

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DE SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS, MINAS
E METALÚRGICA - PPGE3M**

GUILHERME LAHM FERON

**ESTUDO DO EFLUENTE DE COZIMENTO DE *PINUS* VISANDO O
REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS**

PORTO ALEGRE

2016

GUILHERME LAHM FERON

**ESTUDO DO EFLUENTE DE COZIMENTO DE *PINUS* VISANDO O
REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais, Minas e
Metalúrgica da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Ciência dos Materiais,
modalidade Acadêmica.**

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre

2016

GUILHERME LAHM FERON

**ESTUDO DO EFLUENTE DE COZIMENTO DE *PINUS* VISANDO O
REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Minas e Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: 01/12/2016

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Andrea Moura Bernardes - Instituição: PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Alexandre Giacobbo - Instituição: Feevale

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider- Instituição: PPGE3M/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmã por todo o suporte emocional e familiar; à minha tia Rosani e meu tio Renato, por toda ajuda, conversas e conselhos nestes últimos 2 anos, à minha vó Valdomira pelo carinho, pelas reuniões e almoços familiares.

Aos meus amigos pela ajuda nos momentos difíceis, pelas risadas e momentos de descontração quando necessário. Aos colegas do LACOR, principalmente aos colegas da sala 105 Alexandros, Bruno, Giovanni, Leonardo, Luciano e Vitor, pela companhia e coleguismo nesses anos de LACOR, pela discussão e resolução dos problemas e pelo apoio.

Ao meu orientador, Álvaro Meneguzzi, por sempre acreditar em mim e confiar no meu esforço e trabalho. Ao Alexandre Giacobbo, pela ajuda e aconselhamentos durante o trabalho. Ao Professor Jean Carlo Salomé Menezes, por toda a ajuda e apoio necessários para o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

A região sul do Brasil é polo nacional em produção de painéis compensados. Em sua grande maioria, os painéis são produzidos a partir de lâminas de *Pinus*, pois a região sul do Brasil é propícia para esta cultura. Para a produção das lâminas, as toras de *Pinus* passam por um processo de cozimento, com vapor d'água, para que haja um amolecimento das fibras, assim facilitando o processo de laminação e diminuindo as perdas de material. O efluente gerado neste processo possui uma alta carga orgânica, sólidos dissolvidos e suspensos, pH levemente ácido e possui diversos extrativos da madeira em sua composição. Um dos extrativos de maior interesse são os taninos. O efluente foi coletado no canal de escoamento das baias de cozimento em indústria de produção de painéis compensados no Centro-oeste de Santa Catarina e levado a Porto Alegre para estudo. O efluente foi acondicionado em galões de 5 L ou 20 L no LACOR-UFRGS, ao abrigo de luz e calor até que um volume de 45 L fosse acumulado e então foi equalizado para padronizar suas características. Estudou-se o comportamento do efluente em diferentes pH e descobriu-se que sua coloração varia de acordo com a faixa de pH e que ele forma flocos que sedimentam em pH abaixo de 2. Também notou-se que ao elevar o pH do clarificado a 7, após a acidificação e separação do sedimentado, o clarificado também formava um sedimentado em pH próximo ao neutro além de tornar-se escuro. Assim, foi desenvolvida uma metodologia para separação do sedimentado e do clarificado com a redução do pH com HCl e decantação em cones de Imhoff por 1h e posterior elevação do pH do clarificado até 7 com NaOH 1 mol. O sedimento formado durante a alcalinização foi separado do clarificado em cones de Imhoff depois de decantado por 1h. O clarificado acidificado apresentou uma remoção de turbidez de 80% e diminuição na concentração de polifenóis totais de 64% em relação ao efluente bruto inicial. O sedimento ácido foi analisado quanto a presença de polifenóis totais e o mesmo apresentou concentração de 14 vezes em relação ao efluente bruto inicial. Os sedimentados separados durante a acidificação e alcalinização foram analisado por FT-IR e comparados com 4 marcas comerciais de tanino, indicando que os sedimentados possivelmente são ricos em taninos.

ABSTRACT

The southern area of Brazil is a national hub in the production of plywood panels. The panels are mostly manufactured from *Pinus* sheets, due to the south of Brazil being favorable to this culture. In production, the *Pinus* logs go through a baking process, with steam, so that the fibers are softened, thus making the lamination process easier and decreasing loss of material. The effluent generated in this process contains high organic charge, dissolved and suspended solids, slightly acidic pH and several wood extracts in its composition. One of the extracts of higher interest are the tannins. The effluent was collected in the outlets of the baking compartments at a plywood panel industry in the central-west region of Santa Catarina state and taken to Porto Alegre for study. The effluent was stored in 5 L or 20 L gallons at the LACOR-UFRGS, light and heat proof until a volume of 45 L was gathered and then equalized in order to standardize its characteristics. The behavior of the effluents was studied in different pH levels and was discovered that its coloring varies according to the pH range and that it forms flocks which sediment at pH below 2. Also, was noted that by increasing the pH of the clarified to 7, after acidification and separation of the sediment, the clarified also formed a sediment in pH close to neutral besides becoming dark. Thus, was developed a methodology to separate the sediment and the clarified with a pH reduction with HCl and decantation in Imhoff cones for one hour and later increase of the clarified of the pH up to 7 with NaOH 1 mol. The sediment formed during the alkalization was separated from the clarified in Imhoff cones and later decanted for 1 hour. The acidic clarified showed an 80% removal of turbidity and decrease in the concentration of total polyphenols of 64% compared to the initial raw effluent. The acidic sediment was analyzed regarding the total polyphenol presence and it showed a concentration of 14 times towards the initial raw effluent. The sediments separated during acidification and alkalization were analyzed by FT-IR and compared to 4 commercial brands of tannins, showing that the sediments are possibly rich in tannins.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> Processo de hidrólise de taninos em ácido gálico e ácido elágico _____	21
<i>Figura 2</i> Fórmulas estruturais: a) um flavonóide genérico, b) flavan-3-ol, e c) Procianidina (tanino condensado) _____	22
<i>Figura 3</i> Coleta manual de efluente realizada no canal de escoamento de efluente em fevereiro de 2016 durante visita à empresa _____	29
<i>Figura 4</i> Exemplo de uma curva de calibração utilizada para análise de polifenóis totais _	31
<i>Figura 5</i> Diagrama de obtenção do extrato vegetal _____	32
<i>Figura 6</i> Diagrama de preparação das chapas de aço galvanizado para ensaios _____	34
<i>Figura 7</i> Imagem de tubos de ensaio contendo efluente após ajuste de pH a valores de 2,51; 4,25; 6,3; 8,24 e 11,56. _____	38
<i>Figura 8</i> Imagem de tubos de ensaio com efluente e pH ajustado para 3,49; 3,02; 2,50; 2,01; 1,54 e 1,01. _____	39
<i>Figura 9</i> Imagem de tubos de ensaio com efluente com ajuste de pH de 0,5 a 2,5 comparado com efluente bruto equalizado pH natural _____	40
<i>Figura 10</i> Quantidade de turbidez no clarificado após ajuste de pH a diferentes valores e decantação por 24h _____	41
<i>Figura 11</i> Valores de turbidez no clarificado do efluente após ajuste para diversos pH e decantação por 1h _____	42
<i>Figura 12</i> Quantidade de polifenóis totais no clarificado após decantação por ajuste de pH a diferentes valores por 1h e 24h _____	43
<i>Figura 13</i> Imagem da formação de sedimentado no efluente por acidificação a pH abaixo de 2 _____	44
<i>Figura 14</i> Imagem da formação de sedimentado após ajuste do clarificado ácido a valores de pH Neutros _____	45
<i>Figura 15</i> Imagem de Cones de Imhoff com efluente após processo de acidificação e elevação a pH neutro. Nota-se a coloração negra do clarificado após alcalinização _____	46
<i>Figura 16</i> Diversos estágios do efluente durante o processo: (da esq. para dir.) 1) Efluente Bruto, 2) Efluente acidificado com flocos formando sedimentado, 3) Efluente recém acidificado com flocos ainda suspensos, 4) Clarificado alcalinizado. _____	47
<i>Figura 17</i> Espectros de FT-IR para diversos taninos comerciais e para os extratos obtidos após ajuste de pH do efluente e um exemplo de molécula de tanino condensado _____	48

Figura 18 Curvas de Polarização Potenciodinâmica que exibem as diferentes curvas relacionando tempos de 8, 15 e 30min de imersão com as amostras de Branco e Cromatizado.

50

Figura 19 Curvas de Espectroscopia de impedância eletroquímica que exibem as diferentes curvas relacionando tempos de 8, 15 e 30min de imersão com as amostras de Branco e Cromatizado.

51

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 Exemplos de fontes de taninos e seus respectivos rendimentos</i>	23
<i>Tabela 2 Parâmetros iniciais dos efluentes brutos</i>	36
<i>Tabela 3 Resultados dos parâmetros analisados no efluente decantado por 24h após ajuste de pH</i>	40
<i>Tabela 4 - Valores dos parâmetros analisados no clarificado do efluente após ajuste de pH e decantação por 1h</i>	41
<i>Tabela 5 Comparação dos valores médios dos parâmetros do efluente Bruto com os valores do efluente acidificado a valores próximos a 1,5</i>	44
<i>Tabela 6 - Valores dos parâmetros analisados no efluente clarificado acidificado após ajuste a diversos pH</i>	45

Trabalhos Publicados

- **Ultrafiltração de efluente de laminação de *Pinus* para concentração de taninos.**
Trabalho Completo publicado na FIEMA 2016.
- **Reaproveitamento de extrato vegetal de efluente de indústria do setor madeireiro como proteção contra corrosão para aço galvanizado.**
Trabalho Completo aceito para apresentação no CBECiMat 2016.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVOS GERAIS	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE	14
3.1.1. Florestas de <i>Pinus</i>	15
3.1.2. Painéis de madeira compensada	15
3.1.3. Processo produtivo de compensados	16
3.1.4. Efluente	17
3.2. QUÍMICA DA MADEIRA	17
3.2.1. Taninos.....	20
3.2.1.1. Utilização comercial.....	23
3.2.1.2. Métodos de extração de taninos	24
3.2.2. Características dos lixiviados de madeira	24
3.2.3. Impactos ambientais dos lixiviados de madeira	25
3.3. PRINCIPAIS TRATAMENTOS UTILIZADOS NOS LIXIVIADOS DE MADEIRA 26	
3.3.1. Infiltração no solo	26
3.3.2. Banhados construídos	27
3.3.3. Tratamento biológico.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. EFLUENTE.....	29
4.1.1. Coleta do efluente	29
4.1.2. Armazenamento	30
4.1.3. Equalização	30
4.1.4. Análises.....	30

4.2.	ESTUDO DE VARIAÇÃO DE PH	31
4.3.	ENSAIOS DE SEDIMENTAÇÃO	31
4.4.	ANÁLISE DE FTIR	32
4.5.	ESTUDO DE UTILIZAÇÃO DE EXTRATO VEGETAL COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO GALVANIZADO	32
4.5.1.	Obtenção do extrato	32
4.5.2.	Preparação das Chapas.....	33
4.5.3.	Caracterização.....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1.	ANÁLISE DO EFLUENTE BRUTO	36
5.2.	ESTUDOS INICIAIS	36
5.3.	ESTUDO DE VARIAÇÃO DE PH	37
5.4.	ESTUDO DE SEDIMENTAÇÃO EM PHS ÁCIDOS	38
5.5.	ACIDIFICAÇÃO EM CONES DE IMHOFF	43
5.6.	ESTUDO DE SEDIMENTAÇÃO DO CLARIFICADO ÁCIDO ALCALINIZADO	45
5.7.	ANÁLISE DOS SEDIMENTADOS EM FTIR	47
5.8.	ESTUDO DE UTILIZAÇÃO DE EXTRATO VEGETAL COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO GALVANIZADO.....	49
5.8.1.	Análise do Extrato Vegetal	49
5.8.2.	Polarização Potenciodinâmica	49
5.8.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	50
5.8.4.	Câmara Úmida	51
6.	CONCLUSÕES.....	52

1. INTRODUÇÃO

Compensados são painéis de madeira maciça formados pela sobreposição de lâminas de madeira com sentido de fibras ortogonais entre si, geralmente em número ímpar de camadas, e colados uns aos outros através de resinas adesivas, com utilização de pressão e calor (ABIMCI, 2009; PRATA, 2006).

A transformação de toras de madeira em lâminas é a primeira parte do processo produtivo dos compensados, no qual o processo de cozimento das toras é necessário. O cozimento das toras tem a função de tornar as fibras mais elásticas, tornando a madeira mais flexível, facilitando assim o processo de laminação e aumentando a resistência à tração perpendicular, para reduzir o número de fendas (PRATA, 2006; STADLER, 2009).

Os efluentes gerados a partir do cozimento das toras de madeira possuem alta carga orgânica, são recalcitrantes, apresentam toxicidade e não podem ser descartados na rede pública ou em corpos receptores sem devido tratamento (MALGARIN, 2014). Este efluente, por se tratar de um cozimento de matéria vegetal, possui em sua composição a presença de diversas substâncias, incluindo extrativos de madeira, como os taninos.

Os poluentes lixiviados a partir de madeiras já foram alvo de diversos estudos (SCHAUMBERG & WILLIAMSON, 1975 apud ALMEIDA JR, 2012¹; MCDUGALL, 2002; TAYLOR *et al.*, 1996; SAMIS *et al.*, 1999, Zeinaitis *et al.*, 2002), e já se conhece um pouco do seu potencial poluidor. Porém, esses lixiviados são formados a partir da umidade natural e de pluviosidade, a temperaturas não superiores a 50°C. No caso do efluente do cozimento de toras de *Pinus*, o vapor que cozinha as toras chega a temperaturas de 160°C (STADLER, 2009), tratando-se mais de uma extração a quente do que uma lixiviação, e não existem ainda estudos sobre os perigos e efeitos deste efluente sobre o ambiente.

Partindo do pressuposto de que este efluente deve receber um tratamento antes de ser devolvido ao ambiente, e de que ele possui em sua composição substâncias que possuem valor agregado, ou que podem ser utilizadas como insumos em uma diversa gama de processos, estudou-se a possibilidade recuperação das moléculas de interesse a partir do efluente do processo de cozimento de *Pinus*.

¹ - SCHAUMBERG, F. D.; WILLIAMSON, K. J. **Pre-proposal for California forest protective association.** Oregon State University, Department of Civil Engineering. Corvallis, OR, USA. 1975.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- ❖ Desenvolver metodologia para recuperação de subprodutos presentes no efluente de cozimento de *Pinus*;

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Recuperar taninos a partir do efluente do cozimento de *Pinus*;
- ❖ Não utilizar insumos que possam dificultar a recuperação dos subprodutos;
- ❖ Testar alternativas de uso do material extraído no processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE

O Setor de madeira processada mecanicamente, composto por serrarias, laminadoras, fábricas de compensado e beneficiadoras de produtos de madeira (Produtos de Maior Valor Agregado - PMVA); pode ser dividido em dois grandes grupos: empresas de pequeno porte; e empresas de médio e grande porte.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente - ABIMCI (2013), estima-se que 90% das empresas da indústria madeireira em questão são representadas por empresas de pequeno porte. Por serem em grande parte descapitalizadas, em geral, não possuem recurso florestal próprio, são altamente dependentes do mercado de madeira em tora, possuem máquinas e equipamentos antigos, que resultam em processamento com rendimento inferior à média de mercado, gerando produtos com qualidade variável. Estas empresas possuem um perfil basicamente familiar e focam na produção de múltiplos produtos voltados principalmente ao mercado interno (regional e nacional).

