



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

WALTER FIGUEIREDO DE ALMEIDA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E PROPOSTA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE
RESÍDUOS DE MADEIRA**

**BELÉM
2012**

WALTER FIGUEIREDO DE ALMEIDA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E PROPOSTA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE
RESÍDUOS DE MADEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Denilson Luz da Silva

**BELÉM
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Almeida Júnior, Walter Figueiredo de, 1983-
Caracterização e proposta de tratamento de
lixiviados de resíduos de madeira. / Walter
Figueiredo de Almeida Júnior. - 2012.

Orientador: Denilson Luz da Silva.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém,
2012.

1. Resíduos industriais- tratamento. 2.
Madeira- resíduos. 3. Coagulação. I. Título.
CDD 22. ed. 628.4

WALTER FIGUEIREDO DE ALMEIDA JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E PROPOSTA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE
RESÍDUOS DE MADEIRA**

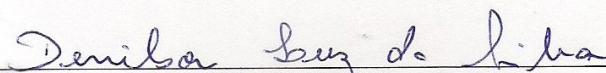
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Inorgânicos.

DATA DA AVALIAÇÃO: 24/09/2012

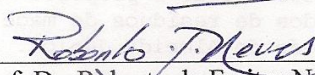
CONCEITO: EXCELENTE

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Denilson Luz da Silva

(PPEQ – ITEC – UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves

(PPEQ – ITEC – UFPA – Membro)



Dr. Marcelo de Oliveira Lima

(SAMAM – IEC – Membro)

DEDICATÓRIA

Ao grande e único amor de minha vida,
Karine Castro Lemos, por toda
dedicação, confiança e paciência. Sem
você nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela vida e de onde consegui forças para superar todas as dificuldades, não neste trabalho, mas em todos os momentos conturbados e emocionantes desta vida acadêmica;

Aos meus pais, Walter Almeida e Maria de Nazaré, por todos os sacrifícios, privações e dedicação. A educação foi a maior das heranças que pude receber, nada no mundo vale mais, do que vocês me deram. Este nada mais é que outro fruto da semente que plantaram. Amo vocês;

Aos meus irmãos, Wanderson Augusto e Patrícia Danielle, que apesar de distantes, sempre estiveram em meu coração e em minhas orações;

Ao anjo que surgiu em minha vida, Karine Castro Lemos, que sempre estará me guiando para o sucesso pessoal e profissional. Obrigado amor por tudo!

Às Sras. Solange Amaral de Castro, Silvânia Amaral de Castro e Soraya Conceição Amaral de Castro por confiarem e tornarem possível a permanência nesta cidade, em um momento muito difícil de nossas vidas;

Aos meus futuros sogros José Antônio Lemos e Sônia Maria Castro por darem o apoio necessário em momentos de dificuldades;

Aos amigos Helton Lameira, Manuela Cunha, Fábio Cruz e Benedito Evandro, que sempre foram motivos de admiração e amizade verdadeira.

Aos amigos de curso Halene Queiroz, Anna Silmara, Nielson e Selma Melo, integrantes do grupo de um grupo de estudos, que sempre rendeu boas gargalhadas e excelentes notas;

Ao Prof. Dr. Denilson Luz da Silva pela orientação e confiança;

Ao Instituto Evandro Chagas, em nome do amigo Bruno Carneiro, por abrir as portas desta renomada instituição e tornar possível a realização das análises deste trabalho;

Aos amigos Iris Daniely, Thais Karolina, Carlos Alberto e Augusto do Laboratório de Toxicologia do IEC, por toda a atenção dispensada nas análises laboratoriais;

E a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes e foram importantes para esta conquista;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

O presente consiste no estudo de caracterização e proposta de tratamento de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório. Lixiviados de madeira ou chorumes de madeira são originados quando resíduos de madeira, decorrente do processo de transformação, são dispostos de forma inadequada, no ambiente, possibilitando a interação destes com água, geralmente de precipitações climáticas, o que resulta na geração de líquido de cor escura que pode conter uma série de substâncias com potencial impacto negativo sobre os ambientes aquáticos. O efluente estudado foi gerado em laboratório por meio de dois experimentos distintos. No Experimento A, em frascos de polietileno, foram misturadas água e pó-de-serra, na proporção 9:1, permanecendo em contato, em sistema aberto e temperatura ambiente, por 90 dias. Nos tempos de 0, 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 80 e 90 dias, a solução foi filtrada e levada ao laboratório para análise. No Experimento B, armazenou-se em um recipiente plástico aproximadamente 5 Kg de resíduos de madeira, onde na parte inferior foi adaptado um dreno para coleta de efluente. Este sistema ficou exposto ao sol e a precipitações climáticas, de tal forma a simular as condições reais de geração de lixiviados de uma pilha de resíduos de madeira em caso real. Em ambos experimentos (A e B) observou-se a geração de um líquido de cor âmbar claro a negro, com odor forte característico, levemente ácido (pH 5,53 – 6,97), alta demanda de oxigênio (DBO 17 – 310 mg.L⁻¹; DQO 857 – 3.161 mg.L⁻¹ e OD 0,63 – 5,56 mg.L⁻¹), altas cargas de matéria orgânica (CT 170,93 – 425,19 mg.L⁻¹, COT 167,66 – 415,66 mg.L⁻¹ e CIT 2,22 – 34,05 mg.L⁻¹), grande concentração de sólidos (SS 10 – 23 mL.L⁻¹; STS 463 – 1.330 mg.L⁻¹; STD 31 – 640 mg.L⁻¹) e turbidez (10,0 – 638,5 UT). Devido a estas características foi proposto um tratamento físico-químico para o chorume produzido, por meio da combinação dos processos de coagulação/floculação e oxidação com permanganato de potássio, que resultou, respectivamente, na redução dos níveis de DQO 20,95% e 88,53%, cor 43,31% e 98,18%, turbidez 40,45% e 98,16%, STS 65,71% e 100%, por processo. A eficiência global do tratamento proposto foi de 90,93% nos valores de DQO, 98,97% nos valores de cor verdadeira, 98,90% nos valores de turbidez e 100,00% nos valores de STS.

Palavras-chave: resíduos de madeira, lixiviado, chorume, efluente, coagulação, floculação, permanganato.

ABSTRACT

This is a characterization study and proposal for treatment of woodwaste leachate produced in laboratory. Woodwaste leachate or stormwater runoff or log yard runoff are generated when wood waste resulting from the manufacturing process, are arranged inappropriately, making the interaction with water, generally climate rainfall, resulting in a dark colored liquid which can contain a number of components with the potential negative impact on aquatic environments. The effluent generated in the laboratory was studied by two separate experiments. In Experiment A, in polyethylene bottles, were mixed water and sawdust in proportion 9:1, in an open system and room temperature for 90 days. At times 0, 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 80 and 90 days, the solution was filtered and brought to the laboratory for analysis. In Experiment B, stored in a plastic container (bucket type) about 5 kg of sawdust, where the bottom was adapted a drain to collect effluent. This system was exposed to sunlight and rainfall climate, so as to simulate the minimum conditions for generation of leachate from a waste pile of wood in the real case. In both observed the generation of a liquid amber beige to dark, strong characteristic odor, slightly acidic (pH 5.53 to 6.97), high oxygen demand (BOD 17 – 310 mg.L⁻¹; COD 857 – 3161 mg.L⁻¹; DO 0.63 – 5.56 mg.L⁻¹), high charges of organic matter (TC 170.93 – 425.19 mg.L⁻¹, TOC 167.66 – 415.66 mg.L⁻¹ and TIC 2.22 – 34.05 mg.L⁻¹), high solids concentrations (SS 10 – 23 mL.L⁻¹; TSS 463 – 1330 mg.L⁻¹; TDS 31 – 640 mg.L⁻¹ and turbidity 10.0 – 638.5 UNT). Due to these characteristics has been proposed a physicochemical treatment for runoff produced by combining the processes of coagulation/flocculation and oxidation with potassium permanganate, which resulted, respectively, in the removal of 20.95% and 88.53 % of COD, 98.18% and 43.31% of color, 40.45% and 98.16 of turbidity, 65.71% and 100% of TSS, per process. The overall removal efficiency of the proposed treatment was 90.93% of the values of COD, 98.97% in true color values, 98.90% of turbidity and 100.00% values of TSS.

Keywords: woodwaste leachate, log yard runoff, wastewater, coagulation, flocculation, permanganate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Notícia de jornal sobre contaminação por chorume de madeira.....	35
Fotografia 1 – Pátio de armazenamento de madeira processada.	20
Fotografia 2 – Pilha de resíduos de madeira disposta ao ar livre.	25
Fotografia 3 – Lixiviado gerado por uma pilha de resíduos de madeira.....	26
Fotografia 4 – Amostras de lixiviados de resíduos de madeira produzidas em laboratório.....	53
Fotografia 5 – Amostras no equipamento para determinação de DBO	55
Fotografia 6 – Amostras de lixiviado no bloco digestor de DQO.	56
Fotografia 7 – Evolução visual do parâmetro cor verdadeira para os períodos (a) 0 dias; (b) 1 dia. (c) 5 dias e (d) 10 dias.	65
Fotografia 8 – Evolução visual do parâmetro cor verdadeira durante os processos de tratamento de lixiviados de resíduos de madeira.	73
Gráfico 1 – Principais usos dos resíduos de madeira em indústrias madeireiras da Amazônia Legal em 2009.	19
Gráfico 2 – Comparação dos valores de concentrações de DBO com os tempos de geração..	61
Gráfico 3 – Comparação dos valores de concentrações de DQO com os tempos de geração.	62
Gráfico 4 – Variação dos valores de OD com o tempo de geração.	63
Gráfico 5 – Comparação dos valores de pH com os tempos de geração.	63
Gráfico 6 – Comparação dos valores de cor verdadeira com os tempos de geração.	64
Gráfico 7 – Comparação dos valores de STD de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório com o tempo de geração.	67
Gráfico 8 – Comparação dos valores de turbidez de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório com o tempo de geração.	67
Gráfico 9 – Comportamento dos valores de DQO em relação aos tratamentos propostos para lixiviados de resíduos de madeira.	71
Gráfico 10 – Comportamento dos valores de cor verdadeira em relação aos tratamentos propostos para lixiviados de resíduos de madeira.	72
Gráfico 11 – Eficiência de remoção de carga orgânica de lixiviados de resíduos de madeira por processos físico-químicos.	74

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Classificação dos resíduos sólidos – NBR-10.004 (ABNT, 1987).	22
Quadro 2 – Principais oxidantes utilizados no tratamento de efluentes.	41
Quadro 3 – Produção de oxigênio equivalente.	41
Quadro 4 – Subprodutos mais comuns decorrentes do uso de oxidantes.	42
Tabela 1 – Resultados do ensaio de caracterização do pó-de-serra.	22
Tabela 2 – Compilação de resultados dos principais estudos sobre lixiviados de madeira encontrados na literatura consultada.	28
Tabela 3 – Valores de DBO, DQO e OD de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.	60
Tabela 4 – Valores de SS, STS, STD e turbidez de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.	65
Tabela 5 – Valores de CT, COT, CIT de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.	68
Tabela 6 – Valores dos principais íons de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.	69
Tabela 7 – Comparação dos resultados de caracterização de lixiviados de madeira produzidos em laboratório com os padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA 430/2011.	69
Tabela 8 – Comparação dos resultados para os parâmetros antes e pós tratamento de coagulação/floculação.	70
Tabela 9 – Comparação dos resultados para os parâmetros antes e pós tratamento de oxidação química com permanganato de potássio.	71
Tabela 10 – Evolução dos parâmetros analisados no tratamento de lixiviados de resíduos de madeira.	73
Tabela 11 – Comparação dos resultados do tratamento de lixiviados de madeira produzidos em laboratório com os padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA 430/2011.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- [N] – Concentração de nitrogênio total.
- [NO₂⁻] – Concentração de nitritos.
- [NO₃⁻] – Concentração de nitratos.
- [P] – Concentração de fósforo total.
- CIT – Carbono Inorgânico Total.
- CO₂ – Dióxido de carbono.
- COT – Carbono Orgânico Total.
- CT – Carbono Total.
- DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias.
- DEO – Demanda Endógena do Oxidante.
- DO – Oxigênio Dissolvido.
- DQO – Demanda Química de Oxigênio.
- ETA – Estação de Tratamento de água.
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto.
- FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura.
- IMAZON – Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia.
- MDL – Matriz de Desenvolvimento Limpo.
- N₂ – Nitrogênio molecular.
- NH₃ – Amônia livre.
- NH₄⁺ - Amônia ionizada.
- O&G – Óleos e graxas.
- pH – Potencial Hidrogeniônico.
- PZ – Potencial Zeta.
- S4S – Surfaced four Sides.
- SFB – Serviço Florestal Brasileiro.
- SS – Sólidos Sedimentáveis.
- STD – Sólidos Totais Dissolvidos.
- STS – Sólidos Totais Suspensos.
- T&L – Taninos e Ligninas.
- TSV – Totais Sólidos Voláteis.
- USEPA – United Environmental Protection Agency.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1. INDÚSTRIA MADEIREIRA NO PARÁ.....	18
3.1.1. Descrição da empresa fornecedora dos resíduos.....	19
3.2. O PÓ-DE-SERRA COMO RESÍDUO SÓLIDO	21
3.2.1. Características físicas do pó-de-serra	22
3.3. QUÍMICA DA MADEIRA	23
3.4. LIXIVIADOS DE MADEIRA	24
3.5. CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS DE MADEIRA	27
3.6. TOXICIDADE DOS LIXIVIADOS DE MADEIRA.....	31
3.7. IMPACTOS AMBIENTAIS DOS LIXIVIADOS DE MADEIRA	33
3.7.1. Caso ocorrido em Santarém-PA.....	34
3.8. PRINCIPAIS TRATAMENTOS.....	35
3.8.1. Infiltração no solo	35
3.8.2. Pântanos construídos.....	36
3.8.3. Tratamento biológico.....	38
3.8.4. Outros tratamentos.....	38
3.9. PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO	39
3.10. PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA.....	40
3.10.1. Oxidantes Químicos.....	40
3.10.2. Subprodutos da Reação.....	41
3.11. PROCESSO DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	43
3.12. DEFINIÇÃO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS.....	45
3.12.1. Parâmetros Físicos.....	45
3.12.1.1. Cor.....	45
3.12.1.2. Turbidez.....	45
3.12.1.3. Temperatura.....	46
3.12.1.4. Sólidos.....	47
3.12.2. Parâmetros químicos.....	47

3.12.2.1. Potencial Hidrogeniônico	47
3.12.2.2. Nitrogênio.....	48
3.12.2.3. Oxigênio Dissolvido.....	48
3.12.2.4. Matéria orgânica.....	49
3.12.2.4.1. Métodos indiretos	50
3.12.2.4.2. Métodos diretos	51
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	53
4.1. ÁREA DE SELEÇÃO DO RESÍDUO DE MADEIRA	53
4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADOS	53
4.2.1. Experimento A.....	53
4.2.2. Experimento B.....	54
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	54
4.3.1. Determinação da DBO.....	55
4.3.2. Determinação da DQO.....	55
4.3.3. Determinação do pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido	56
4.3.4. Determinação da cor.....	56
4.3.5. Determinação dos sólidos sedimentáveis	57
4.3.6. Determinação dos sólidos totais dissolvidos.....	57
4.3.7. Determinação dos sólidos totais em suspensão	57
4.3.8. Determinação da turbidez.....	57
4.3.9. Determinação do carbono total.....	57
4.3.10. Determinação dos íons.....	58
4.4. TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	58
4.4.1. Coagulação/Floculação	58
4.4.2. Oxidação com permanganato de potássio.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	60
5.2. TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	70
6. CONCLUSÕES.....	76
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

O fato de as indústrias de base florestal gerarem grandes quantidades de resíduos no processo produtivo, principalmente as indústrias de transformação primária, não é novidade. Porém, o aumento progressivo da quantidade de madeira desdobrada tem revelado o problema da disponibilização de quantidades ainda maiores de resíduos, que muitas vezes não tem utilização na indústria, onde os mesmos foram gerados (BRAND, 2000).

Segundo LIMA & SILVA (2005) todo processo de transformação da madeira gera resíduos, em menor ou maior quantidade, sendo que somente 40 a 60% do volume total da tora é aproveitado de acordo com os dados levantados por FONTES (1994) e OLANDOSKI (2001), com base na Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura – FAO.

Lixiviados de madeira ou chorumes de madeira são gerados nos pátios de estocagem de toras e resíduos de madeira quando interagem com água, geralmente de precipitações climáticas. Este líquido de cor escura pode conter uma série de componentes com potencial impacto negativo sobre o meio ambiente. Muitos fatores geoclimáticos, operacionais e físicos contribuem para o volume e as características do lixiviado (TAO *et al.*, 2005).

Partindo-se da grande geração de resíduos nas indústrias de base florestal e, possibilidade de geração de efluentes potencialmente tóxicos para a vida aquática, este trabalho vem contribuir para a construção de conhecimentos acerca desta problemática pouco discutida no meio científico brasileiro.

Em 2009, os 71 polos processadores de madeira da Amazônia Legal extraíram aproximadamente 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira em tora na região. Os Estados do Pará, Mato Grosso e Rondônia foram os maiores produtores e responderam por 91% do total produzido. Neste mesmo ano o volume de madeira em tora não aproveitado diretamente pela indústria madeireira foi de 8,3 milhões de metros cúbicos, sendo que destes 19% foram convertidos em carvão vegetal; 18% foram para fabricação de tijolos e telhas de barro em olarias; 14% foram para cogeração de energia no processamento de madeira ou para uso em estufas de secagem; 24% foram aproveitados de formas diversas em aterros, como adubo, lenha, entre outros; 9% foram queimados sem qualquer aproveitamento e 16% foram abandonados como entulho (IMAZON, 2010).

Um dos grandes desafios que a indústria madeireira enfrenta no âmbito ambiental está justamente na disposição final dos resíduos gerados nas fases de processamento e

beneficiamento da matéria prima, já que somente 60% do volume total processado são aproveitados.

De acordo com FONTES (1994), IBDF/DPq – LPF (1998) e DOBROVOLSKI (1999), os resíduos de madeira podem ser classificados em três tipos: serragem, cepilho e lenha.

Segundo BRITO (1995), a lenha é o tipo de resíduo de maior representatividade, correspondendo a 71% da totalidade dos resíduos, seguido pela serragem que corresponde a 22% do total e, finalmente, os cepilhos, correspondendo a 7% do total.

A disposição inadequada destes materiais, geralmente a céu aberto, pode causar danos ao meio ambiente, mais precisamente aos corpos hídricos superficiais e subterrâneos.

A edição do jornal Diário do Pará, de 24 de dezembro de 2010, exemplifica tal problemática, citando duas empresas madeireiras em Santarém foram acusadas de provocar prejuízos ao meio ambiente. Uma das nascentes do Igarapé Irurá, principal manancial de captação de água potável do município, vem sendo prejudicada pelo depósito dos resíduos da serraria e o pátio de estocagem das toras de madeira, que segundo os moradores, em decorrência das chuvas, é gerado uma espécie de chorume que desce da montanha de serragem até o leito do igarapé (DIÁRIO DO PARÁ, 2010).

O principal problema ambiental deste lixo de madeira geralmente é a alta concentração de compostos orgânicos que são danosos para a vida aquática. O fósforo é também um problema em alguns estudos, enquanto o nitrogênio e metais estão, normalmente, presentes apenas em baixas concentrações. A toxicidade do chorume varia muito e depende da espécie de árvore, a umidade do resíduo e a existência de algum pré-tratamento adotado pela indústria (HEDMARK & SCHOLZ, 2008).

Este trabalho encontra-se estruturado em sete capítulos, sendo este a introdução que tem um caráter geral de apresentação do tema, abrangendo desde o aumento contínuo da demanda dos mercados consumidores por produtos de base florestal, até a problemática decorrente da disposição inadequada dos resíduos gerados no processamento da madeira.

O capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os específicos que nortearão o desenvolvimento desta pesquisa.

O capítulo 3 compreende a revisão bibliográfica, que servirá de base para o entendimento e contextualização do tema no meio científico brasileiro e internacional, onde destacam-se a situação da atividade madeireira no estado do Pará, processamento e geração de resíduos, classificação e características do resíduo pó-de-serra, consequências ambientais da destinação incorreta deste tipo de material e o que se tem disponível sobre o tratamento dos lixiviados de resíduos de madeira. Destaca ainda conceitos fundamentais sobre os processos

de coagulação/floculação e oxidação química, que foram os tratamentos propostos para a estabilização do lixiviado estudado nesta pesquisa.

Os materiais e métodos são abordados no capítulo 4, onde se apresentam as variáveis de estudo, os ensaios de caracterização do efluente e os procedimentos empregados para a produção e tratamento do chorume de madeira.

