianas. Mounteer *et al.* (2002) relataram que frações de alta massa molar da DQO, cor, AOX e COT resistem ao tratamento biológico e representam a principal fonte de emissões de efluentes de fábrica de polpa celulósica. A fração de alta massa molar foi a principal responsável pela DBO, DQO, AOX e cor. Já os compostos de baixa massa molar foram os responsáveis pela toxicidade aguda dos efluentes (MOUNTEER *et al.*, 2002). Além disso, Sonnenberg e Wimer (1995) relataram que o transporte passivo de

compostos hidrofílicos através de membranas celulares é praticamente restrito a compostos de baixa massa molar.

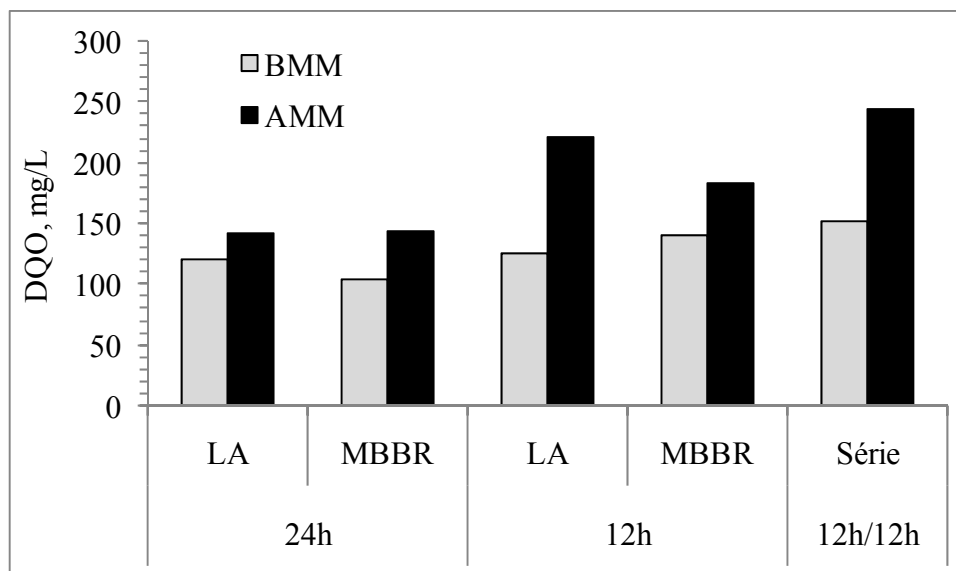


Figura 8 - Distribuição da DQO nas frações de alta (AMM) e baixa massa molar (BMM) nos efluentes tratados nos reatores operados nas diferentes configurações (valores médios, n=2).

As frações de alta massa molar foram responsáveis por 54 a 64% da DQO do efluente tratado nos reatores para todas as configurações. Estes resultados estão de acordo com as observações realizadas por Eriksson e Kolar (1985); Dahlman *et al.* (1995) de que o tratamento biológico não remove a porção biorrefratária dos efluentes da indústria de polpa celulósica, que consiste principalmente em compostos de lignina oxidados de alto peso molecular.

5.5. Polímeros extracelulares (EPS)

Os resultados da caracterização de EPS dos lodos biológicos presentes nos reatores são apresentados na Tabela 8. A principal diferença na qualidade dos EPS produzidos pela biomassa nos reatores operados nas diferentes condições foi nos níveis de proteínas, com maiores valores encontrados nos reatores operados em série e os menores valores nos reatores operados em paralelo a um TDH igual a 24 horas. Os valores de COT só foram diferentes para o MBBR quando operado em série e o reator

de lodos ativados com TDH igual a 24 horas. Os níveis de carboidratos não foram diferentes os reatores operados nas diferentes configurações.

Tabela 8 - Caracterização de EPS da biomassa retirada dos reatores operados nas diferentes configurações

Parâmetro ^{1,2} , mg/gSST	TDH = 24h		TDH = 12h		Em série, TDH=12h +12h	
	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
COT	7 ± 1 b	11 ± 7 ab	9 ± 2 ab	19 ± 19 ab	27 ± 14 ab	40 ± 16 a
Carboidrato	4 ± 0,7 a	7 ± 3 a	7 ± 2 a	10 ± 3 a	17 ± 8 a	23 ± 18 a
Proteínas	42 ± 7 c	43 ± 10 c	73 ± 11 b	83 ± 8 b	200 ± 49 a	120 ± 30 a

¹(média ± desvio padrão, n = 3)

²Para cada parâmetro, valores seguidos da mesma letra não diferem entre si (p < 0,05)

Em geral, o reator de lodos ativados apresentou menores variações do que o MBBR, evidenciado pelos maiores valores dos desvios padrões dos resultados do reator de MBBR. Os valores de proteínas dos sistemas com TDH igual a 12 horas foram maiores do que os valores dos sistemas com TDH 24 horas. Este resultado pode estar relacionado com o aumento da carga orgânica afluyente ao sistema devido à diminuição do tempo de detenção hidráulica, o que implicou no aumento do SST.

A relação entre os valores de carboidratos e o carbono orgânico total (carboidrato/COT) foi menor do que a relação entre as proteínas e o COT (proteína/COT). Segundo Sheng *et al.* (2007), o maior teor de proteínas em relação aos carboidratos está relacionada à uma maior capacidade de adsorção das proteínas, por possuírem mais sítios de adsorção do que o outros componentes dos EPS.

Os EPS servem de barreira entre a célula e o meio ambiente e cumprem o papel de protetor das células contra dessecação, agentes antibacterianos, predação por protozoários e por outros organismos superiores. Dessa forma, o aumento na produção de EPS pode ser uma resposta a algum tipo de estresse que a célula esteja submetida, o que explica melhor floculação quando a disponibilidade de alimento é baixa (SUTHERLAND, 2001).

5.6. Toxicidade

Com o objetivo de avaliar o potencial dos sistemas de lodos ativados e MBBR na remoção de compostos tóxicos, foram realizados ensaios de toxicidade crônica dos

efeitos do efluente da fábrica de polpa kraft sobre a sobrevivência e a reprodução de *Ceriodaphnia dubia*. Os resultados dos ensaios estão apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* do efluente primário da fábrica de polpa kraft branqueada

Coleta	No reator	Sobrevivência		Reprodução	
		CENO, %	CEO, %	CENO, %	CEO, %
1	24/mar	6,25	12,5	na	
2	10/mai	50	100	na	
3	23/jun	50	100	na	
4	4/ago	50	100	na	
5	20/set		sem efeito	25	50
6	28/out		sem efeito	6,25	12,5

CENO – maior concentração sem efeito observado (%)

CEO – menor concentração com efeito observado (%)

na – não analisado porque houve efeito na sobrevivência

De março até o dia 19 de julho, os reatores foram operados em paralelo com tempo de detenção hidráulica igual a 24 horas. Durante este período foram realizadas três coletas de efluente primário. Foram observados efeitos sobre a sobrevivência da *C. dubia* com valores de CENO e CEO iguais a 6,25 e 12,5%, respectivamente, para a primeira coleta e 50 e 100%, respectivamente, tanto para a segunda quanto para a terceira coleta. (Efeitos sobre a reprodução não foram quantificados uma vez que efeitos sobre a sobrevivência foram observados). Houve uma redução da toxicidade nos efluentes tratados nesse período (Tabela 10), uma vez que na maioria dos ensaios não foram observados efeitos sobre a sobrevivência dos efluentes tratados (exceto o efluente do MBBR do dia 08/07 onde foi atribuído um valor de CENO igual a 50% e CEO igual a 100%). No entanto, a maioria das amostras de efluente tratado pelos reatores com TDH igual a 24 horas apresentou um efeito crônico sobre a reprodução da *C. dubia*. O tratamento biológico removeu parte dos extrativos lipofílicos e lignina (Tabela 7), compostos associados à toxicidade de efluentes de fábricas de polpa kraft. Durante o tratamento, eles são degradados, transformados em outros compostos ou adsorvidos no lodo biológico (LEIVISKA *et al.*, 2009; KOSTAMO e KUKKONEN, 2003).