Os outros 10% do setor são representados por empresas de médio e grande porte, sendo que são poucas aquelas consideradas como de grande porte no Brasil. Essas empresas possuem maior nível tecnológico, quando comparado ao das de pequeno porte, com equipamentos mais modernos e de maior rendimento, além de maior capacidade de investimento no negócio (ABIMCI, 2013).

No Brasil, a maioria das indústrias de compensado que utilizam o *Pinus* como matéria prima está instalada na Região Sul, notadamente nos estados do Paraná e Santa Catarina. Segundo a ABIMCI (2013), no ano de 2012 existiam 538 empresas de produção de madeira laminada e de chapas de madeira compensada, prensada e aglomerada no Brasil, e deste número, 63% encontravam-se na Região Sul. Das 4.852 Serrarias com desdobramento de madeira em tora, 40% estavam instaladas na Região Sul do país.

Ao se considerar especificamente o grupo de empresas produtoras de serrado, lâminas e compensado (representadas pelas classes de atividade 'produção de madeira laminada e de chapas de madeira compensada, prensada e aglomerada', e 'serrarias com e sem desdobramento de madeira em tora') observa-se para aquele ano um total de 6.115 empresas, o que representa cerca de 25% do total de empresas categorizadas como "indústria madeireira".

Em Santa Catarina existem os polos produtores localizados na região central do Estado, entre Caçador e Lages, para produção de serrados e Rio Negro e Canoinhas para a produção de compensados.

3.1.1. Florestas de *Pinus*

A área com florestas plantadas no Brasil chegou à marca de 7,2 milhões de hectares em 2012, segundo a ABIMCI (2013). Desse total, 71% eram de eucalipto, 22% de *Pinus* e o restante (7%) de outras espécies florestais, o que representa uma área de 1,6 milhões de ha de floresta de *Pinus*. Ainda segundo a ABIMCI (2013), a área plantada com *Pinus* vem diminuindo no Brasil. Entre 2006-2012, a taxa no período foi negativa em 17%, equivalente a -3% ao ano de redução de área. O *Pinus* está praticamente concentrado na Região Sul do Brasil, onde se localiza 85% da área plantada com esta espécie. No Brasil, esta espécie se desenvolve bem nas regiões com clima ameno e inverno frio, com disponibilidade constante de umidade durante o ano. Paraná e Santa Catarina são os estados onde se concentram o maior número de empresas que atuam com produtos de madeira sólida, tais como madeira serrada, compensados, PMVA (molduras, portas e outros remanufaturados sólidos). Esses produtos em sua maior parte, atualmente são produzidos utilizando o *Pinus* como matéria-prima.(ABIMCI, 2013)

O *Pinus* é a principal espécie florestal plantada utilizada pela indústria de madeira processada mecanicamente. Na Região Sul do Brasil, as principais espécies utilizadas desde os anos 1970s/80s tem sido os *Pinus taeda* e o *Pinus elliottii*, ambos originários da região sul dos EUA. No final dos anos 70, início dos anos 80, as florestas de *Pinus* foram destinadas ao suprimento de fibras para a indústria de celulose e papel, mas, com a maturação dos plantios, manejo para ciclo longo e o aumento da demanda por madeira em tora pela indústria de serrados e de compensados, em alguns casos pela substituição de espécies nativas, o *Pinus* tornou-se a principal fonte de suprimento destes segmentos no Sul e Sudeste do Brasil.

O estado do Paraná possui a maior área plantada de *Pinus* no Brasil e é o principal exportador de compensados fabricados com esta espécie (ABIMCI, 2013).

3.1.2. Painéis de madeira compensada

O compensado é um painel constituído de lâminas de madeira sobrepostas e com a direção das fibras das camadas sucessivas formando ângulos retos entre si, as quais são unidas por adesivos e resinas, através de pressão e calor. Para sua fabricação utiliza-se geralmente uma quantidade ímpar de lâminas. A qualidade do compensado depende, entre outros aspectos, da qualidade das lâminas empregadas na sua composição (incidência de defeitos, número de emendas, coloração e outros) (ABIMCI, 2009; KOLLMANN *et al.*, 1963 apud SILVA, 2010²; TSOUMIS, 1991).

² - KOLLMANN F.; SCHNEIDER, A.; Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. **Holz Roh** - Werkstoff 21: 77-85. 1963.

Segundo Albuquerque (1999) as primeiras indústrias de lâminas de madeira surgiram na Alemanha, em meados do século XIX. O rápido desenvolvimento dos tornos laminadores contribuiu para a evolução da indústria de compensados e com o advento da Primeira Guerra Mundial e o surgimento de novos adesivos, houve uma acentuada evolução na produção de lâminas e compensados, devido à utilização destes produtos na área militar. Durante a Segunda Guerra Mundial, houve desenvolvimento e automação dos sistemas de produção contínua, proporcionando uma gama crescente de produtos de qualidade e de menor custo.

O compensado encontra utilizações das mais variadas, como na construção civil para aplicações estruturais ou para pisos, forros, paredes, esquadrias, portas, telhados, andaimes, formas de concreto, entre outras; pode ser ainda utilizado na construção de barcos e fabricação de móveis (partes estruturais e decorativas), instrumentos musicais, embalagens industriais, caixas e outros (BORTOLETTO JR & GARCIA, 2004) .

3.1.3. Processo produtivo de compensados

O processo produtivo dos compensados passa pelo cozimento das toras, laminação e corte das lâminas, secagem, aplicação da cola, montagem, prensagem, usinagem e lixamento. Estes processos são explicados a seguir.

De acordo com Stadler (2009), o cozimento das toras tem como finalidade amolecer as fibras da madeira, tornado-as mais flexíveis, para que se possa minimizar fenda e aumentar a sua resistência à tração perpendicular. A qualidade da lâmina tem relação direta com o tempo e a temperatura do cozimento. As toras ficam armazenadas em estufas aquecidas com vapor de 6 a 8h com temperaturas de até 160°C.

Após o cozimento, vem a fase da laminação e corte das lâminas, quando as toras entram no torno, que é o equipamento utilizado para a obtenção das lâminas contínuas por meio de cortes paralelos. Esta etapa caracteriza-se por seu processo de desenrolamento da tora. Em seguida, as lâminas são transportadas para a guilhotina por meio de correias, onde são cortadas em medidas específicas para cada tipo de chapa. Neste processo também são separadas as lâminas para a produção, onde aquelas com resíduos de casca ou quebradas servirão de combustível para o funcionamento da caldeira.

A secagem das lâminas é o processo de retirada da água até um determinado teor de umidade (de aproximadamente 8%). O objetivo da secagem das lâminas é oferecer condições adequadas para a formação de painéis onde, durante a prensagem, a quantidade de umidade influencia na velocidade de solidificação do adesivo, ou seja, quanto menor o conteúdo de umidade da madeira, maior será a velocidade de solidificação ou cura do adesivo. Neste

processo, as lâminas passam pelos secadores e o processo conclui-se em aproximadamente 20 minutos de secagem.

A seguir vem o processo em que a lâmina recebe a cola feita com resina, trigo e água. A cola é preparada de acordo com as exigências de resistência do compensado e do tipo de madeira a ser colocada.

A montagem é o processo de formação das camadas do compensado, as quais devem ser formadas da seguinte forma: as fibras de uma camada devem ser orientadas perpendicularmente às fibras situadas imediatamente abaixo e acima dela. Usa-se um número ímpar de camadas, sendo que as duas lâminas externas são chamadas de capas e as demais de miolo molhado (com cola) e o centro seco.

A prensagem é o processo de aplicação de pressão e vapor, onde as chapas ficam submetidas aproximadamente um minuto por milímetro de espessura a 130°C para a cura da cola.

As chapas são então usinadas na máquina esquadrejadeira, onde é feito o acabamento lateral e seguem para a lixadeira para obtenção das faces lisas (STADLER, 2009).

3.1.4. Efluente

O efluente gerado no processo de cozimento de toras de *Pinus* é o principal efluente gerado no processo. Ele possui em sua composição extrativos de madeira, sólidos dissolvidos, alta carga orgânica e turbidez, porém, estes parâmetros são altamente variáveis, pois, as toras são armazenadas em pátios, sem cobertura, e à mercê de chuvas. Isso faz com que o efluente gerado no processo de cozimento possa ser mais concentrado ou diluído, dependendo da época do ano.

3.2. QUÍMICA DA MADEIRA

Segundo Martins (1980) apud Almeida Jr. (2012)³ e Klock *et al* (2005), a composição química elementar da madeira não possui diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. Os principais elementos existentes são o Carbono (C) com aproximadamente 50%, o Hidrogênio (H) com aproximadamente 6%, o Oxigênio (O) com 44% e o Nitrogênio (N), este último em pequenas quantidades (de 0,1% a 1%).

Porém, a composição química entre as diversas madeiras é muito variável, devido ao grande número de espécies vegetais existentes, e que possuem compostos químicos

³ - 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, 158 pg. pg. 9-26.

específicos característicos de cada espécie, além de variarem de acordo com a idade, a parte da árvore estudada (casca, lenho, folhas) e a sua localização geográfica (MCDOUGAL, 2002).

Assim, as madeiras, em geral, são compostas pelos seguintes componentes macromoleculares: celulose (40-45%) e hemicelulose (15-30%) (carboidratos), lignina (20-32%) e extrativos de madeira (1-5%), em proporção aproximada do peso seco da madeira. Os extrativos, geralmente formados por terpenos, óleos essenciais, resinas, fenóis, taninos, ácidos graxos e corantes, são os responsáveis por certas propriedades da madeira como: cheiro, gosto, cor, etc (PHILLIPP & D'ALMEIDA, 1988 apud ALMEIDA JR⁴, 2012; MCDOUGALL, 2002).

Portanto, 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, 2002).

Carboidratos são formados por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e monossacarídeos (solúveis em água). De acordo com Samis *et al.* (1999), todos os carboidratos são considerados biodegradáveis, pois podem ser quebrados em estruturas menores e açúcares, porém, a celulose é mais resistente à biodegradação. Ela é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente 40-45% da massa seca das madeiras, tanto em coníferas como de folhosas. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura, são insolúveis na maioria dos solventes. A hemicelulose é responsável pela formação da parede celular, representando aproximadamente 20% de toda a massa da madeira. As hemiceluloses são formadas por cinco açúcares neutros, as hexoses: glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose. Algumas hemiceluloses contém adicionalmente ácidos urônicos. Suas cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. De maneira geral as folhosas contém maior teor de hemicelulose que as coníferas, e a composição é diferenciada (MCDOUGALL, 1996; KLOCK *et al.* 2005).

Ligninas são substâncias fenólicas formadas de polímeros de unidades de fenilpropano. Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares. Há um maior teor de lignina

⁴ - PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L.; **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2^a ed. São Paulo. IPT, 964 pg. 1988

em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (KLOCK *et al.* 2005, ALMEIDA JR, 2012).

Extrativos vegetais são uma vasta categoria de substâncias e incluem compostos fenólicos, terpenóides, ácidos alifáticos, etc. Extrativos fenólicos estão localizados principalmente no cerne e casca das árvores, fornecendo propriedades microbicidas e inseticidas para protegê-las da deterioração (SAMIS *et al.*, 1999). Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena porcentagem da massa da madeira, podem apresentar uma grande influência nas propriedades e na qualidade de processamento das madeiras. Segundo Klock *et al.* (2005) a maioria dos polifenóis estão localizados no cerne e é no início de sua formação que ocorre uma série de mudanças, como a geração de extrativos, os quais penetram através dele, e que nesse período de formação ocorre a síntese de substâncias fenólicas específicas, com características fungicidas e o conteúdo de extrativos pode aumentar de 4% para 12~14% nas espécies do gênero *Pinus*.

Os extrativos são geralmente substâncias de baixo peso molecular e pertencem a classes muito diferentes em termos de composição química, e portanto, há dificuldades em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação. Em relação a análise, é mais útil a distinção entre as substâncias em relação a suas solubilidades em água e solventes orgânicos. Os principais grupos químicos que compreendem os extrativos vegetais são:

- a) Compostos aromáticos (fenólicos) - os representantes mais importantes deste grupo são os compostos tanínicos que podem ser divididos em: taninos hidrolisáveis e flobafenos condensados, além de outras substâncias como estilbenos, lignanas e flavonóides e seus derivados;
- b) Terpenos - englobam um grande grupo de substâncias naturais, quimicamente podem ser derivados do isopreno. Duas ou mais unidades de isopreno constituem os mono-sesqui-di-tri-tetra e politerpenos.
- c) Ácidos alifáticos - ácidos graxos saturados e insaturados são encontrados na madeira principalmente na forma dos seus ésteres com glicerol (gordura e óleo) ou com álcoois (ceras). O ácido acético é ligado as polioses como um grupo éster.
- d) Álcoois - a maioria dos álcoois alifáticos na madeira ocorrem com componentes éster, enquanto que os esteróis aromáticos, pertencentes aos esteróides, são principalmente encontrados como glicosides.
- e) Substâncias inorgânicas - os componentes minerais das madeiras são predominantemente Ca, K e Mg.

- f) Outros componentes - mono e dissacarídeos são encontrados na madeira somente em pequenas quantidades, mas ocorrem em altas porcentagens no câmbio e na casca interna. Pequenas quantidades de aminas e eteno são também encontrados na madeira (KLOCK *et al.* 2005).

Assim, a madeira pode ser considerada um biopolímero tridimensional, formado por celulose, hemicelulose 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). Dentre os extrativos vegetais existe uma substância que desperta interesse em particular: os Taninos.