O capítulo 5 apresenta os resultados oriundos das análises realizadas nos procedimentos metodológicos e a discussão destes com outros trabalhos que adotaram a mesma linha metodológica, bem como sua representatividade.

O capítulo 6 – Conclusão – apresenta as considerações mais relevantes acerca do assunto e de que forma esta pesquisa pode contribuir para que o tema possa ser discutido no meio científico brasileiro.

E, por fim, no capítulo 7 são destacadas algumas sugestões para estudos futuros sobre o tema exposto neste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Caracterizar e propor o tratamento do lixiviado de resíduos de madeira produzidos em laboratório.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar amostras de lixiviados de madeira produzidos em laboratório quanto ao seu potencial contaminante;
- Verificar o comportamento de alguns parâmetros físico-químicos do efluente no decorrer do tempo;
- Comparar os resultados de caracterização do efluente com os padrões brasileiros para o lançamento de efluentes;
- Verificar se a proposta de tratamento para o efluente, por meio dos processos físico-químicos de coagulação/floculação e oxidação química com permanganato de potássio, pode ser considerada uma alternativa ambientalmente adequada;
- Comparar os resultados do tratamento proposto com os padrões brasileiros para o lançamento de efluentes.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. INDÚSTRIA MADEIREIRA NO PARÁ

A Região Amazônica ainda se destaca no cenário florestal nacional como grande geradora de resíduos provenientes do processamento da madeira. A justificativa para esse fato se encontra tanto na inadequação de uso da matéria-prima, quanto na falta de conhecimento das propriedades tecnológicas básicas da madeira, fato que acarreta, conseqüentemente, a aplicação de tecnologias inapropriadas para seu processamento (MELO *et al.*, 2012).

Verifica-se que grande parte do resíduo de madeira é gerado no processamento da madeira serrada, e que o percentual gerado em relação à madeira processada depende de fatores como tipo de processo empregado, tipo de matéria-prima utilizada e produto final obtido, além das condições tecnológicas empregadas no processamento. A abundância de matéria-prima em determinadas regiões contribui para o baixo aproveitamento. Por essas razões, os rendimentos obtidos por serrarias no desdobro da madeira variam de uma região para outra e de uma indústria para outra (HILLIG, 2006).

Em 2009, os 71 polos processadores de madeira da Amazônia Legal extraíram aproximadamente 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira em tora na região. Os Estados do Pará, Mato Grosso e Rondônia foram os maiores produtores e responderam por 91% do total produzido. Deste total, 5,8 milhões de metros cúbicos resultaram em madeira processada (serrada, laminados, compensados e produtos beneficiados) sendo que o rendimento médio do processamento foi de 41% (IMAZON, 2010).

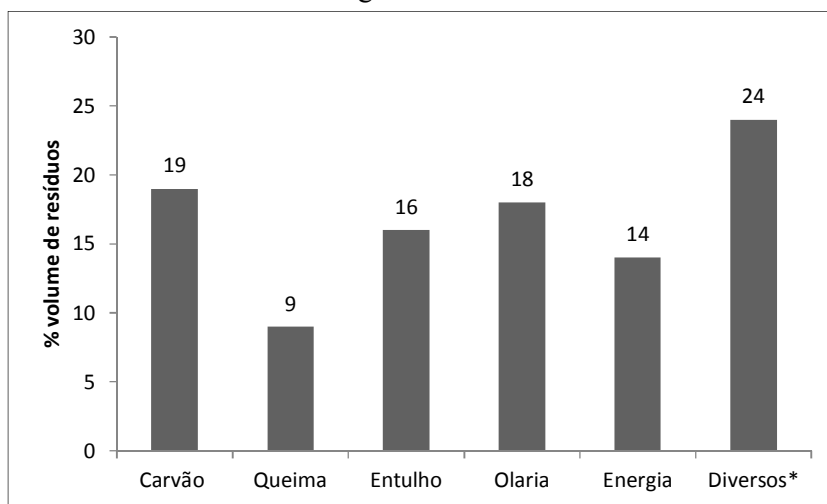
Em 2009, havia 1.067 indústrias madeireiras em funcionamento no estado do Pará, sendo distribuídas como grandes serrarias (49,01%), micro serrarias (42,07%), laminadoras (3,48%), fábricas de compensado (0,94%) e indústrias beneficiadoras de madeira (4,50%) (IMAZON, 2010).

De acordo com a distribuição das tipologias das indústrias de base florestal, verifica-se que o maior número de indústrias destina-se ao processamento primário da madeira. Porém, quando são considerados os valores médios de consumo anual em toras, merecem destaque as indústrias de transformação e beneficiamento de madeira, setor este responsável pela maioria dos resíduos gerados.

Ainda, segundo a mesma fonte, o volume em tora não aproveitado diretamente foi de 8,3 milhões de metros cúbicos. Desse total, 19% foram convertidos em carvão vegetal, 18% foram para fabricação de tijolos e telhas de barro em olarias e 14% foram para cogeração de energia no processamento de madeira ou para uso em estufas de secagem, 24% foram

aproveitados de formas diversas em aterros, como adubo, lenha, entre outros e 21% foram queimados ou abandonados como entulho (Gráfico 1).

Gráfico 1 – Principais usos dos resíduos de madeira em indústrias madeireiras da Amazônia Legal em 2009.



* Inclui o aproveitamento dos resíduos como adubo, em aterros, lenha, entre outros.

Fonte: SFB e IMAZON (2010).

3.1.1. Descrição da empresa fornecedora dos resíduos

A empresa iniciou suas atividades no ano de 1968, sempre voltada à produção e comércio de produtos madeireiros e, dia a dia vem aperfeiçoando seu sistema de controle de forma a obter plena garantia da legalidade de todos os produtos adentrados à sua "cadeia produtiva".

Face adaptar-se às mudanças da legislação brasileira, atualizada sistematicamente, e, dentro de um conceito de conservação de suas florestas, as utiliza através da prática de Manejo Florestal Sustentável, contando com reservas próprias, verticalizando seu processo desde a exploração, industrialização primária e produção de produtos de maior valor agregado.

Conta com unidades de processamento primário, responsável pela industrialização de matérias-primas oriundas de suas florestas e, os produtos resultantes da operação são transportados via rodo-fluvial por meio de veículos e embarcações próprias até seu parque fabril, localizado na cidade de Belém, descarregados em porto interno, constituindo-se nas matérias-primas utilizadas em seu processo produtivo (Fotografia 1).

Fotografia 1 – Pátio de armazenamento de madeira processada.



Fonte: Site da empresa.

O parque fabril é composto por duas unidades, uma para processamento de secagem e usinagem de madeiras em processo de *Surfaced Four Sides* (S4S) e madeiras serradas, com capacidade de processamento de 1.000 m³ mensais e outra responsável pela industrialização de madeiras em forma de *deckings*, com capacidade de processamento de 1.500m³ mensais.

É dotada de caldeira/turbina para geração de 1 (um) megawatt de energia, atendendo a necessidade energética de sua indústria a partir do consumo dos resíduos fabris, mitigando impactos ambientais advindos de seu processo industrial; complementarmente realiza pré-secagem de madeira a partir da utilização de energia solar, aproveitando sua privilegiada localização geográfica, buscando operação dentro de uma Matriz de Desenvolvimento Limpa (MDL).

O efetivo laboral da empresa é composto de 300 funcionários diretos e outros tantos indiretos, distribuídos em diferentes níveis hierárquicos, atualizados e capacitados dentro da ótica de "Manejo Responsável com Impacto Reduzido", cujos conceitos são disseminados junto à comunidade a qual está inserida.

Sobre os resíduos produzidos, não há na empresa ainda levantamentos sobre o quantitativo de geração, sabe-se que estes são encaminhados por meio de um sistema de sucção a silos de armazenamento. Uma parte destes resíduos é utilizada como fonte de calor para a secagem de madeira em estufas e o excedente é transportado para uma empresa credenciada que o utiliza para a mesma finalidade.

3.2. O PÓ-DE-SERRA COMO RESÍDUO SÓLIDO

O resíduo pode ser considerado qualquer material que sobra após uma ação ou processo produtivo. Diversos tipos de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos) são gerados nos processos de extração e transformação de recursos naturais, de fabricação, de utilização de produtos e serviços (DANTAS FILHO, 2004).

É conhecido como resíduo no setor florestal o que sobra da colheita florestal e da produção madeireira (desdobro e beneficiamento). Segundo FONTES (1994), IBDF/DPq – LPF (1998) e DOBROVOLSKI (1999), os resíduos de madeira podem ser classificados em três tipos distintos:

- a) **Serragem** – resíduo originado da operação de serras, encontrado em todos os tipos de indústria, à exceção das laminadoras;
- b) **Cepilho** – conhecido também por maravalha, resíduo gerado pelas plainas nas instalações de serraria/beneficiamento e beneficiadora (indústrias que adquirem a madeira já transformada e a processam em componentes para móveis, esquadrias, pisos, forros, etc.);
- c) **Lenha** – resíduo de maiores dimensões, gerado em todos os tipos de indústria, composto por costaneiras, aparas, refilos, resíduos de topo de tora, restos de lâminas.

A norma brasileira NBR 10.004 (ABNT, 1987) define os resíduos sólidos como sendo os resíduos no estado sólido e semi-sólido, que resultem de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, e de serviços de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviáveis o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

O Quadro 1 mostra a classificação dos resíduos conforme as normas NBR-10004 (ABNT, 1987).

Quadro 1 – Classificação dos resíduos sólidos – NBR-10.004 (ABNT, 1987).

Classificação	Definição
Resíduo Classe I Perigosos	São aqueles que apresentam periculosidade ou uma das características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade.
Resíduo Classe II Não-inertes	São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I ou Classe III, nos termos desta norma. Os resíduos Classe II, podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Resíduo Classe III Inertes	Quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo as normas da ABNT (NBR 10.007) – Amostragem de resíduos, e submetidos a um estado estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, segundo norma técnica da ABNT (NBR 10.006) – Solubilização de resíduos, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se os padrões de aspectos, cor, turbidez e sabor.

Fonte: ABNT (1987).

Desta forma, verifica-se que os resíduos de madeira, em forma de pó-de-serra, podem ser classificados como Classe II, conforme NBR-10.004 (ABNT, 1987).

3.2.1. Características físicas do pó-de-serra

DANTAS FILHO (2004) em seus estudos sobre aplicação do pó-de-serra em elementos de alvenaria de concreto não estrutural, realizou testes de para caracterização das propriedades físicas deste resíduo de madeira das espécies pinus (*Pinus caribaea* var. *hondurensis*), eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) e cerejeira (*Amburana* sp.). Os resultados compilados dos experimentos realizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados do ensaio de caracterização do pó-de-serra.

Característica	Valores
Dimensão máxima característica (mm)	2,40
Módulo de Finura	2,41
Umidade (%)	9,18
Massa unitária seco e solto (kg/dm ³)	0,179
Massa unitária seco e compactada (kg/dm ³)	0,195
Massa específica real (g/cm ³)	1.223

Fonte: DANTAS FILHO (2004).

3.3. QUÍMICA DA MADEIRA

A composição química da madeira conhecida é muito variável, devido ao grande número de espécies vegetais existentes, que por sua vez apresentam compostos químicos específicos característicos de cada espécie. Além disso, pode variar de acordo com a idade, a parte da árvore estudada (casca ou lenho) e sua localização geográfica. Por exemplo, extrativos de madeira de cascas de árvore apresentam altas concentrações de resinas, tanino e lignina. Estes componentes tornam a casca mais resistente que a madeira, no processo de apodrecimento ou ataque de insetos (SAMIS *et al.*, 1999).

Para MARTINS (1980) independente da espécie, diferenças genéticas ou da idade do vegetal, a composição química elementar da madeira, em base seca, é de aproximadamente 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio, sem considerar os traços de nitrogênio e de outros elementos, mantém-se aproximadamente constante.

Esses elementos estão organizados, formando o tecido lenhoso, como celulose, hemiceluloses e lignina numa proporção aproximada de, respectivamente, 50:20:30%, somados aos extrativos, geralmente formados por terpenos, óleos essenciais, resinas, fenóis, taninos, ácidos graxos e corantes (PHILLIPP & D'ALMEIDA, 1988).

Os extrativos voláteis (óleos essenciais) que são responsáveis pelo odor característico estão presentes em quantidades significativas nas gimnospermas e em menor proporção nas angiospermas. Esses compostos constituem: terpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis de baixa massa molecular (DE LIMA *et al.*, 2007).

Em geral, os componentes presentes tanto na madeira quanto na casca de todas as espécies de árvores são: carboidratos, lignina e extrativos vegetais (SAMIS *et al.*, 1999; MCDOUGALL, 1996).

Carboidratos são formados por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e monossacarídeos (solúveis em água). Todos os carboidratos são considerados biodegradáveis (SAMIS *et al.*, 1999) pois podem ser quebrados em estruturas menores e açúcares, porém a celulose é mais resistente a biodegradação. Moléculas de celulose agrupadas em fibras de celulose são responsáveis pela formação do esqueleto do vegetal. São responsáveis por aproximadamente 40-45% do peso seco e são insolúveis na maioria dos solventes. A hemicelulose são responsáveis pela formação da parede celular, representando aproximadamente 20% de toda a massa da madeira (MCDOUGALL, 1996).

Ligninas são substâncias fenólicas formadas de polímeros de unidades de fenilpropano. Como a hemicelulose, a lignina envolve as células de celulose formando uma estrutura rígida, relativamente resistente à biodegradação e não é prontamente solúvel (SAMIS *et al.*, 1999). Madeiras leves, geralmente apresentam maiores concentrações de lignina (23-32% em peso seco) do que madeiras mais pesadas (20-25% em peso seco) (MCDUGALL, 1996).

Extrativos vegetais é uma vasta categoria de substâncias e incluem compostos fenólicos, terpenóides e ácidos alifáticos. Extrativos fenólicos estão localizados principalmente no cerne e casca das árvores, fornecendo propriedades microbidas e inseticida para protegê-las da deterioração (SAMIS *et al.*, 1999).

DE LIMA *et al.* (2007) na tentativa de caracterização dos principais componentes químicos de uma espécie florestal brasileira (*Moquinia polymorpha* (LESS.) DC) conhecida como candeia ou cambará, nativa da região Sul de Minas Gerais, identificou os seguintes componentes: 47,5% de α -celulose, 25,4% de hemiceluloses A e B, 24,0% de lignina, 73,2% de holocelulose, 3,82% de extrativos em etanol:cicloexano (1:1, v v-1), 3,21% em etanol e 4,04% em água quente. Nos compostos voláteis identificados, destacaram-se: α -curcumeno, α -diidroturmerona, β -diidroturmerona, cedranol, 1-ciclopentil-3-[2,4-dimetil-fenil]propano.

Assim a madeira pode ser definida como um biopolímero tridimensional, formado por celulose, hemiceluloses e lignina, e uma menor quantidade de extrativos e materiais inorgânicos, tendo a água como substância química mais abundante numa árvore viva (ROWELL *et al.*, 2005).

Pelo que pode se observar, o conhecimento dos principais componentes químicos das espécies florestais comerciais brasileiras, além do tipo de processamento e a caracterização do material, em contato com a umidade, são de suma importância para a o conhecimento das características dos lixiviados gerados e proposta de tratamento adequado.

3.4. LIXIVIADOS DE MADEIRA

A principal função do pátios de estocagem de madeira nas indústrias de base florestal é receber a matéria prima, ordená-las por espécie, tamanho e qualidade, facilitando assim o seu transporte para um processamento adequado, além da disposição dos resíduos gerados na linha de produção (ORBAN *et al.*, 2002).

É comum as indústrias madeireiras na região amazônica disporem suas matérias primas e resíduos ao ar livre, seja pelos grandes custos financeiros na construção de

infraestrutura para a proteção, falta de conhecimento dos riscos associados ou pela ausência de fiscalização dos órgãos ambientais para disciplinar o setor (Fotografia 2).

Fotografia 2 – Pilha de resíduos de madeira disposta ao ar livre.



Fonte: Próprio autor.

Água pode ser introduzida nestes pátios de estocagem de muitas maneiras, incluindo chuva, derretimento de neve, equipamentos que transportam toras hidraulicamente, limpeza e aspersão de para evitar a poeira, fogo ou deterioração (WDOE, 1995).

O contato entre a água e diferentes fontes de poluentes pode gerar um líquido de cor âmbar (Fotografia 3), também denominado de escorrência, escoamento, chorume ou lixiviado, que pode estar contaminado com uma variedade de substâncias (MAF, 1992; MCDOUGALL, 2002; SAMIS *et al.*, 1999).

O volume, características e impacto ambiental dessas escorrências são determinados por vários fatores, incluindo espécies e volume de madeira processada, considerações climáticas (por exemplo, a quantidade de precipitação, frequência e duração), as características do local (por exemplo, piso impermeável, proximidade com a água) e práticas (por exemplo, proteção de madeira por aspersão de produtos químicos, práticas de limpeza de equipamentos, medidas de controle e tratamento) (ORBAN *et al.*, 2002).

Fotografia 3 – Lixiviado gerado por uma pilha de resíduos de madeira.



Fonte: Próprio autor.

Vários parâmetros foram utilizados para caracterizar os escoamentos dos pátios de estocagem de madeira e podem ser classificados de acordo com a frequência com que foram testados (SCHAUMBERG & WILLIAMSON, 1975; NCASI, 1992; WDOE, 1995, TAYLOR *et al.*, 1996, MCDOUGALL, 2002; SAMIS *et al.*, 1999).

Os parâmetros mais frequentes observados na literatura são: Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias (DBO_5), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial Hidrogeniônico (pH) e Sólidos Totais Suspensos (STS).

A classe de frequência moderada inclui cor, ácidos, resinas, ácidos graxos, nutrientes (nitrato $[NO_3^-]$, nitrito $[NO_2^-]$, nitrogênio total $[N]$ e fósforo total $[P]$), óleos e graxas (O&G), fenóis, taninos e ligninas (T&L), carbono orgânico total (COT) e testes de toxicidade (truta arco-íris/*Oncorhynchus mykiss*, Ceriodaphnia e Microtox®).

A classe de mais baixa frequência inclui condutividade elétrica, metais pesados (por exemplo, chumbo, zinco e arsênio), coliformes fecais, pesticidas, sólidos sedimentáveis (SS), temperatura e totais sólidos voláteis (STV).

3.5. CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS DE MADEIRA

É difícil caracterizar todos os componentes presentes nos lixiviados de madeira, devido ao grande número de compostos orgânicos existentes no material, além de outras substâncias presentes nas águas das chuvas.

Para ZENAITIS *et al.* (2002) diferentes espécies de árvores contêm diversas concentrações e tipos de compostos solúveis. A facilidade com que os produtos extractáveis resultantes são solubilizados, são fatores que podem influenciar grandemente a toxicidade dos lixiviados.

Na Tabela 2 é apresentada uma compilação dos principais estudos de caracterização de lixiviados de resíduos de madeira encontrados na literatura.

Lixiviados de madeira produzidos em laboratório (TAYLOR *et al.*, 1996) ou coletados nos pátios de estocagem (TAYLOR & CARMICHAEL, 2003; WOODHOUSE & DUFF, 2004; ZENAITIS *et al.*, 2002) foram caracterizados como ácidos, terem demanda de oxigênio muito alta, e serem tóxicos para os organismos aquáticos.

SWEET & FETROW (1975) foram um dos primeiros a pesquisar os efeitos negativos das escorrências de pilhas de resíduos de madeira sobre os corpos hídricos receptores, em Oregon, Estados Unidos. Em suas pesquisas encontraram valores de pH variando de 5,6 a 8,0; tanino e lignina variando de 0,1 a 7,5 mg.L⁻¹; ferro total 0,03 a 13,0 mg.L⁻¹ e valores de magnésio variando de 0,03 a 106,0 mg. L⁻¹.

MCDUGALL (1996) estudou um conjunto significativos de lixiviados, em termos de concentrações de DBO e DQO cujos resultados variaram dentro de um amplo espectro de concentrações, sendo 6-4.950 mg.L⁻¹ e 11-6.530 mg.L⁻¹, respectivamente. Os escoamentos foram considerados de não-tóxicos a altamente tóxicos. Este autor pesquisou ainda 33 pátios de armazenamento de toras de madeira em Alberta, Canadá, com diferentes ambientes do entorno e concluiu que o poder de contaminação dos lixiviados dependem de uma gama de fatores que incluem a localização geográfica, clima, as espécies de madeira processadas, a forma de processamento e o tipo e frequência dos eventos de precipitação.

Tabela 2 – Compilação de resultados dos principais estudos sobre lixiviados de madeira encontrados na literatura consultada.

