

Degradação anaeróbica de lodo do tratamento de efluentes de fábrica de celulose

MFN -2543

N CHAMADA:

TITULO: Degradação anaeróbica de lodo do tratamento de efluentes de fábrica de celulose

AUTOR(ES): RATNIEKS, E.GAYLARDE, C.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO: 08. Meio Ambiente

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual de Celulose e Papel, 28

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 06-10.11.1995

IMPRESSA: Sao Paulo, 1995, ABTCP

PAG/VOLUME: p.591-605,

FONTE: Congresso Anual de Celulose e Papel, 28, 1995, São Paulo, p.591-605

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: efluentes, poluição, toxinas, degradação, processo anaeróbico, tratamento de efluentes, resíduos industriais, pH, surfactantes, demanda química de oxigênio, halogênio orgânico extraível

RESUMO: Este trabalho investigou a degradação anaeróbica de um lodo sólido originado pelo tratamento de efluentes líquidos de uma fábrica de celulose. O objetivo foi monitorar a taxa de degradação de compostos orgânicos clorados. Os compostos clorados foram analisados pela técnica EOX (halogênio orgânico extraível). Os principais fatores de melhoria estudados foram o agente controlador do pH adicionado ao lodo para degradação e o uso de surfactante. Tratamentos sem controle de pH foram executados com uso de surfactantes não-iônico hidrofóbico

DEGRADAÇÃO ANAERÓBICA DE LODO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE CELULOSE

Edvins Ratnieks

Riocell S.A. - Guaíba, RS - Brasil

Christine Gaylarde

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, RS - Brasil

1. INTRODUÇÃO

A presença de substâncias xenobióticas halogenadas no ambiente natural é assunto de interesse crescente. Compostos naturais halogenados no ambiente, muitas vezes como agentes produzidos para inibir o crescimento de organismos patogênicos, provêem uma pressão seletiva forte para a evolução de mecanismos de degradação.

A constatação de que efluentes de fábricas podem carrear variados compostos, demanda intensificar estudos, procedimentos e processos para que as questões ambientais sejam esclarecidas e resolvidas. De forma diferente do que os métodos físicos ou químicos, os métodos biológicos podem remover grande quantidade de toxinas do ambiente.

O presente estudo avalia um sistema de degradação anaeróbica de tratamento de lodos industriais. Os objetivos específicos compreendem: monitorar as taxas de degradação da matéria orgânica geral e de compostos orgânicos clorados lipofílicos, avaliar os efeitos de tratamentos com controladores de pH e da adição de surfactante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ALMENMARK et al. (1991) cita que a legislação ambiental sueca para a indústria de celulose e papel quanto a descarga de compostos orgânicos clorados das unidades de branqueamento de celulose tem-se tornado restritiva. LEUENBERGER et al. (1985) identificaram mais do que 50 diferentes classes de substâncias orgânicas em efluente hídrico de uma fábrica, incluindo fenóis clorados, clorofórmio, terpenóides clorados e ácidos resínicos clorados. SMITH et al. (1994) descrevem a composição de compostos clorados de efluentes de branqueamento na produção de celulose de eucalipto. Estes podem ser provenientes de extrativos polifenólicos, taninos condensados e taninos hidrolisáveis, principalmente ao utilizarem-se eucaliptos maduros. Os compostos clorados são classificados como compostos fenólicos, neutros e ácidos. Os fenóis clorados nos efluentes são produtos de degradação de lignina contendo grupos metoxila, tais como o guaiacol e siringol. Os produtos sem metoxilação, tais como os fenóis, catecóis e pirogalóis podem tanto originar-se da lignina como dos extrativos da madeira. O clorofórmio, cloroacetonas e clorodimetilsulfonas são identificados como componentes dominantes da fração neutra, assim como pequenas quantidades de hidrocarbonetos, éteres, aldeídos, cetonas, lactonas e tiofenos. Os

Trabalho apresentado no 28º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo -SP - Brasil, de 6 a 10 de novembro de 1995.

compostos ácidos são frequentemente ácidos alifáticos, principalmente ácidos cloroacéticos. Apesar de uma elevada gama de compostos de baixo peso molecular serem identificados, a maior fração de material clorado está associado com produtos de degradação de lignina como alto peso molecular ($M > 1000$). Após o tratamento secundário dos efluentes de uma fábrica de celulose, somente parte destes compostos é eliminada. Fenóis clorados lipofílicos são adsorvidos na biomassa microbiana, como exemplo de mecanismo de eliminação. A agência americana de proteção do ambiente (EPA), através do estudo de AMENDOLA et al. (1989) identificou em diversas fábricas americanas a emissão de quantidades diminutas de substâncias cloradas da classe das dibenzodioxinas e dibenzofuranos, nominalmente os isômeros tetra-substituídos 2,3,7,8 tetraclorodibenzodioxina e 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano, entre outros.

BOWEN e HSU (1990), GERGOV et al. (1988), NEVALAINEN et al. (1991) indicam tratamentos tais como a elevação do uso de dióxido de cloro e oxigênio no branqueamento de polpas, bem como uso de madeira de folhosas, se comparadas ao uso de madeiras de coníferas, mostraram que os efluentes de processo, tratados biologicamente reduzem seu conteúdo de halogêneos orgânicos entre 48-65% e fenóis clorados entre 75-95%. O estudo detalhado da estratégia de tratamento, bem como das inovações de processo, tais como o uso de agentes de deslignificação (oxigênio e seus peróxi-derivados) tem possibilitado melhorar o balanço destes materiais clorados. O balanço de compostos clorados adsorvíveis (determinados pela análise de AOX - (Adsorbable Organic Halogens) em sistema de lodos ativados demonstra que 22-40% destes materiais são degradados nesta etapa, respectivamente para efluentes de branqueamentos convencionais e branqueamentos com oxigênio como pré-tratamento. As reduções de fenóis clorados, guaiacóis e catecóis são usualmente mais que 50%. Comparada às demais correntes de processo, pequena porção de AOX vai para o lodo (de 4-11% do total ao tratamento).

GRIMVALL (1991) e FLEMING (1992) demonstraram que uma vez que os compostos persistentes e bioacumulativos são retirados do efluente, os compostos clorados remanescentes são relativamente inócuos. Águas não poluídas apresentam também concentrações significantes de compostos fenólicos clorados, de material humificado, sendo considerados de ocorrência natural.

HASHIMOTO et al. (1975), QUENSEN III et al. (1988), SUFLITA et al. (1982) atribuem o desaparecimento destes compostos na natureza às reações biológicas de desalogenação, volatilização ou sedimentação, sem contudo haver confirmação cientificamente detalhada. Organismos que causam desalogenação são bastante conhecidos, sendo que seu papel na degradação natural dos compostos clorados deve ser importante.

O comitê sueco de proteção ambiental, citado por ALMENMARK et al. (1991) demanda que para o ano de 2010, a descarga de AOX no efluente hídrico de fábricas de celulose seja de 0,1 kg por tonelada de polpa. Desde que a forma antevista de se eliminar estes compostos passa por um eficiente tratamento de efluentes, o estudo de seus lodos sólidos decorrentes passa a ocupar interesse na literatura. Tratamentos por lodos ativados tem auxiliado na remoção de 48-65% do AOX, e 6-13% são encontrados no lodo excedente da planta de tratamento. A estimativa de material halogenado no lodo é de 10-25 g/kg de sólidos secos. BERGMAN et al., citado por ALMENMARK et al. (1991) relataram análises de compostos clorofenólicos nos lodos de lagoas aeradas mostram concentrações de 0,01-25 mg/kg de massa seca. Para lodos ativados, GERGOV et al.