3.2.1. Taninos

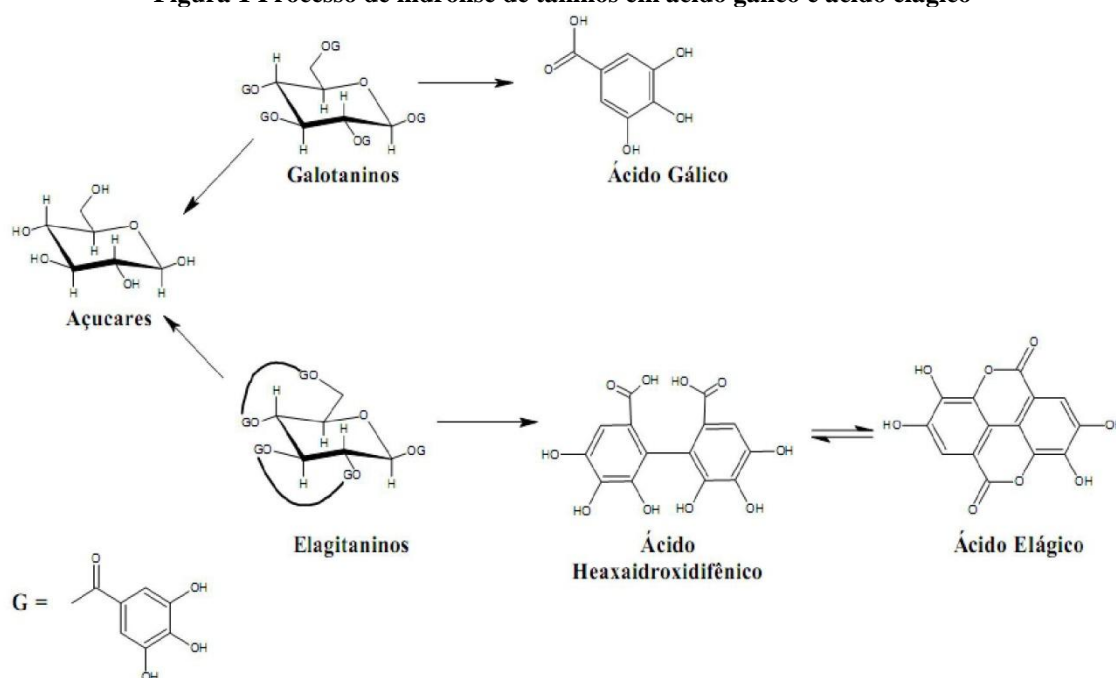
Taninos são compostos polifenólicos de médio a alto peso molecular que ocorrem naturalmente em diversas plantas superiores. Podem ser encontrados nas raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira, estando presente na casca de todas as folhosas e coníferas examinadas até hoje, e em concentrações de até 40% em algumas espécies (HERGERT, 1989; PIZZI & MITTAL, 2003).

Os taninos são conhecidos principalmente por sua habilidade de transformar pele animal em couro, devido à capacidade de associação dos grupos hidroxilas dos taninos com as ligações peptídicas dos aminoácidos presentes na proteína animal chamada colágeno. (SILVA, 2010; RODRIGUES, 2012.)

Os taninos encontrados nos vegetais são divididos em duas categorias: taninos hidrolisáveis e taninos condensáveis.

De acordo com Rodrigues (2012), os taninos hidrolisáveis podem ser considerados como poliésteres da glucose, podendo ser classificados em duas categorias: (a) os galotaninos, que por hidrólise ácida liberam o ácido gálico e seus derivados; (b) os elagitaninos, que por hidrólise liberam o ácido elágico e o ácido valônico, sendo o ácido elágico o mais importante.

Figura 1 Processo de hidrólise de taninos em ácido gálico e ácido elágico

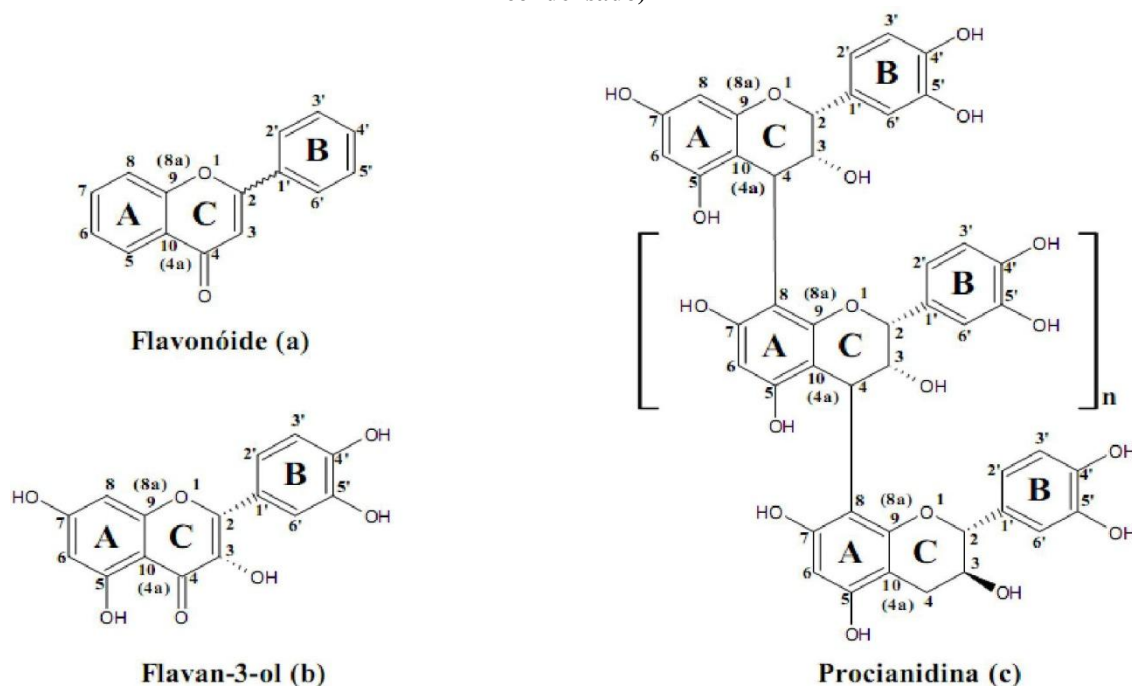


Fonte: QUEIROZ *et al.*, 2002.

Ainda de acordo com Rodrigues (2012), os taninos hidrolisáveis são facilmente hidrolisados por ácidos ou enzimas, liberando o açúcar e ácido carboxílico fenólico correspondente. Estes taninos não são tão comuns em madeiras, quando comparados aos taninos condensados.

Taninos condensáveis ou condensados, por sua vez, são formados por unidades de flavonóides (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol) em vários graus de condensação, não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (RODRIGUES, 2012; GURGEL, 2008; SILVA, 2010).

Figura 2 Fórmulas estruturais: a) um flavonóide genérico, b) flavan-3-ol, e c) Procianidina (tanino condensado)



Fonte: Queiroz *et al.*, 2002.

Os taninos condensados são mais importantes dentre os dois tipos de taninos. Eles representam, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca de muitas árvores e constituem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina (SILVA, 2010; QUEIROZ *et al.*, 2002).

De acordo com Terci, 2004, os flavonóides são os principais agentes cromóforos das flores. Agentes cromóforos são as principais classes de pigmentos responsáveis pela coloração de flores, folhas e frutos, destacando-se as porfirinas, os carotenoides e os flavonóides. Estes, representam um dos grupos fenólicos mais importantes e diversificados entre os produtos de origem vegetal, sendo responsáveis pela maioria dos corantes amarelos, vermelhos e azuis naturais. Dentre as diversas classes de flavonóides encontradas na natureza, uma das que mais se destaca são as antocianinas. Uma das principais propriedades das antocianinas é a sua diversidade de cores, o que as torna material potenciais no uso como indicadores de pH. (MAZZA e MINIATI, 1993; TERCIE ROSSI, 2002).

Segundo Lopes, 2002, as antocianinas podem apresentar diferentes formas estruturais, e podem sofrer influência de diversos fatores, como temperatura, pH e possíveis ligações com outras substâncias químicas, proporcionando diferentes colorações às antocianinas.

Uma técnica que pode auxiliar na caracterização de moléculas de taninos é a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), uma vez que essas

moléculas apresentam, em sua estrutura, grupos funcionais e ligações químicas específicas facilmente discerníveis pela técnica, como os grupos hidroxila, carbonila e o grupo fenol. Segundo Jacox (2003), a ligação O-H de alcoóis e fenóis é caracterizada por bandas entre 3600 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . A ligação C=O é caracterizada por picos intensos na região entre 1720 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} . Enquanto que a presença de ligações C=C de anéis aromáticos na estrutura da molécula é percebida pelo aparecimento de diversos picos pouco intensos na região entre 1600 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} .

A tabela 1 mostra algumas espécies fontes de taninos e seu rendimentos em relação ao peso seco.

Tabela 1 Exemplos de fontes de taninos e seus respectivos rendimentos

Família	Espécie	Rendimento (%)
Myrtaceae	<i>Eucalyptus astringens</i> (casca)	40-50
	<i>Eucalyptus wandoo</i> (casca e cerne)	
Leguminosae	<i>Acacia catechu</i> (cerne)	15
	<i>Acacia mearnsii</i> (casca)	35-40
Anacardiaceae	<i>Schinopsis balansae</i> (cerne)	20-25
	<i>Schinopsis lorentzii</i> (cerne)	16-17
Rhizophoraceae	<i>Rhizophora candelaria</i> (casca)	25-30
Pinaceae	<i>Picea abies</i> (casca)	5-20
	<i>Pinus sylvestris</i> (casca)	16

Fonte: adaptado de HASLAM, 1966 apud RODRIGUES, 2012⁵.

3.2.1.1. Utilização comercial

Além do curtimento de couro, os compostos tânicos são utilizados para diferentes finalidades. Taninos condensados têm sido usados para fabricação de polímeros e resinas para diversos fins. Desde um meio para reduzir o fluxo de água em barragens, para estabilizar o solo em fundações de construções, na produção de borrachas e até na fabricação de conglomerados e laminados de madeira. Na fabricação de resinas de troca catiônica as características são semelhantes às resinas derivadas do petróleo (GONÇALVES & LELIS, 2001). Taninos são descritos na literatura como agentes floculantes ou coagulantes para o tratamento de água (CASTEJON, 2011). Taninos também são utilizados como aditivos para proteção contra corrosão em caldeiras e tubulações, e como proteção contra corrosão de superfícies em meios ácidos (PERES, 2010).

⁵ - HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London: Academic, 1966. 177pg.

3.2.1.2. Métodos de extração de taninos

De acordo com Garnier *et al.* (2002), os extratos de tanino são produzidos industrialmente por extração em contracorrente com apenas água a 95°C no caso da mimosa (*Acacia mearnsii*), por extração em contracorrente com 5% e 2% de sulfito de sódio, a 100°C e 70°C, respectivamente, para quebracho (*Aspidosperma quebrachoblanco*); para os extratos de tanino de pinus (*Pinus radiata*), a extração por contracorrente é realizada com 2-4% de sulfito de sódio e para extração de taninos de noz pecan (*Carya illinoensis*) é utilizada extração em contracorrente com 0,4% de carbonato de sódio.

Taninos são geralmente extraídos das cascas ou madeira das árvores (no caso de quebracho, mimosa e *Pinus*). Existem vários sais utilizados na extração de taninos com a finalidade de melhorar a qualidade e aumentar os rendimentos, como hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), o sulfito de sódio (Na₂SO₃) e o bissulfito de sódio (NaHSO₃) e até mesmo o sulfito ou bissulfito de sódio com carbonato de sódio e com ou sem uréia. A extração é geralmente realizada com água, porém, álcoois e acetona também são possíveis solventes.(PIZZI & MITTAL, 2003).

Ferreira *et al* (2009) utilizaram sulfito de sódio e carbonato de sódio, a concentração de 2% e 2% e 5%, respectivamente, para extrair taninos da casca de algumas espécies de *Pinus*.

3.2.2. Características dos lixiviados de madeira

Existe uma grande dificuldade em caracterizar os componentes presentes nos lixiviados de madeira, em razão da grande gama de compostos orgânicos existentes no material, além de outras substâncias presentes nas águas, ou formadas pela interação entre madeira e água.

Segundo Zenaitis *et al.* (2002) diferentes espécies de árvores contêm concentrações e tipos de compostos solúveis diversos e a facilidade com que estes produtos extraíveis são solubilizados são fatores que podem influenciar a toxicidade dos lixiviados.

Em geral, os lixiviados caracterizados por diversos autores (TAYLOR *et al.* 1996; TAYLOR & CARMICHAEL, 2003; WOODHOUSE & DUFF, 2004; ZENAITIS *et al.*, 2002, HEDMARK, 2009) apresentam as seguintes características: 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.

Sweet & Fetrow (1975), foram uns dos primeiros pesquisadores a avaliar os efeitos negativos dos lixiviados de pilhas de resíduos de madeira sobre corpos hídricos receptores em

Oregon, Estados Unidos. Eles encontraram valores de pH variando de 5,6 a 8,0; taninos e lignina variando de 0,1 a 7,5 mg.L⁻¹; ferro total de 0,03 a 13,0 mg.L⁻¹ e valores de magnésio variando de 0,03 a 106,0 mg.L⁻¹.

Ainda, McDougall (1996), pesquisou os lixiviados produzidos por depósitos de madeiras em termos de concentração de DBO e DQO e descobriu que as concentrações variam largamente, sendo 6 - 4950 mg.L⁻¹ de DBO e valores de 11 - 6530 mg.L⁻¹ de DQO. Ele estudou ainda a toxicidade dos lixiviados, encontrando desde lixiviados que foram considerados não tóxicos a altamente tóxicos. Ele constatou que o poder de contaminação dos lixiviados é dependente de uma diversa gama de fatores, como localização geográfica, clima, as espécies de madeira processadas, o tipo ou forma de processamento e a pluviosidade (tipo e frequência) do local.

Tao *et al.* (2005) caracterizaram o lixiviado de uma pilha de resíduos de madeira em Fraser River in Mission, British Columbia, Canadá. A conclusão mais importante do estudo foi a de que há uma grande diferença nas características físicas e químicas na composição dos lixiviados, intimamente ligada ao tempo de geração. Os lixiviados, quando mais "jovens", apresentaram coloração âmbar, eram ácidos, pobres em nutrientes, apresentaram uma DQO elevada (12599- 14254 mg.L⁻¹) e eram altamente tóxicos à vida aquática. Os lixiviados a partir de 1,5 anos de idade apresentaram menor demanda de oxigênio e maiores concentrações de amônia, eram menos ácidos e mais escuros.

3.2.3. Impactos ambientais dos lixiviados de madeira

Os lixiviados dos pátios de armazenamento de toras e resíduos de madeira podem alterar as características físicas e químicas dos corpos hídricos receptores, dependendo da localização geográfica, vazão do rio, características químicas e biológicas do curso de água e da vazão e concentração do lixiviado, por exemplo, para um estado mais eutrófico, o que pode alterar a distribuição das espécies presentes no corpo receptor.

O material orgânico presente no lixiviado causa o consumo de oxigênio dissolvido (OD) no corpo receptor através dos processos de oxidação biológica e/ou química, o que pode diminuir a quantidade de OD disponível para a biota aquática do corpo hídrico. A presença de compostos orgânicos e metais podem ter um efeito tóxico sobre plantas e animais. O aporte de nutrientes presente no lixiviado pode favorecer a eutrofização do curso d'água. A grande quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos pode causar um impacto negativo sobre a vida animal e vegetal, em decorrência da turvação da água e de sedimentação nos leitos (TAYLOR *et al.*, 1996; BAILEY *et al.*, 1999).

Um esforço internacional tem sido realizado no desenvolvimento e implementação de Melhores Práticas de Gestão (MPGs) e adoção de políticas públicas para minimizar o impacto dos lixiviados de madeira no meio receptor. Dentre as MPGs mais utilizadas estão: eliminar pilhas de resíduos de madeira, impermeabilização do piso onde há o estoque de material lenhoso, recirculação de efluente novamente à pilha e a canalização dos efluentes gerados para sistemas de tratamento adequados (WDOE, 1990, 1995 e 2000; MCDOUGALL, 2002; FIKART, 2002).