DBO (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	pH	Turbidez (UT)	STS (mg.L ⁻¹)	Condutividade (μS.cm ⁻¹)	Local / Tipo de material	Referência
136 – 4.970	773 – 6.530		5,6 – 8,0 5,1 – 7,4			148 – 748	Pátio de toras	Sweet & Fetrow (1975) Taylor (1994)
					9,2 – 1.100		Pátio de movimentação de toras	Tian <i>et al.</i> (1994)
> 550	1.780 – 5.170	710 – 2.480	4,0 – 7,5			1.130 – 1.170	Lascas de madeira	Taylor <i>et al.</i> (1996)
0 – 48	0 – 1.4724		6,7 – 8,1		7 – 20.078		Pátio de toras	DeHoop <i>et al.</i> (1997)
2 – 1.125	160 – 2.550		6,3 – 8,2		0,4 – 3.015		Serrarias	McDougall (2002)
0 – 170	31 – 435		5,14 – 7,20	0 – 123		391 – 974		Wang <i>et al.</i> (1999)
5 – 535	121 – 1.231		5,7 – 7,8		36 – 1.407	100 – 2.121	Serraria	Fikart (2002)
720 – 6.734	1.292 – 10.788		3,66 – 4,65		12,5 – 122,7	262 – 1.523	Pátio de toras	Masbough (2002)
190 – 1.900	2.380 – 8.760		5,0 – 6,5 7,8 – 8,5			1.320 – 1.747	Serraria	Zenaitis & Duff (2002)
500 – 5.000	500 – 2.000		5,0 – 6,5			200 – 500	Celulose e papel	Abira <i>et al.</i> (2003)
		191	6,76			148	Resíduo de madeira	Taylor & Carmichael (2003)
25 – 745	2.475 – 6.563		4,0 – 4,6		65 – 2.205		Pátio de toras	Jonsson <i>et al.</i> (2004)
	125 – 4.610		7,0				Resíduo de madeira	Tao & Hall (2004)
	280 – 620						Serraria	Woodhouse & Duff (2004)
			3,91			582	Resíduo de madeira	Abira <i>et al.</i> (2005)
	12.559 – 14.259		3,4 – 3,7				Resíduo de madeira	Masbough <i>et al.</i> (2005)
	346 – 3.690		4,6 – 6,3				Pátio de toras	Tao <i>et al.</i> (2005)
25,5	1.633	112	6,7			330	Pátio de toras	Doig <i>et al.</i> (2006)
			8,0				Pátio de toras	Jonsson <i>et al.</i> (2006)
							Celulose	Ugurlu <i>et al.</i> (2006)
							Pátio de toras	Hemark (2009)
		2,5 – 36	7,1 – 8,3				Pedaços de madeira com e sem casca	Jonsson (2012)

Fonte: Adaptado de HEDMARK & SCHOLZ 2008 e FIKART (2002).

TAYLOR *et al.* (1996) observaram a produção de um líquido escuro, aquoso, altamente tóxico provenientes de pilhas de toras de álamo (*Populus tremuloides* Michx.), madeira comum na América do Norte utilizada para fabricação de papel. Desta forma realizou um estudo laboratorial para elucidar a natureza, composição química, força e persistência da toxicidade de lixiviados desta madeira. Para isso foram produzidos lixiviados no laboratório, por meio de imersão de pedaços de madeira em água, resultando em lixiviado de cor âmbar, baixo pH (4,0), DBO extremamente elevada (2.600 mg.L^{-1}) e alta condutividade ($1.140 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$). O chorume foi considerado rico em fenóis (30 mg.L^{-1}), COT (2.480 mg.L^{-1}) nitrogênio orgânico (13 mg.L^{-1}).

DEHOOP *et al.* (1997) caracterizaram escoamentos de pátios de toras de madeira de serrarias em Louisiana, Estados Unidos, e verificaram que a concentração de 123 dos principais poluentes (incluindo pesticidas, voláteis e metais) estavam abaixo ou ligeiramente acima dos padrões estabelecidos pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), agência de proteção ambiental norte americana. As concentrações de DQO variaram de 0-14.723 mg.L^{-1} , porém com a fração biodegradável de somente 1-13%. Foram verificadas ainda, a importante correlação entre DQO e STS, que variaram de 6,7-20.077 mg.L^{-1} . Os autores concluíram que não eram esperadas a diminuição dos níveis de OD nos corpos receptores, nem que estes poderiam ser tóxicos aos ambientes aquáticos, recomendando um sistema de remoção de STS para a diminuição das concentrações de DQO, como tratamento adequado.

BAILEY *et al.* (1999a) e BAILEY *et al.* (1999b) estudaram amostras de escoamento de águas pluviais a partir de nove serrarias em British Columbia, Canadá, no que diz respeito a toxicidade aguda, por um período de 23 meses, e concluíram que 42 das 58 amostras testadas exibiram toxicidade devido principalmente de T&L e zinco. Porém, mais tarde pesquisadores verificaram que a presença de zinco nas amostras não seriam provenientes da madeira e sim dos equipamentos metálicos utilizados em seu processamento.

ZENAITIS & DUFF (2002) analisaram amostras de chorume de madeira de duas serrarias localizadas no litoral de British Columbia nos anos de 2000 e 2001 e as caracterizaram como DBO 190-1.900 mg.L^{-1} , DQO 2.400-8.700 mg.L^{-1} , pH 5,0-6,5 e T&L 160-2.500 mg.L^{-1} .

MCDUGALL (2002) em um grande esforço de monitoramento ambiental de diversas serrarias nos anos de 1996 a 1998, em Alberta, Canadá, caracterizaram os

efluentes líquidos provenientes tanto dos pátios de estocagem de madeira, quanto das pinhas de resíduos e obtiveram como resultados dados de DBO variando entre 23 e 1.800 mg.L⁻¹, níveis de DQO que variam de 160 mg.L⁻¹ a 3.500 mg.L⁻¹, níveis de COT variando de 62 a 1.080 mg.L⁻¹, pH na faixa de 6,2 a 9,1 e STS variando de 0,4 a 3.015 mg.L⁻¹.

TAYLOR & CARMICHAEL (2003) após análises de laboratório, realizaram um estudo de campo em um pátio de estocagem de toras de álamo próximos a Dawson Creek, British Columbia, Canadá. Segundo os autores a pilha de toras começou a produzir lixiviados durante o degelo de neve do inverno e continuou a produzir por até dois anos. Como resultado caracterizou um líquido de cor escura, pH ácido (5,0-6,5), condutividade elétrica elevada (200-500 μ S.cm⁻¹), de elevada à alta DBO (500-5.000 mg.L⁻¹) e concentrações de COT (500 - 2.000 mg.L⁻¹), níveis variáveis de compostos fenólicos (2-27 mg.L⁻¹), e baixa concentrações de OD (2 mg.L⁻¹).

WOODHOUSE & DUFF (2004) estudaram 09 amostras de lixiviados coletadas em uma serraria, obtendo valores de DBO, DQO, T&L e STS variando os níveis de 25-745 mg.L⁻¹, 125 a 4.610 mg.L⁻¹, 10-1.505 mg.L⁻¹ e 65-2.205 mg.L⁻¹, respectivamente.

TAO *et al.* (2005) faz uma caracterização de lixiviados de uma pilha de resíduos de madeira em Fraser River in Mission, British Columbia, Canadá. Uma importante conclusão deste estudo deve-se ao fato de que há uma grande diferença nas características físicas e químicas na composição dos lixiviados, intimamente ligada ao tempo de geração. Lixiviados "jovens", ou seja, recentemente produzidos, apresentaram coloração âmbar, ácidos, pobres em nutrientes, de muito alta DQO (12.559 – 14.254 mg.L⁻¹) e são muito tóxicos à vida aquática. Os lixiviados com 1,5 anos de idade apresentaram menor demanda de oxigênio e maiores concentrações de amônia, menos ácidos e mais escuros.

Desta forma, de acordo com as características físicas e químicas dos lixiviados, é possível estimar o período de tempo em que estes foram produzidos e os potenciais impactos causados ao ambiente.

DOIG *et al.* (2006) em suas pesquisas caracterizaram lixiviados de resíduos de madeira fresco com uma alta concentração de compostos orgânicos com valores de DQO que variaram de 346 a 3.690 mg L⁻¹ e pH variando de 4,6 a 6,3.

Em um estudo mais recente realizado por JONSSON (2012) ao caracterizar em laboratório lixiviados oriundos de pedaços de madeira com e sem casca encontraram valores de COT que variaram de 2,5 a 36 mg.L⁻¹ e pH variando de 7,1 a 8,3.

Em suma, lixiviados de madeira apresentam as seguintes características (DEHOOP, *et al.*, 1997): alta concentração de substâncias orgânicas, muitas vezes danosas aos ambientes aquáticos; alta concentração de sólidos suspensos e dissolvidos; de média a alta concentração de fósforo; baixa concentração de nitrogênio e pH levemente ácido a neutro.

3.6. TOXICIDADE DOS LIXIVIADOS DE MADEIRA

Um considerado número de pesquisas tem sido feitas na tentativa de elucidar as causas da toxicidade do chorume de resíduos de madeira. Já foram considerados alguns potenciais agentes tóxicos: metais, extrativos vegetais, sólidos suspensos, óleos e graxas, pesticidas aplicados para proteção da madeira, dentre outras causas (ORBAN *et al.*, 2002; BAILEY *et al.* 1999a; BAILEY *et al.* 1999b).

Vários métodos de estudo sobre toxicidade em escorrências de pátio de armazenamento de toras ou resíduos de madeira estão sendo realizados. Estes métodos demonstram resultados ligeiramente diferentes, dependendo do tipo de organismo de teste. Dentre os organismos sensíveis identificados na literatura temos *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris), *Oncorhynchus gorbuscha* (salmão rosa) e *Daphnia magna* (crustáceo). O Microtox® (AZUR Environmental) e ensaios utilizando o crustáceo *D. magna* são adequados como métodos de triagem antes de se analisar organismos mais complexos ou ecossistemas. O Microtox® é considerado um método de triagem precisa, rápida e confiável, além de apresentar boas correlações com os convencionais procedimentos de teste padrão em larvas de peixes (PILGARD *et al.*, 2010).

É válido considerar que o resultado dos testes de toxicidade são relativos. Algumas espécies de vegetais podem gerar lixiviados muito tóxicos para alguns organismos testados e não tóxicos para outros, além de existirem diferentes metodologias e diferentes organismos adotados nos testes (MOORE, 1992 e FIKART 2002).

Alguns estudos também relatam que os efeitos tóxicos, parecem estar estreitamente relacionados com as espécies de árvores investigados. Em experimentos de lixiviação para *T. plicata*, *C. nootkatensis*, *T. heterophylla* e *P. sitchensis* (PEASE, 1974), *P. sitchensis* e *T. plicata* foram considerados mais tóxico para alevinos de salmão-rosa em água doce e *C. nootkatensis* foi considerado como sendo o mais tóxico em água do mar. Todas as espécies de madeira foram consideradas mais tóxicas em água doce do que em água do mar.

TAYLOR *et al.* (1996) ao analisar lixiviados de toras de *P. tremuloides*, no Canadá, considerou características altamente tóxicas entre 1 e 2% para truta arco-íris e *D. magna*. O Microtox® demonstrou concentrações médias letais abaixo de 0,3%. O lixiviado foi considerado menos tóxico para a vida das plantas, mas inibiu seu crescimento em concentrações entre 12 e 16%. Concluindo que compostos orgânicos que provocam consumo de oxigênio, pH baixo e compostos fenólicos contribuem para a toxicidade de percolados de *P. tremuloides*, mas a maior parte do efeito tóxico tem de ser atribuído a outros componentes não identificados.

BORGA *et al.* (1996) em um estudo sobre o escoamento de pátio de estocagem de toras de *P. abies* e *P. sylvestris* identificou fenóis destiláveis e resinas ácidas de diterpenos, considerados pelo autor, potencialmente tóxicos para a vida aquática.

Outro estudo realizado em British Columbia, Canadá, (BAILEY *et al.*, 1999a) demonstrou que o escoamento gerado nos pátios de nove serrarias foram considerados altamente tóxicos para truta-arco-íris juvenis, principalmente por causa do teor de zinco, taninos e ligninas.

TAYLOR & CARMICHAEL (2003) nos ensaios com truta arco-íris, o chorume variou de fracamente tóxicos (concentração letal média, 0,10%) e muito tóxicos (concentração letal média, 1%). Concluindo que este tipo de efluente representa sérios danos à biota aquática.

TAO *et al.* (2005) em seus ensaios com lixiviados de resíduos de madeira de *T. plicata* e *C. nootkatensis* mostrou que o efluente foi considerado muito tóxico para os organismos aquáticos com concentração letal média do chorume de 0,74% após um tempo de 96 h. De acordo com outros estudos realizados pelo mesmo autor (TAO *et al.*, 2007a e TAO *et al.*, 2007b), a toxicidade aguda do lixiviado de madeira é geralmente atribuída a T&L, tropolona, terpenos, e baixo valores de pH.

No entanto em um estudo sueco, escoamentos não diluídos de pátio de toras com sistema de aspersão de água, de uma serraria que armazenava as mesma espécies, foram considerados não possuir qualquer efeito negativo sobre *Daphnia sp.* (ARVIDSSON, 2006).

3.7. IMPACTOS AMBIENTAIS DOS LIXIVIADOS DE MADEIRA

Os escoamentos dos pátios de armazenamento de toras e resíduos de madeira podem influenciar os corpos hídricos receptores de diversas maneiras dependendo da localização geográfica, tamanho e características químicas e biológicas do curso de água (SCHOLZ, 2006).

O material orgânico pode causar a depleção do oxigênio, quando nestes ambientes ocorrem processos de oxidação biológica e/ou química. Compostos orgânicos e metais podem ter um efeito tóxico sobre as plantas e animais. Nutrientes presentes no escoamento superficial podem favorecer a eutrofização. Materiais suspensos podem ter um impacto negativo sobre a vida vegetal e animal, em decorrência da turvação da água e sedimentação nos leitos (PEASE, 1974; TAYLOR *et al.*, 1996; BAILEY *et al.*, 1999a).

A as propriedades químicas e físicas do curso de água podem ser alteradas, por exemplo, para um estado mais eutrófico, por conta de descargas de escoamento de pátios de toras. A abundância e distribuição das diferentes espécies podem ser afetados (ARIMORO & OSAKWE, 2006).

Se uma grande quantidade de partículas e pedaços de casca de madeira é descarregada em ambientes lênticos podem impactar negativamente a epifauna bêntica por meio de enterro, redução de habitat disponível para reprodução de peixes ou crustáceos e proliferação de fungos e bactérias que podem causar danos a biota aquática (PEASE, 1974; WOOD *et al.*, 2005; SAMIS *et al.*, 2005.)

ORBAN *et al.* (2002) pesquisaram o potencial de risco ambiental em diversas serrarias de British Columbia, Canadá, por questionários que coletavam informações sobre características do local, os volumes e tipos de madeira processada, as práticas operacionais, a incidência de lixiviados, opções de tratamento, bem como o ambiente final de recebimento do produto. Após as análises, concluíram que 89% das instalações tinham visíveis emissões de lixiviados de madeira, sendo que destas 66% das foram enquadradas na categoria de alto risco e os restantes 34% foram consideradas de baixo risco ambiental.

No momento não foram encontrados trabalhos similares no Brasil, e no estado do Pará em especial, porém é de se imaginar que esta situação seja mais grave, haja vista que as questões ambientais ainda não atingiram níveis de consciência satisfatórios, como verificado em países desenvolvidos.

O impacto ambiental do escoamento pátio de toras é cada vez mais reconhecido pelas autoridades ambientais e reguladores internacionais como um problema urgente que precisa ser tratado por meio de uma redução das emissões de poluentes (MCDOUGALL, 2002).

Considerável esforço internacional tem sido realizados no desenvolvimento e implementação de Melhores Práticas de Gestão (MPGs) e adoção de políticas públicas para minimizar o impacto do chorume de madeira no meio receptor. Algumas dessas MPGs incluem: eliminar pilhas de resíduos de madeira, impermeabilização do piso onde há o estoque de material lenhoso, recirculação de efluente novamente à pilha, canalização dos efluentes gerados para sistemas de tratamento adequados (WDOE, 1990, 1995 e 2000; MCDOUGALL, 2002; FIKART, 2002).

Um bom exemplo de adoção de MPGs é o trabalho de JONSSON (2012) que avaliou, a nível laboratorial, a influência da retirada das cascas das arvores na redução do potencial poluidor. Os resultados mostraram que a carga tóxica de lixiviação de madeira cuidadosamente descascada é menor do que a da madeira com casca, concluído que armazenar toras de madeira cuidadosamente descascada é um método viável para a redução de poluentes no lixiviado.

Apesar de implementação dessas práticas, algumas empresas do setor madeireiro continuam a produzir o escoamento que pode ter um efeito deletério sobre os corpos hídricos receptores. Uma gama de tecnologias de tratamento tem sido proposta, incluindo o tratamento biológico (lagoas de aeração, lodos ativados, pântanos alagados) e tratamento físico-químico (aeração; adsorção com carvão ativado; oxidação química utilizando ozônio, hipoclorito de cálcio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio; a quelação; coagulação; troca iônica; precipitação; neutralização e osmose reversa) (SAMIS *et al.*, 1999).

3.7.1. Caso ocorrido em Santarém-PA.

Um dos fatos que motivou esta pesquisa foi uma notícia da edição do jornal Diário do Pará de 24 de dezembro de 2010 (Figura 1), onde duas empresas madeireiras em Santarém foram acusadas de provocar prejuízos ao lançar no meio o efluente proveniente das pilhas de resíduos de madeira.

Uma das nascentes do Igarapé Irurá, principal manancial de captação de água potável do município, vem sendo prejudicado pelo depósito dos resíduos da serraria e o pátio de estocagem das toras de madeira, que segundo os moradores, em decorrência

das chuvas, foi gerado uma espécie de chorume que desceu da montanha de serragem até o leito do igarapé (DIÁRIO DO PARÁ, 2010).

Figura 1 – Notícia de jornal sobre contaminação por chorume de madeira.



Fonte: Diário do Pará.

Até o momento as autoridades ambientais locais ainda não conhecem as reais características deste efluente gerado. Na tentativa de sanar a problemática levantada providenciaram a remoção da pilha de resíduos para um local afastado dos cursos d'água além de notificar os responsáveis pelo crime ambiental causado. Porém, observa-se que os impactos ambientais foram somente transferidos para outro local, e que o problema está longe de ser resolvido.

3.8. PRINCIPAIS TRATAMENTOS

Os métodos que têm sido mais usados para tratar os lixiviados de madeira, tanto produzidos em laboratório, quanto em casos reais, têm-se centrado principalmente na degradação da matéria orgânica e remoção de sólidos suspensos (HEDMARK & SCHOLZ 2008).

3.8.1. Infiltração no solo

Técnicas de infiltração no solo têm sido utilizadas para reduzir as concentrações de vários tipos diferentes de poluentes na água (SCHOLZ *et al.*, 2007).

Durante a infiltração no solo, a redução de poluentes se dá por meio de processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no solo, combinados com as plantas dos

ecossistemas. A degradação biológica, a mineralização e adsorção são os principais mecanismos que contribuem para a redução da matéria orgânica na coluna de solo. O grau de degradação, a assimilação, sorção, trocas e neutralização durante a infiltração também depende da velocidade que a solução permeia o solo. (WANG *et al.*, 1999).

Um estudo inicial realizado por PEEK & LIESE (1977), na Alemanha concluiu que a capacidade de purificação do solo, na área onde uma determinada espécie madeira foi armazenada e aspergido por um ano, foi suficiente para evitar a diminuição da qualidade da água em um poço adjacente ou fluxo.

Experiências mais recentes de JONSSON *et al.* (2004 e 2006) e JONSSON (2004) têm mostrado resultados de purificação relativamente boas para a matéria orgânica e fósforo ao se percolar lixiviados de madeira em colunas de solo, concluindo que a infiltração de lixiviados no solo pode ser considerado como tratamento aceitável para lixiviados de madeira.

Observa-se que a eficiência de sistemas de purificação de efluentes de chorume de madeira por meio da infiltração no solo se deu satisfatoriamente para carbono orgânico total, fósforo total e fenóis, e a capacidade de purificação foi claramente mantida após quatro anos de irrigação (HEDMARK & SCHOLZ, 2008).

Este tipo de tratamento pode ser bastante atrativo para as empresas do setor, por apresentar baixo ou nenhum custo e de fácil operacionalidade, porém devem ser observadas cuidadosamente as características geológicas do local escolhido para instalação do sistema, para evitar que o percolado provoque a contaminação dos corpos hídricos subterrâneos.