No dia 20 de julho, o TDH de ambos os reatores foi reduzido para 12 horas e os sistemas foram operados até o dia 27 de outubro nessa configuração. Durante este período, foram realizadas as coletas 4 e 5 de efluente primário. O efluente primário da quarta coleta apresentou efeito crônico sobre a sobrevivência, com valores de CENO e CEO calculados de 50 e 100% respectivamente. No efluente da quinta coleta, não foi observado efeito sobre a sobrevivência, mas houve efeito sobre a reprodução (CENO =

25% e CEO = 50%). Nos efluentes tratados não foi observado efeito sobre a sobrevivência nem sobre a reprodução na maioria dos ensaios realizados (exceto nos ensaios com efluente do lodos ativados do dia 05/10 e do MBBR do dia 12/10).

Tabela 10 - Resultados do teste de toxicidade para os efluentes tratados nos reatores com diferentes configurações

Data/Coleta	Reator	TDH, h	Sobrevivência		Reprodução	
			CENO, %	CEO, %	CENO, %	CEO, %
15/06 (C2)	LA	24	sem efeito		50	100
	MBBR	24	sem efeito			
22/06 (C2)	LA	24	sem efeito		25	25
	MBBR	24	sem efeito		50	100
29/06 (C3)	LA	24	sem efeito		sem efeito	
	MBBR	24	sem efeito		25	50
08/07 (C3)	LA	24	sem efeito		6,25	12,5
	MBBR	24	50	100	12,5	25
15/07 (C3)	LA	24	sem efeito		50	100
	MBBR	24	sem efeito		50	100
25/09 (C5)	LA	12	sem efeito		sem efeito	
	MBBR	12	sem efeito		sem efeito	
01/10 (C5)	LA	12	sem efeito		sem efeito	
	MBBR	12	sem efeito		sem efeito	
05/10 (C5)	LA	12	50	100	na	
	MBBR	12	sem efeito		sem efeito	
12/10 (C5)	LA	12	sem efeito		sem efeito	
	MBBR	12	sem efeito		50	100
09/11 (C6)	Em série	12 + 12	6,25	12,5	na	
16/11 (C6)	Em série	12 + 12	6,25	12,5	0	6,25
23/11 (C6)	Em série	12 + 12	50	100	0	6,25
30/11 (C6)	Em série	12 + 12	sem efeito		sem efeito	

CENO – maior concentração sem efeito observado (%)

CEO – menor concentração com efeito observado (%)

na – não analisado porque houve efeito na sobrevivência

Aos 28 de outubro, os reatores foram colocados em série (com o MBBR como pós-tratamento do efluente do sistema de lodos ativados), mas foram mantidos os tempos de detenção hidráulica (12 horas para cada reator o que implicou num TDH total de 24 horas). Durante o período de operação sob estas condições, foi realizada apenas uma coleta de efluente primário e, contrariamente à maior parte dos ensaios anteriores com efluente primário, não foi observado efeito sobre a sobrevivência, mas foi observado efeito do efluente sobre a reprodução da *Ceriodaphnia dubia* com CENO e CEO iguais a 6,25 e 12,5%, respectivamente. Observou-se uma redução da toxicidade crônica no efluente tratado, ao longo do período de operação dos reatores em série, com a eliminação tanto do efeito sobre a sobrevivência, como o sobre a reprodução. Isso sugere que a biomassa nos reatores se adaptou ao efluente e foi capaz de degradar os

compostos responsáveis pelos efeitos crônicos após aproximadamente um mês de operação, o que corresponde a três θ_c .

Os efluentes da indústria de polpa e papel são constituídos por diversos compostos e seus derivados oriundos de diferentes etapas do processo. Alguns destes compostos são provenientes da matéria prima (como a lignina) e outros de aditivos utilizados na produção. Dentre os compostos característicos dos efluentes dessa tipologia industrial, os compostos menores, como ácidos resinóicos e b-sitosterol, são conhecidos por causarem efeitos biológicos adversos. Por outro lado, moléculas maiores, como a lignina são consideradas inertes, uma vez que são muito grandes para serem transportadas para o interior das células (PESSALA *et al.*, 2010). Entretanto, a toxicidade de alguns compostos pode aumentar devido à formação de intermediários tóxicos em resultado a processos de oxidação (LEIVISKA *et al.*, 2009).

Extrativos da madeira, como ácidos resinóicos, ácidos graxos insaturados e esteróis podem apresentar toxicidade e efeitos hormonais em ambientes aquáticos mesmo em baixas concentrações (LEIVISKA *et al.*, 2009). Esteróis de origem vegetal (fitoesteróis) podem agir como disruptores hormonais e bioquímicos de organismos aquáticos. A estrutura dos fitoesteróis é similar à dos hormônios esteróides de vertebrados. Produtos de transformação de esteróis e ácidos resinóicos podem ser formados durante o tratamento biológico de águas residuárias. As reações de transformação possíveis são hidrogenação, hidroxilação, descarboxilação e aromatização (KOSTAMO e KUKKONEN, 2003).

6. Conclusões

De maneira geral, o sistema MBBR comportou-se de maneira semelhante ao sistema de lodos ativados, para a maioria dos parâmetros analisados e para as configurações testadas. Os sistemas de lodos ativados e MBBR apresentaram elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, caracterizada pela DBO e DQO, mas menores eficiências de remoção de componentes reconhecidamente recalcitrantes, como extrativos lipofílicos, lignina e compostos fenólicos.

Quando os reatores operados em paralelo receberam um efluente com elevada condutividade elétrica, o MBBR se mostrou mais robusto, com menor redução na quantidade de sólidos suspensos mantidos no reator e maior eficiência de remoção de DQO e extrativos, comparado com o sistema de lodos ativados.

Os polímeros extracelulares produzidos pela biomassa nos diferentes reatores foram diferenciadas, principalmente, pela quantidade de proteínas que continham, com os maiores valores nos reatores operados em série e os menores valores nos reatores operados em paralelo com TDH igual a 24 horas. A relação proteína/COT foi maior do que a relação carboidrato/COT, uma vantagem para remoção de compostos biorrefratários, uma vez que as proteínas possuem mais sítios de adsorção do que outros componentes dos EPS.

O efluente primário apresentou toxicidade crônica com efeito sobre a sobrevivência da *C. dubia*. Em geral, o tratamento biológico foi capaz de eliminar a toxicidade, independentemente do tipo de reator ou do tempo de detenção hidráulica.

7. Referências Bibliográficas

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13373:2006. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp.** (Crustacea, Cladocera). 2006.
- ANDREOTTOLA, G.; FOLADORI, P.; RAGAZZI, M.; TATÀNO, F. Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater. **Water Science and Technology**, Vol. 41, s. 4-5, p. 375-382. 2000.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20.ed., 1998.
- ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L. Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. **Water Research**, Londres, v. 29, n. 2, p. 661-669, 1995.
- BACHMANN, D, L. “Benchmarking ambiental na indústria de celulose e papel”. **O Papel**, ed.Junho 2009, Informe Técnico, p. 57-61, 2009.
- BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2004.
- BILL, K, A; BOTT, C, B.; MURTHY, S, N. “Evaluation of alternative electron donors for denitrifying Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs)”. **Water Science and Technology**, Vol. 60, s.10, p. 2647-2657. 2009.
- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Relatório Estatístico 2008/2009**. Disponível em <http://www.bracelpa.org.br>. Acessado em Janeiro de 2010.
- CHAPARRO, A,T,R. **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
- COMETT-AMBRIZ, I.; GONZALEZ-MARTINEZ, S.; WILDERER, P. Comparison of the performance of MBBR and SBR systems for the treatment of anaerobic reactor biowaste effluent. **Water Science and Technology**, Vol 47, p. 155-161, 2003.