(1988) cita que esta concentração varia entre 10-200 mg/kg. HAKULINEN et al. (1981) encontrou em reator anaeróbico a concentração de 130 mg/kg. A comparação de resultados de diferentes investigações mostra que as quantidades são função de diferentes métodos e estratégias de tratamento. Da mesma forma, AMENDOLA et al. (1989), BERGMAN et al., citado por ALMENMARK et al. (1991) e RAPPE et al. (1987) relatam ocorrerem diferentes concentrações de dibenzodioxinas cloradas, dibenzofuranos e cloro-guaiacóis nos diferentes lodos biológicos e fibrosos provenientes de plantas de tratamento. O estudo da percolação de compostos clorados dos lodos de lagoas de aeração por BERGMAN et al., citado por ALMENMARK et al. (1991), MINER e GELLMAN (1988) não mostram liberação significativa destes, apesar dos percolados serem ricos em matéria orgânica liberada.

Por causa da grande dificuldade de cultivar anaeróbios estritos que realmente realizam a degradação, pouco tem sido entendido acerca da bioquímica ou da bacteriologia do processo. BOMAN e BERGSTRÖM, citados por ALMENMARK et al. (1991) demonstraram que uma ampla gama de compostos clorados era degradada em lodo inoculado com sedimento exposto a efluentes industriais, do que quando não exposto aos efluentes. Condições efetivas de degradação anaeróbica foram identificadas e o consórcio de bactérias mantém sua habilidade degradativa por mais de dois anos. Isto sugere que a degradação anaeróbica é economicamente viável. HOROWITZ et al. (1986) e SUFLITA et al. (1982) relatam a degradação anaeróbica de meta-clorobenzoatos para uma comunidade microbiana isolada de lodo de efluente doméstico. A desalogenação redutora foi relatada como a primeira etapa da degradação anaeróbica de muitos compostos aromáticos por MIKELSELL e BOYD (1986), QUENSEN III et al. (1988) e TIEDJE et al. (1986). DOLFING e TIEDJE (1986) obtiveram consórcios, demonstrando a liberação de cloro de 3-clorobenzoato. KOHRING et al. (1989) demonstraram a desalogenação de 2,4 diclorofenol.

SUFLITA et al. (1986) demonstraram que comunidades metanogênicas de sedimentos de lagos e de lodos de esgotos possuem a habilidade de mineralizar halobenzoatos. BOYD e SHELTON (1983) e (1984) investigaram a degradação de monoclorofenóis em amostras de lodo não aclimatado. Uma bactéria sulfidogênica, cepa DCB-1, isolada de enriquecimento de lodo de esgoto por SHELTON e TIEDJE (1984) e STEVENS et al. (1988) representou o primeiro isolamento de um anaeróbio capaz de desalogenação redutora axênica de compostos *meta*-halo-aromáticos. Estudos posteriores por DOLFING (1990) sobre a cepa DCB-1 mostram que ela é capaz de obter energia para crescimento a partir da descloração redutora de 3-clorobenzoato. COOK e HUTTER (1986) testaram *Rhodococcus corallinus* na remoção de cloro de dietilsimazina. A atividade foi demonstrada sob condições anaeróbicas. A enzima isolada é similar a outra isolada em *Hiphomicrobium* sp. Bactérias estudadas por PIGNATELLO et al. (1983), SABER e CRAWFORD (1985) e STANLAKE e FINN (1982) e comunidades bacterianas, estudadas por SCHMIDT et al. (1983) são capazes de mineralizar o pentaclorofenol. *Rhodococcus chlorophenolicus* PCP-11 foi isolado por APAJALAHTI et al. (1986) como um microrganismo capaz de mineralizar clorofenóis. HAGGBLOM et al. (1988) demonstraram que esta cepa poderia também metabolizar guaiacóis e siringóis policlorados. A elevada distribuição de *Rhodococci* nos solos e lodos sugere que sua presença no ambiente é importante na biotransformação de halofenóis em ambientes naturais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi coletada uma amostra de lodo industrial da indústria de celulose e papel RIOCELL S.A.(Guaíba, RS), proveniente do tratamento de efluentes líquidos. Esta amostra de lodo sólido constitui-se de uma mistura de lodos dos tratamentos primário, secundário e terciário. Estes tres tipos de lodos são misturados e espessados até cerca de 20% de teor de sólidos. A amostra utilizada para testes de degradação biológica foi coletada durante um período em que a indústria produzia celulose branqueada sem o uso do cloro elementar como insumo alvejante. Uma amostra do mesmo material deixado estabilizar em células anaeróbicas por seis meses constituiu o inóculo de organismos para o lodo sólido fresco coletado na estação de tratamento de efluentes. Foi utilizada uma proporção de mistura de 5% (p/p).

Foi utilizado uma mistura surfactante não-iônica da categoria do nonilfenol etoxilado, produtos comerciais da HOECHST (Brasil). Constituiu-se numa mistura de ARKOPAL N 090 e N 040 na proporção gravimétrica de 60%/40%, com caráter hidrofóbico e hidrossolúvel.

Neste trabalho são demonstrados 5 tratamentos de digestão anaeróbica em laboratório, com parte de um projeto de maior envergadura. Estes estão sumarizados na Tabela 1.

TABELA 1 - Fatores de estudo nos tratamentos

| Fator de estudo | Variações do fator | Identificador do tratamento |
|--------------------|--|-----------------------------|
| Surfactância | Hidrofóbica | Hb |
| pH ajustado para 7 | hidróxido de potássio bicarbonato de sódio | 7-OH 7-CO |
| Efeitos mistos | pH ajustado para 7 com bicarbonato de sódio e uso de surfactante hidrofóbico | 7-CO+Hb |
| Testemunha | nenhum | Controle (0) |

Cada preparação foi obtida dentro de baldes de polietileno flexível, providos de tampa, com capacidade para 20 litros. Todas as preparações foram calculadas para gerar uma mistura básica de lodo sólido fresco e lodo sólido digerido (inóculo a 5%, base peso seco). O teor de sólidos ajustado era exatamente de 10%, base peso. No caso do acerto do pH, este era ajustado com soluções da base ou sal correspondentes à preparação para ajuste do pH até 7. Todas as preparações surfactantes foram pesadas conforme seus princípios ativos em base seca e produzidas concentrações equivalentes a 500 mg/kg, base úmida.

O tempo de digestão total foi de cinco meses. A amostragem era realizada sem homogeneização do balde, para evitar aeração. A degradação da matéria orgânica durante o período foi acompanhada mensalmente através dos métodos da demanda química de oxigênio (DQO) e da matéria orgânica clorada extraível (EOX) e pH. Os tratamentos foram estudados com três repetições. Foi acompanhada a perda gravimétrica de sólidos para o período total de digestão. Todas as coletas de amostras dentro dos recipientes de tratamento foram contabilizadas as quantidades retiradas de sólidos secos. Ao fim de cinco meses de digestão dos tratamentos, cada tratamento foi homogeneizado e analisado para o teor de sólidos secos residual.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados

4.1.1 Controle do pH

O lodo sólido original apresentou um pH de 6,3 após preparação para digestão. Alguns tratamentos foram adicionados de agentes alcalinizantes até que o pH atingisse o valor de 7,0 (Tabela 1). Os demais tratamentos não sofreram qualquer correção. Após o preparo, não houve qualquer controle ou intervenção posterior.