3.8.2. Pântanos construídos

Esse sistema, também conhecido como “wetlands constructed” nada mais é que a reprodução artificial do tratamento de infiltração no solo, onde pode-se controlar parâmetros como: permeabilidade do leito, velocidade de fluxo, pH, temperatura e outros fatores de interesse.

São reconhecidos como sistemas de baixo custo e manutenção "mínima", além de muito eficientes na redução dos impactos das águas residuais ou descargas de águas pluviais em corpos d'água naturais (SCHOLZ, 2006).

Para VALENTIN (1999), o tratamento das águas residuárias por este sistema é o resultado da união entre os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem por causa do filtro físico, das comunidades bacterianas e macrófitas. As bactérias são

fundamentais para o tratamento do efluente, uma vez que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente no efluente por meio de processos anaeróbios, anóxicos e aeróbios. As condições aeróbias e anóxicas só acontecem devido ao fornecimento de oxigênio pelas raízes das macrófitas.

Muitos trabalhos tem demonstrado a eficiência desse sistema no tratamento de lixiviados de madeira. MASBOUGH *et al.* (2005) analisaram a eficiência dos alagados construídos para o tratamento de lixiviados de resíduos de madeira em um local de armazenamento resíduos, próximas ao rio Fraser, Mission, Canadá. O chorume estudado foi caracterizado por alta demanda de oxigênio, com presença de nutrientes, tanino, lignina e ácidos graxos voláteis e baixo pH. Chorume diluído passou por seis células de zonas húmidas em escala piloto, quatro plantadas com taboa (*Typha latifolia*) e dois controles sem plantação, com um tempo de detenção hidráulica de 7 dias e uma profundidade média de 40 cm. Foram observados diminuições nos valores médios de DBO, DQO, ácidos graxos voláteis e T&L de 60, 50, 69 e 42%, respectivamente. O envelhecimento do sistema de alagados construídos aumentou a eficácia do tratamento.

TAO *et al.* (2007a) faz uma comparação, em escala laboratorial, dos principais processos envolvidos no tratamento de lixiviados de resíduos de madeira com idade de 10 anos em Mission, British Columbia, Canadá, tais como volatilização, adsorção em solo argiloso e tratamento biológico. Como resultado obteve que a longo prazo, a degradação biológica seria o principal mecanismo de remoção de carbono orgânico no escoamento superficial em pântanos construídos e que a adsorção afetaria positivamente o desempenho do tratamento, principalmente nas etapas iniciais do processo.

HEDMARK (2009) em sua tese de doutorado além de fazer uma caracterização de lixiviados de resíduos de madeira na Suécia, propôs um tratamento por meio de infiltração do líquido no solo de um pântano construído. Foram analisados o teor de COT, [P], [N], STS e fenóis voláteis durante sete temporadas de verão. Os resultados mostraram boa capacidade de purificação para COT, [P] e fenóis voláteis, mas a infiltração não teve efeito no [N] e STS. Apesar não obter resultados satisfatórios em escala laboratorial, devidos a diversos fatores que não puderam ser reproduzidos, o autor conclui que sistemas de infiltração em pântanos construídos podem ser usados para reduzir efetivamente as concentrações de matéria orgânica e fósforo em lixiviados de resíduos de madeira, pois se apresentam mais simples do que as técnicas convencionais utilizadas para o tratamento das águas residuais, além de ser uma opção economicamente viável.

3.8.3. Tratamento biológico

Onde não é possível construir as zonas húmidas ou utilizar a infiltração no solo, como um método de tratamento, por exemplo, devido à falta de espaço ou restrições geológicas, outros métodos de alta tecnologia podem ainda ser usados para reduzir o impacto do escoamento contaminado de locais de manuseio de madeira. No momento, foram desenvolvidos um número limitado de estudos sobre o tratamento de efluentes líquidos provenientes de indústrias de base florestal (HEDMARK & SCHOLZ, 2008).

BORGA *et al.* (1996) demonstraram que ao recircular os lixiviados gerados as pilhas de resíduos de madeira por meio de um sistema de aspersão, os níveis de contaminantes na água reciclada são estabilizados por meio de tratamento biológico que ocorre internamente nas pilhas de resíduos. Logo nas primeiras 4 a 6 semanas houveram grandes absorções de nitrato, sulfato, e de minerais, o que sugere que o fornecimento de macro e micronutrientes necessários para o crescimento microbiano, pode ser considerado como fator limitante para a extensão de degradação microbiana realizada na pilha.

Em outro estudo em Vancouver (British Columbia, Canadá), ZENAITIS *et al.* (2002) ao combinar um tratamento por meio de oxidação química com ozônio tratamento biológico em efluentes de pátio de estocagem de toras de madeira conseguiu resultados satisfatórios quanto a redução de DBO (99%), DQO (80%) e T&L (90%).

WOODHOUSE & DUFF (2004) demonstraram que amostras de lixiviados foram tratadas satisfatoriamente por meio de um reator aeróbio em escala laboratorial. Após 24 horas e a 34°C, resultou em reduções substanciais DBO (94-100%), DQO (86-93%) e T&L (91-97%) além de observações importantes quanto à mudança de cor do efluente, de negro para translúcida.

3.8.4. Outros tratamentos

ZENAITIS *et al.* (1999) selecionou quatro técnicas diferentes para o tratamento de efluentes de serrarias. A adsorção com carvão ativado e a ozonização foram considerados as técnicas mais eficientes na remoção da toxicidade do efluente, chegando a reduções de 100 a 95% respectivamente. Os autores observam que o tratamento com carvão ativado somente é economicamente viável em casos de baixas concentrações de matéria orgânica. Coagulação e floculação reduziram apenas 12% da toxicidade do efluente estudado.

ZENAITIS & DUFF (2002) propuseram como tratamento a ozonização para amostras de chorume de madeira gerados por serrarias em British Columbia. As amostras centrifugadas foram tratados com doses de ozônio até cerca de 0,5 mg em um reator de escala laboratorial. Ozonização foi responsável por reduzir significativamente a toxicidade (80-90%), T&L (90-95%) e as concentrações de ácido desidroabiético (95-100%). No entanto, houve redução moderada da DBO (15-25%) e DQO (30-35%). Conclui que para o tratamento satisfatório do efluente há a necessidade de combinar um tratamento biológico para a diminuição das concentrações de DBO e DQO.

UGURLU *et al.* (2006) estudaram a eficácia de eletroquímica para o tratamento de efluentes de fábricas de papel. Eles utilizaram uma célula constituída com eletrodo de grafite e carvão ativado. Tempo de eletrólise, pH, tensão inicial, massa de carvão ativado, concentração de cloreto de sódio e o fluxo de ar foram selecionados como parâmetros de controle. A eficiência de remoção da carga orgânica e fenóis, foram de 90% após a eletrólise.

3.9. PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

Segundo a NBR 8.849/1985, o lixiviado, também denominado chorume, pode ser definido como líquido percolado resultante da decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, tendo como características: cor escura, mau cheiro, elevada concentração de amônia e DBO (ABNT, 1985).

A quantidade de lixiviado gerado em uma pilha de resíduos de madeira pode ser calculada através do balanço hídrico, que deve levar em consideração todos os fatores que interferem direta e indiretamente no seu processo de formação, tais como: teor de umidade do resíduo; infiltração de água superficial; consumo de água nas reações químicas; evaporação e drenagem do percolado (BARCELAR, 2010).

A quantificação da vazão de lixiviado também pode ser feita pelo método suíço, conforme a equação (BACELAR, 2010):

$$Q = \frac{P.A.k}{t}$$

Onde:

Q - vazão média do lixiviado (L.s⁻¹);

P - precipitação média anual (mm);

A - área da pilha de resíduos (m²);

k - coeficiente utilizado para caracterizar o grau de compactação dos resíduos,
t - número de segundos em um ano (s).

Os valores atribuídos para k são oriundos da observação experimental e dependente do peso específico dos resíduos, variando entre 0,15 e 0,50. O grau de compactação e o coeficiente k são inversamente proporcionais (RECESA, 2008).

3.10. PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA

Do ponto de vista químico, uma reação de oxidação/redução é aquela que envolve transferência de elétrons entre reagentes. Para que isso ocorra, deve-se ter um elemento que perde elétrons (se oxida), enquanto outro elemento ganha elétrons, ou seja, se reduz. Sob uma ótica mais aplicada, a do tratamento de efluentes e remediação de solos contaminados, a oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, para que estas possam ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza. A oxidação pode ser completa ou parcial. Algumas vezes quando a oxidação se dá de modo incompleto, nem sempre se pode garantir que o subproduto formado será menos tóxico que o composto de partida. No entanto, a oxidação total (mineralização) de um composto orgânico gera como produto final dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, caso haja algum heteroátomo na molécula (JARDIM & CANELA, 2004).

3.10.1. Oxidantes Químicos

Inúmeros oxidantes químicos são frequentemente usados em tratamento de águas (como agentes de desinfecção e remoção de odor) e efluentes. Os mais comuns são apresentados no Quadro 02.

Outra propriedade que sempre é requerida na prática quando se pretende usar um oxidante diz respeito a estequiometria oxidante/redutor, ou seja, ao número de moles de oxigênio disponível por unidade de peso (razão mássica) ou por mol (razão molar) do composto.

Quadro 2 – Principais oxidantes utilizados no tratamento de efluentes.

Nome	Fórmula Química	Meio	E _H (v)
Cloro	Cl ₂	Ácido	1,36
Ácido Hipocloroso	HOCl	Ácido	1,49
		Básico	0,89
Dióxido de Cloro	ClO ₂	Ácido	1,95
		Básico	1,16
Ozônio	O ₃	Ácido	2,07
		Básico	1,25
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Ácido	1,72
Permanganato de Potássio	KMnO ₄	Ácido	1,70
		Básico	0,59

Fonte: JARDIM & CANELA (2004).

O Quadro 3 traz um resumo do chamado oxigênio reativo disponível, e que é um ótimo ponto de partida para se avaliar custos em aplicações ambientais de oxidantes.

Quadro 3 – Produção de oxigênio equivalente.

Semi reação	Oxigênio reativo equivalente	
	Moles [O] por mol de oxidante	Moles [O] por Kg de oxidante
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{O}] + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	0,5	14,1
$\text{HOCl} \rightarrow [\text{O}] + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1,0	19,0
$2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5[\text{O}] + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	2,5	37,0
$\text{O}_3 \rightarrow [\text{O}] + \text{O}_2$	1,0	20,8
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$	1,0	29,4
$2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3[\text{O}] + 2\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$	1,5	9,5

Fonte: JARDIM & CANELA (2004).

3.10.2. Subprodutos da Reação

Quando um composto é colocado em contato com um oxidante, uma grande variedade de subprodutos ou intermediários podem ser produzidos, dependendo do tipo de oxidante escolhido. No Quadro 4 é apresentado alguns subprodutos comumente encontrados para oxidantes mais comuns.

Quadro 4 – Subprodutos mais comuns decorrentes do uso de oxidantes.

Oxidante	Subprodutos
H ₂ O ₂	Ácidos Orgânicos (oxálico, fórmico, acético) e quinonas
O ₃	Orgânicos bromados e Ácidos Orgânicos
Cl ₂	Orgânicos Clorados
KMnO ₄	MnO ₂
ClO ₂	-

Fonte: JARDIM & CANELA (2004).

Outro ponto importante a ser considerado é que tanto para efluentes quanto para solos, é muito raro que o contaminante de interesse seja o único composto orgânico presente na matriz ambiental. Quando isto ocorre, há a necessidade de se avaliar qual a preferência do oxidante frente aos demais compostos que não aquele que objetiva-se destruir. Para tal, os ensaios de tratabilidade em escala de bancada são de extrema importância para se obter a chamada Demanda Endógena do Oxidante (DEO).

Considerando que os oxidantes não são seletivos, as estimativas da DEO são importantes para que se possa estimar custos, bem como comparar as demandas reais frente as demandas estequiométricas. U outro ponto importante é que nestes ensaios de tratabilidade pode-se comparar a eficiência de dois ou mais oxidantes os quais podem ter performances muito distintas dependendo do tipo de matriz onde se encontra o contaminante de interesse.

A utilização de permanganato de potássio, tem se mostrado muito eficiente na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos derivados do petróleo, além de ser o que apresenta, dentre os oxidantes químicos comerciais, o menos risco de explosão. Por este motivo, tem sido largamente utilizado como o oxidante preferido em refinarias.

Finalmente o sucesso da oxidação química depende se o objetivo final do tratamento é a eliminação de uma espécie química em particular, se é a redução da carga orgânica como um todo, remoção de cor ou redução de toxicidade. Sob o aspecto operacional, dependerá das condições em que o oxidante será aplicado e das possíveis consequências de sua aplicação para a Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) já existente, caso a oxidação química esteja sendo usada antes do tratamento biológico. Lembrar sempre que um residual oxidante poderá levar a formação de subprodutos após o tratamento, além de ser economicamente desaconselhável.

3.11. PROCESSO DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

Em tratamento de água, a finalidade da coagulação/floculação é agregar impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, bactérias e protozoários em partículas maiores para que possam ser removidas por sedimentação e/ou filtração (AZEVEDO NETTO, 1987).

De acordo com ADIN & ASANO (1998), a coagulação química e a floculação são as etapas mais importantes na remoção de partículas coloidais e turbidez e são bastante eficazes na remoção de vírus. DI BERNARDO (1993) ainda confirma, dizendo que a coagulação química desempenha papel importantíssimo, pois dela depende a eficiência das operações subsequentes, com destaque para a filtração, afirmando que “quando a coagulação não é realizada de modo adequado, compromete-se o desempenho de todas as unidades de tratamento a jusante, aumentando os riscos sanitários da água produzida”.

LEVINE *et al.* (1985) afirmam que processos de coagulação química e floculação são conhecidos por agregar constituintes presentes no esgoto de tamanhos que variam de 0,1 μm a cerca de 10 μm .

Os colóides presentes em esgoto possuem cargas superficiais negativas, o que causa repulsão de uma partícula à outra, mantendo-as estáveis. Essas cargas podem ser determinadas por meio da medida do Potencial Zeta (PZ), que é o potencial elétrico da superfície da partícula coloidal. Valores medidos do PZ de partículas de vários tipos de efluente em Israel demonstraram que estas possuem cargas negativas variando entre -10 mV e -18 mV. A desestabilização destas partículas, portanto, é um passo essencial para sua remoção ou separação efetiva. (ADIN, 1999).

Com a adição de coagulante à massa líquida, são formadas espécies hidrolisadas solúveis positivas e com alta capacidade de adsorção (KURODA, 2002), as quais reagem com as impurezas ou atuam sobre a superfície delas, reduzindo a força repulsiva que tende a mantê-las estáveis no meio aquoso, facilitando desta maneira a remoção nas unidades posteriores do tratamento.

São utilizados, comumente, coagulantes químicos à base de sal de alumínio (Al^{3+}) ou ferro (Fe^{3+}), tal como sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], cloreto férrico [FeCl_3] e sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$].

São citados na literatura quatro mecanismos distintos de coagulação: (a) varredura, (b) adsorção e neutralização de cargas, (c) compressão da camada difusa e

(d) adsorção-formação de pontes; sendo que a predominância de um mecanismo ou outro depende de fatores como pH de coagulação, dosagem de coagulante e características químicas da água bruta.

O mecanismo de varredura é caracterizado por altas dosagens de coagulante, suficientes para formação de precipitados de hidróxido de alumínio ou de ferro, e é utilizado, conforme DI BERNARDO (1993) em Estações de Tratamento de Água (ETAs) que possuem unidades de sedimentação antecedendo a filtração, no qual há necessidade de formação de flocos maiores.

AMIRTHARAJAH & MILLS (1982) verificaram este mecanismo em águas superficiais num intervalo de pH entre 6 e 8 para sulfato de alumínio com dosagem próxima a 30 mg.L^{-1} .

Com o uso do cloreto férrico a coagulação é decorrente do mecanismo de varredura com valor de pH entre 6 e 9 na faixa de dosagem de 27 a 270 mg.L^{-1} (DI BERNARDO, 1993).

O mecanismo de adsorção e neutralização de cargas é adequado às tecnologias que empregam filtração direta, pois não há formação de flocos grandes, mas sim partículas desestabilizadas para serem retidas no meio filtrante. Nesse mecanismo a dosagem de coagulante é inferior à necessária quando empregada à varredura para as mesmas condições, e foi verificada num valor de pH da ordem de 4,8 para sulfato de alumínio com dosagem entre 10 e 70 mg.L^{-1} em águas superficiais (AMIRTHARAJAH & MILLS, 1982) e pH entre 4,5 e 6,0 para cloreto férrico com dosagem variando de 27 e 270 mg.L^{-1} (DI BERNARDO, 1993). Ainda, segundo o mesmo autor, a dosagem típica de sulfato de alumínio é inferior a 10 mg.L^{-1} quando se emprega a filtração direta em tratamento de água, e o pH de coagulação geralmente está compreendido entre 5,5 e 6,5.

DI BERNARDO (2003) afirma que “o mecanismo de compressão da camada difusa é o de menor importância relativa na coagulação realizada nas ETAs”. O mecanismo de adsorção-formação de pontes é observado principalmente quando se utiliza polímeros como auxiliar de coagulação, por tratarem-se de compostos orgânicos sintéticos e naturais caracterizados por grandes cadeias moleculares.

Segundo ADIN & ASANO (1998), efluentes contêm maiores concentrações de espécies solúveis que afetam a coagulação de forma diferente do que em águas superficiais. Contudo, afirmam que os conceitos gerais de coagulação aplicados a tratamento de água para abastecimento podem ser usados para determinar as dosagens químicas necessárias para floculação e filtração eficientes no tratamento de efluentes.

Os diagramas de coagulação desenvolvidos para água podem ser utilizados como ferramentas para prever as condições ótimas para desestabilização das partículas e eficaz filtração.

3.12. DEFINIÇÃO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS

A seguir serão apresentados alguns conceitos básicos dos principais parâmetros abordados nesta pesquisa.

3.12.1. Parâmetros Físicos

3.12.1.1. Cor

A cor da água ou de um efluente é resultante da presença de substâncias em solução. Segundo BRANCO (1978), a cor nas águas naturais é geralmente devida a produtos de decomposição de matéria orgânica do próprio manancial ou do húmus dos solos adjacentes. Pode também derivar da presença de íons metálicos (ferro e manganês), do plâncton, de algas, de húmus, de ligninas e produtos de sua decomposição (taninos, ácidos húmicos) e efluentes domésticos e industriais (ZUMACH, 2003).

Além da poluição estética, impede a passagem da luz necessária para a realização da fotossíntese, responsável pela produção de parte do oxigênio necessário para a degradação da matéria orgânica via aeróbia.

A cor de um efluente pode estar relacionado com sua idade. Efluentes novos ou recentes apresentam geralmente uma cor clara, âmbar ou cinza acastanhada. Com o tempo, há um aumento da concentração e de condições anaeróbias e a cor se torna cinza, cinza escuro, e em último estágio preto (METCALF & EDDY, 2003).

Para a interpretação dos resultados torna-se necessária a diferenciação deste parâmetro entre cor verdadeira e cor aparente. No valor de cor aparente pode estar incluída uma parcela importante devido à turbidez da água ou efluente. Para a obtenção da cor real ou verdadeira há a necessidade de eliminar previamente a turbidez, por meio de centrifugação, filtração ou decantação (VON SPERLING, 1996).

3.12.1.2. Turbidez

A turbidez de uma amostra é definida como o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la, devido à presença de materiais em suspensão

na água, tais como partículas insolúveis de solo, matéria orgânica e organismos microscópicos (MOTA, 1995).

Um aumento sensível da turbidez em um corpo hídrico ocorre quando há poluição por esgotos domésticos ou industrial, assim como por vários outros tipos de despejos. A presença de partículas (silte, areias, argila) em suspensão, causando um aumento de turbidez na água, pode alterar as características de um dado manancial devido à sedimentação deste material em suspensão no fundo, ocasionando soterramentos constantes dos organismos pedônicos ou bentônicos e, mesmo, arrastando para o fundo certos organismos que vivem em suspensão (BRANCO, 1978).

Turbidez excessiva reduz a penetração da luz na água e com isso reduz a fotossíntese dos organismos do fitoplânctons, algas e vegetação submersa. Materiais que submergem, preenchem os espaços entre pedras e pedregulhos do fundo, podem eliminar os locais de desovas de peixes e o habitat de muitos insetos aquáticos e outros invertebrados, afetando assim a produtividade de peixes (CETESB, 1978).

3.12.1.3. Temperatura

A temperatura desempenha um importante papel de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físicos e químicos. As variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, e podem apresentar estratificação vertical. A temperatura da água é influenciada por fatores tais como radiação disponível, latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (ZUMACH, 2003).