- DAHLMAN, O.B., REIMANN, A.K., STROMBERG, L.M., MORCK, R.E. High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. **Tappi Journal**, vol.78, n.12, p.99-109. 1995.
- ERIKSSON, K.; KOLAR, M. Microbial degradation of chlorolignins. **Environ. Sci. Technol.**, vol.19, p.1086-1089. 1985.
- FROLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, NIELSEN P. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation ion exchange resin. **Water Research** 30:1749–58, 1996.
- GOODE, C.; LeROY, J.; ALLEN, D.G. Multivariate statistical analysis of a high rate biofilm process treating kraft mill bleach plant effluent. **Water Science and Technology**, Vol. 55, s. 6, p. 47-55, 2007.
- IZQUIERDO, B, K, H. **Estudo do comportamento de um sistema de lodos ativados com Reator de leito móvel (MBBR)**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006.
- JAHREN, S, J; RINTALA, J, A; ODEGAARD, H. Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. **Water Research**, Vol 36, p. 1067-1075. 2002.
- JENKINS, D.; RICHARD, M, G.; DAIGGER, G, T. **Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming**. 2nd ed. Michigan, U.S.A.: Lewis Publisher, 2003.
- 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.
- 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**, vol.36, n.4, p.737–757. 2001.
- 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.
- KOSTAMO, A.; HOLMBOM, B.; KUKKONEN, J.V.K. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. **Water Research**. v.38. p.972–982, 2004.
- 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.
- MALMQVIST, A.; WELANDER, T.; OLSSON, L.E. Long term experience with the nutrient limited BAS process for treatment of forest industry wastewaters. **Water Science and Technology**, Vol. 55, s. 6, p. 89–97, 2007.
- METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th ed. rev. New York: McGraw- Hill, 1848 p., 2003.
- MIELI, J, C, A. “**Sistemas de Avaliação Ambiental na Indústria de Celulose e Papel**”. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Florestal – Universidade Federal de Viçosa. 2007.
- 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.
- MORAIS, A.A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, Brasil, 2006.
- MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L.; SILVA, D.O. Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. **Tappi Journal**, Atlanta, Vol. 1, n. 2, p.26-32, 2002.
- ØDEGAARD, H. “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”. **Water Science and Technology**. Vol 53, s.9 , p. 17-33. 2006.
- OLIVEIRA, D, V, M. “**Caracterização dos Parâmetros de Controle e Avaliação de Desempenho de um Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR)**”. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.
- ÖRSA, F., HOLMBOM, B. A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. **JPPS**, V.20, n.12, p.361-366, 1994.
- 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.
- PESSALA, P.; SCHULTZ, E.; KUKKOLA, J.; NAKARI, T.; KNUUTINEN, J.; HERVE, S.; PAASIVIRTA, J. Biological effects of high molecular weight lignin

- derivatives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Vol. 73, p. 1641-1645, 2010.
- PIRES, E.C.; BUZZINI, A.P. Avaliação do Desempenho de um Reator UASB no Tratamento de Efluentes de Indústrias de Pasta Celulósica. **In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES**, 2001.
- REIS, G, G. “**Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)**”. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2007.
- RISTOLAINEN, M. **Analysis of the organic material dissolved during totally chlorine-free bleaching**. Thesis (Ph. D). Department of Chemistry – University of Jyväskylä, Finland. 1999.
- RISTOLAINEN, M., ALÉN, R. Characterization of effluents from TCF bleaching of hardwood kraft pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.24, n.4, p.129-133, 1998.
- RODRIGUES, C.L.S.; MOUNTEER, A.H.; STOPPA, T.V. Chemical components of bleached eucalypt kraft pulp effluent COD and treatment removal efficiency during normal mill operation and maintenance shutdowns. **Water Science and Technology**, Londres, v. 62, n.7, p.1567-1573, 2010.
- ROSSONI, H, A, V. “**Uso de Talco no Controle do Intumescimento Filamentoso no Tratamento de Efluente de Fábrica de Papel Reciclado**”. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Florestal – Universidade Federal de Viçosa. 2007.
- RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada São Carlos 140p**. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008.
- 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
- SHIN, D, H; SHIN, W, S.; KIM, Y, H.; HAN, MYUNG Ho.; CHOI, S, J. “Application of a combined process of moving-bed biofilm reactor (MBBR) and chemical coagulation for dyeing wastewater treatment”. **Water Science and Technology**, Vol 54, s.9, p. 181-189. 2006.

- SILVA, C. M. Princípios básicos de tratamento de efluentes líquidos. Viçosa – MG: [s.n.], 1999. 25p. Apostila de aula referente à disciplina controle ambiental na indústria de celulose e papel.
- 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
- SILVEIRA, D, S, A. “**Avaliação da Eficiência da Ozonização Combinada com o Tratamento por Lodos Ativados de Efluentes de Celulose kraft Branqueada**”. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil – Universidade Federal de Viçosa. 2009.
- SILVESTRE, A., NETO, C., E FREIRE, C. Componentes lipofílicos da madeira de eucalyptus globulus: composição e comportamento durante a produção de pasta de papel. **O Papel**, 2005.
- SONNENBERG, L.B., WIMER, P., ARD, T.A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: *International Environmental Conference*, 1995. **Tappi Proceedings**, p.219–231. 1995.
- SOUZA, C, A. “**Tratamento Termofílico Aeróbio de Efluente de Máquina de Papel Utilizando Biorreator a Membranas**”. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Florestal – Universidade Federal de Viçosa. 2008.
- SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control – Pulp and paper industry**. 2. ed. Atlanta: Tappi Press, 1993.
- USEPA, 2002, **Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms**. 4^a ed. Office of Water (4303T).1200 Pennsylvania Avenue, NW. Washington, DC 20460.
- VILLAMAR, C, A; JARPA, M; DECAP, J.; VIDAL, G. “Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of kraft mill effluents from Pinus radiata and Eucalyptus globules as raw material”. **Water Science and Technology**, Vol 59, s.3, p. 507-514. 2009.
- VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Lodos ativados**, Vol 4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 428p. 2002.
- VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**, Vol 2. 2 ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 211p. 1996.

WINGENDER, J. NEU, T.R. FLEMMING, H.C. **Microbial Extracellular Polymeric Substances: Characterization, Structures and Function**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.