Apesar da implementação das MPGs, muitas empresas do setor madeireiro continuam a produzir e lançar lixiviados nos corpos hídricos, o que pode vir a ter efeitos catastróficos no meio ambiente. Uma grande quantidade de tecnologias de tratamento tem sido proposta, incluindo tratamentos biológicos (lagoas de aeração, lodos ativados, banhados construídos) e físico-químicos (aeração, adsorção com carvão ativado, POAs, a quelação, coagulação, troca iônica, precipitação, neutralização e osmose inversa) (SAMIS *et al.* 1999, ALMEIDA JR, 2012).

3.3. PRINCIPAIS TRATAMENTOS UTILIZADOS NOS LIXIVIADOS DE MADEIRA

Tchobanoglous (1991), define efluente como uma combinação de líquidos ou dejetos carregados pela água que foram removidos de residências, instituições e estabelecimentos comerciais e industriais, juntamente com águas subterrâneas, superficiais e águas de precipitações. Ainda segundo o autor, caso esses efluentes não tratados forem acumulados, a decomposição dos materiais orgânicos que ele contém podem causar a produção de gases com mau odor. Esses efluentes contém ainda nutrientes, que podem estimular o crescimento de plantas aquáticas e podem conter compostos tóxicos. Devido a estas e outras razões, o tratamento de efluentes é não só desejado como também necessário.

Os métodos utilizados para o tratamento dos lixiviados de madeira, em geral, focam na remoção de sólidos suspensos e na degradação da matéria orgânica, pois são esses os principais contaminantes presentes neste efluente, porém, nem sempre os tratamentos

Os principais métodos utilizados no tratamento destes efluentes são resumidos a seguir:

3.3.1. 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 biológicas, 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 alcalinização durante a infiltração também dependem da velocidade que a solução permeia o solo (WANG *et al.*, 1999).

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

Em experiências mais recentes, 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 lixiviado 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).

A infiltração no solo pode ser bastante atrativa para empresas do setor, por apresentar baixo ou nenhum custo e ser de fácil operacionalidade, porém, devem ser observadas cuidadosamente as características geológicas do local escolhido para instalação do sistema, para evitar que o lixiviado provoque a contaminação dos corpos hídricos subterrâneos (ALMEIDA Jr, 2012).

3.3.2. Banhados construídos

Também conhecidos como "constructed wetlands", os banhados construídos são sistemas de tratamento que integram o tratamento biológico por macrófitas e plantas aquáticas com a degradação aeróbia da matéria orgânica por microorganismos e ainda funcionam como filtro de partículas, com a deposição de sedimentos ao longo do percurso. Neste tipo de sistemas pode-se controlar parâmetros como: permeabilidade do leito, velocidade do fluxo, pH, temperatura e outros fatores de interesse (HEDMARK, 2009).

Scholz (2006), afirma que os "wetlands" possuem baixo custo de manutenção e são considerados muito eficientes na redução dos impactos das águas residuais ou descargas de águas pluviais em corpos d'água naturais.

Segundo 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.

3.3.3. Tratamento biológico

Outro tratamento utilizado para a remoção de carga orgânica dos lixiviados de madeira é o tratamento biológico.

Borga *et al* (1996) realizaram um estudo de recirculação do lixiviado gerado em pilhas de resíduos de madeira por meio de um sistema de aspersão e demonstraram que os níveis de contaminantes na água reciclada são estabilizados por meio de tratamento biológico que ocorre internamente nas pilhas de resíduos. O estudo mostra que durante as primeiras 4 a 6 semanas houve 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, Zenaitis *et al.* (2002) combinaram o tratamento por meio de oxidação química com ozônio com o tratamento biológico em efluentes do pátio de estocagem de toras de madeira, alcançando resultados satisfatórios quanto a redução de DBO (99%), DQO (80%) e Taninos & Lignina (90%).

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

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. EFLUENTE

4.1.1. Coleta do efluente

O efluente foi coletado em indústria de pequeno porte, na região Centro-Oeste do Estado de Santa Catarina. A coleta foi feita manualmente, no canal de escoamento do efluente que sai das baias de cozimento. A Figura 3 ilustra uma coleta de efluente sendo realizada no canal em um dia de chuva.

Figura 3 Coleta manual de efluente realizada no canal de escoamento de efluente em fevereiro de 2016 durante visita à empresa



A coleta foi realizada mais de uma vez durante o período de 2 anos, em volumes de 5 L, 10 L ou 20 L, conforme possibilidade de coleta, e enviada a Porto Alegre.

Devido ao local não ser coberto e as valas de escoamento de efluente também funcionarem para o escoamento pluvial, o efluente possui uma variabilidade de acordo com a

pluviosidade da época em que foi coletado, sendo mais diluído em estações mais chuvosas e mais concentrado em estações mais secas.

4.1.2. Armazenamento

O efluente foi armazenado em bombonas plásticas de 5L e 20L, em local seco, ao abrigo da luz e calor, até que um volume suficiente, aproximadamente 45 L, fosse acumulado para estudo.

4.1.3. Equalização

Assim que um volume de 45 L foi acumulado, o efluente foi então equalizado para que as características do efluente não sofressem da mesma variação que sofrem durante as diferentes coletas. O efluente foi equalizado em bombona plástica com volume útil de 50L, e foi filtrado com panos de Perfex[®] para eliminar pedaços de madeira, areia e outros sólidos grosseiros presentes no efluente. Foram realizadas 3 equalizações, uma em abril e uma em novembro de 2015 e outra em abril de 2016.

4.1.4. Análises

O efluente bruto foi analisado em relação aos parâmetros de Turbidez, pH, condutividade, sólidos totais (ST), carbono orgânico dissolvido (COD) e Polifenóis Totais pelo método colorimétrico.

A turbidez foi medida com Turbidímetro Plus marca ALFAKIT. O pH foi medido utilizando-se pHmetro marca PHTEK modelo PHS-3B. A condutividade foi medida com condutivímetro portátil modelo AZ8361.

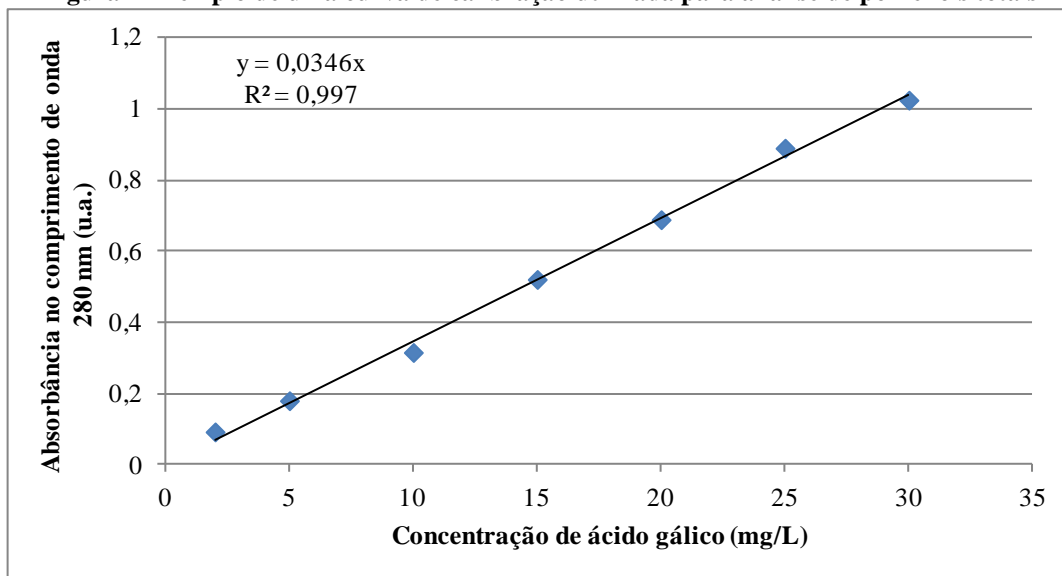
A análise de ST foi realizada por gravimetria conforme o Standard Methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1999) conforme o método 2540B.

O COD foi analisado em equipamento Total Organic Carbon Analyser TOC-L da marca Shimadzu.

A análise de polifenóis totais pelo método colorimétrico foi realizada de acordo com metodologia utilizada por Giacobbo *et al.*, 2015 e Garcia-Castello *et al.*, 2013. A determinação dos polifenóis totais pelo método colorimétrico foi realizada utilizando espectrofotômetro marca PG Instruments, modelo T80+UV/VIS medindo absorbância em 280 nm. Os resultados foram expressos em mg/L de ácido gálico equivalente (EAG) e baseados em curvas de calibração com diferentes concentrações de ácido gálico preparadas a partir de diluições de solução mãe com 100 mg/L. As amostras foram diluídas em água deionizada para as absorbâncias ficarem compreendidas na faixa de calibração, de 0,1 a 1. Para a determinação do branco foi utilizada água deionizada.

A Figura 4 apresenta um exemplo de curva de calibração utilizada na análise de polifenóis totais.

Figura 4 Exemplo de uma curva de calibração utilizada para análise de polifenóis totais



Os efluentes após equalização foram analisados somente quanto aos parâmetros de pH, turbidez e Polifenóis totais por método colorimétrico.

4.2. ESTUDO DE VARIAÇÃO DE PH

Os estudos foram realizados para avaliar o comportamento do efluente em diversos pH. Foram utilizados 25 mL de amostra (efluente) homogeneizada em um copo de Becker de 1L e ajustado o pH até os valores desejados em um copo de Becker de 100 mL. Depois de ajustado, o efluente foi transferido para tubos de ensaio de 38 mL de volume útil. Para a acidificação foi utilizada solução de ácido clorídrico (HCl) diluído 1 : 10 em água deionizada. Para a alcalinização foi utilizada solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 Molar. O volume de ácido e álcali utilizado para ajuste de pH não foi maior que 8 mL.

4.3. ENSAIOS DE SEDIMENTAÇÃO

Para os ensaios de sedimentação foram utilizados 1L de efluente, que após ajustados ao pH desejado com as soluções de HCl ou NaOH foram despejados em Cones de Imhoff e deixados por 1h para que houvesse sedimentação dos flocos. A separação do sedimentado e clarificado foi feita manualmente, vertendo o clarificado dos cones de Imhoff em copo de Becker de 1L e mantendo o sedimentado no fundo.

4.4. ANÁLISE DE FTIR

Para a análise de FTIR foram utilizadas duas amostras: sedimentado ácido e sedimentado alcalinizado. Foram separadas alíquotas de aproximadamente 100ml de ambas amostras e estas foram secas em estufa a 115°C por 4h e depois enviadas para análise.

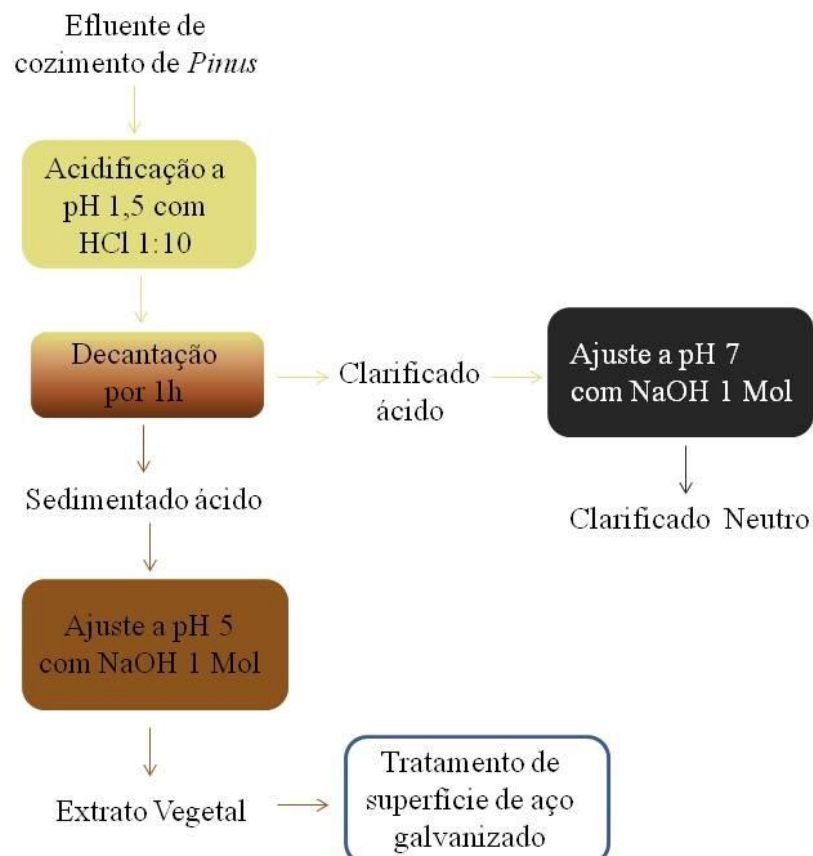
Para a análise foram feitas pastilhas de KBr com o pó das amostras secas e então submetidas a análise de FTIR. Os resultados são expressos em Transmitância por Número de onda na faixa de 4000 nm a 400 nm.

4.5. ESTUDO DE UTILIZAÇÃO DE EXTRATO VEGETAL COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO GALVANIZADO

4.5.1. Obtenção do extrato

O extrato foi obtido por decantação do efluente de cozimento de toras de *Pinus* por 1h após a acidificação a pH de 1,5; sem a necessidade de adição de coagulantes ou floculantes. Depois de separado, o sedimentado foi ajustado a pH 5 para ser utilizado no estudo. O Clarificado foi alcalinizado a pH 7 e acondicionado para estudos posteriores. O diagrama da Figura 5 ilustra a metodologia de obtenção do extrato vegetal.

Figura 5 Diagrama de obtenção do extrato vegetal



O extrato foi analisado quanto à concentração de polifenóis totais utilizando o método colorimétrico, já comentado anteriormente.

4.5.2. Preparação das Chapas

4.5.2.1. Limpeza e desengraxe

Todas as chapas de aço galvanizado utilizadas no estudo possuíam dimensão de 10 cm x 5 cm e foram lavadas em água corrente com detergente neutro e esponja para remover o excesso de sujidades, desengraxadas por imersão durante 10 min em solução desengraxante da marca Saloclean 667N da marca Klintex® em concentração de 70g/L a $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Após o desengraxe as chapas foram enxaguadas em água corrente, seguido por enxágue com água deionizada. Durante o enxágue com água deionizada foi realizado o teste de quebra d'água para verificar a eficiência do procedimento de desengraxe em todas as amostras.