Todos os tratamentos preparados, inclusive aqueles com pH corrigido inicialmente tiveram brusca queda durante as duas primeiras semanas de digestão. Valores da ordem de 5,0-5,5 predominaram nesta fase, sendo intensa a produção de gás. Dentro dos primeiros trinta dias, somente os tratamentos adicionados de bicarbonato recuperaram o pH para níveis de pH 7. Todos os demais permaneceram com o pH na faixa de 5,0-5,5 nos cinco meses. Ao longo dos quatro meses restantes, era notável a produção continuada e intensa de gases nos tratamentos que recuperaram o nível de pH 7, enquanto os com pH mais baixo tinham apenas discreta produção. Nos dois meses finais, os dois tratamentos com pH na faixa de 7 passaram a apresentar algumas repetições com valores de pH próximos a 8, mas isto não pareceu afetar sua produtividade de gás.

4.1.2 Curvas de concentração de DQO e EOX

As Figuras 1-8 a seguir são uma representação de todos os valores de concentração de DQO e EOX. A curva testemunha aparece em todas as figuras.

Tanto as curvas de concentração de DQO, como as de EOX tiveram uma tendência geral ao declínio nos cinco meses de digestão, com algumas particularidades de acordo com o tratamento. A divisão entre tratamentos que reagiram contra a fase acidogênica do primeiro mes discutida no item 4.1.1, aparece nos resultados de DQO e EOX. Os tratamentos que tiveram seus pHs abaixados para níveis de pH~5 apresentaram as seguintes características comuns (Figuras 1-4):

- elevação ou estabilidade da concentração de DQO até o segundo mes de digestão;
- os lodos apresentavam-se intumescidos, pouco densos e estáticos, acunilando gases.

FIGURA 1
Concentração de DQO como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de surfactante hidrofóbico (Hb)

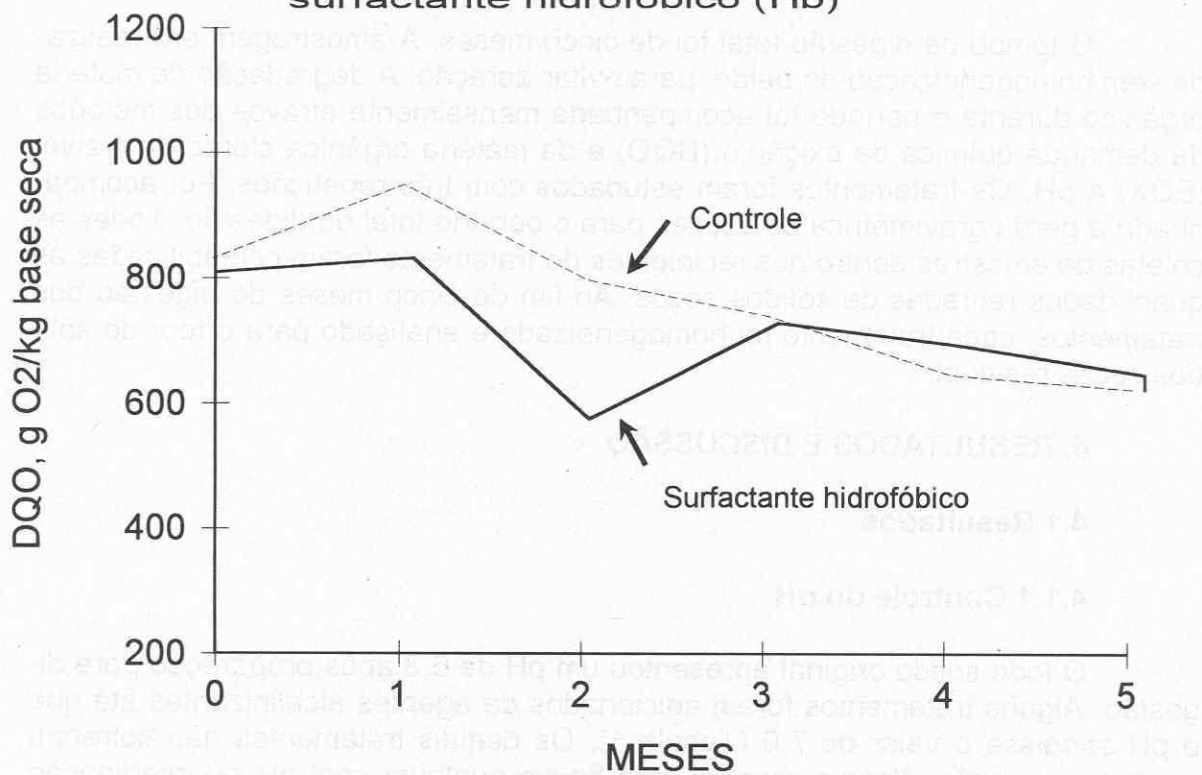


FIGURA 2
Concentração de EOX como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de surfactante hidrofóbico(Hb)

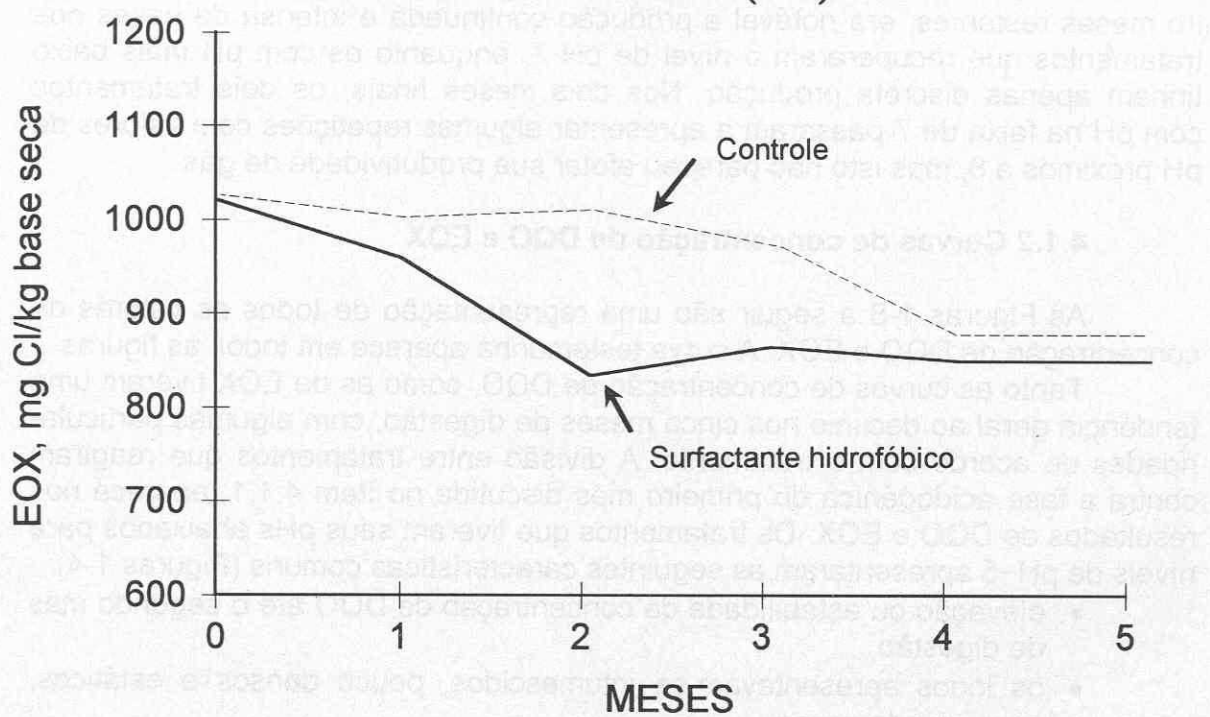


FIGURA 3
 Concentração de DQO como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de hidróxido e pH ajustado (7-OH)