ANEXOS

ANEXO A – MONITORAMENTO DOS REATORES

TABELA A1 – Valores de SST, DQO, pH, temperatura e oxigênio dissolvido

Data	Effluente	Dia	SST, mg/L		DQO _{sol.} , mg/L		pH		Temp. °C		OD, mg/L	
			LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
24/3/10	Coleta 1	1	2038	2038			9,03	9,16	31	30	3,46	3,49
29/3/10	Coleta 1	5			233	252	8,89	8,85	31	30	2,85	2,82
30/3/10	Coleta 1	6	1373	1410			8,75	8,73	30	30	4,75	4,72
31/3/10	Coleta 1	7	1430	1425	288	269	9,07	9	30	30	3,95	3,96
1/4/10	Coleta 1	8			212	219	9,06	9,04	30	29		
2/4/10	Coleta 1	9					8,76	8,73	30	30	2,57	2,22
3/4/10	Coleta 1	10			231	248	8,7	8,69	30	30	2,03	2,34
4/4/10	Coleta 1	11	955	1470	226	248	8,83	8,9	31	31	4,91	4,86
5/4/10	Coleta 1	12	1075	1145	227	238	8,66	8,8	31	31	4,1	4,1
6/4/10	Coleta 1	13					8,55	8,57	31	30	0,88	0,83
7/4/10	Coleta 1	14			236	249	8,69	8,74	31	29	1,04	1,04
8/4/10	Coleta 1	15					8,56	8,63	30	31	0,85	0,86
9/4/10	Coleta 1	16	1160	710	331	342	8,74	8,79	30	30	1,15	1,27
10/4/10	Coleta 1	17			289	242	8,69	8,75	30	30	1,67	1,71
11/4/10	Coleta 1	18					8,94	8,92	30	30	2,59	2,59
12/4/10	Coleta 1	19	1655	1550	293	310	8,89	8,9	30,5	30,5	2,02	2,01
13/4/10	Coleta 1	20			266	220	8,95	8,93	31	30	1,04	1,03
14/4/10	Coleta 1	21			220	195	8,73	8,76	30	30	2,3	2,32
15/4/10	Coleta 1	22	2105	1450	211	220	8,74	8,84	30	30	1,23	1,23
16/4/10	Coleta 1	23			210	209	8,5	8,63	30	30	4,24	4,02
17/4/10	Coleta 1	24			201	182	8,8	8,84	30	30	2,25	2,28
18/4/10	Coleta 1	25			218	200	8,79	8,8	30	30	3,43	3,52
19/4/10	Coleta 1	26	1665	1430	105	108	8,51	8,39	29,8	30,5	3,38	3,38
20/4/10	Coleta 1	27			226	239	8,69	8,71	30	30	3,76	3,77
21/4/10	Coleta 1	28	1615	1145	198	195	8,88	8,87	30	30	3,45	
22/4/10	Coleta 1	29			218	224	8,79	8,76	30	30	3,28	3,3
23/4/10	Coleta 1	30	745	1005	134	120	8,63	8,82	31	30	5,63	5,71
24/4/10	Coleta 1	31			219	226	8,72	8,78	31	30	4,52	4,49
25/4/10	Coleta 1	32			198	230	8,88	8,85	31	30	5,02	5,05
26/4/10	Coleta 1	33	1365	1830	210	209	8,75	8,76	30,1	29,9	3,42	3,49
27/4/10	Coleta 1	34			238	225	8,88	8,89	30	30	3,19	3,25
28/4/10	Coleta 1	35	1665	1790	242	202	8,78	8,81	30	30	4,83	4,7
29/4/10	Coleta 1	36			197	197			30	30	4,19	4,23
30/4/10	Coleta 1	37	1415	965	328	267	8,73	8,81	30	30		
1/5/10	Coleta 1	38			215	216	8,97	8,96	30	30		
2/5/10	Coleta 1	39			212	194	8,9	8,93	30	30	6,06	6,41
3/5/10	Coleta 1	40			237	234	8,72	8,81	30,5	31	6,67	6,52
4/5/10	Coleta 1	41			216	224	8,84	8,84	32	31	4,43	4,48
5/5/10	Coleta 1	42	1235	1060	214	211	8,85	8,85	36	30	2,74	2,69
6/5/10	Coleta 1	43			200	186	8,92	8,95	30	30	5,88	6,05
7/5/10	Coleta 1	44	2145	1230	191	201	8,52	8,8	30	30	2,64	5,81
8/5/10	Coleta 1	45			179	160	8,31	8,5	30	30		
9/5/10	Coleta 1	46			177	164	8,69	8,77	30	32	4,61	4,51
10/5/10	Coleta 2	47	1665	1320	181	189	8,72	8,72	30	30	4,08	3,12
11/5/10	Coleta 2	48			195	163	8,28	8,38	30	30	6,1	5,1
12/5/10	Coleta 2	49	2010	1455	253	294	8,78	8,71	29	30	5,3	4,79
13/5/10	Coleta 2	50			157	133	8,79	8,81	30	30		
14/5/10	Coleta 2	51	1985	2030	166	144	8,81	8,75	30	30		
15/5/10	Coleta 2	52			125	107	8,83	8,8	29	30		
16/5/10	Coleta 2	53			152	138	8,68	8,66	29	30		
17/5/10	Coleta 2	54	1590	2275	191	195	8,45	8,57	30	31	5,73	5,9
18/5/10	Coleta 2	55			187	162	8,77	8,67	30	30		
19/5/10	Coleta 2	56	2590	1165	171	171	8,76	8,62	31	31	5,3	5,7
20/5/10	Coleta 2	57			183	169	8,51	8,67	30	30	6	6,2
21/5/10	Coleta 2	58	1860	1120	203	174	8,7	8,63	30	30	5,2	6,3
22/5/10	Coleta 2	59			163	104	8,76	8,81	30	30	5,8	5,9
23/5/10	Coleta 2	60			155	108	8,55	8,53	30	30	6,3	5,6
24/5/10	Coleta 2	61	1890	1450	126	146	8,43	8,51	30	30	6,6	6,5
25/5/10	Coleta 2	62			165	171	8,66	8,61	30	30	30	30
26/5/10	Coleta 2	63			167	178	8,61	8,62	30	30	6,1	6,4
27/5/10	Coleta 2	64	1785	1500	198	188	8,57	8,52	30	30	6,5	6,1
28/5/10	Coleta 2	65	1775	1825	369	324	8,51	8,63	30	30	6,6	6,8
29/5/10	Coleta 2	66			113	112	8,56	8,71	30	30	6,6	6,4
30/5/10	Coleta 2	67			123	107	8,73	8,72	30	30	6,8	6,4
31/5/10	Coleta 2	68			150	126	8,57	8,54	30	30	6,4	6,6

Data	Effluente	Dia	SST, mg/L		DQOsol, mg/L		pH		Temp. °C		OD, mg/L	
			LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
1/6/10	Coleta 2	69	1760	1800	145	135	8,89	8,79	31	30	6,9	6,8
2/6/10	Coleta 2	70			162	196	8,22	8,2	32	30	7	8,1
3/6/10	Coleta 2	71			132	120	7,98	7,96	30	30	6,6	6,5
4/6/10	Coleta 2	72	1770	1810	108	101	7,81	7,8	30	30	6,7	7
5/6/10	Coleta 2	73			119	119	8,74	8,77	31	30	7	6,8
6/6/10	Coleta 2	74			138	124	8,83	8,78	31	30		
7/6/10	Coleta 2	75			141	173	8,62	8,64	30	31	5,3	4,8
8/6/10	Coleta 2	76	2060	1040	159	132	8,87	8,82	30	29	4,5	4,3
9/6/10	Coleta 2	77	1505	1680	144	152	7,73	7,74	29	30	4,9	5,4
10/6/10	Coleta 2	78	1590	1290	184	180	7,75	7,8	30	29	5,1	4,4
11/6/10	Coleta 2	79	1685	1530	149	173	7,74	7,65	30	30	5,1	4,8
12/6/10	Coleta 2	80			122	122	7,73	7,84	30	30	5,3	4,7
13/6/10	Coleta 2	81			139	129			30	30		
14/6/10	Coleta 2	82	1570	1350	155	171	8,33	8,2	30,2	29	5,3	5,2
15/6/10	Coleta 2	83	1440	1530	156	160	8,51	8,43	29	27	5,1	4,9
16/6/10	Coleta 2	84	2350	2010	157	159			30	30	6,5	6,6
17/6/10	Coleta 2	85	2120	2135	332	185	8,72	8,45	32	32	6,1	5,8
18/6/10	Coleta 2	86	1570	2110	164	149	8,66	8,74	30	30	6,9	6,2
19/6/10	Coleta 2	87			158	155	8,39	8,3	30	31	6,9	6,4
20/6/10	Coleta 2	88										
21/6/10	Coleta 2	89					8,4	8,27	29	30,5	6,3	5,8
22/6/10	Coleta 2	90	2390	1730	133	145	8,33	8,36	30	30	6,1	5,9
23/6/10	Coleta 3	91	2390	2025	148	164	8,36	8,4	30	30		
24/6/10	Coleta 3	92	2015	795	157	150	8,19	8,06	30	30	6,4	6,2
25/6/10	Coleta 3	93	1610	980	128	127	8,21	8,7	30	30	6,1	5,9
26/6/10	Coleta 3	94			229	147	8,01	8,39	30	30	5,9	6,3
27/6/10	Coleta 3	95			166	149	7,71	7,76	30	30	5	4,92
28/6/10	Coleta 3	96	1410	1680	104	104	7,8	7,91	30	30	6	5,9
29/6/10	Coleta 3	97	2315	2065	108	106	8,23	8,18	30	28	5,5	6,6
30/6/10	Coleta 3	98	1245	1230	129	135	8,21	8,2	30	30	6,7	6
1/7/10	Coleta 3	99	2010	2122	129	151	8,23	8,15	30	31	6,9	6,3
2/7/10	Coleta 3	100	2260	2190	100	102	8,07	8,08	30	30		
3/7/10	Coleta 3	101			101	102	8,27	8,28	30,6	30		
4/7/10	Coleta 3	102			144	127	8,27	8,19	30	27		
5/7/10	Coleta 3	103	2200	1630	121	134	8,46	8,23	30	17		
6/7/10	Coleta 3	104			100	156	8,35	8,14	30	30		
7/7/10	Coleta 3	105			112	121			30,5	29,9		
8/7/10	Coleta 3	106	2630	1960	133	165	8,35	8,18	31	31	4,6	4
9/7/10	Coleta 3	107			149	146	8,29	8,39	31	29	3,7	3,8
10/7/10	Coleta 3	108			109	100	8,01	8,2	29,9	29,8	3,3	2,9
11/7/10	Coleta 3	109			124	113	8,17	8,12	31	31	3,2	3
12/7/10	Coleta 3	110	2045	1900	133	128	8,65	8,58	30	31	8,4	8
13/7/10	Coleta 3	111	1140	1350	538	278	8,59	8,56	31	30	8,3	8,2
14/7/10	Coleta 3	112	1060	740	184	180	8,17	8,07	30	30	7,9	7,4
15/7/10	Coleta 3	113	2350	1770	137	137	8,32	8,19	30,5	30	7,9	7,1
16/7/10	Coleta 3	114			104	106	8,63	8,4	30	30	6,7	7,6
17/7/10	Coleta 3	115			118	115	8,45	8,33	30	30	8	7,2
18/7/10	Coleta 3	116			150	127	8,3	8,27	30	30	7,9	7,3
19/7/10	Coleta 3	117	2620	1820	133	141	8,31	8,3	30	30		
20/7/10	Coleta 3	118	2100	880	106	120	8,54	8,38	30,2	30		
21/7/10	Coleta 3	119	2065	1255	138	205	8,46	8,48	31	29	5,3	4,7
22/7/10	Coleta 3	120	2355	1311	158	128	8,45	8,28	31	30	1,8	2,1
23/7/10	Coleta 3	121	1266	1764	122	140	8,28	8,18	30,7	30,2		
24/7/10	Coleta 3	122			162	204	8,01	8,12	29	29		
25/7/10	Coleta 3	123			164	134	8,07	7,96	30	31		
26/7/10	Coleta 3	124	3444	1740	155	191	8,43	8,29	32	30		
27/7/10	Coleta 3	125	2139	1671	205	199	8,29	8,29	30	31		
28/7/10	Coleta 3	126	3501	1746	128	118	8,45	8,3	29	30		
29/7/10	Coleta 3	127			141	140	8,23	8,07	30	30		
30/7/10	Coleta 3	128	2229	1896	149	135	8,04	7,75	30	29		
31/7/10	Coleta 3	129			107	107	8,02	7,91	30	29		
1/8/10	Coleta 3	130			116	128	8,01	7,91	30	30		
2/8/10	Coleta 3	131	2199	1155	104	105	8,07	7,95	30	29		
3/8/10	Coleta 3	132	2046	1449	131	112	8,01	7,99	29	30		
4/8/10	Coleta 4	133	2664	1629	116	111	8,12	7,72	31	31		
5/8/10	Coleta 4	134	1770	1845	100	100	8,1	7,91	30	29		
6/8/10	Coleta 4	135	2211	2511	116	112	8,1	7,9	30	30		
7/8/10	Coleta 4	136			110	119	8,23	7,91	30	29		
8/8/10	Coleta 4	137			109	123	7,39	7,01	30	31		