A elevação da temperatura por lançamento de despejos industriais aquecidos pode causar danos às espécies de peixes existentes no curso d'água. Além disso, o oxigênio torna-se menos solúvel em água quente do que em água fria (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

A elevação da temperatura também produz estimulação das atividades biológicas, resultando em consumo de oxigênio, justamente na ocasião em que a água passa a conter menos esse elemento.

Para VON SPERLING (1996) elevações de temperatura provocam a diminuição da solubilidade dos gases, aumentando suas taxas de transferências, o que pode ocasionar mau cheiro no caso da liberação de gases com odores desagradáveis.

Normalmente a temperatura dos efluentes tende a ser superior a do ar, exceto nos meses de verão, devido ao calor específico da água. Além disso os despejos industriais são normalmente aquecidos (METCALF & EDDY, 2003).

3.12.1.4. Sólidos

Todos os contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos. Os sólidos podem ser classificados de acordo com o seu tamanho e estado, a suas características químicas e sua decantabilidade (VON SPERLING, 1996).

A divisão dos sólidos por tamanho é, sobretudo uma divisão prática. Por convenção, diz-se que as partículas de menores dimensões, capazes de passar por um papel de filtro de tamanho especificado correspondem aos Sólidos Totais Dissolvidos Totais (STD), enquanto as de maiores dimensões, retidas pelo filtro são consideradas STS. Em uma faixa intermediária situam-se os sólidos coloidais, de grande importância no tratamento de águas e efluentes, mas de difícil identificação pelos métodos simplificados de filtração em papel. De maneira geral, são considerados como STD aqueles com diâmetro inferior a $10^{-3}\mu\text{m}$, como sólidos coloidais entre 10^{-3} e $10^0\mu\text{m}$, e como STS aqueles com diâmetro superior a $10^0\mu\text{m}$ (VON SPERLING, 1996).

Quanto às características químicas, ao se submeter os sólidos a uma temperatura elevada ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) a fração orgânica é oxidada (volatilizada), permanecendo após a combustão apenas a fração inerte (não oxidada). Os Sólidos Voláteis (SV) representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, ao passo que os sólidos não voláteis (Sólidos Fixos (SF)) representam a matéria inorgânica ou mineral (VON SPERLING, 1996).

Quanto à decantabilidade, consideram-se como Sólidos Sedimentáveis (SS) aqueles que sejam capazes de sedimentar no período de uma hora. A fração que não se sedimenta representa os sólidos não sedimentáveis (usualmente não expresso nos resultados das análises) (VON SPERLING, 1996).

3.12.2. Parâmetros químicos

3.12.2.1. Potencial Hidrogeniônico

O Potencial Hidrogeniônico (pH) representa a atividade do íon hidrogênio no meio, de forma logarítmica, resultante inicialmente da dissociação da própria molécula

de água e posteriormente acrescido do hidrogênio proveniente de outras fontes. O pH dá uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade do meio. A faixa de pH é de 0 a 14 (VON SPERLING, 1996).

O pH é um importante parâmetro de qualidade dos despejos industriais. A faixa de concentração adequada para a existência de vida é muito estreita e crítica. Os despejos com concentração inadequada do íon hidrogênio são difíceis de se tratar por métodos biológicos (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

3.12.2.2. Nitrogênio

Dentro do ciclo do nitrogênio na biosfera, este altera-se entre varias formas e estados de oxidação, como resultado de diversos processos bioquímicos. No meio aquático o nitrogênio pode ser encontrado de diversas formas nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico, Amônia Livre (NH_3), Amônia Ionizada (NH_4^+), Nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-).

Em um curso d'água, a determinação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer informações importantes sobre o estagio da poluição eventualmente ocasionada por algum lançamento de esgoto a montante. Se esta poluição é recente o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou NH_3 e, se antiga, basicamente na forma de NO_3^- (as concentrações de NO_2^- são normalmente mais reduzidas) (VON SPERLING, 1996).

Os compostos de nitrogênio são macro-nutrientes para processos biológicos. Quando descarregados nas águas naturais conjuntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio tornando-o mais fértil e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas, o que é chamado de eutrofização (VON SPERLING, 1996).

O nitrogênio é um componente de grande importância em termos da geração e do próprio controle da poluição das águas, devido principalmente nos processos de conversão da amônia a nitrito e este a nitrato implica no consumo de oxigênio dissolvido no corpo receptor (VON SPERLING, 1996).

3.12.2.3. Oxigênio Dissolvido

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio (O_2), é um dos mais importantes na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. As principais fontes de

oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese. Por outro lado, as perdas são o consumo pela decomposição da matéria orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, o ferro e o manganês (ESTEVES, 1998).

O teor de Oxigênio Dissolvido (OD) na água é um indicador de suas condições de poluição por matéria orgânica. Assim, uma água não poluída (por matéria orgânica) deve estar saturada de oxigênio. Por outro lado, teores baixos de OD podem indicar que houve uma intensa atividade bacteriana decompondo matéria orgânica lançada na água (MOTA, 1995).

O OD é de essencial importância para os organismos aeróbios. Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução da sua concentração no meio. Dependendo da magnitude deste fenômeno, pode ocorrer a morte de diversos seres aquáticos, inclusive os peixes. Caso o oxigênio seja totalmente consumido, tem-se a condição anaeróbia, geralmente associada a geração de maus odores (VON SPERLING, 1996).

3.12.2.4. Matéria orgânica

Para VON SPERLING (1996) a matéria orgânica presente nos corpos d'água e nos esgots é uma característica de primordial importância, sendo a causadora do principal problema de poluição das águas: o consumo de OD pelos microrganismos nos seus processos metabólicos de utilização e estabilização da matéria orgânica. Os principais componentes orgânicos são compostos de proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, além da ureia, surfactantes, fenóis, pesticidas e outros em menor quantidade.

A matéria carbonácea divide-se nas seguintes frações: (a) não biodegradável (em suspensão e dissolvida) e (b) biodegradável (em suspensão e dissolvida). Em termos práticos, usualmente não há a necessidade de se caracterizar a matéria orgânica em termos de proteínas, gorduras, carboidratos, etc. Ademais, há uma grande dificuldade na determinação laboratorial dos diversos componentes da matéria orgânica nas águas residuárias, face à multiplicidade de formas e compostos em que a mesma pode se apresentar.

Em assim sendo, utilizam-se normalmente métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica, ou do seu potencial poluidor. Nesta linha existem

duas principais categorias: (a) Medição do consumo de oxigênio (métodos indiretos) e (b) Medição do carbono orgânico (métodos diretos).

3.12.2.4.1. Métodos indiretos

a) Demanda Bioquímica de Oxigênio

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é a quantidade de oxigênio utilizada por uma população mista de microorganismos durante a oxidação aeróbia da matéria orgânica à temperatura de 20 °C. A DBO é o parâmetro usualmente utilizado na medição de poluição orgânica, sendo a oxidação bioquímica vagarosa, ocorrendo em duas fases; na primeira são atacados principalmente os compostos carbonáceos; na segunda; a matéria não carbonácea como a amônia, produzida durante a hidrólise das proteínas (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

É uma indicação indireta, portanto, do carbono orgânico biodegradável. A estabilização completa demora, em termos práticos, cerca de 20 dias. Entretanto, para evitar que o teste de laboratório fosse sujeito a uma grande demora, e para permitir a comparação de diversos resultados, foram efetuadas algumas padronizações: convencionou-se proceder à análise no 5º dia e que o teste fosse efetuado à temperatura de 20 °C, já que temperaturas diferentes interferem no metabolismo bacteriano (VON SPERLING, 1996).

b) Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica, utilizando-se um agente oxidante (dicromato de potássio) em meio ácido. A DQO em um efluente é, em geral, mais alta que a DBO, em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos pode ser oxidado por via química do que por via biológica. (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Para VON SPERLING (1996) as principais vantagens do teste de DQO estão relacionadas ao tempo para obtenção dos resultados (2 a 3 horas); o resultado dá uma indicação do oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica; o teste não é afetado pela nitrificação, dando uma indicação apenas da matéria orgânica carbonácea (e não da nitrogenada). Quanto as principais limitações relaciona que o teste apresenta resultados superestimados, haja vista que são oxidados tanto a fração biodegradável

quanto a inerte dos efluentes; o teste não fornece informações do consumo do oxigênio ao longo do tempo; além de certos constituintes inorgânicos poderem ser oxidados e interferirem no resultado.

c) Relação DQO/DBO₅

Para esgotos domésticos brutos, a relação DQO/DBO₅ varia em torno de 1,7 a 2,4. Para esgotos industriais, no entanto, essa relação pode variar amplamente. Dependendo da magnitude da relação, pode-se tirar conclusões importantes sobre a biodegradabilidade dos despejos e do processo de tratamento a ser empregado (BRAILE & CAVALCANTI, 1993):

- *Relação de DQO/DBO₅ baixa:* a fração biodegradável é elevada, havendo provável indicação para tratamento biológico;
- *Relação DQO/DBO₅ elevada:* a fração inerte (não biodegradável) é elevada. Se a fração não biodegradável não for importante em termos de poluição do corpo receptor, há uma possível indicação para tratamento biológico. Se a fração não biodegradável for importante em termos de poluição do corpo receptor, há uma provável indicação de tratamento físico-químico.

A relação DQO/DBO₅ varia também à medida que o esgoto passa pelas diversas unidades da estação de tratamento. A tendência para a relação é aumentar, devido a redução gradativa da fração biodegradável, ao passo que a fração inerte permanece aproximadamente inalterada. Assim, o efluente final do tratamento biológico possui valores de relação DQO/DBO₅ usualmente superiores a 3,0 (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

3.12.2.4.2. Métodos diretos

a) Carbono Orgânico Total

A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) é a técnica mais precisa na determinação da carga orgânica. Ele independe do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede elementos ligados à molécula orgânica como o hidrogênio e o oxigênio ou compostos inorgânicos, normalmente medidos por meio da DBO ou DQO.

O teste é especialmente indicado para medir pequenas quantidades de matéria orgânica (METCALF & EDDY, 2003).

O carbono está presente na constituição de todos os compostos orgânicos. Ao oxidar o carbono consome o oxigênio dissolvido na água, e portanto, a quantificação do dióxido de carbono (CO_2) formado é um indicador da matéria orgânica existente em uma amostra de água ou efluente.

O teste é bastante rápido. Os resultados são obtidos no momento de sua realização e não estão sujeito à ação de inibidores como na DBO. Se for estabelecida uma relação entre a DBO, DQO com o COT, este teste pode ser usado de forma rápida para estimar os demais. A principal desvantagem desse método se dá aos altos custos dos equipamentos além de pessoas altamente treinadas para operá-los.

O princípio de operação em todos os modos de medição é a oxidação do carbono da amostra em termos de CO_2 . A amostra líquida é injetada diretamente dentro do reator de combustão a 900°C em um fluxo de ar de arraste. O gás de combustão é secado, possui seu fluxo estabilizado e finalmente medido por um analisador infravermelho não dispersivo. Um computador conectado ao analisador calcula a concentração de Carbono Total (CT) através do sinal de CO_2 medido e do peso da amostra.

O Carbono Inorgânico Total (CIT) pode ser medido automaticamente pela acidificação da amostra em um “borrifador”, onde o CO_2 é retirado e analisado.

A equação $\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT}$ calcula o teor de COT.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. ÁREA DE SELEÇÃO DO RESÍDUO DE MADEIRA

As amostras de pó-de-serra foram coletadas em uma empresa de base florestal, localizada na Rodovia Arthur Bernardes, 8047, Bairro Pratinha, Belém-PA.

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADOS

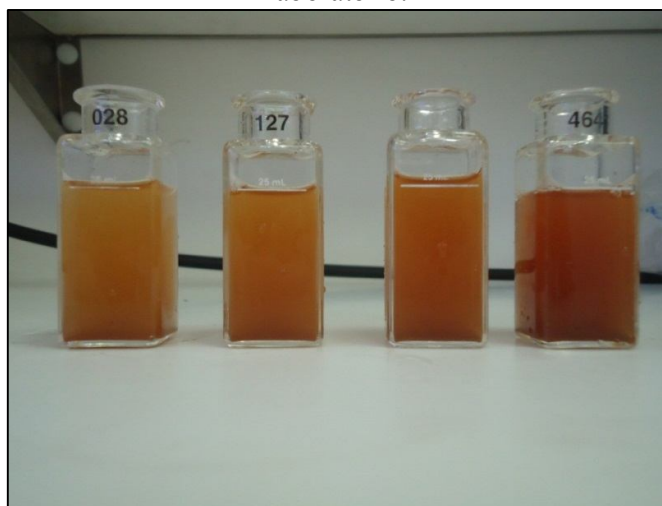
Foram coletadas amostras de resíduos de pó-de-serra de uma indústria de usinagem de madeira serrada para a produção de “deckings”, localizada no município de Belém, Estado do Pará. Trata-se de um material homogêneo, composto por diferentes espécies florestais nativas da Amazônia.

O efluente do resíduo de madeira a ser utilizado nos ensaios laboratoriais foi produzido segundo duas metodologias diferentes e que serão descritas a seguir.

4.2.1. Experimento A

Foram preparadas 11 amostras de efluente, no período de fevereiro a abril de 2012, com base nos experimentos de TAYLOR *et al.* (1996). Em garrafas de polipropileno foram misturadas, em uma proporção de 9:1, água e resíduo de madeira que permaneceram em contato (sistema aberto) nos tempos de 0, 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 80 e 90 dias, a temperatura ambiente (28,5 °C), o que resultou na geração de um efluente de cor âmbar e odor característico (Fotografia 4).

Fotografia 4 – Amostras de lixiviados de resíduos de madeira produzidas em laboratório.



Fonte: Próprio autor

As amostras foram preparadas no Laboratório de Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia Química, na Universidade Federal do Pará, e lá permaneceram em repouso até o dia programado para as análises.

4.2.2. Experimento B

Em um recipiente plástico (tipo balde) foi acomodado aproximadamente 5 Kg de resíduos de madeira. Na parte inferior foi adaptado um dreno por meio de uma mangueira plástica fixa, que possibilitasse a canalização de efluente para posterior coleta. Este sistema ficou exposto ao sol e a precipitações climáticas, de tal forma a simular as condições mínimas de geração de lixiviados de uma pilha de resíduos de madeira em caso real.

Após cada evento de precipitação climática, o líquido gerado foi coletado, armazenado em recipientes plásticos estéreis, com capacidade de 2 litros, e conduzidos ao laboratório para análise.

O período de coleta do efluente se deu nos meses mais chuvosos do ano, que compreendeu de outubro a dezembro. No total, foram coletadas 3 amostras para caracterização do lixiviado.

Devido a facilidade de geração de lixiviado, acrescido a regularidade de produção e em quantidades razoáveis, optou-se pela escolha deste experimento para seleção de amostras utilizadas nos ensaios do tratamento do mesmo.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

As amostras de efluente foram analisadas no Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas (IEC).

Os métodos analíticos empregados para a determinação dos parâmetros físico-químicos obedeceram aos procedimentos e recomendações descritas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2005) ou *Procedures Manual HACH-Spectrophotometer DR-2800* (HACH, 1994).

Os principais parâmetros determinados foram: DBO, DQO, Carbono Total (CT), COT, Carbono Inorgânico Total (CIT), pH, OD, turbidez, cor, SS, STS, STD, COT, além dos íons NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg_2^+ e Ca_2^+ .

Antes do início das análises as amostras foram filtradas em peneira para a remoção dos sólidos grosseiros.

4.3.1. Determinação da DBO

As análises da DBO foram realizadas pelo método manométrico/respirométrico no equipamento BOD TRAK da HACH® (Fotografia 5).

Foram utilizados 95 mL de efluente bruto para a determinação da DBO.

Fotografia 5 – Amostras no equipamento para determinação de DBO



Fonte: Próprio autor.

4.3.2. Determinação da DQO

A DQO foi determinada por meio da digestão química da amostra (reator de DQO HACH DRB200) (Fotografia 6) após um período de 2 horas a uma temperatura constante de 150°C. Em seguida foi realizada a análise colorimétrica, com base na curva de calibração previamente estabelecida (espectrofotômetro HACH DR2800).

Quando os valores de DQO estiveram acima do limite de detecção do equipamento, adotou-se a diluição padrão de 1:10 e refeita novamente o procedimento de digestão.

Fotografia 6 – Amostras de lixiviado no bloco digestor de DQO.



Fonte: Próprio autor.

4.3.3. Determinação do pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido

Os parâmetros pH, temperatura, Condutividade elétrica, Oxigênio Dissolvido (OD) e STD foram determinadas por potenciometria em uma sonda multiparamétrica HI9828 da HANNA®, previamente calibrada.

Uma alíquota de efluente bruto foi colocada em um Becker de 100 mL e em seguida foram aferidos os resultados por meio da sonda multiparamétrica.

4.3.4. Determinação da cor

A cor foi determinada por espectrofotometria no equipamento DR2800 da HACH®, previamente calibrada. As amostras foram classificadas quanto a o parâmetro cor em: cor aparente e cor verdadeira.

Para a determinação da cor aparente foi selecionada uma alíquota de 25 mL de efluente bruto e colocada em cubetas específicas para a leitura do aparelho.

Para a determinação da cor verdadeira, as amostras de lixiviados foram previamente filtradas em membrana HA de celulose 47 mm de diâmetro, 0,45 micra de porosidade, lisa e isenta de triton, com o auxílio de uma bomba a vácuo.

Quando os valores estiveram acima do limite de detecção do equipamento, adotou-se a diluição padrão de 1:10 e refeita novamente o procedimento de leitura no aparelho.

4.3.5. Determinação dos sólidos sedimentáveis

Os SS foram determinados após repouso de 01 hora de 01 L de efluente bruto em Cone de Imhoff.

4.3.6. Determinação dos sólidos totais dissolvidos

STD foram determinadas por potenciometria em uma sonda multiparamétrica HI9828 da HANNA®, previamente calibrada.

Quando os valores estiveram acima do limite de detecção do equipamento, adotou-se a diluição padrão de 1:10 e refeita novamente o procedimento de leitura no aparelho.

4.3.7. Determinação dos sólidos totais em suspensão

STS foram determinados por espectrofotometria no equipamento DR2800 da HACH®.

Quando os valores estiveram acima do limite de detecção do equipamento, adotou-se a diluição padrão de 1:10 e refeita novamente o procedimento de leitura no aparelho.

4.3.8. Determinação da turbidez

Turbidez foi determinados por espectrofotometria no equipamento DR2800 da HACH®.

Quando os valores estiveram acima do limite de detecção do equipamento, adotou-se a diluição padrão de 1:10 e refeita novamente o procedimento de leitura no aparelho.

4.3.9. Determinação do carbono total

Os teores de CT das amostras foram determinados por um Analisador de Carbono da marca Elementar, modelo Vario TOC Cube.

Foram utilizadas para cada análise alíquotas de 15 mL de efluente bruto. Por se tratar de um equipamento sensível adotou-se a diluição padrão de 1:2 para o procedimento de leitura no aparelho.

4.3.10. Determinação dos íons

Para a análise dos Íons NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg_2^+ e Ca_2^+ foi utilizada cromatografia de íons, em um sistema ICS2000DUAL (DIONEX®, USA).

As amostras de efluente bruto foram previamente filtradas em membrana HA de celulose 47 mm de diâmetro, 0,45 micra de porosidade, lisa e isenta de triton, com o auxílio de uma bomba a vácuo.

Após este procedimento, adotou-se como padrão a diluição do efluente a proporção de 1:100 para o procedimento de leitura no equipamento.

4.4. TRATAMENTO DO EFLUENTE

Os ensaios de tratabilidade dos lixiviados de resíduos de madeira foram realizados no Laboratório de Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia Química, na Universidade Federal do Pará.

O tratamento proposto se deu em duas etapas distintas: (a) coagulação/floculação e (b) oxidação química com permanganato de potássio. Os procedimentos descritos a seguir foram realizados em duplicata, sendo que os resultados das corridas serão expressos por meio de média simples dos valores encontrados. Os parâmetros analisados antes e pós tratamento foram: DQO, pH, cor, turbidez, STD e condutividade elétrica.

A eficiência dos processos de tratamento foi determinada de acordo com a equação (VON SPERLING, 1996):

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100$$

Onde:

E – Eficiência de remoção em porcentagem;

C – Concentração final do parâmetro para determinado tempo;

C_0 – Concentração inicial do parâmetro analisado;

4.4.1. Coagulação/Floculação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados no equipamento *Jar Test*, Modelo 218/LDB, Fabricante Nova Ética, Brasil.

O agente floculante escolhido para os experimentos foi o sulfato de alumínio hidratado PA ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$), marca VETEC na forma granular.