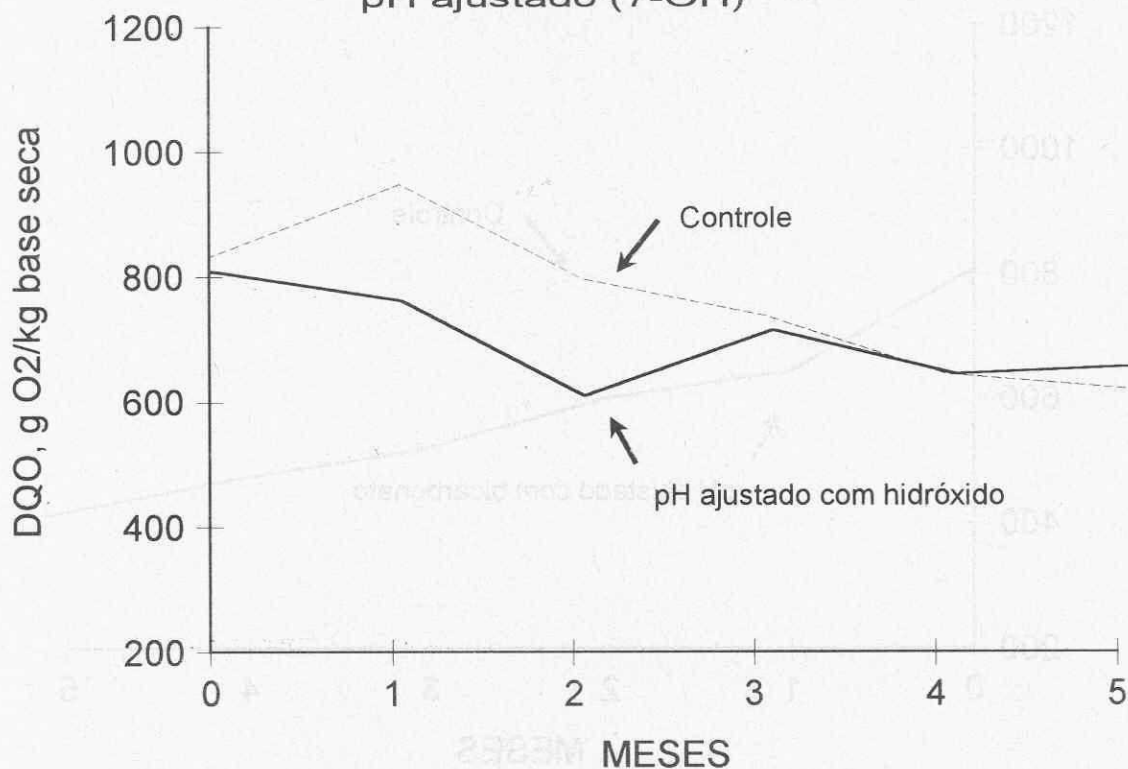


FIGURA 4
 Concentração de EOX como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de hidróxido e pH ajustado (7-OH)

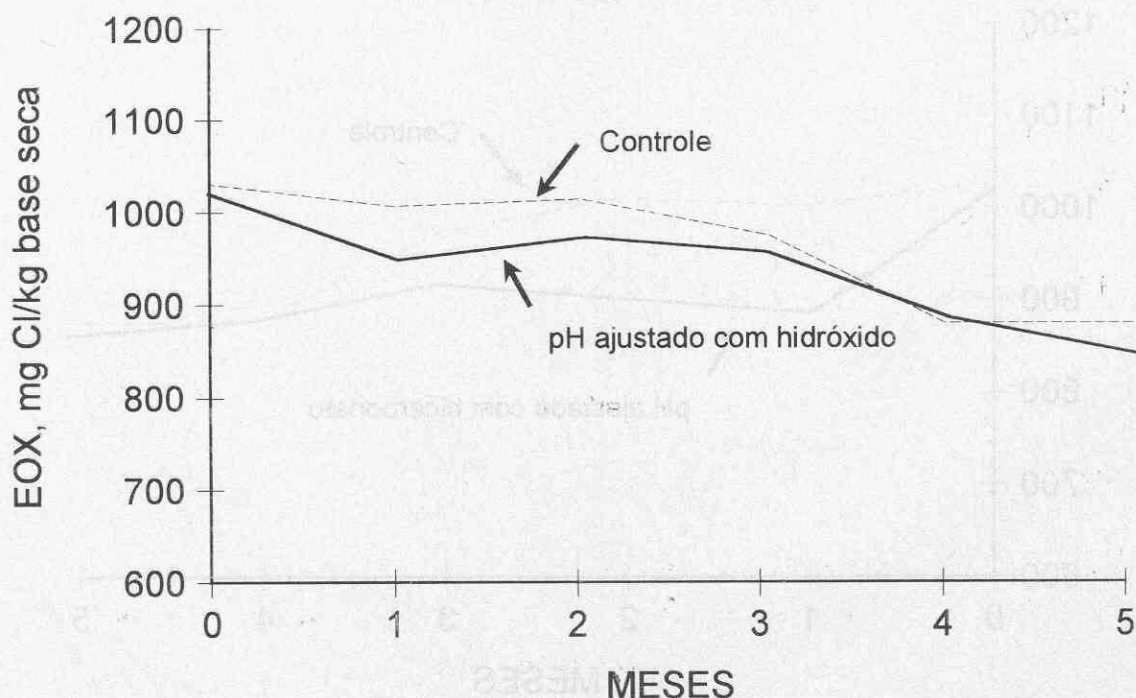


FIGURA 5

Concentração de DQO como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de bicarbonato, pH ajustado (7-CO)

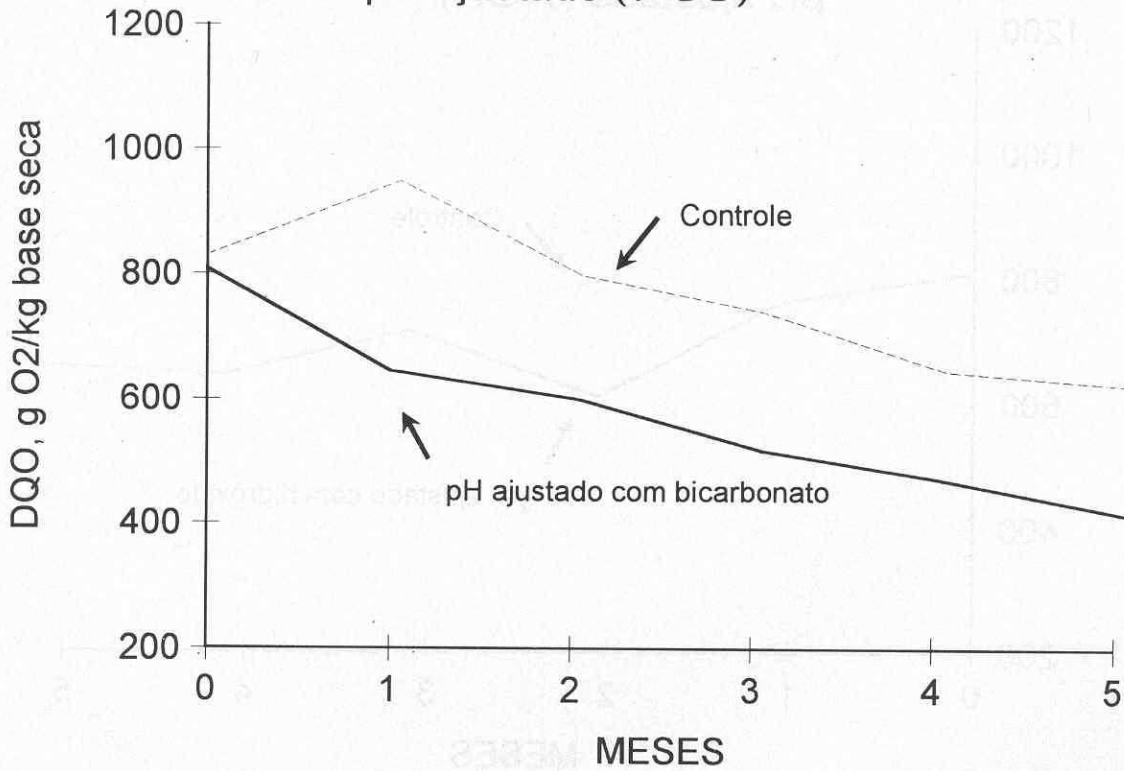


FIGURA 6

Concentração de EOX como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de bicarbonato, pH ajustado (7-CO)