9/8/10	Coleta 4	138	2136	1365	152	141	7,69	7,64	29	29		
10/8/10	Coleta 4	139	2310	1986	123	128	7,98	7,81	29	30		
11/8/10	Coleta 4	140	2835	2469	117	122	7,95	7,89	30	29		
12/8/10	Coleta 4	141	2676	3510	107	126	8,19	8,13	29	30		
Data	Efluente	Dia	SST, mg/L		DQOsol., mg/L		pH		Temp. °C		OD, mg/L	
			LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
13/8/10	Coleta 4	142	2271	1716	132	108	8,11	8,12	30	29		
14/8/10	Coleta 4	143			137	150	8,05	8,1	30	30		
15/8/10	Coleta 4	144			119	146	7,64	7,58	30	31		
16/8/10	Coleta 4	145	3741	3129	133	158	7,61	7,74	29	31		
17/8/10	Coleta 4	146	4389	2100	122	136	7,7	7,46	29	29		
18/8/10	Coleta 4	147	4296	3426	119	130	7,7	7,61	30	29		
19/8/10	Coleta 4	148	4395	3804	173	218	7,69	7,65	30	29		
20/8/10	Coleta 4	149			148	184	7,61	7,79	30	29		
21/8/10	Coleta 4	150			141	206	7,65	7,7	30	29		
22/8/10	Coleta 4	151			157	210	7,64	7,72	30	30		
23/8/10	Coleta 4	152	4134	3645	170	214	7,65	7,7	30	30		
24/8/10	Coleta 4	153	3135	1570	152	171	7,7	7,42	30	30		
25/8/10	Coleta 4	154			107	140	7,63	7,37	29,7	29,4		
26/8/10	Coleta 4	155			121	132	7,69	7,69	30,4	29,6		
27/8/10	Coleta 4	156	6110	2600	131	136	7,65	7,6	29,7	29,7		
28/8/10	Coleta 4	157			127	147	7,6	7,62	30	31		
29/8/10	Coleta 4	158			138	168	7,69	7,48	29,7	29,6		
30/8/10	Coleta 4	159	3285	2960	154	174	8,01	8,03	29,5	29		
31/8/10	Coleta 4	160	3895	2290	193	184	7,79	7,53	30,5	30,9		
1/9/10	Coleta 4	161	2720	2510	117	165	7,76	7,54	30	30,5		
2/9/10	Coleta 4	162	2140	2750	161	220	7,61	7,65	30,4	30,1		
3/9/10	Coleta 4	163			151	199	7,63	7,68	30	30		
4/9/10	Coleta 4	164			160	185	7,6	7,65	30	30		
5/9/10	Coleta 4	165			145	179	7,73	7,63	30,5	30,3		
6/9/10	Coleta 4	166	3535	3130	114	143	7,76	7,67	29,2	29		
7/9/10	Coleta 4	167	3290	3600	139	144	7,68	7,46	30	30		
8/9/10	Coleta 4	168	3270	3455	111	106	7,33	7,25	31	26		
9/9/10	Coleta 4	169	6285	3300	115	119	7,47	7,32	29,7	29,4		
10/9/10	Coleta 4	170	4835	2232	110	142	7,45	7,31	30	30		
11/9/10	Coleta 4	171			111	186	7,41	7,35	29,8	30,5		
12/9/10	Coleta 4	172			111	114	7,49	7,48	30,5	29		
13/9/10	Coleta 4	173	5060	3365	115	130	7,54	7,56	29,9	29,6		
14/9/10	Coleta 4	174	6345	3050	107	104	7,38	7,26	30,1	30,1		
15/9/10	Coleta 4	175			111	139	7,57	7,46	31	31		
16/9/10	Coleta 4	176			203	208	7,58	7,56	30	30		
17/9/10	Coleta 4	177			220	223	7,97	8,19	31	30,5		
18/9/10	Coleta 4	178			211	221	7,61	7,91	30	30		
19/9/10	Coleta 4	179			219	218	7,79	7,79	29	30		
20/9/10	Coleta 5	180			204	188	7,81	7,78	32	29		
21/9/10	Coleta 5	181			228	227	8,4	8,25	28	30		
22/9/10	Coleta 5	182	5950	1830	282	229	8,1	8,2	30	29		
23/9/10	Coleta 5	183	5510	3490	285	234	8,15	8,07	31	30		
24/9/10	Coleta 5	184			382	297	8,16	8,05	29	30		
25/9/10	Coleta 5	185			311	324	8,01	8,1	30	30		
26/9/10	Coleta 5	186			322	302	8,02	7,88	30	30		
27/9/10	Coleta 5	187	5890	3270	353	283	8,27	8,08	30	30		
28/9/10	Coleta 5	188	5940	3330	273	363	8,25	8,05	30	30		
29/9/10	Coleta 5	189			377	283	8,23	8,08	30	30		
30/9/10	Coleta 5	190			389	281	8,15	8,01	30	30		
1/10/10	Coleta 5	191			415	287	8,1	8,05	30	30		
2/10/10	Coleta 5	192			427	297	8,12	8,09	30	30		
3/10/10	Coleta 5	193			421	295	8,17	8,23	30	29		
4/10/10	Coleta 5	194	2390	5760	401	287	8,04	7,94	29	29		
5/10/10	Coleta 5	195	2600	4090	390	294	8,15	7,99	29	30		
6/10/10	Coleta 5	196			358	297						
7/10/10	Coleta 5	197	2610	2440	390	295	8,16	7,98	29	29		
8/10/10	Coleta 5	198			391	325	8,15	7,95	30	31		
9/10/10	Coleta 5	199			375	297	8,14	8,01	30	30		
10/10/10	Coleta 5	200			363	299						
11/10/10	Coleta 5	201			345	285						
12/10/10	Coleta 5	202			341	313	8,26	8,11	28	28		
13/10/10	Coleta 5	203	3330	3230	320	295	8,3	8,1	30	31		
14/10/10	Coleta 5	204			209	187	8,22	8,13				
15/10/10	Coleta 5	205	3150	4480	177	168	8,16	8,01				
16/10/10	Coleta 5	206			210	174						
17/10/10	Coleta 5	207			221	167	8,1	7,99	31	28		
18/10/10	Coleta 5	208	2010	3140	198	178	8,03	7,93	30	25		
19/10/10	Coleta 5	209	1800	3280	254	186	8,15	8,02	30	27		
20/10/10	Coleta 5	210			184	207			31	31		