Após testes preliminares em amostras de lixiviados de madeira provenientes do Experimento B, observou-se os melhores resultados para o processo quando se utilizou de uma solução de sulfato de alumínio $7,50 \text{ mg.L}^{-1}$. Não houve a necessidade de ajuste de pH no processo, sendo mantido o valor das amostras de efluente, que era de 8,65, determinada por meio de um Potenciômetro, modelo pH-21, marca HANNA, Brasil.

Após determinação da concentração ideal de sulfato de alumínio, tratou-se 1 litro de efluente da seguinte forma: inicialmente adotou-se uma agitação rápida (150 rpm) por um período de 1 minuto, para facilitar a solubilização total do coagulante, posteriormente adotou-se uma rotação lenta (10 rpm) para que a formação dos flocos fosse facilitada. O tempo de agitação lenta foi de 40 minutos.

Após esse procedimento as amostras foram filtradas por meio de papel filtro WHATMAN, 150 mm, sendo armazenado sobrenadante e desprezado o filtrado.

4.4.2. Oxidação com permanganato de potássio

O agente oxidante escolhido para os experimentos foi o Permanganato de Potássio PA (KMnO_4), marca Synth Produtos para Laboratórios Ltda na forma granular. Após testes preliminares em amostras de lixiviados de madeira provenientes do Experimento B, observaram-se os melhores resultados para o processo quando se utilizou de uma solução de permanganato de potássio $31,64 \text{ mg.L}^{-1}$.

Após determinação da concentração ideal de permanganato de potássio para o processo de oxidação química, adotou-se o seguinte procedimento: o pH do efluente previamente tratado por meio da coagulação/floculação foi ajustado para 2,38, adicionando-se 10 gotas de Ácido Sulfúrico Concentrado PA, marca MERCK, na solução, e em seguida foi adicionada a quantidade previamente estabelecida de permanganato de potássio.

Para o acompanhamento do comportamento dos parâmetros durante o processo de oxidação foram determinados os tempos de reação 1, 5, 10, 20, 40, 60, 100 e 120 minutos. Para tanto, foram distribuídas 16 alíquotas (duplicatas), de 50 mL cada, em beckeres de 125 mL e levados a uma mesa agitadora CERTOMAT[®] MO, Biotech International, com agitação de 150 rpm. Após cada tempo estabelecido, as soluções foram filtradas por meio de papel filtro WHATMAN, 150 mm, sendo armazenado sobrenadante e desprezado o filtrado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Devido a diferentes condições existentes nos pátios de estocagem de toras de madeira e resíduos, tipo de indústria, espécies de árvore, a quantidade de água que entrou em contato com a madeira, idade do efluente, temperatura ambiente, dentre outros fatores, os estudos científicos têm chegado a diferentes conclusões a respeito do potencial de poluição dos efluentes decorrentes das indústrias de base florestal. Por isso generalizações sobre as características dos lixiviados de madeira são feitas com dificuldade (ZENAITIS & DUFF, 2002; WOODHOUSE, 2003; HEDMARK & SCHOLZ, 2008).

Os resultados apresentados neste estudo, no geral, apresentaram-se próximos ou abaixo, dos valores encontrados em trabalhos de caracterização deste tipo de efluente, ao se observar a Tabela 1, já apresentada.

A carga orgânica do efluente estudado, representada principalmente pelos valores de DBO, DQO e OD é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de DBO, DQO e OD de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.

Amostras	Geração (dias)	DBO (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	OD (mg.L ⁻¹)
A-01	0	204	1.224	3,66
A-02	01	234	1.577	5,16
A-03	05	294	1.695	4,62
A-04	10	310	3.096	5,43
A-05	20	93	1.394	3,14
A-06	30	90	2.611	2,89
A-07	45	20	1.987	3,44
A-08	60	78	1.762	5,56
A-09	75	117	1.193	2,34
A-09-2	80	17	1.390	2,38
A-10	90	38	857	5,02
B-01	-	134	3.161	2,65
B-02	-	113	1.348	2,63
B-03	-	117	1.478	0,63

Os valores de DBO encontrados variaram de 17-310 mg.L⁻¹, no experimento A, e 113-134 mg.L⁻¹ no experimento B, estando de acordo com os trabalhos de FIKART (2002) e WOODHOUSE & DUFF (2004), que obtiveram valores variando de 43-263 mg.L⁻¹ e 25-745 mg.L⁻¹, respectivamente.

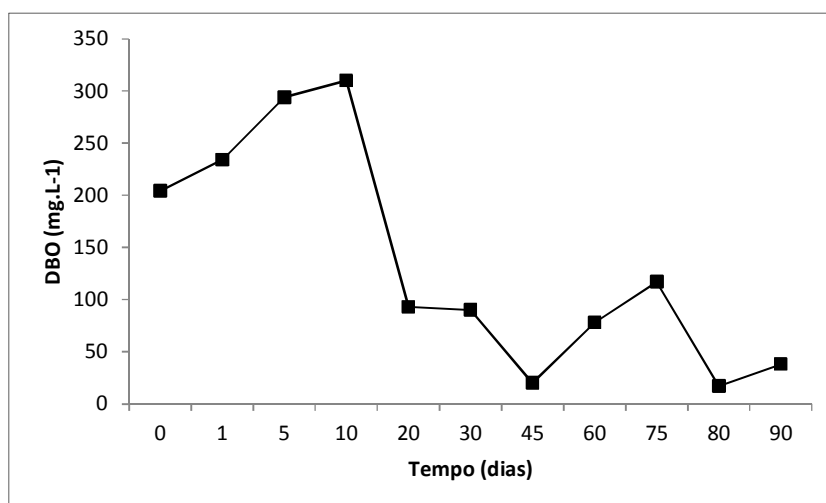
MCDUGALL (2002) ao realizar o monitoramento de 05 indústrias de base florestal, British Columbia, ao analisar 72 amostras obtiveram valores de DBO variando de 23-1800 mg.L-1, porém a média desses valores foi de 157 mg.L-1, estando desta forma próximos aos dados obtidos nesta pesquisa.

TAYLOR *et al.* (1996) em seus experimentos produziram em laboratório chorume de madeira, com metodologia similar a deste trabalho, e verificaram valores de DBO maiores que 2.600 mg.L-1.

MASBOUGH (2002), em seus ensaios sobre a efetividade do tratamento de lixiviados por meio de pântanos alagados construídos, analisou amostras nos anos de 2000 e 2001, que apresentaram valores médios de DBO 7.405 mg.L-1 e 7.786 mg.L-1, respectivamente. TAYLOR & CARMICHAEL (2003) também verificaram valores elevados de DBO, que variaram de 500–5.000 mg.L-1.

Foi verificado um comportamento regular dos valores de DBO quando comparada aos tempos de geração, onde se verificou um aumento gradativo até os primeiros 20 dias de geração, seguido de uma grande diminuição nos valores após esse período (Gráfico 2). Pode-se atribuir o fato à possibilidade do surgimento de condições que favoreceram de degradação biológica nos frascos onde o efluente foi gerado.

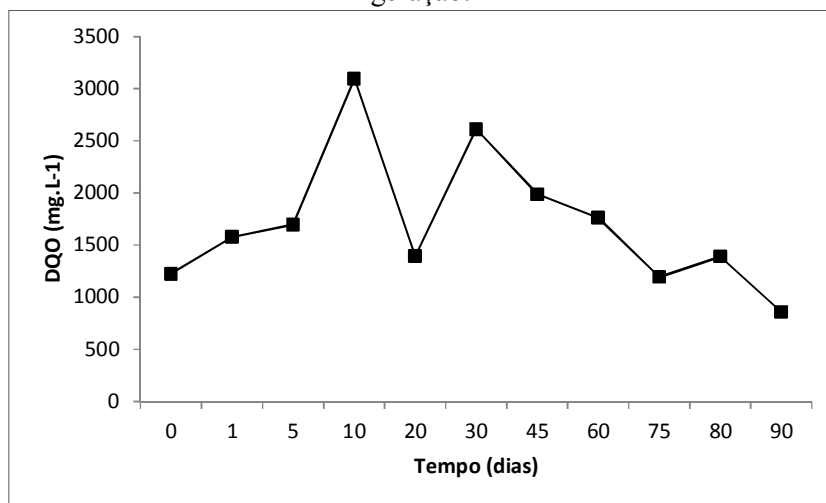
Gráfico 2 – Comparação dos valores de concentrações de DBO com os tempos de geração.



O mesmo foi observado por TAYLOR & CARMICHAEL (2003), que relataram uma diminuição significativa de DBO, em lixiviados de madeira armazenados em um recipiente sob condições anóxicas, após 10 a 12 dias.

Os valores de DQO verificados nesta pesquisa foram considerados extremamente altos, variando de 857-3.096 mg.L⁻¹ no experimento A (Gráfico 3) e 1.348-3.161 mg.L⁻¹ no experimento B, estando de acordo com estudos anteriores realizados. (TAYLOR *et al.*, 1996; DEHOOP *et al.*, 1997; MCDOUGALL, 2002; MASBOUGH, 2002; ZENAITIS & DUFF, 2002; TAYLOR & CARMICHAEL, 2003; MASBOUGH *et al.*, 2005; WOODHOUSE & DUFF, 2004; DUFF *et al.*, 2008 e HEDMARK, 2009).

Gráfico 3 – Comparação dos valores de concentrações de DQO com os tempos de geração.



TAO *et al.* (2005) verificaram valores de DQO superiores, que variaram de 12.559–14.254 mg.L⁻¹.

Igualmente ao comportamento da DBO observa-se que após 20 dias de geração do lixiviado ocorreu uma diminuição gradativa dos valores de DQO, que pode ser explicado pelo processo de mineralização da matéria orgânica por meio da atividade bacteriana, em meio anóxico, (fundo do frasco).

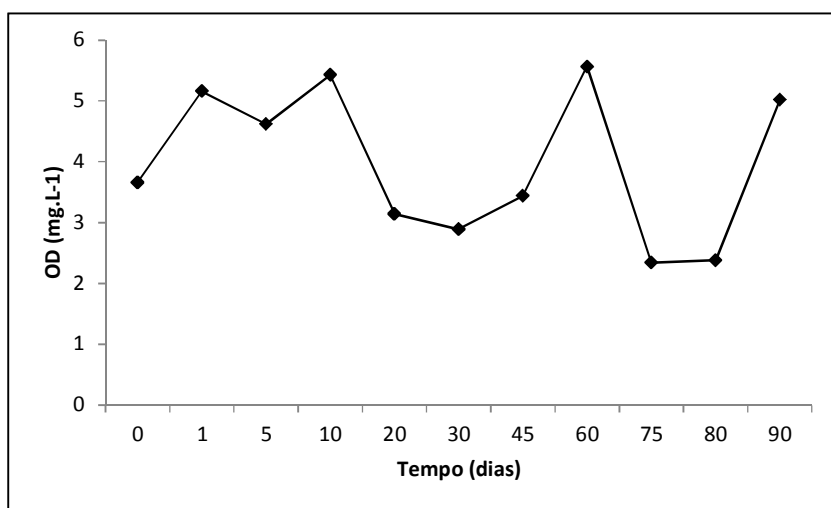
TAYLOR *et al.* (1996) observou que com o passar do tempo os valores de DQO, T& L e ácidos graxos voláteis começou a diminuir em cerca de 1, 1,5 e 1,5 anos, respectivamente, depois de cessar a colocação de resíduos de madeira novos nas pilhas.

A DQO está atribuída principalmente a taninos e ligninas, ácidos graxos voláteis, além de compostos orgânicos dissolvidos não identificados, que para TAYLOR *et al.* (1996) correspondem juntos por 43 a 73% da DQO presente no efluente. Caracterização de extrativos de madeira (GABRIELII *et al.*, 2000; Sun *et al.*, 2001) sugere que os

compostos orgânicos dissolvidos presente nos lixiviados é constituída principalmente por hemicelulose.

Os valores de OD variaram de 2,34-5,56 mg.L⁻¹, no experimento A (Gráfico 4) e 0,63-2,65 mg.L⁻¹ no experimento B. Ao se analisar o comportamento dos valores de OD, observa uma queda após o 20º dia de geração, possivelmente por conta da degradação da matéria orgânica biodegradável presente no efluente para o mesmo período. Após esse período, observa-se que os valores aumentam e diminuem aleatoriamente.

Gráfico 4 – Variação dos valores de OD com o tempo de geração.

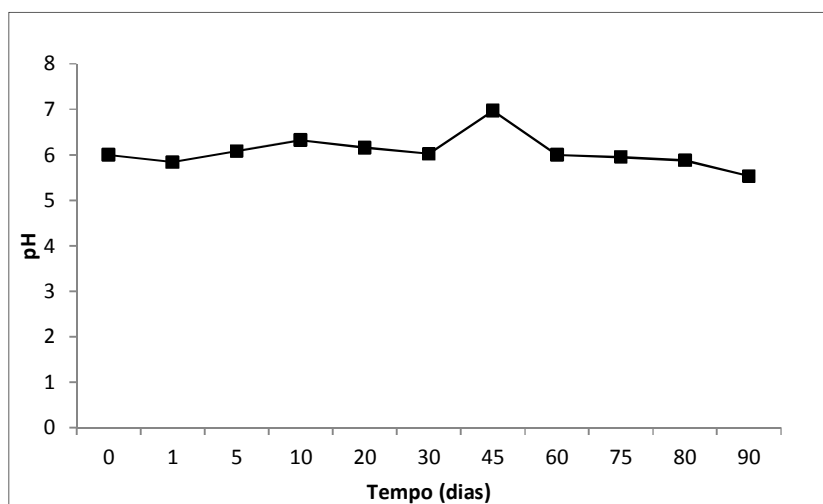


As amostras apresentaram-se levemente ácidas, com valores variando de 5,53-6,97 (Gráfico 5) no experimento A, e 5,41-6,04 no experimento B. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de FIKART (2002); ZENAITIS & DUFF (2002); TAYLOR & CARMICHAEL (2003) e WOODHOUSE & DUFF (2004) que ao caracterizarem lixiviados encontraram faixas de pH que variaram de 4,85-7,7.

Os resultados de pH obtidos nesta pesquisa estão em desacordo com os trabalhos de MASBOUGH (2002) e TAO *et al.* (2005) e, que ao analisarem efluentes oriundo de pilhas de resíduos de madeira encontraram valores de pH extremamente ácidos, variando de 3,18-3,54 e 3,4-3,7, respectivamente.

Frequentemente estes efluentes apresentam um pH baixo, devido à degradação de compostos orgânicos em ácidos orgânicos e dióxido de carbono, que reagem com água para produzir ácidos carbônicos (SAMIS *et al.*, 1999).

Gráfico 5 – Comparação dos valores de pH com os tempos de geração.



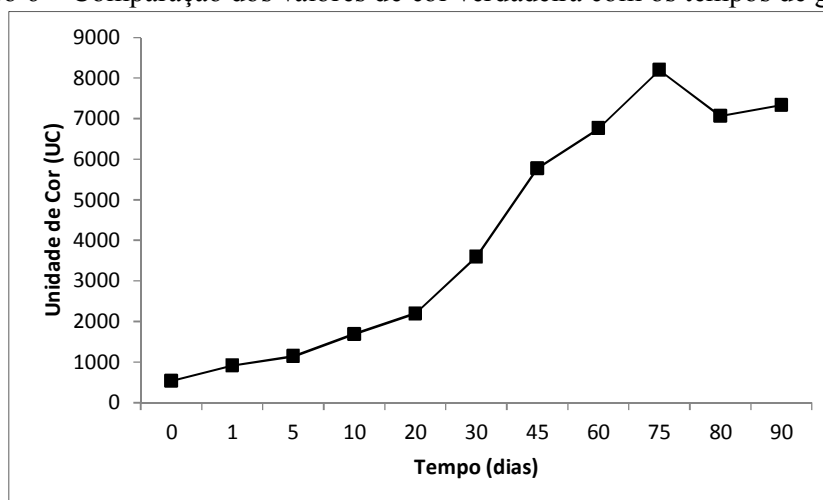
As amostras analisadas, em ambos experimentos, apresentaram cor âmbar e odor forte característico de madeira, que se intensificava de acordo com o tempo de maturação da solução estudada.

O Gráfico 6 apresenta o comportamento do parâmetro cor verdadeira com o decorrer do tempo, no experimento A.

Os valores para cor aparente variaram de 4.195-13.970 UC no experimento A e 4.119-10.720 UC no experimento B. Os valores de cor verdadeira encontrados foram 534-8.195 UC no experimento A, e 3.131-9.400 no experimento B.

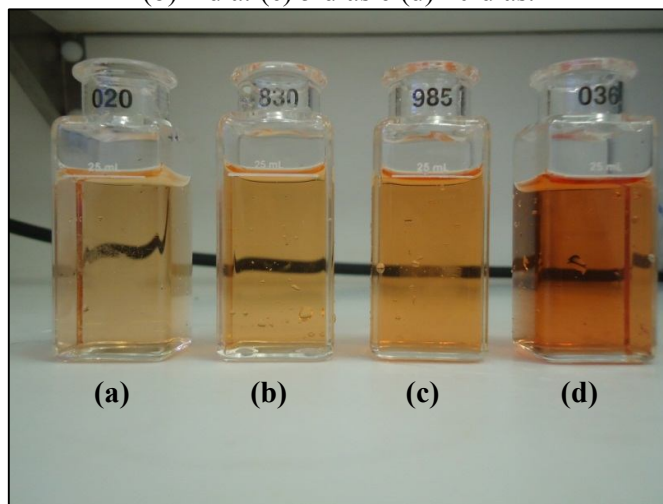
Estes resultados estão de acordo com as observações de TAO *et al.* (2005) que verificou que lixiviados novos apresentam coloração âmbar claro, e que, com o passar do tempo, estes tornam-se mais escuros, até adquirirem coloração negra.

Gráfico 6 – Comparação dos valores de cor verdadeira com os tempos de geração.



Na Fotografia 7 pode-se verificar mais evidentemente o aspecto visual da evolução dos valores de cor verdadeira (experimento A) dos lixiviados produzidos em laboratório nos períodos de 0, 1, 5 e 10 dias. A partir deste período as alterações visuais foram mais discretas.

Fotografia 7 – Evolução visual do parâmetro cor verdadeira para os períodos (a) 0 dias; (b) 1 dia. (c) 5 dias e (d) 10 dias.



Fonte: Próprio autor

Lixiviados de resíduos de madeira são formados por uma mistura de inúmeros compostos orgânicos dissolvidos tais como fenóis, ácidos resínicos, tanino e lignina e ácidos graxos voláteis, dentre outros compostos desconhecidos. (BORGHA *et al.*, 1996; DEHOOP *et al.*, 1997; FIELD *et al.*, 1988, TAO *et al.*, 2005; TAYLOR *et al.*, 1996, WANG *et al.*, 1999).

O ácido hexanóico pode ser responsável pela coloração ligeiramente amarelada. Tanino, lignina e substâncias húmicas são compostos altamente coloridos que parecem ser a fonte principal de cor deste tipo de efluente (TAO *et al.*, 2005).

A série de sólidos presentes nas amostras analisadas é apresentada na Tabela 4.

Não foram observadas variações nos valores de SS no decorrer do tempo, devido às amostras serem preparadas com a mesma quantidade de resíduo de madeira, e este se composto de granulometria uniforme (experimento A). Os valores variaram de 10-21 mL.L⁻¹. Não foram observados SS no efluente produzido no experimento B.

Tabela 4 – Valores de SS, STS, STD e turbidez de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.

Amostras	Geração (dias)	SS (mL.L ⁻¹)	STS (mg.L ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Turbidez (UT)
A-01	0	23	1.019	31	93,70
A-02	01	21	1.080	47	132,40
A-03	05	21	1.021	52	173,90
A-04	10	16	1.330	49	177,50
A-05	20	22	597	45	182,70
A-06	30	10	760	46	191,10
A-07	45	21	993	54	152,90
A-08	60	20	716	53	200,20
A-09	75	18	744	49	214,30
A-09-2	80	22	745	46	183,10
A-10	90	21	486	64	638,50
B-01	-	-	63	640	10
B-02	-	-	104	102	33,4
B-03	-	-	84	96	29,9

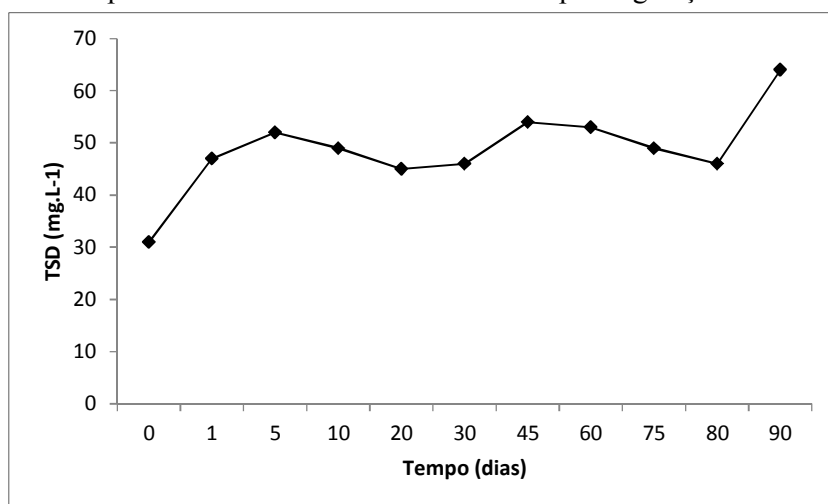
Os valores de STS variaram de 486-1330 mg.L⁻¹ (experimento A) próximo dos valores verificados por FIKART (2002) e WOODHOUSE & DUFF (2004) que foram de 65-2.205 mg.L⁻¹ e 36-1407 mg.L⁻¹, respectivamente. Porém destaca-se que os valores encontrados para o experimento B foram muito inferiores, variando de 63-104 mg.L⁻¹, devido a retenção natural dos sólidos do efluente ao percolar pela pilha de resíduos estudada.