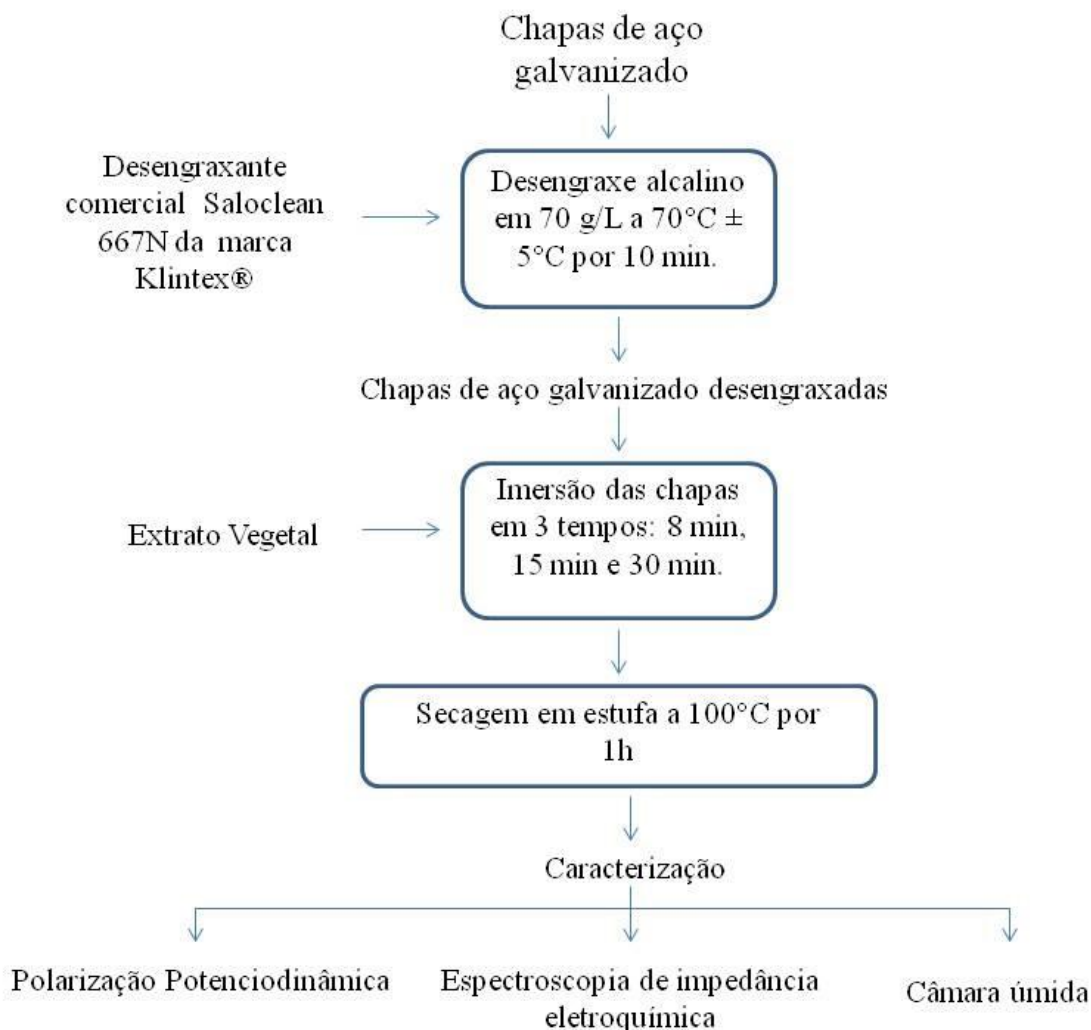
4.5.2.2. Preparação das amostras

As amostras estudadas foram imersas no extrato vegetal por tempos de 08 min, 15 min e 30 min, utilizando-se para isto um elevador de discos, configurado para realizar imersões com a velocidade máxima do equipamento de 42cm/min. Após a imersão, as peças foram submetidas a um processo de secagem em estufa por 1h a 100°C .

4.5.2.3. Cromatização

As peças cromatizadas foram imersas na solução de cromatização hexavalente 674B – SurTec do Brasil Ltda utilizando-se um Elevador de Discos MA 765, durante 300 segundos. A velocidade de retirada das peças do banho foi de 210 mm/min.. Após o banho as peças foram enxaguadas com água deionizada e passaram por secagem com jato de ar quente. As peças que passaram por este procedimento serão chamadas de "Cromatizado". A Figura 6 apresenta o diagrama de preparação das chapas.

Figura 6 Diagrama de preparação das chapas de aço galvanizado para ensaios



4.5.3. Caracterização

As chapas foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaio acelerado de corrosão em câmara úmida.

4.5.3.1. Polarização potenciodinâmica

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos: Eletrodo de trabalho, Eletrodo de Referência de Ag|AgCl e Contra Eletrodo de platina e em um potenciostato marca Autolab PGSTAT 302, operado pelo software Nova 1.11. Para o eletrólito se utilizou de uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L. O eletrodo de trabalho era a amostra a ser analisada.

O potencial de circuito aberto de cada célula foi medido ao longo de 60 segundos. Foi então feita uma varredura de potenciais, a uma taxa de 0,004 V/s, desde -0,5 V a +0,5 V em relação ao OCP medido para cada célula, medindo-se a corrente resultante no

sistema em virtude de cada potencial aplicado. A partir das curvas de Corrente vs. Potencial aplicado obtidas foram estimadas as correntes de corrosão para cada amostra.

4.5.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado com o mesmo equipamento e com células eletroquímicas idênticas às utilizadas no ensaio de polarização potenciodinâmica. As medidas foram executadas em tempos de 3 e 24 horas desde a montagem das células, portanto, após 3 e 24 horas de exposição dos corpos-de-prova ao eletrólito.

O potencial de circuito aberto das células foi medido por 60 segundos e, com uma amplitude de excitação de 10 mV, foi executada a análise. A faixa de frequências analisada foi de 10^5 Hz a 10^{-1} Hz.

4.5.3.3. Câmara úmida

As amostras ficaram expostas a ensaio de corrosão acelerada, de acordo com a norma ABNT NBR 8095, em câmara úmida, onde são simuladas condições atmosféricas relativas a centros urbanos empregando temperatura constante de aproximadamente 40°C e umidade relativa de 100%. É feita periodicamente a avaliação do grau de corrosão dos corpos-de-prova, que neste trabalho seguiu o critério LACOR. A partir desta avaliação é atribuído a cada corpo-de-prova um grau de corrosão entre 0 (zero) e 5, sendo 0 a ausência de corrosão e 5 a corrosão generalizada na peça.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE DO EFLUENTE BRUTO

As análises do efluente bruto mostram uma grande quantidade de sólidos, uma carga orgânica alta e acidez moderada, semelhante aos resultados apresentados pelos lixiviados de madeira de outros autores citados na bibliografia (TAYLOR *et al.* 1996; TAYLOR & CARMICHAEL, 2003; MCDOUGALL, 2002; WOODHOUSE & DUFF, 2004; ZENAITIS *et al.*, 2002). A tabela 2 apresenta os valores médios das análises dos efluentes brutos e equalizados após filtragem.

Tabela 2 Parâmetros iniciais dos efluentes brutos

Parâmetro	Efluente bruto médio mai/2015	Efluente equalizado filtrado nov/2015	Efluente equalizado filtrado abr/2016
pH	4,8	5,2	6,6
Turbidez (NTU)	691 ± 61	272 ± 23	370 ± 58
Condutividade (µS/cm)	751 ± 49	1152 ± 107	1010 ± 108
C.O.D. (mg/L)	3584 ± 2170	1714 ± 74	1525 ± 152
ST (mg/L)	4305 ± 123	-	
Polifenóis Totais (mg EAG/L)	1238 ± 289	565 ± 1	502 ± 7

É possível notar que há uma diferença de pH nos efluentes, isto é devido à época de coleta dos mesmos e também ao tempo que ficaram estocados. O efluente equalizado em novembro é mais ácido que o efluente equalizado em abril, provavelmente, porque a equalização destes efluentes foi realizada com efluentes com menos tempo de estocagem, assim, apresentam menos oxidação, pH mais ácido, e maior concentração de polifenóis totais. O efluente equalizado em abril, além de ser um efluente mais diluído, devido às épocas de chuvas de dezembro a março, também teve maior tempo entre as coletas, devido às férias de verão, o que pode ter feito com que o efluente precipitasse mais e formasse mais lodo, sendo um efluente mais velho, aumentando o pH. O efluente sofre uma oxidação natural com o tempo, que forma um lodo no fundo dos recipientes de armazenamento, que é filtrado na hora da equalização por conter areias e pedaços de madeira, juntamente com o lodo.

5.2. ESTUDOS INICIAIS

O estudo do efluente de cozimento de *Pinus* iniciou com a ideia de tratar o efluente, degradando a matéria orgânica presente, utilizando para isso o processo de eletrooxidação, para que o mesmo pudesse ser descartado. O estudo encontrou dificuldades no tratamento do

efluente devido ao efluente ser tenso ativo, aliado ao fato de o tratamento gerar grande quantidade de bolhas pela geração de H_2 e O_2 no cátodo e ânodo, além de o reator utilizado ser um cilindro estreito. Com isso houve geração de espuma que impossibilitou a continuidade do trabalho com a degradação por eletrooxidação, pois a espuma transbordava o reator em menos de 10 min de operação. Após testar alternativas, como utilização de anti-espumante e variação de corrente e voltagem, e sendo todas elas consideradas insuficientes para a continuidade do estudo, resolveu-se trocar o foco e o método da pesquisa.

Foi estudado então a possibilidade de recuperação de compostos presentes no efluente de *Pinus* com a utilização de PSM. O primeiro estudo tentou utilizar um módulo de membrana de nanofiltração de fibras ocas, a pressão de até 2 bar e vazão de trabalho de 200 L/h, porém houve entupimento da membrana (colmatação) ao se trabalhar com o efluente e uma queda drástica no fluxo permeado de aproximadamente 80%. Esta colmatação da membrana foi atribuída à grande quantidade de sólidos dissolvidos no efluente, e a capacidade de sedimentação com a mínima variação do pH. A membrana de nanofiltração, mesmo após sucessivas limpezas, não pode ser recuperada e foi considerada colmatada. Após o estudo com a membrana de nanofiltração foi testado um módulo de fibras ocas de microfiltração, com pressões de até 1,2 bar. A mesma queda brusca no fluxo permeado ocorreu com a membrana de microfiltração, entretanto, foi possível recuperar o fluxo desta membrana após sucessivas lavagens. A quantidade de água necessária para a limpeza das membranas após o uso foi consideravelmente grande, comparada ao volume de efluente utilizado no processo, o que foi considerado uma desvantagem.

5.3. ESTUDO DE VARIAÇÃO DE PH

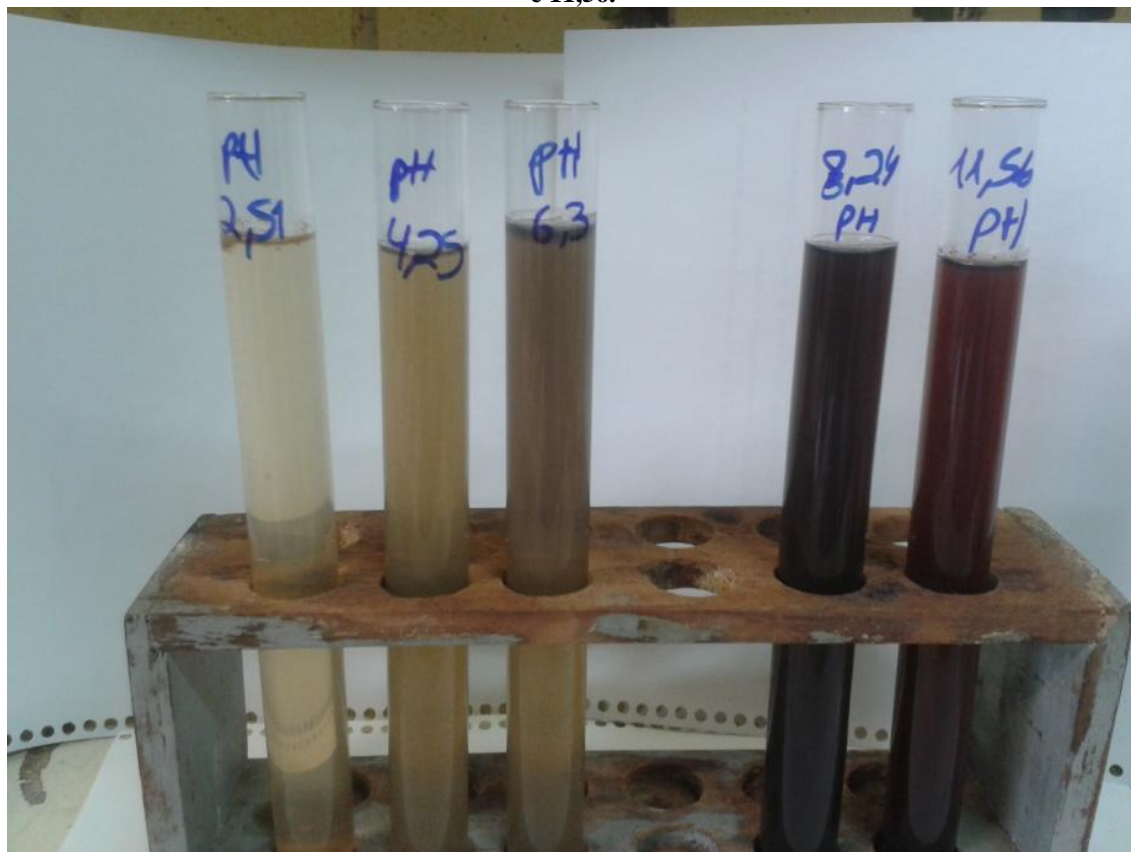
Este estudo foi realizado a partir do estudo dos PSM, o efluente colocado no tanque de alimentação, de pH levemente ácido e cor clara, se transformou em um efluente de cor escura, quase negro, após passar pelo PSM. Notou-se que o efluente sofreu um aumento no pH durante este processo.

Foi elaborado, então, um estudo para avaliar a influência da mudança de pH nas características do efluente.

Descobriu-se que o efluente muda sua coloração de acordo com a faixa de pH: amarelo claro em pHs ácidos abaixo de 5,0; de 6,0 a 8,0 o efluente torna-se negro e de pHs acima de 8,0 ele tende para uma cor bordô. Segundo a bibliografia (TERCI, 2004; TERCI & ROSSI, 2002; MAZZA & MINIATI, 1993) este efeito pode estar associado a presença de flavonóides e antocianinas. Ainda segundo autores como Rodrigues, 2012 e Gurgel, 2008

estas substâncias são conhecidas como unidades formadoras de taninos condensáveis. A Figura 7 ilustra essas mudanças na coloração do efluente.

Figura 7 Imagem de tubos de ensaio contendo efluente após ajuste de pH a valores de 2,51; 4,25; 6,3; 8,24 e 11,56.



A presença de polifenóis no efluente, como flavonóides e, mais especificamente, antocianinas é uma das explicações para esta mudança na coloração, já que, como dito por Lopes (2002), as diferentes moléculas de antocianinas podem sofrer alterações com mudanças do meio e variar a sua coloração. Sendo os taninos considerados moléculas de flavonóides, este fato contribui para a idéia da tentativa de recuperação de polifenóis a partir do efluente, pois isto prova que o efluente possui uma quantidade de polifenóis suficiente, ao menos, para alterar a cor do mesmo.