21/10/10	Coleta 5	211	1370	1800	229	175	8,49	8,1		
22/10/10	Coleta 5	212	1480	3460	222	150	8,41	8,11	30	30
23/10/10	Coleta 5	213			183	215	8,39	8,12	30	30
24/10/10	Coleta 5	214			201	195			30	27

Data	Efluente	Dia	SST, mg/L		DQOsol., mg/L		pH		Temp. °C		OD, mg/L	
			LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR	LA	MBBR
25/10/10	Coleta 5	215	1970	2980	246	207	8,23	8,06	29	29		
26/10/10	Coleta 5	216			187	192						
27/10/10	Coleta 5	217			229	195	8,5	8,3	30	30		
28/10/10	Coleta 6	218					8,57	8,56	30	29		
29/10/10	Coleta 6	219				203	7,82	8,6	30			
30/10/10	Coleta 6	220				164						
31/10/10	Coleta 6	221					8,3	8,6	30	30		
1/11/10	Coleta 6	222				192	8,77	8,88	30	29		
2/11/10	Coleta 6	223				182	8,53	8,6	30	31		
3/11/10	Coleta 6	224	740	1640		147	8,37	8,7	31	29	9,5	7,8
4/11/10	Coleta 6	225				186	8,58	8,53	29	30		
5/11/10	Coleta 6	226				174	8,32	8,52	31	31	4,7	5,8
6/11/10	Coleta 6	227				196						
7/11/10	Coleta 6	228					8,5	8,6	30	29		
8/11/10	Coleta 6	229	1480	1820		198	8,11	8,5	31	30		
9/11/10	Coleta 6	230	1400	1790		161	8,4	8,35	32	29	5,4	6,3
10/11/10	Coleta 6	231	1020	1920		237	8,56	8,68	23	31	6,8	5,2
11/11/10	Coleta 6	232				158	8,07	8,53	33	30	6,6	5,9
12/11/10	Coleta 6	233	690	1220		129	8,01	8,59	30	30		
13/11/10	Coleta 6	234				132	8,05	8,52		29		
14/11/10	Coleta 6	235				161	8,51	8,74	21	28		
15/11/10	Coleta 6	236				143	8,51	8,74	21	28		
16/11/10	Coleta 6	237				171	8,7	8,87	23	29	5,7	2,7
17/11/10	Coleta 6	238	620	1650		196	8,48	8,63	22	32	4,8	5,3
18/11/10	Coleta 6	239	763	327		175	8,57	8,94	25	30	5,6	3,8
19/11/10	Coleta 6	240				190	8,38	8,74	31	29		
20/11/10	Coleta 6	241				146	8,23	8,61	26	27		
21/11/10	Coleta 6	242				157	8,41	8,43	31	30	4,6	3,2
22/11/10	Coleta 6	243	1980	1910		182	8,3	7,73	30	30		
23/11/10	Coleta 6	244				171	8,35	7,6	30	29	5,2	3,6
24/11/10	Coleta 6	245				166	7,9	8,4	30	30	4,9	5,3
25/11/10	Coleta 6	246	1800	1087		159	7,92	8,92	30	29	5	5,5
26/11/10	Coleta 6	247				127	8,01	8,53	30	29		
27/11/10	Coleta 6	248				153	7,82	8,4	31	29	4,8	5
28/11/10	Coleta 6	249				137	7,64	8,23	29	29	3,1	5,3
29/11/10	Coleta 6	250	2480	950		154	7,65	8,04	33	29		
30/11/10	Coleta 6	251				160		8,24	32	31	4,3	5,6
1/12/10	Coleta 6	252	2360	1070		154	7,08	8,02	31	31	4,8	5,5
2/12/10	Coleta 6	253	1893	660		170	6,67	7,58	30	31	4,8	4,5
3/12/10	Coleta 6	254				150			32	31		
4/12/10	Coleta 6	255				128	7,61	7,89	31	30		
5/12/10	Coleta 6	256				184	7,42	7,82	31	30	4,2	3,8
6/12/10	Coleta 6	257	2150	730		173	7,77	8,01	30	33	5,2	6,2
7/12/10	Coleta 6	258	2050	1010		176	7,61	7,86	31	30		
8/12/10	Coleta 6	259	2460	1590		222	8,14	8,35	30	29		
9/12/10	Coleta 6	260				164	7,89	8,43	31	30		
10/12/10	Coleta 6	261				159						

ANEXO B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS

TABELA B 1 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para a concentração de SST no interior dos reatores

Resumo						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Lodos 24h	14	26695	1906,786	172325,4		
Lodos 12h	14	48000	3428,571	4173136		
Lodos_Série	14	23146	1653,286	438997,5		
MBBR 24h	14	23952	1710,857	216910,3		
MBBR 12h	14	46580	3327,143	1031160		
MBBR Série	14	17734	1266,714	265429,8		

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	59829564	5	11965913	11,3998	2,84E-08	2,331739
Dentro dos grupos	81873475	78	1049660			
Total	1,42E+08	83				

TUKEY 5%	
q _{6,78}	4,10
Q. M. resíduo	1049660
repetição	14
Dif. Mín. Significat.	1122,6

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
Lodos 12h	3428,571 a
MBBR 12h	3327,143 a
Lodos 24h	1906,786 b
MBBR 24h	1710,857 b
LodosSérie	1653,286 b
MBBR Série	1266,714 b

TABELA B 2 - Análise de variância para as eficiências de remoção de DQO dos reatores

Resumo					
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	
LA 24 h C1	37	2511,816	67,88691	40,38338	
MBBR 24h C1	37	2536,455	68,55285	39,3513	
LA 24 h C2	42	3516,047	83,7154	24,20014	
MBBR 24h C2	42	3555,871	84,66359	18,6303	
LA 24 h C3	26	2075,684	79,834	19,78875	
MBBR 24h C3	27	2136,018	79,11179	29,17694	
LA 12h C3	15	1182,979	78,86525	17,44278	
MBBR 12h C3	15	1170,821	78,05471	30,42747	
LA 12h C4	47	3816,963	81,21198	18,4302	
MBBR 12h C4	47	3696,033	78,639	26,73081	
LA 12h C5	38	2335,279	61,45471	115,5634	
MBBR 12h C5	38	2571,336	67,66673	56,62545	
Em Série	41	3223,791	78,62906	9,60227	

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	23534,77	12	1961,231	55,97147	1,22E-80	1,774251
Dentro dos grupos	15382,48	439	35,03982			
Total	38917,25	451				

TABELA B 3 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para as eficiências de remoção de DBO dos reatores

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	2	196,3918	98,19588	0,132852
Lodos 12h	2	188,4615	94,23077	5,434126
MBBR 24h	2	196,3918	98,19588	0,132852
MBBR 12h	2	194,2308	97,11538	0,339633
Série	2	195,1768	97,58842	0,051695