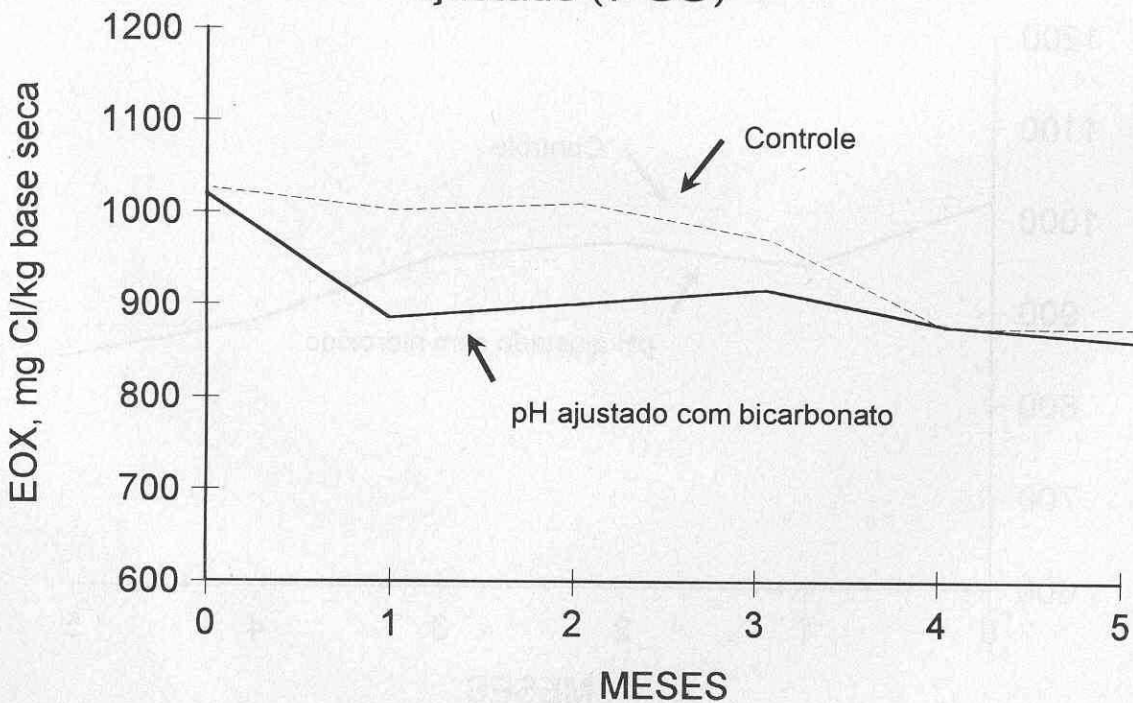


FIGURA 7
 Concentração de DQO como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de bicarbonato, surfactante hidrofóbico, pH ajustado (7-CO+Hb)

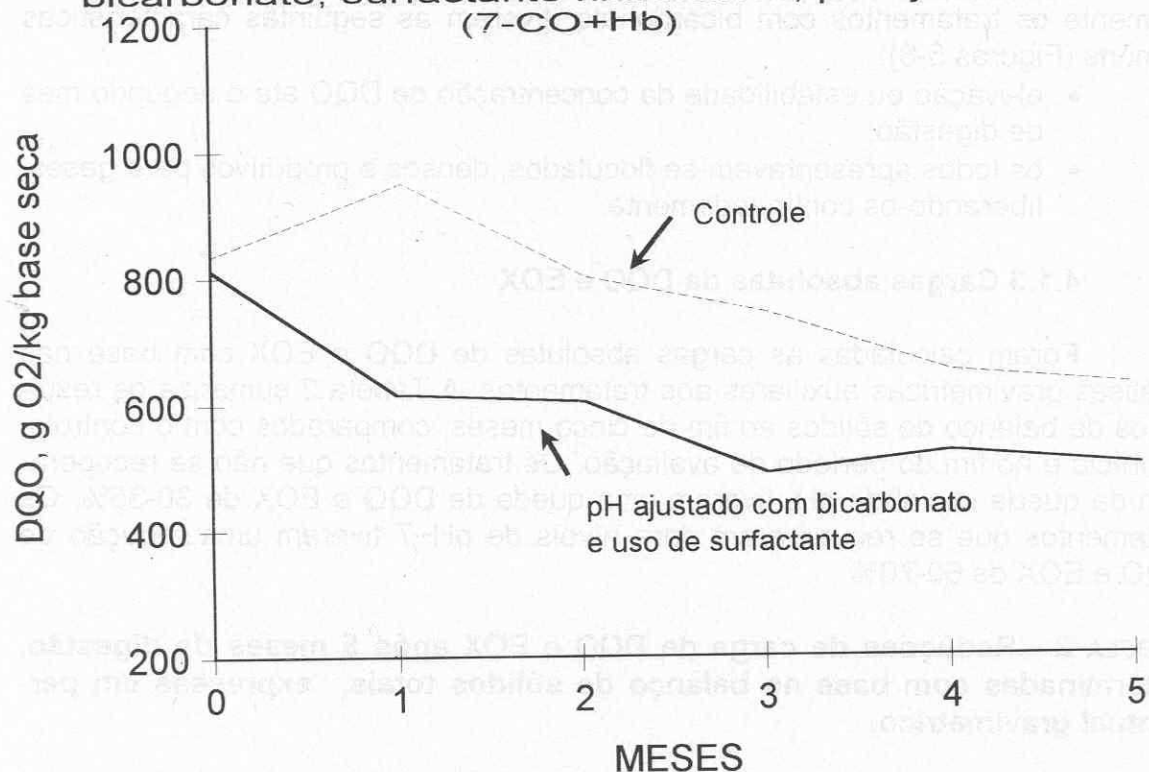
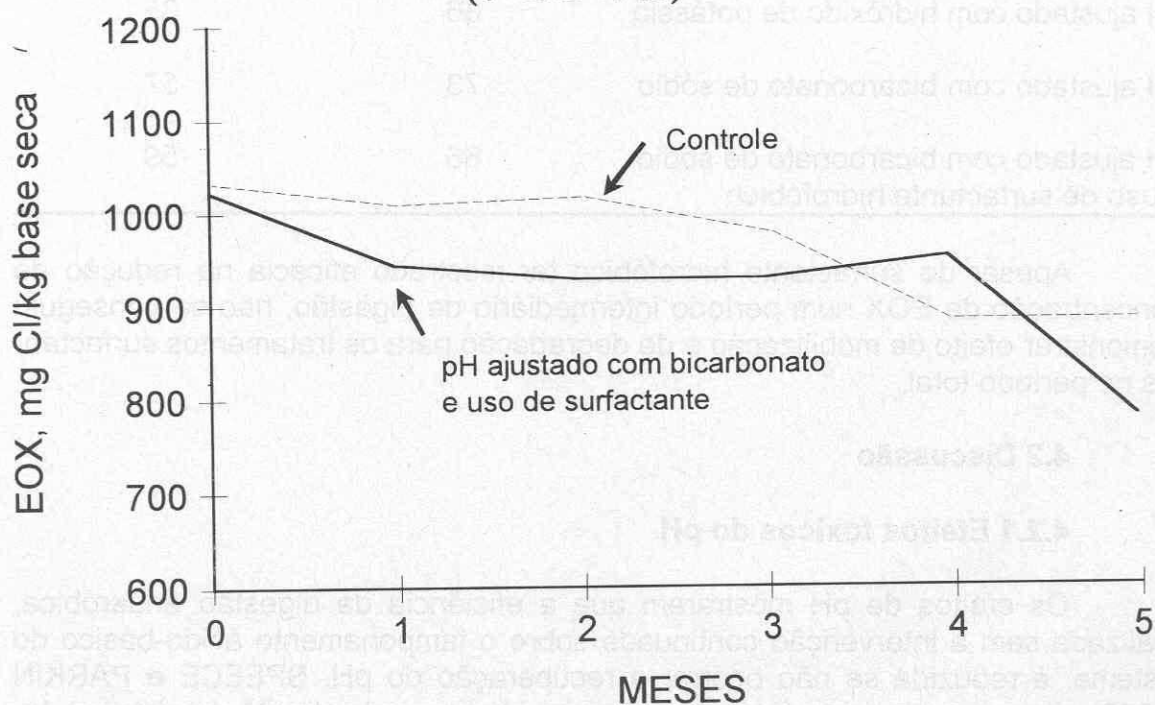