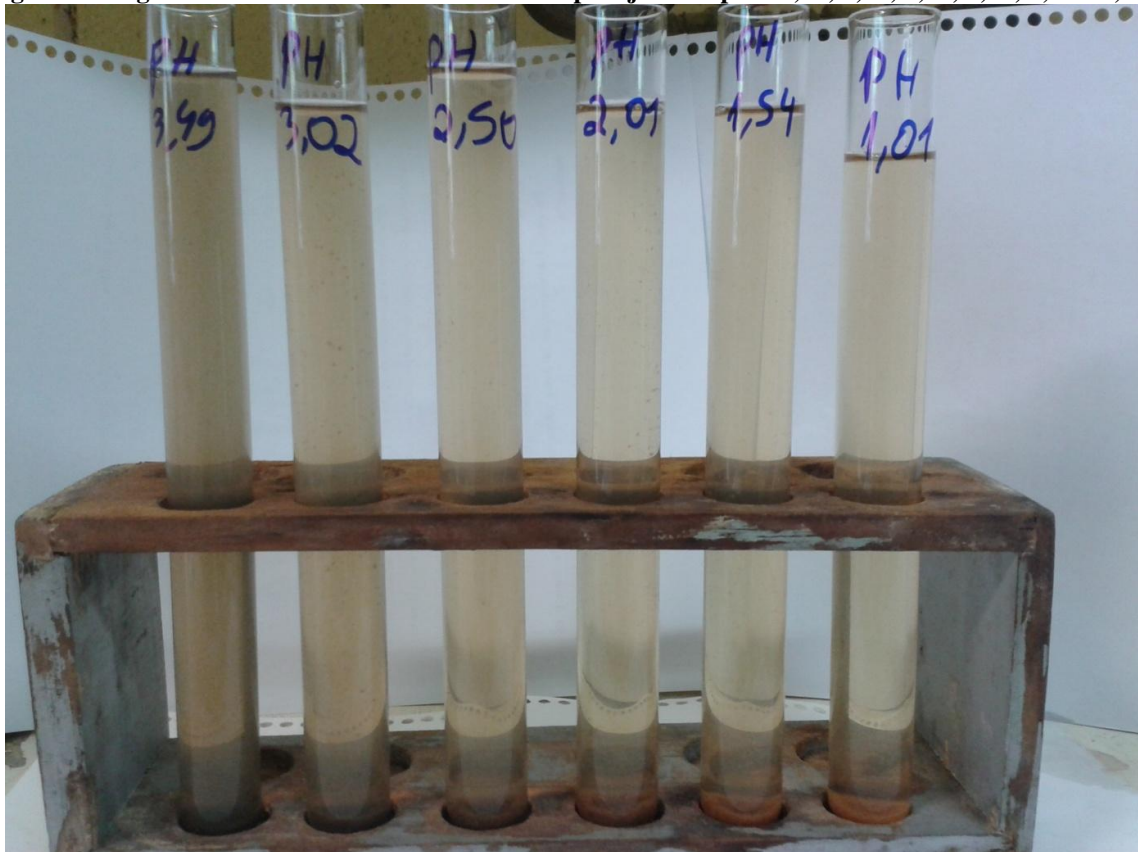
5.4. ESTUDO DE SEDIMENTAÇÃO EM PHS ÁCIDOS

O experimento de variação de pH serviu também para descobrir que em pH ácido há a formação de flocos no efluente e subsequente decantação destes, fazendo um tratamento físico e clarificando o efluente.

A partir disto foram feitos testes para avaliar em quais valores de pH a floculação, e por conseguinte, a decantação eram mais eficientes. Inicialmente foram testadas várias faixas

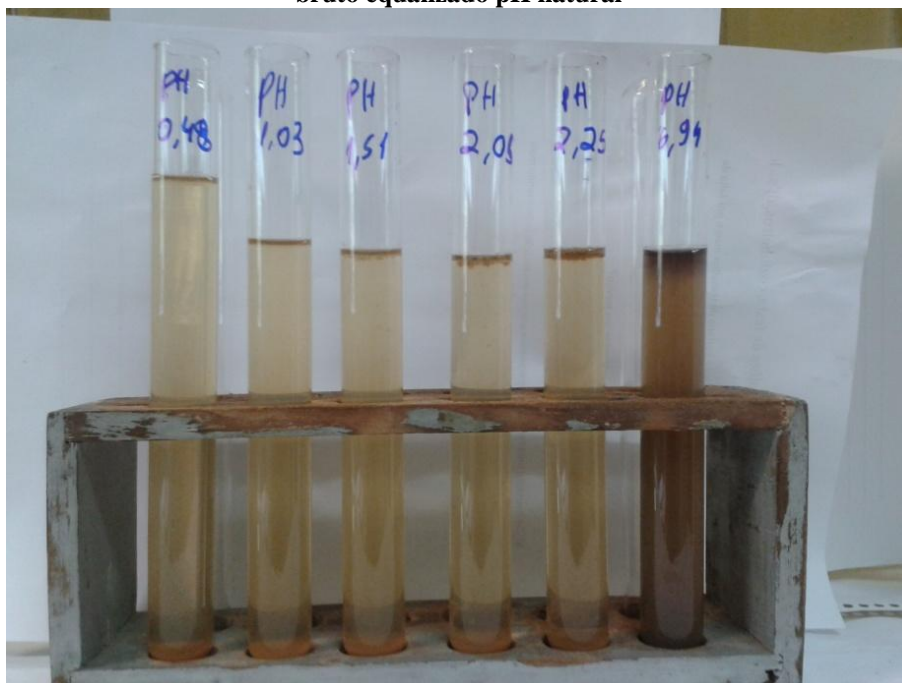
de pH de 4 a 2 e percebeu-se, então, que seria necessário estudar uma faixa mais ácida. A Figura 8 mostra um dos ensaios de acidificação na faixa de 1 a 3,5.

Figura 8 Imagem de tubos de ensaio com efluente e pH ajustado para 3,49; 3,02; 2,50; 2,01; 1,54 e 1,01.



É possível notar a diferença na coloração do efluente, conforme se varia o pH, onde Efluentes mais ácidos, além de mais claros também possuem menos turbidez e efluentes com pH mais alto são mais escuros e possuem maior turbidez. A faixa de pH escolhida com resultados otimizados fica entre 0,5 e 2,5, conforme ilustra a figura 9.

Figura 9 Imagem de tubos de ensaio com efluente com ajuste de pH de 0,5 a 2,5 comparado com efluente bruto equalizado pH natural



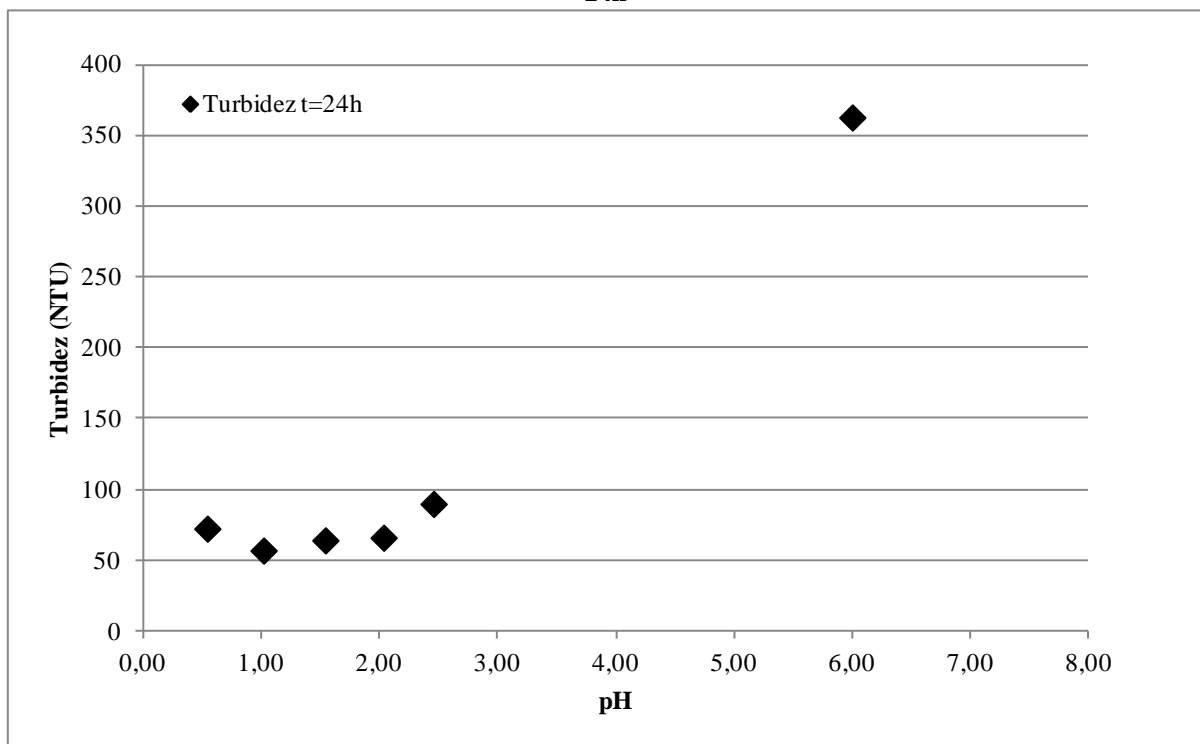
Depois de encontradas as melhores faixas de trabalho, iniciaram-se os estudos de sedimentação, quando foram avaliadas a remoção de turbidez e de polifenóis totais no efluente clarificado. Inicialmente foram utilizados tempos de decantação de 24h. Os primeiros estudos apresentaram os seguintes resultados:

Tabela 3 Resultados dos parâmetros analisados no efluente decantado por 24h após ajuste de pH

pH	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	Bruto
Turbidez (NTU)	72,2	56,7	63,9	65,8	89,7	362,8
Polifenóis totais (mg EAG/L)	151,5	161,7	161,8	166,4	178,3	501,9
Remoção de Turbidez (%)	80%	84%	82%	82%	75%	-
Remoção de polifenóis totais(%)	70%	68%	68%	67%	64%	-
Volume decantado (mL/L)	20	22	24	22	26	-

As remoções de turbidez e polifenóis totais com a acidificação do efluente para pH abaixo de 2,5 ficaram superiores a 75% e 64%, respectivamente. A faixa de pH que apresentou melhor remoção foi a entre 1 e 1,5. O pH que apresentou maior volume de sedimentos e maior remoção de turbidez e de polifenóis foi o pH 1,5, que foi escolhido como melhor resultado.

Figura 10 Quantidade de turbidez no clarificado após ajuste de pH a diferentes valores e decantação por 24h

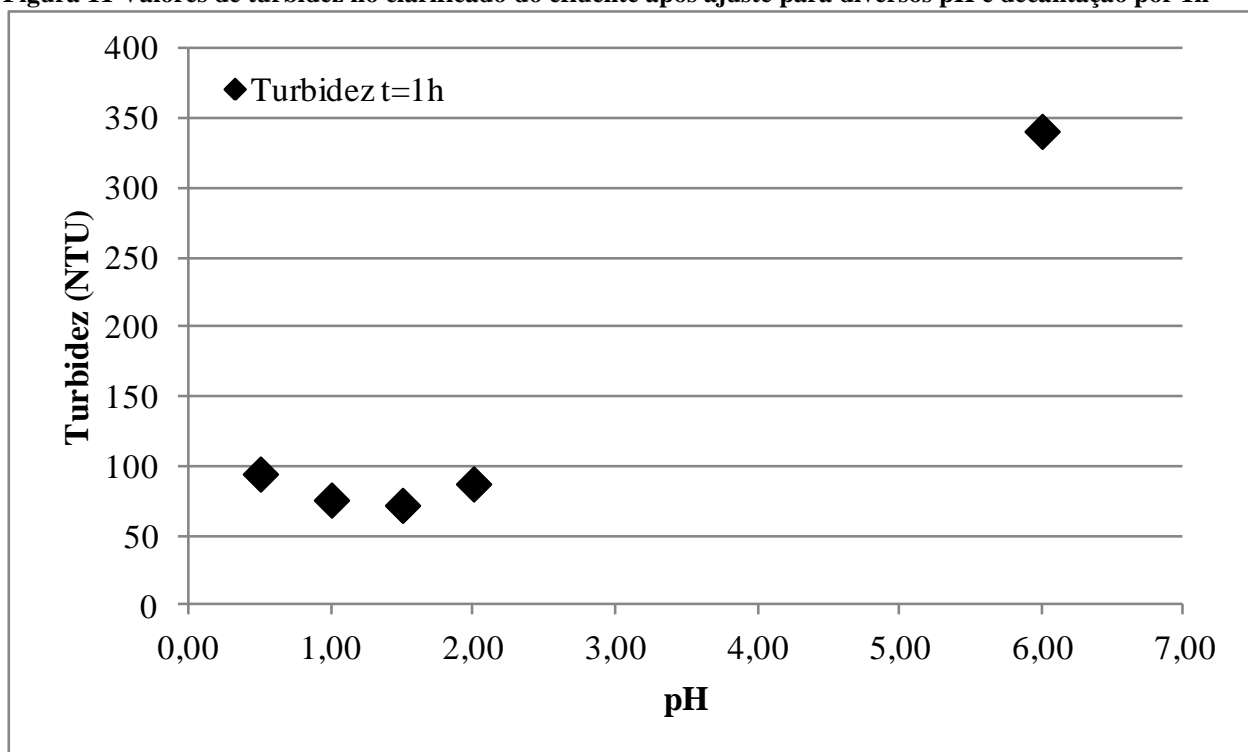


A figura 10 apresenta os resultados de turbidez mostrados na tabela 3. Nota-se que os pontos mínimos da curva encontram-se entre os valores de pH de 1,0 e 1,5.

O segundo estudo de acidificação variou o pH do efluente de 0,5 a 2,0 e avaliou a remoção de turbidez e polifenóis totais no efluente com tempo de decantação de 1h. Os resultados das médias são apresentados na Tabela 4:

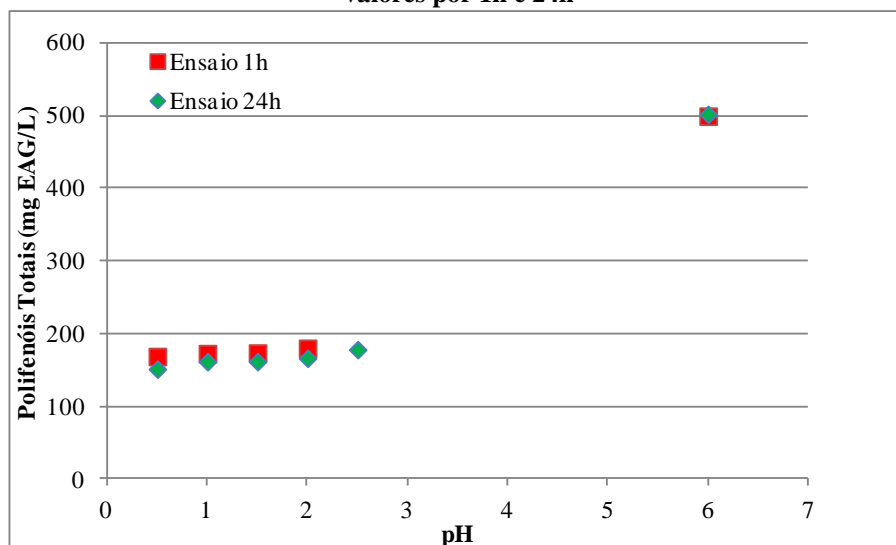
Tabela 4 - Valores dos parâmetros analisados no clarificado do efluente após ajuste de pH e decantação por 1h

pH	0,52	0,99	1,53	2,02	Bruto
Turbidez (NTU)	94,83	76,11	72,3	87,75	341,71
Polifenóis totais (mg EAG/ L)	168,81	172,86	173,68	180,1	499,42
Remoção de turbidez (%)	72%	78%	79%	74%	-
Remoção de polifenóis totais (%)	66%	65%	65%	64%	-
Volume decantado (ml/L)	38	42	42	40	-

Figura 11 Valores de turbidez no clarificado do efluente após ajuste para diversos pH e decantação por 1h

A figura 11 apresenta os resultados da tabela 4 em relação à turbidez do clarificado ácido do efluente com tempo de decantação de 1h. Esse estudo revelou que após a acidificação, a maior parte dos flocos formados decantam em menos de 1h, e que com maior tempo de decantação (24h), o aumento na remoção de polifenóis e turbidez do clarificado é muito baixo. O volume de lodo formado é maior em 1h, pois o lodo é menos compactado comparado ao lodo formado em 24h.