DOIG *et al.* (2006) caracterizou os sedimentos presentes nos lixiviados e chegou a conclusão que trata-se de partículas suspensas e coloidais de origem orgânica, responsáveis principalmente pelos elevados valores de DQO.

DEHOOP *et al.* (1997) e FIKART (2002) recomendam a remoção de STS para redução de DQO e toxicidade dos lixivados de madeira.

Os valores de STD variaram de 31-64 mg.L⁻¹ no experimento A, e 96-640 mg.L⁻¹ no experimento B. Foram observados um aumento gradual dos valores de STD no decorrer do tempo (Gráfico 7), devido principalmente a solubilização de compostos orgânicos solúveis presentes na madeira, definidos como extrativos vegetais constituídos principalmente de compostos fenólicos, terpenóides e ácidos alifáticos (SAMIS *et al.*, 1999).

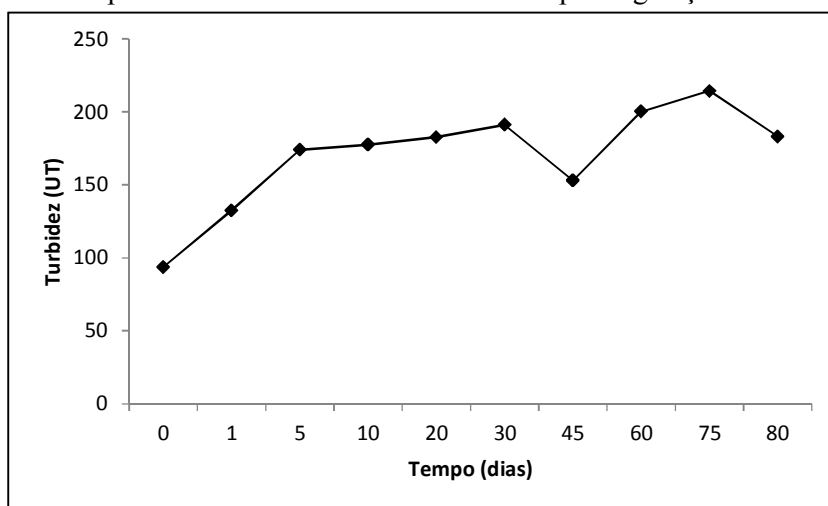
Gráfico 7 – Comparação dos valores de STD de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório com o tempo de geração.



Os valores de turbidez variaram de 93,70-638,50 UT, experimento A, e 10-33,4 UT, experimento B. Foram observados um aumento gradual dos valores de turbidez no decorrer do tempo (Gráfico 8), devido principalmente a concentração de cor e aumento de sólidos suspensos.

Foi desconsiderado o valor encontrado para a amostra A-10, devido a interferências externas ou erros experimentais.

Gráfico 8 – Comparação dos valores de turbidez de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório com o tempo de geração.



O material suspenso presente no efluente pode ter um impacto negativo sobre a vida vegetal e animal, devido à turvação da água e sedimentação em substratos (SCHOLZ, 2006).

Os valores de carbono total, diferenciados em carbono orgânico e inorgânico, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de CT, COT, CIT de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.

Amostras	Geração (dias)	CT (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	CIT (mg.L ⁻¹)
A-01	0	215,84	210,76	5,08
A-02	01	352,39	341,64	8,42
A-03	05	377,80	368,76	9,04
A-04	10	425,19	415,66	9,53
A-05	20	-	-	-
A-06	30	2,61	2,03	0,69
A-07	45	2,30	2,48	0,65
A-08	60	2,47	1,98	0,62
A-09	75	184,68	182,45	2,22
A-09-2	80	170,93	167,66	3,26
A-10	90	-	-	-
B-01	-	2,63	2,08	0,70
B-02	-	278,63	244,58	34,05
B-03	-	289,40	274,53	14,87

*Média desconsiderando os valores encontrados para as amostras: A-05 a A-08, A-10 e B-01.

Não foi possível a determinação dos resultados de CT, COT e CIT para as amostras A-05 e A-10, devido a problemas com o equipamento. Os resultados encontrados para as amostras A-06, A-07, A-08 e B-01, foram desconsideradas por apresentarem valores muito abaixo da média, sendo atribuídas a problema de calibração do equipamento utilizado nas análises.

Os valores de CT variaram de 170,93-425,19 mg.L⁻¹, no experimento A, e 278,63-289,40 mg.L⁻¹, no experimento B. Os valores de COT variaram de 167,66-415,66 mg.L⁻¹, no experimento A, e 244,58-274,53 mg.L⁻¹, no experimento B. Os valores de CIT variaram de 2,22-9,53 mg.L⁻¹, experimento A, e 14,87-34,05,19 mg.L⁻¹, no experimento B. De acordo com estes resultados verifica-se que 97% dos compostos carbonáceos presentes nos lixiviados produzidos no experimento A são de origem orgânica. No experimento B esse valor é de 91,39%.

Os valores dos principais íons identificados nas amostras analisadas são apresentados na Tabela 6. Não foram determinados valores de íons para o efluente produzido no experimento B.

Tabela 6 – Valores dos principais íons de lixiviados de resíduos de madeira produzidos em laboratório.

Amostras	NH ₃ (mg.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	K ⁺ (mg.L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)
A-01	23,44	0,02	0,98	28,46	ND*	ND*	ND*	6,04
A-02	20,39	0,01	14,73	24,76	ND*	ND*	ND*	5,17
A-03	505,20	50,12	50,05	613,46	ND*	ND*	ND*	348,57
A-04	37,64	ND*	20,00	45,71	ND*	ND*	ND*	143,74
A-05	30,51	ND*	37,95	37,05	ND*	ND*	ND*	105,32
A-06	15,95	0,68	20,95	19,37	ND*	ND*	ND*	3,09
A-07	0,01	0,83	0,79	0,02	0,74	0,56	0,14	2,19
A-08	57,21	8,60	167,58	69,47	158,35	25,44	11,04	85,10
A-09	5,13	6,22	161,99	313,25	276,50	40,49	12,04	23,77
A-09-2	8,60	10,45	34,23	353,45	287,46	33,23	16,72	45,32
A-10	0	0	0,16	0,12	2,44	0,24	0,1	0,19

*ND – Não detectável.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados deste estudo (médias) em comparação com os padrões de lançamento de efluentes, de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011.

Tabela 7 – Comparação dos resultados de caracterização de lixiviados de madeira produzidos em laboratório com os padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

Parâmetros	Valores médios encontrados	Padrões CONAMA 430/2011)
pH	5,53 – 6,97	5,0 – 9,0
SS (mL.L ⁻¹)	19,55	1
STD (mg.L ⁻¹)	48,73	500
Cor verdadeira (mg Pt/L)	4.110	75
Turbidez (UNT)	212,75	100
DBO (mg.L ⁻¹)	141,70	Remoção de 60%
OD (mg.L ⁻¹)	3,98	> 5
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	64,01	3,7
Nitrato (mg.L ⁻¹)	46,31	10
Sulfato (mg.L ⁻¹)	136,83	250

No geral, os valores verificados estão acima dos padrões para lançamento de efluentes, segundo a Resolução CONAMA 430/2011, principalmente no que diz respeito a carga orgânica, representando desta forma, potencial poluidor se lançado in natura em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos.

Foram observadas relações de tendência em alguns dos parâmetros analisados em relação ao tempo de geração ou idade do efluente. O comportamento da DBO e DQO foram considerados similares, onde observou-se um incremento nos valores até os 20 primeiros dias, seguido de uma significativa queda dos valores após esse período.

Observa-se ainda, baseando-se em outros estudos, que há uma tendência de diminuição dos valores destes parâmetros com o passar do tempo (2 a 10 anos).

Em relação ao pH, verificou-se que os valores permaneceram constantes para o período estudado. Observou-se ainda um incremento nos valores de cor para o efluente estudado, tornando-o mais escuro e opaco com o passar do tempo. Em relação aos valores de STS, STD e turbidez, no geral, apresentaram tendência de aumento com o passar do tempo.

Segundo TAO *et al.* (2005), em geral, o chorume "jovem" apresenta colocação âmbar, ácido, pobre em nutrientes, de demanda de oxigênio muito alta, e muito tóxico para a vida aquática, o chorume "mais velho" apresenta menor demanda de oxigênio, maiores concentrações de amônia, menos ácido e de coloração mais escura.

5.2. TRATAMENTO DO EFLUENTE

Os resultados obtidos após o efluente ser submetido ao processo de coagulação/floculação são apresentados na Tabela 8.

Logo que foi adicionado o coagulante ao efluente observou-se uma alteração na cor da solução, que passou gradativamente de escuro para âmbar. Verificou-se que após o processo houve uma eficiência de remoção de 20,95% dos valores de DQO, 43,31% nos valores de cor verdadeira, 40,45% nos valores de turbidez e 65,71% nos valores de STS.

Tabela 8 – Comparação dos resultados para os parâmetros antes e pós tratamento de coagulação/floculação.

Parâmetros	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Eficiência de redução (%)
DQO (mg.L ⁻¹)	1.885,50	1.490,50	20,95
Cor verdadeira (UC)	6.050,00	3.429,50	43,31
Turbidez (UT)	1.230,00	732,50	40,45
STS (mg.L ⁻¹)	156,00	53,50	65,71
pH	5,02	8,65	-
Condutividade	191,00	1.177,50	-
STD (mg.L ⁻¹)	134,00	824,00	-

Observou-se ainda um incremento significativo nos valores de STD e condutividade, provavelmente em decorrência da geração de subprodutos do processo, principalmente sulfatos (SO₄²⁻).

Os resultados obtidos após o efluente ser submetido ao processo de oxidação química por permanganato de potássio, em meio ácido, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação dos resultados para os parâmetros antes e pós tratamento de oxidação química com permanganato de potássio.

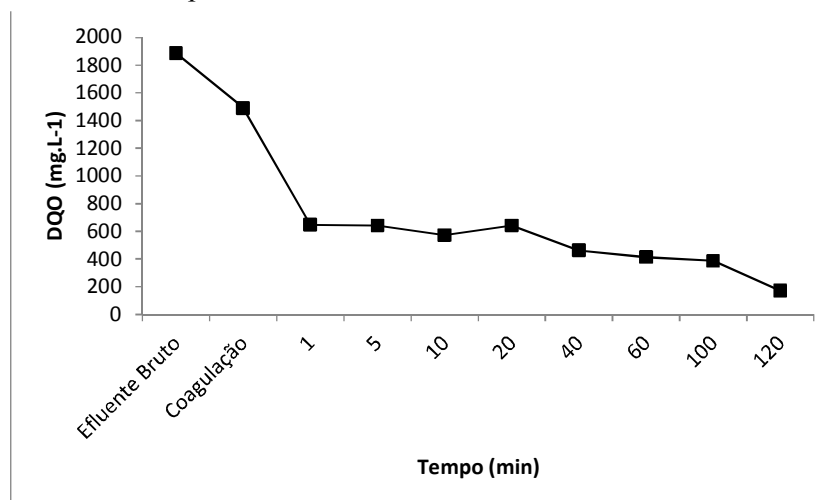
Parâmetros	Efluente (Coagulação/Floculação)	Efluente Tratado	Eficiência de redução (%)
DQO (mg.L^{-1})	1.490,50	171,00	88,53
Cor verdadeira (UC)	3.429,50	62,50	98,18
Turbidez (UT)	732,50	13,50	98,16
STS (mg.L^{-1})	53,50	0	100,00
pH	8,65	2,73	-
Condutividade	1.177,50	2.916	-
STD (mg.L^{-1})	824,00	2.041,50	-

Logo que foi adicionado o oxidante ao efluente observou-se uma alteração na cor da solução, que passou gradativamente de âmbar translúcido para marrom opaco. Importante frisar que não houve precipitação de sólidos. Estes foram removidos somente após filtração. Verificou-se que após o processo houve uma eficiência de remoção de 88,53% dos valores de DQO, 98,18% nos valores de cor verdadeira, 98,16% nos valores de turbidez e 100,00% nos valores de STS.

Da mesma forma, observou-se ainda um incremento significativo nos valores de STD e condutividade, provavelmente em decorrência da geração de subprodutos do processo.

No Gráfico 9 é apresentado o comportamento dos valores de DQO no decorrer dos processos de tratamento proposto.

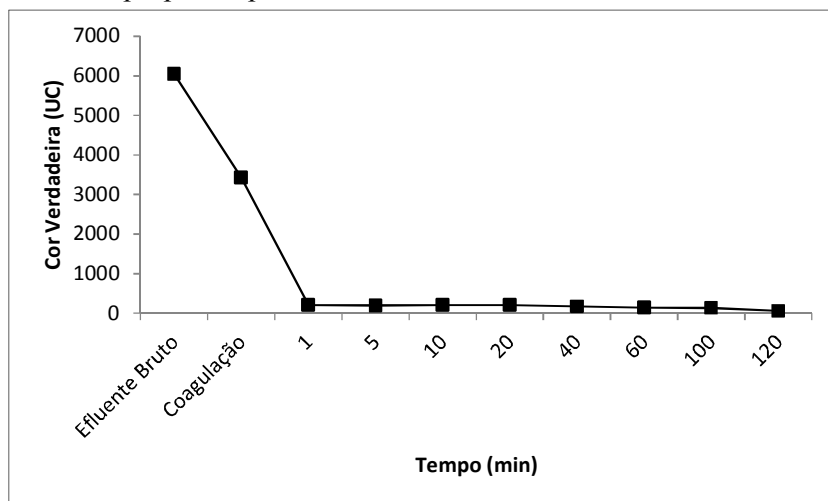
Gráfico 9 – Comportamento dos valores de DQO em relação aos tratamentos propostos para lixiviados de resíduos de madeira.



Verifica-se uma redução significativa (56,63%) nos valores de DQO do efluente logo no primeiro minuto de tratamento por meio da oxidação química, sendo mantida remoções mais discretas durante todo o período da reação.

No Gráfico 10 é apresentado o comportamento dos valores de cor verdadeira no decorrer dos processos de tratamento proposto.

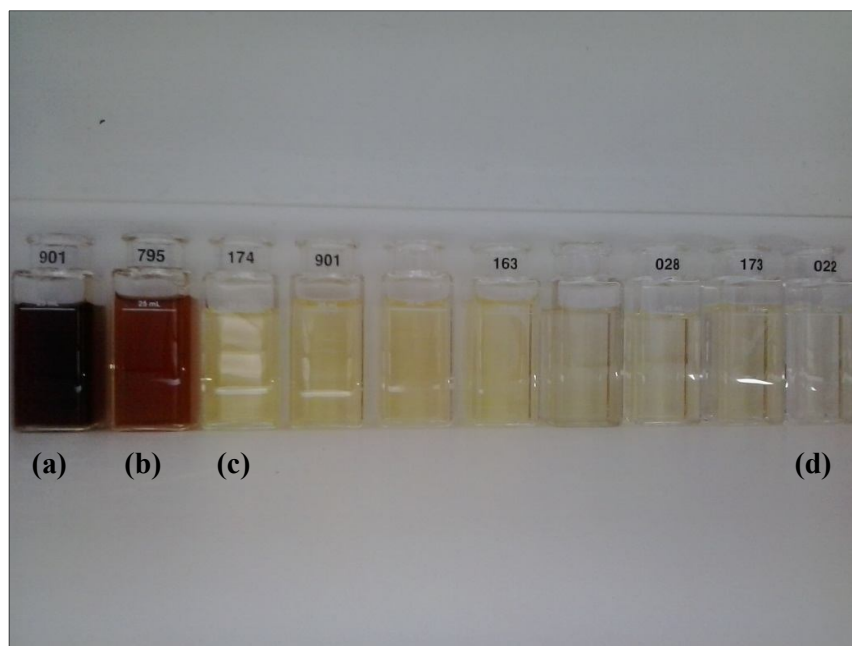
Gráfico 10 – Comportamento dos valores de cor verdadeira em relação aos tratamentos propostos para lixiviados de resíduos de madeira.



Verifica-se uma redução significativa (93,86%) nos valores de cor verdadeira do efluente logo no primeiro minuto de tratamento por meio da oxidação química, sendo mantida remoções mais discretas durante todo o período da reação.

A Fotografia 8 demonstras as alterações no parâmetro cor verdadeira durante os processos de tratamento do lixiviado em questão.

Fotografia 8 – Evolução visual do parâmetro cor verdadeira durante os processos de tratamento de lixiviados de resíduos de madeira.



Fonte: Próprio autor.

No frasco (a) observa-se a coloração escura do efluente bruto, que logo após o processo de coagulação/floculação (b) muda para âmbar translúcido. O processo é continuado com a oxidação química, onde observa-se que a coloração do frasco (c) ao (d) evolui de âmbar claro até incolor, respectivamente, após um tempo de 120 minutos de reação.

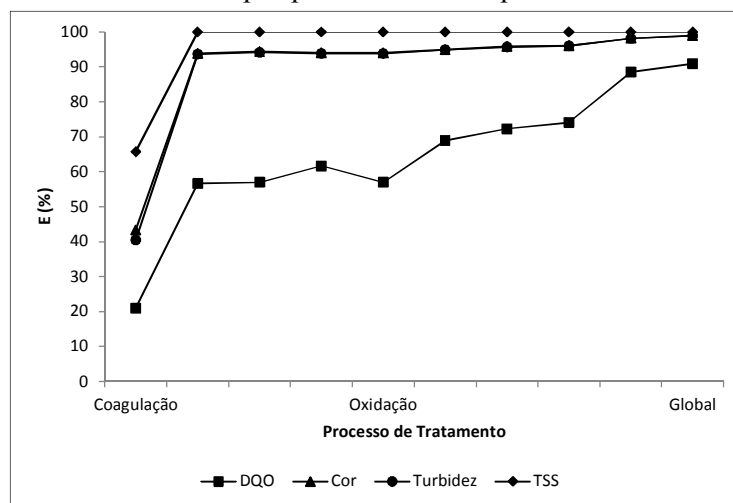
Na Tabela 10 são apresentados os comportamentos dos valores dos parâmetros analisados no tratamento proposto para o efluente estudado.

Tabela 10 – Evolução dos parâmetros analisados no tratamento de lixiviados de resíduos de madeira.

Parâmetros	Efluente Bruto	Coagulação/ Floculação	Oxidação Química (tempo em minutos)				
			1	10	40	60	120
DQO (mg.L ⁻¹)	1.885,50	1.490,50	646,50	571,50	462,50	413,00	171,00
Cor verdadeira (UC)	6.050,00	3.429,50	210,50	204,00	173,50	142,00	62,50
Turbidez (UT)	1.230,00	732,50	46,50	45,00	37,50	31,50	13,50
STS (mg.L ⁻¹)	156,00	53,50	0	0	0	0	0
pH	5,02	8,65	1,94	1,95	2,27	2,38	2,73
Condutividade	191,00	1.177,50	2.262,00	2.254,00	2.370,50	2.484,00	2.916,00
STD (mg.L ⁻¹)	134,00	824,00	1.583,50	1.577,50	1.659,50	1.738,50	2.041,50

Ao se analisar a eficiência da remoção da carga orgânica do efluente estudado (Gráfico 11) verifica-se que o processo global apresenta reduções de 90,93% dos valores de DQO, 98,97% nos valores de cor verdadeira, 98,90% nos valores de turbidez e 100,00% nos valores de STS.

Gráfico 11 – Eficiência de remoção de carga orgânica de lixiviados de resíduos de madeira por processos físico-químicos.



Na Tabela 11 são apresentados os resultados do tratamento proposto neste estudo em comparação com os padrões de lançamento de efluentes, de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011.