FIGURA 8
 Concentração de EOX como função do tempo de digestão de lodo anaeróbico em presença de bicarbonato, surfactante hidrofóbico, pH ajustado (7-CO+Hb)



Os tratamentos que reagiram à fase acidogênica do primeiro mes, nominalmente os tratamentos com bicarbonato, tiveram as seguintes características comuns (Figuras 5-8):

- elevação ou estabilidade da concentração de DQO até o segundo mes de digestão;
- os lodos apresentavam-se floculados, densos e produtivos para gases, liberando-os continuamente.

4.1.3 Cargas absolutas da DQO e EOX

Foram calculadas as cargas absolutas de DQO e EOX com base nas análises gravimétricas auxiliares aos tratamentos. A Tabela 2 sumariza os resultados de balanço de sólidos ao fim de cinco meses, comparados com o controle, no início e no fim do período de avaliação. Os tratamentos que não se recuperaram da queda inicial de pH, tiveram uma queda de DQO e EOX de 30-35%. Os tratamentos que se recuperaram para níveis de pH~7 tiveram uma redução de DQO e EOX de 60-70%.

TABELA 2 - Reduções de carga de DQO e EOX após 5 meses de digestão, determinadas com base no balanço de sólidos totais, expressas em percentual gravimétrico.

| Fator de estudo | Redução de DQO % | Redução de EOX % |
|---|---------------------|---------------------|
| Controle | 35 | 29 |
| Surfactância hidrofóbica | 36 | 34 |
| pH ajustado com hidróxido de potássio | 36 | 35 |
| pH ajustado com bicarbonato de sódio | 73 | 57 |
| pH ajustado com bicarbonato de sódio e uso de surfactante hidrofóbico | 66 | 59 |

Apesar do surfactante hidrofóbico ter mostrado eficácia na redução de concentração de EOX num período intermediário de digestão, não se conseguiu demonstrar efeito de mobilização e de degradação para os tratamentos surfactantes no período total.

4.2 Discussão

4.2.1 Efeitos tóxicos do pH

Os efeitos de pH mostraram que a eficiência da digestão anaeróbica, realizada sem a intervenção continuada sobre o tamponamento ácido-básico do sistema, é reduzida se não ocorrer a recuperação do pH. SPEECE e PARKIN (1983) citam que diversos fatores causam o abaixamento de pH do sistema, le-

vando ao acúmulo de ácidos, cujo efeito pode persistir por período prolongado. Uma queda de pH até valores de 5 por quinze dias, somente é recuperada com nova alcalinização do sistema, e mesmo assim somente após tres semanas. Os autores ainda citam que metanógenos presentes dentro de biofilmes não estão sujeitos às mesmas condições de pH da suspensão-mãe. Tais citações auxiliam a explicar a efetividade parcial dos tratamentos que não tiveram os seus pHs restaurados para a faixa geral de 7. McCARTY (1964) considera que o pH deve ser controlado quando seu valor tende a cair abaixo de 6,5. Se houver adição de cal, ocorre o incremento do tampão bicarbonato do sistema. O autor considera que o uso de bicarbonato de sódio em alcalinidades até 5-6 g/l deste sal incrementa a digestão anaeróbica, sem efeitos tóxicos. De fato, o uso de bicarbonato nos tratamentos do lodo sólido de tratamento de efluentes de fábrica de celulose testado responde ao condicionamento com o agente tamponante. A simples correção de pH com hidróxido não causou efeitos.

Segundo SPEECE e PARKIN (1983), a elevação do pH para valores de 9-9,5 pode causar perda de efetividade de tratamento anaeróbico. Os tratamentos com melhores resultados, já entre 4-5 meses de digestão passaram a apresentar pHs na faixa de 7,5-8,0 espontaneamente. Não houve perda da capacidade degradativa dos sistemas nesta faixa, em concordância com a literatura.

4.2.2 Efeitos de surfactantes

Compostos orgânicos tendem a adsorver-se na matéria orgânica sólida presente em sistemas heterogêneos. BLOCK, STROH e SWETT (1993) discutem este fator como a explicação para falhas ocasionais na biodegradação de compostos orgânicos. É um mecanismo difícil de provar ou prever sem testes de campo. O envelhecimento de lodos pode ou não sobrepujar os efeitos de adsorção de substâncias orgânicas sobre superfícies sólidas, liberando-as para o meio, na forma de complexos solúveis, ou fortalecendo sua ligação com superfícies onde são inacessíveis para a degradação biológica.

Compostos orgânicos recalcitrantes podem ser removidos de matrizes sólidas por meio de agentes tenso-ativos. ROSIERS (1983) revisa aspectos ligados à extração e degradação foto-induzida de 2,3,7,8 tetra-cloro-dibenzodioxina (TCDD) por meio de surfactantes catiônico, aniônico e não-iônico realizado por BOTRÉ, MEMOLL e ALHALQUE (1978) com solos contaminados do acidente químico de Seveso, Itália (1976). Da mesma forma, existem tecnologias patenteadas que realizam extração química intensiva de compostos de difícil remoção, tais como bifenilas policloradas, dioxinas, pentaclorofenol em solos e lodos por meio de surfactantes, como citado por PENDERGRASS (1991). Mais recentemente, THIEM (1994), demonstrou o uso de surfactantes para auxiliar a degradação aeróbica de sedimentos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com sucesso. Diversos surfactantes não-iônicos com lipofilicidade tem efeito tóxico sobre membranas celulares bacterianas. Notadamente os compostos com grau de etoxilação de 6-13 moles são tolerados somente por alguns grupos de bactérias. No presente estudo, o tratamento com surfactante hidrofóbico preparado a partir de uma mistura de surfactantes não-iônicos etoxilados de 9 e 4 moles surtiu efeito sensível no abaixamento da concentração de matéria orgânica geral e clorada (Figuras 1 e 2), mas somente nos primeiros meses de digestão. Este auxílio na degradação inicial está de acordo com SCHICK (1984). Ocorre a de-

gradação até 75% da concentração surfactante inicial de nonil-fenóis etoxilados com menos de 10 moles de etoxilação expostos por 30 dias a depuração em rios.