Figura 12 Quantidade de polifenóis totais no clarificado após decantação por ajuste de pH a diferentes valores por 1h e 24h



A Figura 12 demonstra que quanto mais ácido, maior é a remoção de polifenóis no clarificado e que o tempo tem pouca influencia na remoção. Analisando as tabelas e o parâmetro Volume decantado (mg/L) podemos notar que tempos maiores apresentam menor volume de sedimentos devido a uma maior compactação.

Os estudos de acidificação mostram que entre o pH 1 e o pH 2 encontram-se os melhores valores de remoção de turbidez e maior volume decantado, com isso foi escolhido o pH de trabalho como sendo o pH 1,5. Realizou-se, então, a acidificação em pH 1,5 e separação de clarificado e sedimentado em cones de Imhoff com volume útil de 1L, após 1h de decantação, com o intuito de coletar uma maior quantidade de sedimentado para estudos futuros.

5.5. ACIDIFICAÇÃO EM CONES DE IMHOFF

Foi efetuada a acidificação por bateladas de 1 L de efluente para coleta do sedimentado. Como a média de sedimentado por litro de efluente fica em torno de 40 mL, com decantação de 1h, foram feitas bateladas de 4 L para que uma quantidade suficiente de sedimentado pudesse ser coletada para estudos. A figura abaixo mostra a primeira batelada que foi feita, com pH próximos a 1,9. As bateladas seguintes já foram elaboradas com os pHs mais próximos a 1,5; o escolhido como pH ótimo.

Figura 13 Imagem da formação de sedimentado no efluente por acidificação a pH abaixo de 2



A tabela 5, apresenta os valores médios dos experimentos de acidificação, onde podemos notar que os valores de remoção de turbidez e de remoção de polifenóis totais do clarificado são aproximadamente 84% e 73% respectivamente. A análise do sedimentado permite concluir que os polifenóis decantados do efluente estão presentes no sedimentado e que o sedimentado apresenta uma concentração de polifenóis quatorze vezes maior do que no efluente inicial.

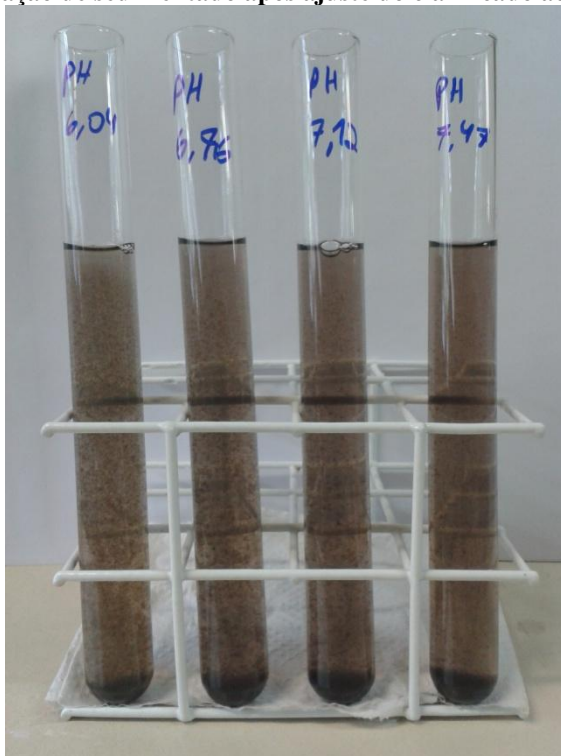
Tabela 5 Comparação dos valores médios dos parâmetros do efluente Bruto com os valores do efluente acidificado a valores próximos a 1,5

Parâmetro	Efluente Bruto Inicial	Clarificado médio	Sedimentado médio
pH	6,6	1,5	1,5
Turbidez (NTU)	370,3	60,84	-
Polifenóis Totais (mg EAG/L)	502,1	133,7	7167,6
Turbidez em relação ao inicial	-	16%	-
Polifenóis Totais em relação ao inicial	-	27%	1427%

5.6. ESTUDO DE SEDIMENTAÇÃO DO CLARIFICADO ÁCIDO ALCALINIZADO

Após a separação do efluente clarificado e do sedimentado, prosseguiu-se então com a alcalinização do clarificado de pH 1,5 para pH na faixa de 6,0 a 7,5 e descobriu-se que mais uma vez havia a formação de flocos e a decantação de um sedimentado nesse processo, conforme ilustra a Figura 14.

Figura 14 Imagem da formação de sedimentado após ajuste do clarificado ácido a valores de pH Neutros



Realizou-se, então, testes de variação de pH para encontrar o melhor pH de ajuste alcalino para o clarificado ácido do efluente, conforme a tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros analisados no efluente clarificado acidificado após ajuste a diversos pH

pH	6,0	6,5	7,0	1,5
Turbidez (NTU)	53,7	59,5	50,1	106,9
Volume de sedimentado decantado (ml/L)	16	17	18	-
Remoção de turbidez (%)	50%	44%	53%	-

Foi descoberto que o pH 7 é o pH cuja remoção de turbidez e precipitação apresentam maiores resultados e foi então escolhido como pH ótimo e procedeu-se a decantação em cones de Imhoff para separação do clarificado e do sedimentado alcalinizado. Como a Figura 15

mostra, o efluente torna-se escuro nessa faixa de pH, porém, os resultados de turbidez estão abaixo de 70 NTU, uma redução superior a 80% em relação ao efluente bruto inicial.

Figura 15 Imagem de Cones de Imhoff com efluente após processo de acidificação e elevação a pH neutro. Nota-se a coloração negra do clarificado após alcalinização



Portanto, apesar do efluente adquirir uma coloração escura, os valores de turbidez estão muito abaixo dos valores iniciais encontrados no efluente bruto.

A presença de coloração no efluente é causada, geralmente, por substâncias dissolvidas na água e influi na transparência. No caso de despejo do efluente em corpo hídrico a coloração pode influenciar na profundidade de alcance dos raios solares, afetando as algas e organismos fotossintetizantes das camadas mais rasas, o que pode causar um distúrbio em ecossistemas aquáticos mais frágeis. Cor, mesmo em efluentes, é um parâmetro indesejado e deve ser removida ou eliminada antes de seu lançamento em corpos receptores.

A figura 16 exemplifica os diversos estágios do efluente durante o processo.

Figura 16 Diversos estágios do efluente durante o processo: (da esq. para dir.) 1) Efluente Bruto, 2) Efluente acidificado com flocos formando sedimentado, 3) Efluente recém acidificado com flocos ainda suspensos, 4) Clarificado alcalinizado.

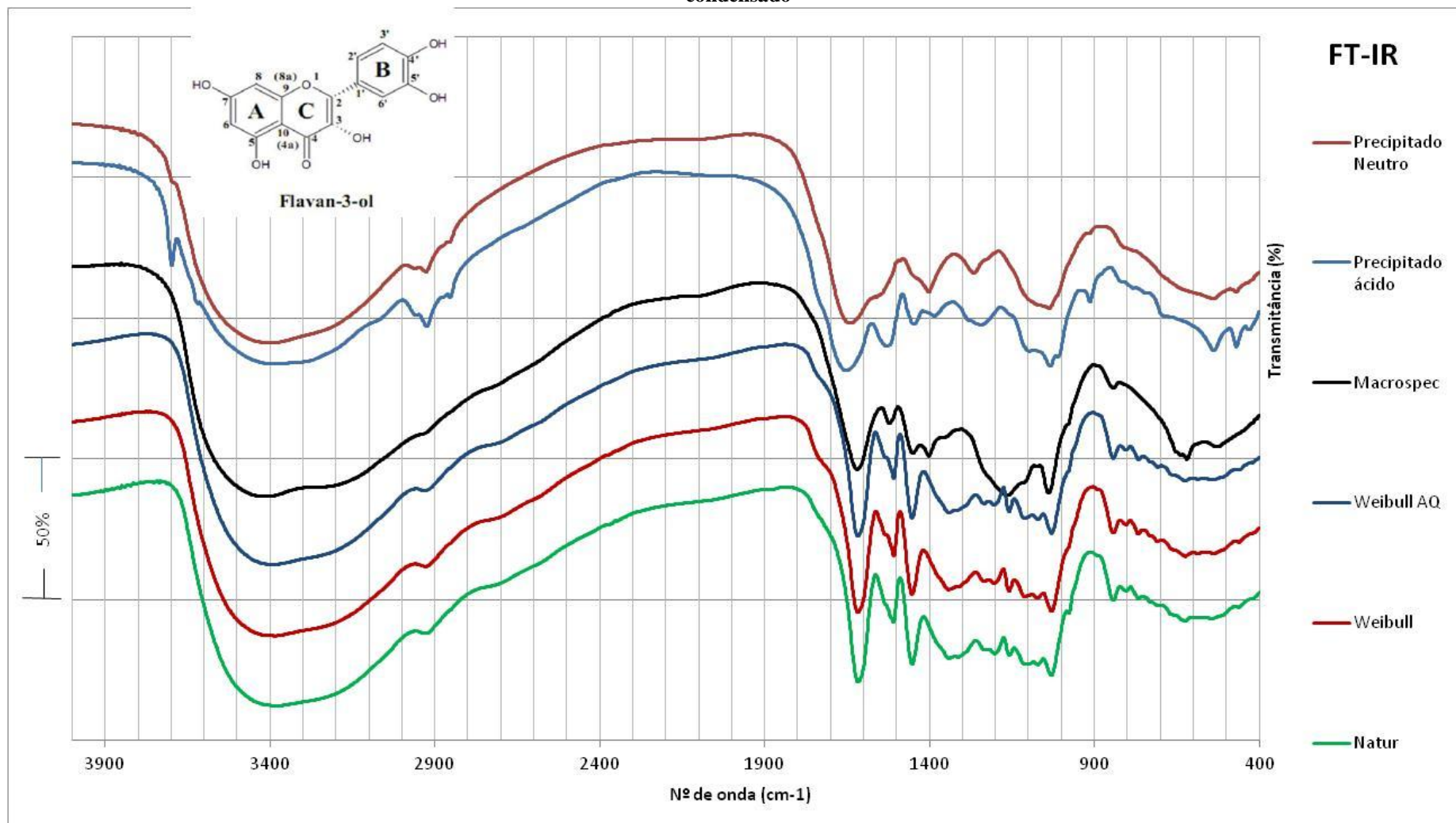


5.7. ANÁLISE DOS SEDIMENTADOS EM FTIR

O sedimentado formado durante a acidificação do efluente foi seco em estufa a 110° C e enviado para análise por FTIR. O sedimentado formado durante a alcalinização do clarificado ácido foi separado e seco em estufa a 110°C e enviado para análise. Os espectros obtidos foram comparados com amostras comerciais de taninos.

Analisando os espectros na figura 17 nota-se que a banda entre os números de onda 3600 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} é presente em todos os espectros, tanto de taninos comerciais quanto nos sedimentados do efluente. Esta banda é característica dos estiramentos de grupos O-H presentes em fenóis. Outro pico importante, localizado tanto nos espectros comerciais quanto nos espectros do sedimentado, fica entre os números de onda 1700 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . Picos nestes números de onda são característicos de ligações C=O de ácidos carboxílicos aromáticos, porém, ligações de C=N também formam picos nesta faixa de número de onda (1700 cm^{-1} a 1615 cm^{-1}). Isto pode explicar a formação de uma banda e não um pico nos espectros dos sedimentados, pois ao contrário dos taninos comerciais, os sedimentados são formados por uma mistura complexa de substâncias químicas, rica em polifenóis, porém, com impurezas.

Figura 17 Espectros de FT-IR para diversos taninos comerciais e para os extratos obtidos após ajuste de pH do efluente e um exemplo de molécula de tanino condensado



Outra estrutura de ligação importante nas moléculas polifenólicas são as ligações C=C aromáticas, que nos espectros de FT-IR formam picos entre os números de onda 1600 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} . Como pode-se ver no espectro acima, os taninos comerciais apresentam picos bem definidos nos números de onda de 1450 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} ; enquanto que nos espectros dos sedimentados são apresentadas, ao invés dos picos bem definidos, uma banda entre 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , juntamente com pequenos picos ou "ombros" nos números de onda de 1450 cm^{-1} . Este fato pode ser explicado, novamente, pela presença de outras substâncias no sedimentado, onde não foi feito nenhum tipo de extração seletiva das substâncias polifenólicas, tendo assim presentes algumas substâncias que podem interferir nas regiões características. Porém, os espectros mostram que tanto o sedimentado alcalino quanto o ácido possuem ligações características das moléculas polifenólicas e que, portanto, ambos possuem polifenóis em sua composição. Aliando isso às análises de polifenóis totais efetuadas nestes sedimentados é possível concluir que estes sedimentados são potenciais fontes para extração de polifenóis e que, possivelmente, estes sejam em grande parte taninos condensáveis.

5.8. ESTUDO DE UTILIZAÇÃO DE EXTRATO VEGETAL COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO GALVANIZADO

5.8.1. Análise do Extrato Vegetal

O extrato utilizado no estudo apresentou concentração de mais de 7000 mg EAG/L , o que corresponde a uma concentração de mais de 20 vezes do efluente inicial, que apresentava uma média de 340 mg EAG/L . Após a obtenção do extrato vegetal, o mesmo foi acondicionado a temperatura abaixo de 4°C em frascos poliméricos de 500 mL com tampa, para evitar possível oxidação. O extrato foi retirado da refrigeração e ambientado à temperatura ambiente por aproximadamente 1h antes de conduzidos os experimentos.