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	21,73428	4	5,433569	4,460211	0,066202	5,192168
Dentro dos grupos	6,091157	5	1,218231			
Total	27,82543	9				

TUKEY 5%	
$q_{5,5}$	5,67
Q. M. resíduo	6,091157
repetição	2
Dif. Mín. Significat.	4,43

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
MBBR 24h	98,196 a
Lodos 24h	98,196 a
Série	97,588 a
MBBR 12h	97,115 a
Lodos 12h	94,231 a

TABELA B 4 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para as eficiências de remoção de extrativos

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	8	394,5205	49,31507	63,26569
Lodos 12h	8	319,4969	39,93711	167,1498
MBBR 24h	8	287,6712	35,9589	305,4714
MBBR 12h	8	528,3019	66,03774	88,15203
Série	8	576,7241	72,09052	46,69983

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	8067,965	4	2016,991	15,0356	3,03E-07	2,641465
Dentro dos grupos	4695,171	35	134,1478			
Total	12763,14	39				

TUKEY 5%	
q _{5,35}	4,10
Q. M. resíduo	134,1477521
repetição	8
Dif. Mín. Significat.	16,789

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
Série	72,091 a
MBBR 12h	66,038 ab
Lodos 24h	49,315 bc
Lodos 12h	39,937 c
MBBR 24h	35,959 c

TABELA B 5 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para as eficiências de remoção de lignina solúvel em ácido

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	8	354,5762	44,32203	132,363
Lodos 12h	8	487,8284	60,97855	149,3896
MBBR 24h	8	255,9043	31,98804	152,2571
MBBR 12h	8	452,045	56,50562	283,3594
Série	8	299,7678	37,47097	227,9478

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	4850,399	4	1212,6	6,413722	0,000556	2,641465
Dentro dos grupos	6617,218	35	189,0634			
Total	11467,62	39				

TUKEY 5%	
q _{5,35}	4,10
Q. M. resíduo	189,0633583
repetição	8
Dif. Mín. Significat.	19,932
<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
Lodos 12h	60,979 a
MBBR 12h	56,506 ab
Lodos 24h	44,322 abc
Série	37,471 bc
MBBR 24h	31,988 c

TABELA B 6 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para as eficiências de remoção de fenol (não foram considerados valores dos reatores em série por serem negativos)

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	13	424,2283	32,63295	218,7449
Lodos 12h	13	368,4937	28,34567	94,15513
MBBR 24h	13	336,7698	25,90537	166,6912
MBBR 12h	13	505,9829	38,92176	458,4264

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	1268,883	3	422,961	1,803638	0,159112	2,798061
Dentro dos grupos	11256,21	48	234,5044			
Total	12525,09	51				

TUKEY 5%	
----------	--

$q_{4,48}$	3,79
Q. M. resíduo	234,5043805
repetição	13
Dif. Mín. Significat.	16,097

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
MBBR 12h	38,922 a
Lodos 24h	32,633 a
Lodos 12h	28,346 a
MBBR 24h	25,905 a

TABELA B 7 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para os valores de COT da análise de EPS

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	3	20,59619	6,865396	1,143486
Lodos 12h	3	26,1728	8,724265	4,966195
Lodos_Série	3	79,95604	26,65201	183,0306
MBBR 24h	3	32,48308	10,82769	47,88057
MBBR 12h	3	57,4928	19,16427	344,8371
MBBR_Série	3	119,338	39,77934	241,4554

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	2427,987	5	485,5975	3,538853	0,033822	3,105875
Dentro dos grupos	1646,627	12	137,2189			
Total	4074,614	17				

TUKEY 5%	
$q_{6,12}$	4,75
Q. M. resíduo	137,2189013
repetição	3
Dif. Mín. Significat.	32,125

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
MBBR_Série	39,779 ab
Lodos_Série	26,652 ab
MBBR 12h	19,164 ab
MBBR 24h	10,828 ab
Lodos 12h	8,724 ab
Lodos 24h	6,865 b

TABELA B 8 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para os valores de carboidrato da análise de EPS

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	3	11,64398	3,881328	0,527083
Lodos 12h	3	19,73287	6,577623	3,311148
Lodos_Série	3	50,54785	16,84928	60,52818
MBBR 24h	3	20,79218	6,930726	7,163552
MBBR 12h	3	29,2118	9,737268	7,838576
MBBR Série	3	69,16952	23,05651	318,1285

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	803,3464	5	160,6693	2,425215	0,096876	3,105875
Dentro dos grupos	794,9941	12	66,24951			
Total	1598,341	17				

TUKEY 5%	
Q _{6,12}	4,75
Q. M. resíduo	66,24951245
repetição	3
Dif. Mín. Significat.	22,322

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
MBBR_Série	23,057 a
Lodos_Série	16,849 a
MBBR_12h	9,737 a
MBBR_24h	6,931 a
Lodos_12h	6,578 a
Lodos_24h	3,881 a

TABELA B 9 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para os valores de proteína da análise de EPS

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	3	127,2794	42,42645	48,11506
Lodos 12h	3	220,3912	73,46373	110,5886
Lodos_Série	3	481,1945	160,3982	6111,349
MBBR 24h	3	129,4447	43,14823	98,7498
MBBR 12h	3	248,1747	82,7249	59,7328
MBBR_Série	3	586,3818	195,4606	17338,97

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	60927,49	5	12185,5	3,076174	0,051401	3,105875
Dentro dos grupos	47535,01	12	3961,251			
Total	108462,5	17				

TUKEY 5%	
$q_{6,12}$	4,75
Q. M. resíduo	3961,250992
repetição	3
Dif. Mín. Significat.	172,603

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
MBBR_Série	195,461 a
Lodos_Série	160,398 a
MBBR_12h	82,729 a
Lodos_12h	73,464 a
MBBR_24h	43,148 a
Lodos_24h	42,426 a

TABELA B 10 - Análise de variância e teste de médias (Tukey a 5%) para os valores de proteína da análise de EPS (desconsiderando os resultados dos reatores em série)

Resumo				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Lodos 24h	3	127,2794	42,42645	48,11506
Lodos 12h	3	220,3912	73,46373	110,5886
MBBR 24h	3	129,4447	43,14823	98,7498
MBBR 12h	3	248,1747	82,7249	59,7328

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	3869,182	3	1289,727	16,26461	0,000913	4,066181
Dentro dos grupos	634,3725	8	79,29657			
Total	4503,555	11				

TUKEY 5%	
q _{4,8}	4,53
Q. M. resíduo	79,29656675
repetição	3
Dif. Mín. Significat.	23,290

<i>Tratamento</i>	<i>Média</i>
MBBR_12h	82,725 a
Lodos_12h	73,464 a
MBBR_24h	43,148 b
Lodos_24h	42,426 b

ANEXO C – ENSAIOS DE TOXICIDADE A *Ceriodaphnia dubia*

TABELA C 1 - Ensaio de toxicidade do efluente primário da primeira coleta

Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	9	17	9	5	4	4	12	9	7	9	10
6,25%	4	10	8	11	0	8	10	2	5	1	9
12,50%	3	0	0	1	5	2	1	0	0	4	0
25%	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
50%	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABELA C 2 - Ensaio de toxicidade do efluente primário da segunda coleta

Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	7	7	0	9	4	0	0	0	0	8
6,25%	0	0	25	13	25	0	14	18	22	18	10
12,50%	20	20	18	22	0	0	23	0	17	0	10
25%	0	0	22	0	15	16	0	0	14	16	9
50%	11	6	12	6	2	9	1	5	0	5	9
100%											0

TABELA C 3 - Ensaio de toxicidade do efluente primário da terceira coleta

Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	4	3	6		0	4	6	6	0	5	8
6,25%	10	9	8	8	4	3	3	7	0	10	9
12,50%	7	8	13	8	8	6	10	6	10	6	10
25%	8	13	0	5	14	0	10	7	5	5	10
50%	0	15	0	14	0	6	7	0	4	0	8
100%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

TABELA C 4 - Ensaio de toxicidade do efluente primário da quarta coleta

Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	2	2	3	5	2	6	5	4	11	8	9
6,25%	15	10	9	14	9	8	14	12	3	14	10
12,50%	11	9	10	11	13	8	6	17	12	14	10
25%	9	9	9	16	16	16	14	11	14	12	10