Tabela 11 – Comparação dos resultados do tratamento de lixiviados de madeira produzidos em laboratório com os padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

Parâmetros	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Padrões CONAMA 430/2011)
pH	5,02	2,73	5,0 – 9,0
Temperatura	21,99	22,27	Até 40 °C
STD (mg.L ⁻¹)	134,00	2.041,50	500
Cor verdadeira (mg Pt/L)	6.050,00	62,50	75
Turbidez (UNT)	1.230,00	0,00	100

Dentre os parâmetros monitorados durante o processo de tratamento de lixiviados de madeira produzidos em laboratório, por meio dos processos combinados de coagulação/floculação e oxidação química com permanganato de potássio em meio ácido, verifica-se que os mesmos encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, com exceção dos parâmetros pH e STD.

O incremento nos valores de pH e STD podem ser atribuídas aos subprodutos originados nos processos de coagulação/floculação e oxidação química, além da possibilidade de estar havendo excesso de reagentes na solução tratada.

Para que o efluente possa ser lançado, de acordo com a legislação ambiental vigente, verifica-se a necessidade de adição de alcalinizantes ao efluente antes do lançamento, a fim de que se enquadre a faixa de pH 5 – 9, estabelecida pela legislação ambiental aplicável, além da remoção de STD por meio processos de troca catiônica, leitos de carvão ativado e outros.

6. CONCLUSÕES

Os lixiviados de resíduos de madeira foram caracterizados com cor que variou de âmbar claro a negro, odor intenso característico, ligeiramente ácidos, com alta demanda de oxigênio e altas concentrações de sólidos suspensos e dissolvidos.

Os valores encontrados para os parâmetros DBO, OD, turbidez, sólidos suspensos e sedimentáveis encontram-se acima dos padrões de lançamentos para efluentes, de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011.

Foram observadas relações de tendência em alguns dos parâmetros analisados em relação ao tempo de geração ou idade do efluente. O comportamento da DBO e DQO foram considerados similares, onde observou-se um incremento nos valores até os 20 primeiros dias, seguido de uma significativa queda dos valores após esse período. Em relação ao pH, verificou-se que os valores permaneceram constantes para o período estudado. Observou-se ainda um incremento nos valores de cor, STS, STD e turbidez, que, no geral, apresentaram tendência de aumento com o passar do tempo.

O lixiviado de madeira produzido em laboratório apresentou características com potencial risco de poluição para os ecossistemas aquáticos, havendo desta forma, a necessidade de adoção de medidas que evitem sua geração nas indústrias de base florestal, além da escolha de um tratamento adequado para este efluente, quando ocorrer.

De acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa verifica-se que o efluente gerado apresenta características baixas de biodegradabilidade, devendo-se desta forma serem considerados métodos físico-químicos na escolha do tratamento adequado, como, por exemplo, coagulação/floculação, adsorção ou oxidação química.

Devido a estas características foi proposto um tratamento físico-químico para o chorume produzido, por meio da combinação dos processos de coagulação/floculação e oxidação com permanganato de potássio, que resultou, respectivamente, na remoção de DQO 20,95% e 88,53%, cor 43,31% e 98,18%, turbidez 40,45% e 98,16%, STS 65,71% e 100%, por processo. A eficiência global de remoção no tratamento proposto foi de 90,93% dos valores de DQO, 98,97% nos valores de cor verdadeira, 98,90% nos valores de turbidez e 100,00% nos valores de STS.

Após o tratamento proposto, verificou-se que os parâmetros analisados encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, com exceção dos parâmetros pH e STD, o que sugere a adoção de medidas como:

adição de alcalinizantes ao efluente antes do lançamento, além da remoção de STD por meio processos de troca catiônica, leitos de carvão ativado ou outros.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados deste trabalho possam contribuir para o conhecimento geral dos impactos ambientais provocados pela disposição inadequada de resíduos das indústrias de base florestal, principalmente no que diz respeito à geração de efluentes líquidos provenientes das pilhas de pó-de-serra, observa-se ainda a necessidade de estudos mais aprofundados a cerca do tema, pouco discutido no meio científico brasileiro, dentre os pode-se destacar:

- Estudo de caso em indústrias de base florestal que apresentam problemas quanto a geração de lixiviados de resíduos de madeira;
- Levantamento da situação ambiental das indústrias de base florestal no Estado do Pará e Brasil;
- Estudos sobre a caracterização de lixiviados de resíduos de madeira de espécies florestais da Amazônia;
- Estudos de quantificação de efluente produzido por uma pilha de resíduos de madeira;
- Outras propostas de tratamento para chorume de madeira;
- Verificação da efetividade de processos biológicos no tratamento de efluentes desta natureza, dentre outros.
- Otimização do processo de tratamento proposto neste estudo;
- Estimativa do custo financeiro do tratamento do efluente proposto, em escala industrial.

REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.849 – Apresentação de Projetos de Aterros Controlados de Resíduos Sólidos Urbanos - Procedimento**. Rio de Janeiro, Brasil, 1985.

_____. **NBR 10.004: Resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 1987.

ADIN, A., ASANO, T. The Role of Physical-Chemical Treatment in Wastewater Reclamation and Reuse. **Water Science and Technology**, v.37, n. 10, p. 79-90, 1998.

ADIN, A. Particle Characteristics: A Key Factor in Effluent Treatment and Reuse, **Water Science and Technology**, v.40, n. 4-5, p. 67-74, 1999.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanism of alum coagulation, **Journal AWWA**, v. 4, p. 210-216. Apr. 1982.

APHA, AWWA/ WEF (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21^a ed., Washington, D.C., Estados Unidos.

ARIMORO, F. O.; OSAKWE, E. I. The influence of sawmill wood wastes on the distribution and population of macroinvertebrates at Benin River, Niger Delta area, Nigeria. **Chemistry and Biodiversity**, 3, 578–592. 2006.

ARVIDSSON, S. **An ecotoxicological study of runoff from sprinkling of roundwood**). Masters Thesis, LITH-IFM-EX-05/1508-SE, Linkoping University. 2006.

AZEVEDO NETTO, J. M. de. **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água**, v. 2, CETESB, 1987.

BACELAR, H. A. da M. **Tratamento de lixiviados produzidos em aterro de resíduos sólidos urbanos por meio de evaporação forçada**. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, XVIII, 76 p.: il.; 29,7 cm. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

BAILEY, H. C., ELPHICK, J. R., POTTER, A., CHAO, E., KONASEWICH, D., ZAK, J. B. Causes of toxicity in stormwater runoff from sawmills. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 18, No. 7, pp. 1485–1491, 1999a.

BAILEY, H. C., ELPHICK, J. R., POTTER, A., ZAK, J. B. Research Note: Zinc toxicity in stormwater runoff from Sawmills in British Columbia. **Wat. Res.** Vol. 33, No. 11, pp. 2721-2725, 1999b.

BORGA, P.; ELOWSON, T.; LIUKKO, K. 1996. Environmental loads from water-sprinkled softwood timber: 1 Characteristics of an open and a recycling watering system. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 15 (6): 856–867.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 18. Ed, São Paulo: CETESB, 1993.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada a engenharia sanitária**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1978. 620p.

BRAND, M. A. 2000. **Rendimento do processo produtivo e energético da matéria-prima de uma indústria de base florestal**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

BRITO, E. O. Estimativa da produção de resíduos na indústria brasileira de serraria e laminação de madeira. **Revista da Madeira**, Curitiba, ano IV, n. 26, p. 34-39, 1995.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Operação e manutenção de E.T.A.** São Paulo: Secretaria de Obras Públicas, 1978.
CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011.

DANTAS FILHO, F. P. **Contribuição ao estudo para aplicação do pó de serrada madeira em elementos de alvenaria de concreto nãoestrutural**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, SP: [s.n.], 2004.

DE LIMA, S. R.; OLIVEIRA, G. S. de; MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, abr-jun, 2007.

DEHOOP, C. F.; EINSEL, D. A.; RO, K. S.; CHEN, S.; GIBSON, M. D.; GROZDITS, G. A. 1997. Storm water runoff quality of a Louisiana log storage and handling facility. **Lousiania Forest Products Laboratory**, 20: 1–12.

DIÁRIO DO PARÁ. **Santarém: Madeiras acusadas de poluir ambiente.** Jornal Diário do Pará, Belém, 24 de dezembro de 2010.

DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água, Rio de Janeiro. **ABES**, 1993. 2 v.

DI BERNARDO, L., (coordenador). **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta.** Projeto PROSAB 3, Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003.

DOBROVOLSKI, E. G. **Problemas, destinação e volume dos resíduos da madeira na indústria de serrarias e laminadoras da região de Irati-Pr.** Ponta Grossa, 1999. Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. 1999.

DOIG, P.; VAN POPPELEN, P.; BALDWIN, S. A. Characterization of particles in fresh and primary-treated log sort yard runoff. **Water Quality Research Journal of Canada**. v. 41, pp. 37–46. 2006.

DUFF, S. J. B.; FINNBOGASON, T. W.; LIAO, C. Treatment of log yard runoff with a continuous fixed film bioreactor. **Journal of Environmental Engineering and Science**. p327. 2008.

ESTEVEZ, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Interciência: 602p. 1998.

FIELD, J. A.; LEYENDECKERS, M. J. H.; ALVAREZ, R. S.; LETTINGA, G.; HABETS, L. H. A. The methanogenic toxicity of bark tannins and the anaerobic biodegradability of water-soluble bark matter. **Water Science and Technology**, 20: 219–240. 1988.

FIKART, A. **A comparative assessment of stormwater runoff from a coastal and interior log yard.** 2002. Thesis (Master Science) – Department of Resource Management and Environmental Studies, University of British Columbia. Vancouver, Canadá. 2002.

FONTES, P. J. P. de. **Auto-suficiência energética em serraria de Pinus e aproveitamento dos resíduos.** Curitiba, 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 1994.

GABRIELI, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W. G.; JAIN, R. K.; KENNE, L. Separation, canalization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. **Carbohydr. Polym.** 43, 367–374. 2000.

HACH. Hach Company. DR 2800 SPECTROPHOTOMETER PROCEDURES MANUAL. [Internet], June 2007 Ed. 2. 814 p. Disponível em: <http://www.hach.com/dr-2800-portable-spectrophotometer-with-lithium-ion-battery/product-downloads?id=7640439012>. 2007

HEDMARK, A. **Treatment of Log Yard Runoff: Purification in Soil Infiltration Systems and Constructed Wetlands**. Uppsala, 2009. Doctoral Thesis – Faculty of Forest Sciences, Department of Forest Products Swedish, University of Agricultural Sciences. 2009.

HEDMARK, A; SCHOLZ, M. Review of environmental effects and treatment of runoff from storage and handling of wood. **Biores Tech** 99(14):5997–6009. 2008.

HILLIG, E.; SCHNEIDER, V. E.; WEBER, C.; TECCHIO, R. D. Resíduos de madeira da indústria madeireira – caracterização e aproveitamento. **XXVI ENEGEP**. pp 1–7. Fortaleza. 2006.

IBDF/DPq – LPF. Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal. **Madeiras da Amazônia, características e utilização. Estação Experimental de Curuá-Una**. Vol. 2. 1998.

IMAZON. **Fatos Florestais da Amazônia 2010**. Denys Pereira; Daniel Santos; Mariana Vedoveto; Jayne Guimarães; Adalberto Veríssimo. 124p. Belém – PA. 2010.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da Oxidação Química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Cadernos Temático. Vol 1. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. Campinas. São Paulo. 2004.

JONSSON, M. **Wet storage of round wood**. PhD Thesis. Acta Universitatis Agriculturae Sueciae – Silvestria, vol. 319. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden. 2004.

JONSSON, M.; DIMITRIOU, I.; ARONSSON, P.; ELOWSON, T. Treatment of log yard runoff by irrigation of grass and willows. **Environmental Pollution**. v. 139, pp. 157–166. 2006.

JONSSON, M.; DIMITRIOU, I.; ARONSSON, P.; ELOWSON, T. Effects of soil type, irrigation volume and plant species on treatment of log yard run-off in lysimeters. **Water Research**. v. 38, pp. 3634–3642. 2004.

JONSSON, M. The importance of debarking in mitigating the leaching of pollutants from common Swedish tree species submerged in water. **The Japan Wood Research Society**, 58: 251–258. 2012.

KURODA, E. K. **Avaliação da filtração direta ascendente em pedregulho como pré-tratamento em sistemas de dupla filtração**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

LEVINE, A. D.; TCHOBANOGLOUS, G.; ASANO, T. Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. **Water Research**, v.25, n.8, p. 911 – 922, 1991.

LIMA, E. G. de; SILVA, D. A. da. Resíduos gerados em indústrias de móveis de madeira situadas no pólo moveleiro de Arapongas-Pr. **Floresta**, Curitiba, 35 (1): 105–116. 2005.

MAF. Ministry of Agriculture and Food. **Woodwaste Use In Agriculture – Precautions**. Environmental Factsheet. Order N°. 655.000-1. Agdex: 540/382. July 1992

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC. **Uso da madeira para fins energéticos**. Compilado por Waldir Resende Penedo. Belo Horizonte, 1980, 158p. p. 9-26.

MASBOUGH, A. **Effectiveness of constructed wetlands in wood leachate treatment**. MSc. Thesis, the University of British Columbia, Vancouver, Canada, 2002.

MASBOUGH, A.; FRANKOWSKI, K.; HALL, K. J.; DUFF, S. J. B. The effectiveness of constructed wetland for treatment of woodwaste leachate. **Ecological Engineering**. v. 25, pp. 552–566. 2005.

MCDUGALL, S. **Assessment of log yard runoff in Alberta, preliminary evaluation**. Alberta Environmental Protection. 1996.

MCDUGALL, S. **Assessment of log yard runoff in Alberta, results of monitoring program 1996-1998**. Southern Region, Approvals Group, Alberta Environment. 2002.

MELO, L. E. L.; SILVA, C. J.; LOPES, K. V.; BRITO, P. G. M.; SANTOS, I. S. Resíduos de Serraria no Estado do Pará: Caracterização, Quantificação e Utilização Adequada. **Floresta e Ambiente**, 19(1):113-116. 2012

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse**. 4th edition. New York: McGraw Hill Inc. 2003.

MOORE, K. **Wood waste leachate characterization study**. Industrial Section, Lower Mainland Region, British Columbia Environment, Surrey, BC, Canada. 1992.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. 2. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 187 p.

NCASI. Storm water from log storage sites: A literature review and case study. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc. New York, USA. **NCASI Technical Bulletin: No. 637**. 1992.

OLANDOSKI, D. P. **Rendimento, resíduos e considerações sobre melhorias no processo em indústria de chapas compensadas**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 2001.

ORBAN, J. L.; KOZAK, R. A.; SIDLE, R. C.; DUFF, S. J. B. Assessment of relative environmental risk from log yard runoff in British Columbia. **The Forestry Chronicle**. v. 78, pp. 146–151. 2002.

PEASE, B. C. **Effects of log dumping, rafting on the marine environment of southeast Alaska**. Fisheries Research Institute – USDA. Forest Service General – University of Washington, Seattle. Technical Report. Pub #: PNW-22. Seattle, WA, USA. 58pp. 1974.

PEEK, R. D.; LIESE, W. The effect of wet storage of windthrown timber on water quality. **Forstwissenschaftliches Zentralblatt**, 96(6), 348-357. 1977.

PHILLIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

PILGARD, A.; TREU, A.; VAN ZEELAND, A. N. T.; GOSSELINK, R. J. A.; WESTIN, M. Toxic hazard and chemical analysis of leachates from furfurylated wood. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 29, N°. 9, pp. 1918–1924, 2010.

RECESA – Rede Nacional de Extensão e Capacitação Tecnológica em Saneamento Ambiental. Resíduos Sólidos: Projeto, Operação e Monitoramento de Aterros Sanitários. **Guia do Profissional em Treinamento – nível 2**. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Belo Horizonte, MG, 2008.

ROWELL, R. M. et al. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Capítulo 03: Cell Wall Chemistry. New York: Taylor & Francis Group, 2005.

SAMIS, S. C.; LIU, S. D.; WERNICK, B. G.; NASSICHUK, M. D. Mitigation of fisheries impacts from the use and disposal of wood residue in British Columbia and the Yukon. **Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2296**. Fisheries and Oceans Canada, and Environment Canada. Ottawa, Ontario, Canada. 1999.

SCHAUMBERG, F.D.; WILLIAMSON, K. J. **Pre-proposal for California forest protective association**. Oregon State University, Department of Civil Engineering. Corvallis, OR, USA. 1975.

SCHOLZ, M. Wetland Systems to Control Urban Runoff. **Elsevier, Amsterdam, The Netherlands** 2006.

SCHOLZ, M.; SADOWSKI, A. J.; HARRINGTON, R.; CARROLL, P. Integrated constructed wetlands assessment and design for phosphate removal. **Biosystems Engineering**, 97, 415–423. 2007.

SUN, R. C.; FANG, J. M.; TOMKINSON, J.; GENG, Z. C.; LIU, J. C. Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fastgrowing poplar wood. **Carbohydr. Polym.** 44, 29–39. 2001.

SWEET, H. R.; FETROW, R. H. Ground-Water Pollution by Wood Waste Disposal. **Ground Water**. 13 (2), 227-231. 1975.

TAO, W.; HALL, K. J.; DUFF, S. J. B. Microbial biomass and heterotrophic production of surface flow mesocosm wetlands treating woodwaste leachate: Responses to hydraulic and organic loading and relations with mass reduction. **Ecological Engineering**. 31, 32–139. 2007b.

TAO, W.; HALL, K.; HALL, E. Laboratory study on potential mechanisms for treatment of woodwaste leachate in surface flow constructed wetlands. **Journal of Environmental Engineering and Science**. v. 6, pp. 85–94. 2007a.

TAO, W.; HALL, K.J., MASBOUGH, A.; FRANKOWSKI, K.; DUFF, S. J. B. Characterization of leachate from a woodwaste pile. **Water Quality Research Journal of Canada**. v. 40, pp. 476–483. 2005.

TAYLOR, B. R.; GOUDEY, J. S., CARMICHAEL, N. B. Toxicity of aspen wood leachate to aquatic life: laboratory studies. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v 15, pp. 150–159. 1996.

TAYLOR, B. R; CARMICHAEL, N. B. Toxicity and chemistry of aspen wood leachate to aquatic life: field study. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 22, pp. 2048–2056. 2003.

UGURLU, M.; KARAOGLU, M. H.; KULA, I. Experimental investigation of chemical oxygen demand, lignin and phenol removal from paper mill effluents using three-phase three-dimensional electrode reactor. **Polish Journal of Environmental Studies**, 15, 647–654. 2006.

VALENTIM, M. A. A. **Uso de leitos cultivados no tratamento de efluentes de tanque séptico modificado**. 1999. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.

WANG, H.; GIELEN, G. J.; JUDD, M. L.; STUTHRIDGE, T. R.; BLACKWELL, B. G.; TOMER, M. D.; PEARCE, S. H. Treatment efficiency of land application for thermomechanical pulp mill effluent constituents. **Appita Journal**, 52(5), 383-386. 1999.

WDOE. 2000. The Washington State Department of Ecology home page: <http://www.wa.gov/ecology/>

WDOE. **Best management practices to prevent storm water pollution at log yards**. Publication 95-53, Washington State Department of Ecology (WDOE), Olympia, USA. 57pp. 1995.

WDOE. **Stormwater best management practices – draft**. Washington State Department of Ecology. Olympia, WA, USA. 1990.

WOOD, P. J.; TOONE, J.; GREENWOOD, M. T.; ARMITAGE, P. D. The response of four lotic macroinvertebrate taxa to burial by sediments. **Archiv für Hydrobiologie**. 163(2), 145-162. 2005.

WOODHOUSE, C. A. **Attachaded growth biological treatment of stormwater run-off from log yards**. 2003. Thesis (Master of Applied Science) – Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia. Vancouver, Canadá. 2003.

WOODHOUSE, C. A.; DUFF, J. B. S. Treatment of log yard runoff in an aerobic trickling filter. **Water Quality Research Journal of Canada**. v 39, pp. 230–236. 2004.

ZENAITIS, M. G.; DUFF, S. J. B. Ozone for removal of acute toxicity from log yard run-off. **Ozone Science and Engineering**. v 24, pp. 83–90. 2002.

ZENAITIS, M. G.; SANDHU, H.; DUFF, S. J. B. Combined biological and ozone treatment of log yard runoff. **Water Research**. v 36, pp. 2053–2061. 2002.

ZENAITIS, M.; FRANKOWSKI, K.; HALL, K.; and DUFF, S. **Treatment of Run-off and Leachate from Wood Processing Operations**. The Sustainable Forest Management Network Conference, Science and Practice: Sustaining the Boreal Forest, Edmonton, Alberta. 1999.

ZUMACH, R. **Enquadramento de curso de água Rio Itajaí-Açu e seus principais afluentes em Blumenau**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. 124 p. 2003.