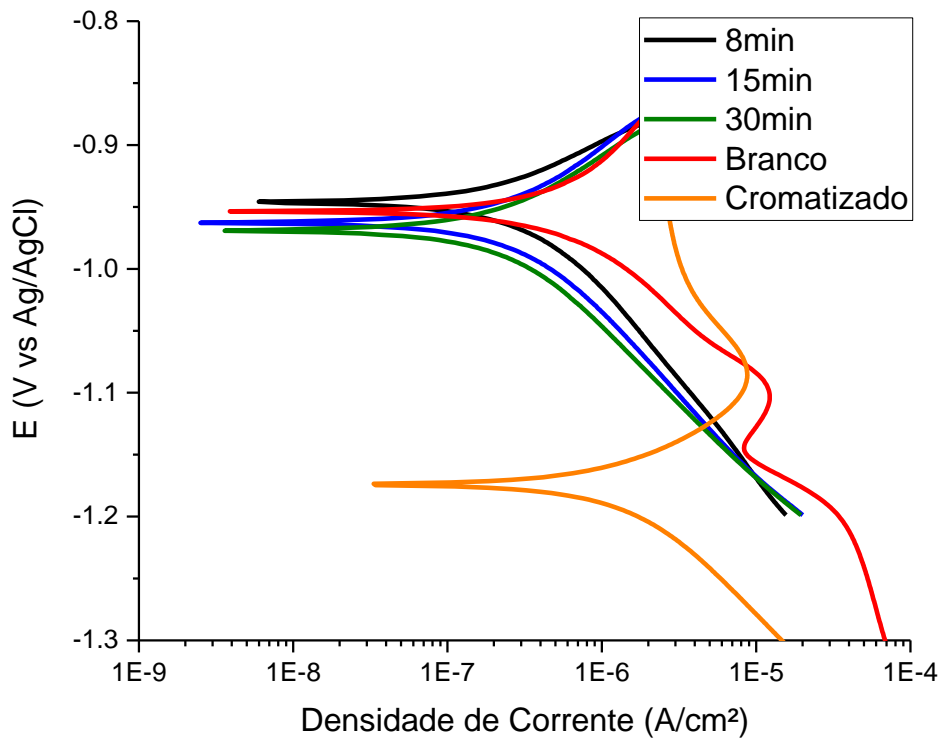
5.8.2. Polarização Potenciodinâmica

A Figura 18, abaixo, apresenta o gráfico obtido através do ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras de aço galvanizado submetidas a tratamento de imersão no extrato ácido, após ajuste de pH a 5, em que se utilizou de uma varredura do potencial a partir de $-1,3\text{V}$ até $-0,8\text{V}$.

A faixa de potencial varrido demonstrou que depois de analisados os dados referentes as diferentes amostras, a corrente de corrosão obtida nas condições de diferentes tempos de imersão foram menores que a corrente de corrosão da amostra de comparação branca e da cromatizada.

Correntes de corrosão menores indicam que um fluxo menor de elétrons percorre o sistema, ou seja, ocorreu uma reação de oxidação menor, de modo que essa situação indica uma maior resistência do substrato contra a corrosão. Além da análise da corrente, o potencial tornou-se mais nobre, sugerindo assim uma proteção maior contra a corrosão comparando-se com a amostra do Branco.

Figura 18 Curvas de Polarização Potenciodinâmica que exibem as diferentes curvas relacionando tempos de 8, 15 e 30min de imersão com as amostras de Branco e Cromatizado.

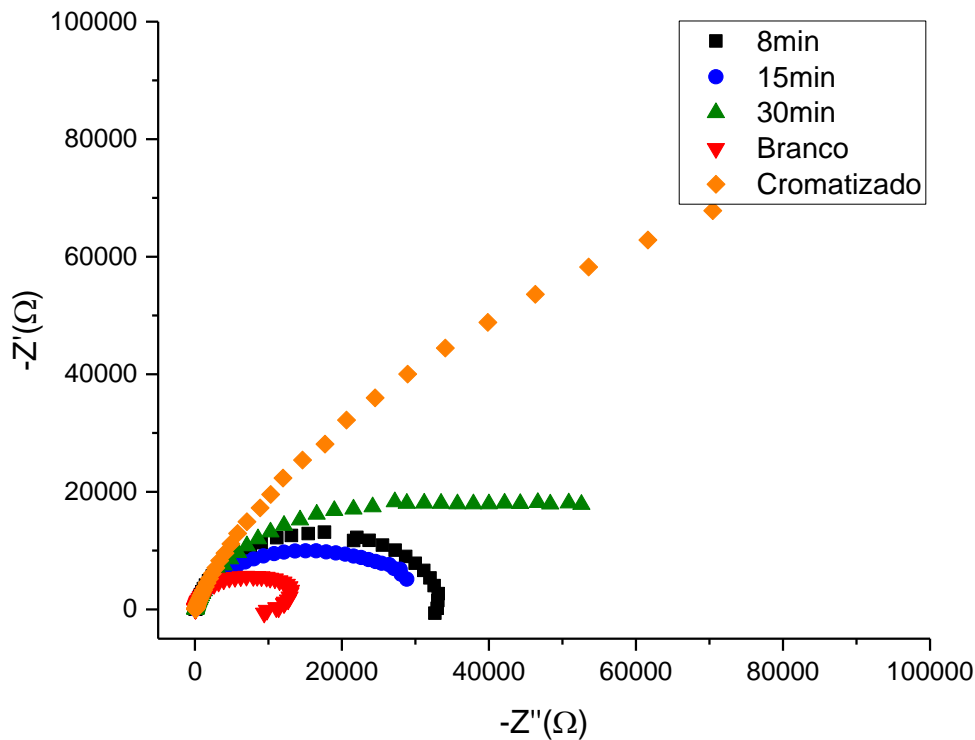


5.8.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O ensaio efetuado de EIE apresentado na figura 19 abaixo foi alcançado com uma frequência que variou na faixa de 10^5 (altas frequências) até 10^{-1} (baixas frequências).

Conforme pode ser visto na figura 19, a resistência real das amostras tratadas com o extrato vegetal produzido, para diferentes tempos de tratamento, de 8 a 30 minutos de imersão, apresentam resistência real maior que uma amostra de aço galvanizado sem este tratamento (amostra de Branco), indicando que o tratamento apresenta um efeito de proteção contra a corrosão do aço galvanizado.

Figura 19 Curvas de Espectroscopia de impedância eletroquímica que exibem as diferentes curvas relacionando tempos de 8, 15 e 30min de imersão com as amostras de Branco e Cromatizado.



Quando comparado ao tratamento convencional para o aço galvanizado, a cromatização, a resistência real das amostras tratadas com o extrato vegetal apresentam um valor menor, mostrando que a cromatização, em comparação ao tratamento com o extrato vegetal, apresenta, para o ensaio de impedância eletroquímica, um desempenho superior.

5.8.4. Câmara Úmida

O ensaio de câmara úmida, que se propõe a reproduzir, de forma acelerada, as condições atmosféricas encontradas no meio urbano, e foi executado em triplicata. Após 1098h de exposição na câmara, tanto as amostras tratadas com o extrato vegetal, para os três diferentes tempos de tratamento, como a placa sem tratamento e a amostra cromatizada, apresentaram grau 0 de corrosão, numa escala de 0 a 5. Isso permite afirmar que o tratamento com o extrato vegetal não prejudicou as características superficiais do aço galvanizado, uma vez que durante o tratamento este foi imerso em uma solução de pH 5 e poderia ter sido atacado pois o zinco é anfótero.

6. CONCLUSÕES

O efluente bruto possui elevada carga orgânica, grande quantidade de sólidos e cor, o que o torna impróprio para o descarte em curso d'água, necessitando, assim, de algum tipo de tratamento.

A acidificação do efluente mostrou-se eficiente na remoção da turbidez e na concentração dos polifenóis presentes no efluente por meio da sedimentação.

O clarificado da acidificação possui uma carga orgânica e turbidez inferior ao do efluente bruto.

O método de separação de polifenóis por acidificação do efluente, por não utilizar aditivos como floculantes ou coagulantes, forma um sedimentado livre de metais ou outros componentes que podem dificultar a extração de subprodutos de interesse, ou mesmo tornar tais produtos contaminados, impossibilitando, assim, sua recuperação. Assim, o sedimentado formado pode ser utilizado para recuperação de polifenóis de interesse.

A acidificação do efluente apresentou uma eficiência na concentração de polifenóis totais de aproximadamente 1427%.

A alcalinização do clarificado ácido também forma um sedimentado em que há concentração de polifenóis, porém, o volume formado foi considerado muito pequeno.

A alcalinização do clarificado confere uma cor negra ao mesmo, portanto, são necessários mais estudos para o clarificado alcalinizado final.

O trabalho de utilização do extrato vegetal como proteção de aço galvanizado se mostrou promissor, com resultados favoráveis em relação a utilização do extrato para a proteção do aço galvanizado.

O trabalho de utilização do extrato vegetal também mostrou que quando se eleva o pH do sedimentado de valores ácidos para valores mais alcalis há uma rediluição dos polifenóis sedimentados, o que indica que os polifenóis presentes no sedimento são pouco solúveis em pH baixos.

O trabalho alcançou os objetivos, tanto gerais quanto específicos, de maneira satisfatória.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar os parâmetros do efluente antes e após extração dos produtos e a condição para descarte em relação a legislação.

Determinar os tipos de polifenóis obtidos em cada extrato.

Verificar outros usos para o sedimento, como a produção de adesivos de madeira para a indústria de compensados ou a produção de coagulantes/floculantes a base de taninos.

REFERÊNCIAS

ABIMCI- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. **Estudo setorial, Ano Base: 2008**. Curitiba, 2009. 48 p.

ABIMCI- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. **Estudo setorial, Ano Base: 2012**. Curitiba, 2013. 128 p.

ALBUQUERQUE, C. E. C. Da madeira dos sarcófagos à moderna indústria. **Revista da Madeira**, Curitiba-PR, v. 45, p. 26 - 28, 01 nov. 1999.

ALMEIDA JR, W. F de; **Caracterização e proposta de tratamento de lixiviados de resíduos de madeira**. 2012. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade federal do Pará. Belém, PA. 2012

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 th ed. Washington DC: APHA, 1999.

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. 17, pg. 1485-1491, 1999.

BORGA, P.; ELOWSON, T.; LIUKKO, K.; Environmental loads from watersprinkled softwood timber: 1 Characteristics of an open and a recycling watering system. **Environmental Toxicology and Chemistry**. 1996. 15 (6): pg. 856-857.

BORTOLETTO JUNIOR, G.; GARCIA, J. N. Bending strength and stiffness properties of OSB and plywood panels. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 563-570, 2004.

CASTEJON, F. V.; Taninos e Saponinas, **Seminários Aplicados**. Goiânia, 2011, Universidade Federal de Goiás, Escola de Veterinária e Zootecnia, Programa de pós-graduação em ciência animal.

FERREIRA, E. S. *et al*. Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus. **Revista Floresta e Ambiente**.v. 16, n.2, pg. 30-39, 2009.

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.

GARCIA-CASTELLO, E. M. *et al.* **Polyphenol extraction from grape wastes: Solvent and pH effect.** *Agricultural Sciences.* 2013. v. 4. n 9B, pg. 56-62. 2013.

GARNIER, S; PIZZI, A; VORSTER, O. C; HALAZ, L. Rheology of Polyflavonoid Tannin–Formaldehyde Reactions Before and After Gelling. I. Methods. **Journal of Applied Polymer Science**, v.86, p.852–863, 2002.

GIACOBBO, A. **Recuperação de polifenóis e polissacarídeos de efluentes vinícolas através de processos de separação por membranas.** 2015. Tese Doutorado Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2015.

GIACOBBO, A. *et al.* **Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents.** *Separation and Purification Technology.* 2015. v. 143. pg. 12-18. 2015.

GONÇALVES, A. de C.; LELIS, C. C. R. Teores de taninos da casca da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente** [online], v. 8, n.1, p.167-173, 2001, Disponível em: <http://www.floram.org/articles/view/id/4fec8a131ef1fad87d000004>. Acesso em 01 mar, 2016.

GURGEL, M. M. **Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído.** 2008. Monografia. Curso de Engenharia Florestal. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ. 2008.

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). pg. 5997-6009. 2008

HERGERT, H. L. Condensed Tannins in adhesives: Introduction and historical perspectives. In: HEMINGWAY, R. W., CONNER, A. H., BRANHAM, S.J. **Adhesives from renewable resources**. American Chemical Society, Washington, D.C., p.155-171, 1989.

JACOX, MARILYN E. **Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules**. Supplement B. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **32**. 2003.

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.; Effects of soil type, irrigation volume and plant species on treatment of log yard runoff in lysimeters. **Water Research**. v. 38. pg. 3634-3642. 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.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S.; **Química da Madeira**. 2005. 81 pg. 3^a Ed. revisada. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

LOPES, T. J., **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**. 2002, 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MAZZA, G.; MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton, CRC Press. 362p. 1993.

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

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

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology: second edition, revised and expanded.** New York: Marcel Dekker, 2^a Edition. 2003. 999 p.

PEEK, R. D.; LIESE, W.; The effect of wet storage of windthrown timber on water quality. **Forstwissenschaftliches Zentralblatt.** 96(6), pg. 348-357. 1977. doi:10.1007/BF02736530.

PERES, R. S.; **Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento o para aço carbono 1020.** 2010. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2010

PRATA, J. G. **Desempenho de um sistema de qualidade em uma fábrica de painéis compensados.** 2006. Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2006.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, Viçosa-MG. v.26, n.4, p.485-492, 2002.

RODRIGUES, N. D. **Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização de suas propriedades adesivas.** 2012. Dissertação Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica. 2012.

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.

SCHOLZ, M. Wetland System 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, pg. 415-423. 2007.

SILVA, B. C. **Avaliação da qualidade de compensados fabricados com adesivo à base de taninos de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído.** 2010. Monografia. Curso de graduação em Engenharia Florestal. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ. 2010.

STADLER, K. *et al.* **Análise do processo produtivo e geração de resíduos em uma indústria de painéis compensados.** Acta Ambiental Catarinense. v. 6. n.1. jan/jun/2009. pg. 45 - 55, 2009.

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

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, pg 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**. Vol 15. pg 150-159. 1996.

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

TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engeneering: treatment, disposal and reuse/ Metcalf & Eddy, Inc.** - 3ª ed./ revisado por George Tchobanoglous, Frank Burton. McGraw-Hill, Inc. 1991.

TERCI, D. B. L.; ROSSI, A.V. Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução? **Química Nova**, v.25, n. 4, p. 684-688, 2002.

TERCI, D. B. L. **Aplicações analíticas e didáticas de antocianinas extraídas de frutas.** 213f, tese (Doutorado em Química e Educação) – Departamento de Química Analítica, Universidade de Campinas, São Paulo, 2004.

TSOUMIS, G. **Science and Technology of Wood** Structure, Properties, Utilization. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 494p.

VALENTIN, M. A.; **Uso de leitos cultivados no tratamento de efluentes de tanque séptico modificado.** 1999. 119pg. Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1999.

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

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

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

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

WOODHOUSE, C. A.; DUFF, J. B. S.; Treatment of log yard runoff in an aerobic trickling filter. **Water Quality Research Journal of Canada**. v39, pg. 230-236. 2004.

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

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