50%	3	3	10	1	3	3	0	1	7	4	10
100%	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3

TABELA C 5 - Ensaio de toxicidade do efluente primário da quinta coleta

Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	5	2	2	0	6	0	4	0	3	4	10
6,25%	0	6	5	0	8	5	0	0	4	0	9
12,50%	9	0	0	9	0	1	0	0	9		7
25%	7	6	5	9	5	5	14	0	0	6	7
50%	15	13	7	14	12	2		3	0	0	8
100%	1	1	0	4	1	0	0	4	0	0	5

TABELA C 6 - Ensaio de toxicidade do efluente primário da sexta coleta

Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	17	15	14	16	0	0	14	15	0	10
3,13%	13	10	9	12	24						5
6,25%	0	0	16	0	0						5
13%	0	12	15	9	0						5
25%	6	0	0	0	6						4
50%	1	0	0	6	2						5

TABELA C 7 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 15/06/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	12	0	14	0	0	10	10	11	15	11	10
6,25%	10	12	8	14	14	9	0	12	1	14	8
12,50%	8	8	8	8	16	14	0	15	6	8	8
25%	14	14	13	6	7	21	13	13	16	14	9
50%	7	9	11	13	7	0	11	15	11	0	9
100%	0	2	1	1	3	0	1	0	0	0	1
MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	1	0	2	0	5	0	0	4	0	0	5
6,25%	14	11	0	5	7	10	0	0	16	9	9
12,50%	12	14	0	0	13	0	15	7	16	12	10
25%	13	15	10	5	0	0	16	10	0	0	10
50%	10	6	0	0	4	12	0	3	1	5	8
100%	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	2

TABELA C 8 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 22/06/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	15	0	0	0	20	0	0	0	15	18	10
A 3,125%	0	10	0	0	0						4
B 6,25%	12	14	0	18	0						5
C 12,5%	18	0	18	0	9						5
D 25%	0	0	0	0	0						5
E 50%	0	0	0	0	0						5

MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	17	15	14	16	0	0	14	15	0	10
A 3,125%	18	18	18	18	18						5
B 6,25%	15	18	0	0	20						5
C 12,5%	0	15	15	19	0						5
D 25%	13	0	14	8	0						5
E 50%	10	12	0	0	11						5

TABELA C 9 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 29/06/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	9	0	0	0						5
6,25%	15	0	15	0	6						4
12,50%	0	12	0	9	12						4
25%	0	9	12	0	0						5
50%	8	0	16	0	11						4
100%	0	13	14	11	3						4

MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	2	13	4	15						5
6,25%	0	0	14	14	8						4
12,50%	15	0	6	14	15						5
25%	10	14	12	16	14						4
50%	0	0	0	0	6						4
100%	0	0	0	0	0						4

TABELA C 10 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 08/07/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	10	11	13	14	12						5
6,25%	9	10	10	10	13						5
12,50%	10	8	9	10	1						4
25%	12	6	7	9	2						5
50%	5	0	11	7	7						4
100%	5	3	2	2	0						4

MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	10	11	13	14	12						5
6,25%	12	15	10	9	12						5
12,50%	8	7	13	12	9						5
25%	8	11	8	2	9						4
50%	0	4	2	4	6						4
100%											0

TABELA C 11 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 15/07/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	8	15	14	11	18	12	11	10	14	12	8
6,25%	0	15	0	0	11						5
12,50%	12	10	18	13	13						5
25%	13	13	0	11	2						5
50%	0	12	0	12	14						4
100%	0	7	0	0	3						3

MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	3	11	8	8	6	8	3	9	9	9
6,25%	12	9	7	13	13	14	10	9	0	11	10
12,50%	7	13	3	9	8	12	12	9	14	12	10
25%	12	13	15	11	10	16	13	13	7	13	10
50%	15	9	8	0	6	13	3	2	15	0	8
100%	1	4	4	5	6	0	0	0	0	0	5

TABELA C 12 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 25/09/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	3	0	11	0	10						4
6,25%	10	11	0	0	13						5
12,50%	0	11	0	16	12						5
25%	17	12	16	0	0						5
50%	12	9	15	0	14						5
100%	6	0	6	9	0						5
MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	4	13	3	9	6						4
6,25%	7	0	13	0	0						5
12,50%	13	12	11	12	7						5
25%	12	9	10	0	12						5
50%	12	9	9	0	0						5
100%	10	8	6	7	5						5

TABELA C 13 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 01/10/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	5	6	8	11	0	6	8		11	8
3,13%	8	3	13	14	8						5
6,25%	12	8	10	16	8						5
13%	14	2	0	21	18						3
25%	15	11	15	20	18						4
50%	2	16	10	6	12						5
MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	5	6	8	11	0	6	8		11	8
3,13%	13	10	0	8	3						4
6,25%	8	9	13	4	16						4
13%	19	14	10	22	20						5
25%	10	8	19	13	13						5
50%	10	13	16	0	4						4

TABELA C 14 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 05/10/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	4	4	3	0	4	4	0	6	5	8	8
6,25%	10	8	12	13	8	7	7	8	5	11	10
12,50%	2	12	0	13	21	17	4	0	8	0	7
25%	0	18	0	13	10	13	0	0	11	14	5
50%	0	0	16	17	0	13	16	15	16	0	6
100%	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0

MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	0	0	0	0	14	13	3	6	0	9
6,25%	0	15	0	9	0	15	0	21	0	0	10
12,50%	17	5	0	15	0	0	16	0	0	0	10
25%	16	0	0	0	0	0	3	20	9	10	8
50%	0	16	13	0	16	0	0	0	0	0	10
100%	10	0	0	0	10	0	7	0	0	0	9

TABELA C 15 - Ensaios de toxicidade do efluente tratado iniciados em 12/10/2010

Lodos											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	14	3	9	8	0						4
6,25%	15	18	13	17	0						5
12,50%	12	16	12	15	0						5
25%	8	11	8	10	12						5
50%	6	11	0	4	10						4
100%	4	0	3	4	0						4

MBBR											
Concentração	Repetição (n° de filhotes)										Fêmea sobreviv.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	15	10	10	13	12						5
6,25%	17	16	18	16	12						5
12,50%	16	15	0	9	13						5
25%	0	13	17	12	17						5
50%	12	0	0	17	17						5
100%	0	0	0	0	0						2

TABELA C 16 - Ensaio de toxicidade do efluente tratado iniciados em 09/11/2010

REATORES EM SÉRIE											
Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	0	0	0	20	0	0	0	15	18	5
A 3,125%	0	0	0	17	16	0	0	0	0	0	3
B 6,25%	0	12	10	0	18	0	0	0	0	0	3
C 12,5%	0	3	0	0	2	0	0	0	0	0	1
D 25%	0	4	10	3	0	0	0	0	0	0	1
E 50%	2	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0

TABELA C 17 - Ensaio de toxicidade do efluente tratado iniciados em 16/11/2010

REATORES EM SÉRIE											
Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	10	11	13	13	12						5
6,25%	3	4	3	0	4						2
12,50%	0	0	0	0	0						0
25%	0	0	0	0	0						0
50%	0	0	0	0	0						0
100%	0	0	0	0	0						0

TABELA C 18 - Ensaio de toxicidade do efluente tratado iniciados em 23/11/2010

REATORES EM SÉRIE											
Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	10	11	13	13	12						5
6,25%	7	6	5	6	8						5
12,50%	1	0	7	0	5						2
25%	0	0	0	2	2						2
50%	0	0	3	0	0						1
100%	0	0	0	0	0						0

TABELA C 19 - Ensaio de toxicidade do efluente tratado iniciados em 30/11/2010

REATORES EM SÉRIE											
Concentração	Repetição (nº de filhotes)										Fêmea sobrev.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Controle	0	5	6	8	11	0	6	8	7	8	8
6,25%	4	4	0	14	0						4
12,50%	18	10	0	0	15						5
25%	13	14	6	9	15						5
50%	0	3	6	4	5						3

100%	2	7	8	1	6	3
------	---	---	---	---	---	---