Uma explicação alternativa para a falta geral de efetividade surfactante nos tratamentos realizados pode estar no fato de que as substâncias lipofílicas determinadas pelo teste EOX, sejam disponibilizadas adequadamente a medida que o meio em degradação forneça as enzimas extracelulares adequadas. GERGOV et al. (1988) demonstra que lodos oriundos de tratamento biológico secundário de efluentes contenham substâncias cloradas adsorvidas. O trabalho de PARKER e FARQUHAR (1993) com tratamento anaeróbico para descloração de compostos orgânicos de efluentes de branqueamento de fábricas de celulose química do tipo "kraft" mostra que a adsorção de compostos clorados durante tal processo de depuração anaeróbica é insignificante.

4.2.3 Degradação da DQO e EOX

A observação das curvas de concentração de DQO e EOX com características de modelos não-lineares reforça a idéia de que os tratamentos com duração de cinco meses passaram por sucessões ecológicas que degradaram o lodo com distintas velocidades (Figuras 1-8).

No tratamento de controle ocorre nos tres primeiros meses a estabilidade ou mesmo elevação da concentração de DQO. O'CONNOR e VOSS (1992) creditam a elevação da concentração de material orgânico de baixo peso molecular, incluindo compostos clorados, por meio de um mecanismo de sorção/dessorção destes para dentro, e depois de cerca de trinta dias, para fora de redes moleculares formadas por cloro-ligninas de elevado peso molecular, existentes em efluentes e lodos de fábricas de celulose (LINDSTRÖM, NORDIN, ÖSTBERG, 1981).

PUHAKKA e RINTALA (1987) realizaram o tratamento anaeróbico de lodos sólidos e líquidos da indústria de celulose e papel, utilizando estratégias tecnologicamente aceitas de tratamento anaeróbico. Através da digestão anaeróbica de misturas de lodos ativados com lodos químicos de tratamento de efluentes conseguiram eficiências de redução da concentração da DQO entre 32-37%, com tempos de retenção de 10 dias em reator controlado para carga hidráulica, temperatura ótima, pH, geração de biogás, com e sem pré-condicionamento de lodo. Os valores de redução de carga de DQO encontrados para o lodo estudado (Tabela 2) neste trabalho são superiores aos relatados, desde que existam tempo e condições de degradação adequados. Não se tem registro na literatura quanto à degradação de EOX em lodos sólidos de indústria de celulose e papel até o momento. A degradação de EOX ocorre de forma quase concomitante com a matéria orgânica geral em meio anaeróbico, a despeito da diferença de concentração, cerca de dez vezes menor. MELCER e BEDFORD (1994) estudando a degradação de 1,4 di-cloro-benzeno em sistema de lodos ativados relatam que até 30% do composto modelo foi perdido por volatilização. Não se sabe no presente estudo o grau de volatilização. Se ocorre, deve ser baixo, pois o lodo sólido deriva do tratamento de efluentes onde ocorre prévio tratamento degradativo. Por outro lado, NEILSON (1995) menciona que o material clorado presente no lodo pode ser pouco recalcitrante, especialmente em condições anaeróbicas. Existem evidências de que fenóis, catecóis e anilinas cloradas são melhor degradadas em meio anaeróbico, mesmo com elevado grau de substituição de cloro na molécula. Explica-se esta habilidade do meio anaeróbico pelo fato de que as reações de

descloração redutora gerarem energia na forma de ATP, tão escassa no meio anaeróbico, como descrito por DOLFING (1990).

Devido às taxas de degradação muito próximas entre a matéria orgânica geral e clorada, estudos visando tão somente o decréscimo de concentração como variável-resposta podem ser enganosos. Recomenda-se realizar o balanço de materiais adicionados e degradados. No caso estudado, uma vigorosa degradação de matéria orgânica geral (massa orgânica total) tem forte influência sobre a matéria clorada presente em proporção muito menor (a massa orgânica clorada era 1/10 do total). Desta forma, alterações de concentração da massa total influem por um fator de cerca de dez sobre a concentração de matéria clorada, fazendo-a inclusive crescer em determinados períodos.

Este trabalho demonstrou que a matéria orgânica geral e clorada tem taxas de degradação muito próximas no lodo industrial estudado. Tal fato era razoavelmente desconhecido. É senso comum na literatura tratarem-se substâncias cloradas como recalcitrantes, o que as diferenciaria na taxa de degradação em relação à matéria orgânica geral. É claro que algumas classes de clorados o são, mas diante das elevadas taxas observadas, se existem, ocorrem em minoria.

5. CONCLUSÕES

O estudo de degradação executado permitiu verificar alguns fatores de degradação de lodos do tratamento de efluentes de indústria de celulose.

Ocorreu a degradação da matéria orgânica geral e clorada mesmo no tratamento de controle. No entanto, nas condições do tratamento de controle, ou quando as condições de pH forem desfavoráveis para a anaerobiose, a degradação é lenta.

As reduções máximas de carga orgânica para a DQO (70%) e para EOX (60%), nos tratamentos que utilizaram o bicarbonato como alcalinizante, mostraram que a matéria orgânica clorada presente neste lodo tem taxa de degradação semelhante a da matéria orgânica geral, podendo inclusive ser uma fonte de energia no meio anaeróbico. Tal evidência associa-se com baixo grau de recalcitrância do material testado.

O uso de bicarbonato na digestão acelera substancialmente a degradação. Não é possível afirmar que ele atue somente como agente alcalinizante, pois na disrupção inicial do pH em todos tratamentos ele foi o agente primário para fornecer dióxido de carbono no meio, mantendo a cultura pioneira de metanógenos.

O surfactante testado atuou como agente de disponibilização de material clorado no início da degradação, especialmente no tratamento com desbalanço no pH. Nas condições otimizadas, ou com tempo de retenção adequados, a estratégia perde sentido prático.

A estratégia de controle correta determina que se consigam substanciais melhorias nos processos degradativos de lodos produzidos pela planta industrial. O estudo tem fundamental importância na reciclagem do resíduo industrial.

6. AGRADECIMENTOS

À RIOCELL S.A., pelo apoio e pelo ambiente adequado para o desenvolvimento técnico. A Celso Foelkel, por seu incentivo e sua busca continuada do conhecimento. A Manlio Gallotti, Steven Lammiman e Celso Mazzoli, pela discus-

são técnica e parceria. À Nina Mariaana Gullstén, Ervin Mora e Patrícia de Oliveira, pela dedicação e profissionalismo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMENMARK, M., FINNVEDEN, G., FROSTELL, B. Treatment technologies for organochlorine containing sludges and concentrates from external treatment of pulp and paper wastewaters. Water Science and Technology, Oxford, v.24, n.3/4, p.319-329, 1991.
- AMENDOLA, G. et al. The occurrence and fate of PCDDs and PCDFs in five bleached kraft pulp and paper mills. Chemosphere, Oxford, v.18, n.1/6, p.1181-1188, 1989.
- APAJALAHTI, J.H.A., KARRPARIOJA, P., SALKINOJA-SALONEN, M.S. *Rhodococcus chlorophenolicus* nov, a chlorophenol-mineralizing *Actinomycece*. International Journal of Systematics Bacteriology, Washington, n.36, p.246, 1986.
- BLOCK, R., STROH, H., SWETT, G.H. Bioremediation - why doesn't it work sometimes? Chemical Engineering Progress, New York, v.89, n.8, p.44-50, Aug.1993.
- BOWEN, I.J., HSU, J.C.L. Overview of emerging technologies in pulping and bleaching. TAPPI Journal, Atlanta, v.73, n.9, p.205-217, Sept. 1990.
- BOYD, S.A., SHELTON, D.R. Anaerobic biodegradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.47, n.2, p.272-277, 1984.
- BOYD, S.A. et al. Anaerobic biodegradation of phenolic compounds in digested sludge. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.46, n.1, p.50-54, July 1983.
- BOTRÉ, C., MEMOLL, A., ALHAIQUE, F. TCDD solubilization and photodecomposition in aqueous solutions. Environmental Science and Technology, Easton, PA, v.12, n.3, p.335-336, Mar.1978.
- COOK, A.M. HUTTER, R. Ring dechlorination of diethylsimazine by hydrolases from *Rhodococcus corallinus*. FEMS Microbiology Letters, Amsterdam, n.34, p.335, 1986.
- DOLFING, J. Reductive dechlorination of 3-chlorobenzoate is coupled to ATP production and growth in anaerobic bacterium strain DCB-1. Archives of Microbiology, Berlin, v.153, n.3, p.264-266, 1990.
- DOLFING, J., TIEDJE, J.M. Hydrogen cycling in a three-tiered food web growing on the methanogenic conversion of 3-chlorobenzoate. FEMS Microbiology Letters, Amsterdam, n.38, p.293, 1986.
- GERGOV M., et al. Chlorinated organic compounds in effluent treatment at kraft mills. TAPPI Journal, Atlanta, v.71, n.12, p.175-184, Dec.1988.
- GRIMVALL, A. et al. Organic halogens in polluted waters and large bodies of water receiving bleach plant effluents. TAPPI Journal, Atlanta, v.74, n.5, p.197-203, May 1991.
- HAKULINEN, R. et al. Purification of kraft bleach effluent by an anaerobic fluidized bed reactor and aerobic trickling filter at semitechnical scale (Enso-Fenox). In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1981, New Orleans. Proceedings... Atlanta: TAPPI, 1981. p.197-203.
- HAGGBLOM, M.H., APAJALAHTI, J.H.A., SALKINOJA-SALONEN, M.S. Hydroxylation and dechlorination of chlorinated guaiacols and syringols by *Rhodococcus chlorophenolicus*. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.54, n.3, p.683-687, Mar.1988.
- HASHIMOTO, H., SIMON, H. Reduktive dehydro-halogenierung, beta-halogenierte Fettsäuren und stereoselektive hydrierung, alpha-halogenierter, alpha, beta-unsättiger Fettsäurer durch *Clostridium kluiveri*. Angewandte Chemie, Berlin, v.87, n.3, p.111-112, 1975.
- HOECHST. Marcas Arkopal N. São Paulo, 1977. 7p. Informativo sobre produtos e possibilidades de aplicação.
- HOROWITZ, A. et al. Anaerobic degradation of aromatic compounds in sediment and digested sludge. Developments in Industrial Microbiology, Allington, n.23, p.435, 1986.
- LEUENBERGER, C. et al. Persistent chemicals in pulp mill effluents. Occurrence and behaviour in an activated sludge treatment plant. Water Research, New York, v.19, n.7, p.885-894, 1985.
- MCCARTY, P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part two: environmental requirements and control. Public Works, New York, p. 123-126, Oct.1964.
- MELCER, H., BEDFORD, W.K. Verification of the fate of a volatile organic compound in an activated sludge system. Water Environmental Research, Alexandria, VA, v.66, n.2, p.887-893, Mar./Apr.1994.
- MIKESELL, M.D., BOYD, S.A. Complete reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol by anaerobic microorganisms. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.52, p.861, 1986.

- MINER, R., GELLMAN, I. Land disposal aspects of sludge management in the United States. In: NCASI. Sludge disposal practices in the United States and Soviet paper industries. New York, 1988. 60p. p.38-48. (NCASI Technical Bulletin, 552)
- NEILSON, A.H. Organochlorine compounds: a microbiological perspective on environmental issues. [s.l. : s.n.], 1995. Trabalho apresentado no Simpósio Latino Americano de Biodegradação e Biodeterioração 2., Gramado, RS.
- NEVALAINEN, J. et al. Activated sludge treatment of kraft mill effluents from conventional and oxygen bleaching. Water Science and Technology, Oxford, v.24, n.3/4, p.427-430, 1991.
- O'CONNOR, B.I., VOSS, R.H. A new perspective (sorption/desorption) on the question of chloro-lignin degradation to chlorinated phenolics. Environmental Science and Technology, Easton, PA, v.26, n.3, p.556-560, 1992.
- PARKER, W.J., HALL, E.R., FARQUHAR, G.J. Assessment of design and operating parameters for high rate anaerobic dechlorination of segregated kraft mill bleach plant effluents. Water Environment Research, Alexandria, VA, v.65, n.3, p.264-270, May/June 1993
- PENDERGRASS, S. Dechlorination of dioxins, PCBS and pentachlorophenol in soils and sludges. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991. Proceedings... Atlanta, TAPPI, 1991. 2v. V.1, p.351-363.
- PIGNATELLO, J.J. et al. Biodegradation and photolysis of pentachlorophenol in artificial freshwater streams. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.46, n.5, p.1024-1031, Nov.1983.
- PUHAKKA, J.A., RINTALA, J.A. Anaerobic treatment of pulp and paper industry wastes. In: IGT SYMPOSIUM ON ENERGY FROM BIOMASS AND WASTES, 11., 1987, Florida. Proceedings... [s.l. : s.n.], 1987. p.699-720.
- QUENSEN III, J.F., TIEDJE, J.M., BOYD, S.A. Complete reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms. Science, Washington, v.242, p.752-754, Nov.1988.
- ROSIERS, P.E. Remedial measures and disposal practices for wastes containing dioxins and furans. Chemosphere, Oxford, v.12, n.4-5, p.727-744, 1983.
- SABER, D.L., CRAWFORD, R.L. Isolation and characterization of *Flavobacterium* strains that degrade pentachlorophenol. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.50, p.1512, 1985.
- SCHICK, M.J. Biodegradation. In: SCHICK, M.J. Nonionic Surfactants. New York : Marcel Dekker, 1966. 1085p. p.971-996. (Surfactant Science Series, 1)
- SCHMIDT, E, HELLWIG, M., KNACKMUSS, H.J. Degradation of chlorophenols by a defined mixed microbial community. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.46, n.5, p.1038-1044, Nov.1983.
- SHELTON D.R., TIEDJE J.M. Isolation and partial characterization of bacteria in an anaerobic consortium that mineralizes 3-chlorobenzoic acid. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.48, n.4, p.840-848, Oct.1984.
- SMITH, T., WEARNE, R.H., WALLIS, A.F.A. Characteristics of the chlorinated organic substances in filtrates from bleaching of oxygen-delignified eucalypt kraft pulp. Water Science and Technology, Oxford, v.29, n.5-6, p.61-71, 1994.
- SPEECE, R.E., PARKIN, G.F. The response of methane bacteria to toxicity. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 3., 1983, Boston. Proceedings... [s.l. : s.n.], 1983. p.23-35.
- STANLAKE, G.J., FINN, R.K. Isolation and characterization of a pentachlorophenol degrading bacterium. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.44, n.6, p.1421-1427, Dec.1982.
- STEVENS T.O., LINKEFIELD T.G., TIEDJE J.M. Physiological characterization of strain DCB-1, a unique dehalogenating sulfidogenic bacterium. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.54, n.12, p.2938-2943, Dec.1988.
- SUFLITA, J.M. et al. Dehalogenation: a novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds. Science, Washington, v.218, n.4577, p.1115-1117, Dec.1982.
- TIEDJE, J.M., BOYD, S.A., FATHEPURE, B.Z. Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons. Developments in Industrial Microbiology, Arlington, VA, n.27, p.117, 1986.
- TIEHM, A. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.60, n.1, p.258-263, 1994.