

RENATA DE OLIVEIRA PEREIRA

**COMBINAÇÃO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO COM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS VISANDO INTENSIFICAR A
REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA
TÊXTIL E DE CELULOSE KRAFT**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P436c
2007

Pereira, Renata de Oliveira, 1981-

Combinação de tratamento biológico aeróbico com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft / Renata de Oliveira Pereira. – Viçosa : UFV, 2007.
xviii, 80f. : il. ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Ann Honor Munteer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 63-68.

1. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico.
2. Indústria de celulose. 3. Indústria têxtil. 4. Resíduos industriais. 5. Biodegradação. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.351

RENATA DE OLIVEIRA PEREIRA

**COMBINAÇÃO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO COM
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS VISANDO INTENSIFICAR A
REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA
TÊXTIL E DE CELULOSE KRAFT**

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

APROVADA: 15 de fevereiro de 2007.

Prof. Carlos Roberto Bellato
(Co-Orientador)

Prof. Frederico José Vieira Passos

Prof. Rafael Kopschitz Xavier Bastos

Prof. Sérgio Francisco de Aquino

Prof^a. Ann Honor Munteer
(Orientadora)

**Ao Meu Pai, a minha
mãe e a minha irmã
Dedico está Dissertação.**

AGRADECIMENTOS

A minha família: tias, tios, primos, sobrinhos, afilhados e a todos que dela fazem parte por todo apoio e carinho.

Ao meu pai, Joaquim Dorival Pereira que fomentou meus sonhos e foi um exemplo para mim.

A minha mãe Norma Suely de Oliveira e a minha irmã Luciana de Oliveira Pereira por me apoiarem e ajudarem nas horas difíceis.

Aos Professores Carlos Roberto Bellato e Cláudio Mudado Silva pela co-orientação.

À Professora e amiga Ann Honor Munteer, por estar sempre a meu lado e me ensinar tudo que sei além da Orientação, Confiança e amizade.

A todos os amigos por estarem sempre presentes nas horas boas e ruins.

Aos estagiários Alessandra, Demétrius, Raphael, Betânia, Claudinha, Josilene, Júlio, Natalia, Felipe, Lorena, Lorenza, Ludimila, Daniella, Anderson e Jack por me ajudarem nas pesquisas.

À CAPES, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

Ao Laboratório de Controle da Qualidade da água da divisão de água e esgotos da UFV e ao laboratório de celulose e Papel, pelo desenvolvimento da Pesquisa.

Ao CNPQ pelo financiamento do projeto de pesquisa.

À CENIBRA e a Indústria têxtil pela concessão dos efluentes.

À UFV.

A Deus.

A todos vocês citados acima o meu muito obrigada.

BIOGRAFIA

Renata de Oliveira Pereira nasceu no dia 18 de dezembro de 1981, em Juiz de Fora (MG), onde completou o ensino básico e médio. Formou em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa (MG) em 2005. Ingressou no curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa em março de 2005 e defendeu sua dissertação de mestrado em 15 de fevereiro de 2007.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE QUADROS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. <i>Legislação referente a efluentes industriais</i>	4
2.2. <i>Efluentes da indústria têxtil</i>	5
2.2.1. <i>Processo de Fabricação de Tecido</i>	7
2.3. <i>Efluentes da indústria de celulose.....</i>	7
2.3.1. <i>Processo de fabricação de celulose kraft.....</i>	9
2.4. <i>Tratamento biológico aeróbio – Lodos ativados</i>	9
2.5. <i>Processos oxidativos avançados (POAs).....</i>	10
2.5.1. <i>Princípios dos POAs</i>	10

2.5.2. Fotocatálise heterogênea catalisada por TiO ₂	12
2.5.3. Oxidação avançada com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ /UV)	17
2.5.4. Tratamento híbrido – H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	19
3. OBJETIVOS	21
3.1. <i>Objetivo geral</i>	21
3.2. <i>Objetivos específicos</i>	21
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1. <i>Plano experimental</i>	22
4.2. <i>Efluentes</i>	23
4.3. <i>Processos oxidativos avançados</i>	24
4.4. <i>Tratamento biológico</i>	26
4.5. <i>Caracterização dos efluentes</i>	28
Quadro 1 - Métodos analíticos empregados na caracterização dos efluentes	30
4.6. <i>Análise estatística</i>	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. <i>Efluente de Celulose Kraft Branqueada</i>	31
5.1.1. Pré –tratamento oxidativo	31
5.2 <i>Efluentes da indústria têxtil</i>	46
5.2.1 Pré- tratamento oxidativo.....	46
5.2.2 Efeito da concentração do efluente	56
5.2.3 Escolha do TDH para o tratamento biológico aeróbio.....	57
5.2.4 Tratamento Biológico aeróbio seguido de POA	59
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	61
7. BIBLIOGRAFIA	63
Anexo A – Efluente de Celulose e Papel.....	69
Anexo B – Efluente da Indústria Têxtil.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS

AMM - alta massa molar

AOX - halógenos orgânicos adsorvíveis em carvão ativado

APHA - *American Public Health Association*

BMM - baixa massa molar

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental

COT - carbono orgânico total

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DQO - demanda química de oxigênio

EIA - estudo de impacto ambiental

EO - estado de oxidação

eV - elétron volts

ORP - potencial de oxi-redução

OD - oxigênio dissolvido

pH – potencial hidrogeniônico

POAs - Processos oxidativos avançados

POPs - poluentes orgânicos persistentes

RIMA - relatório de impacto ambiental

SS - sólidos em suspensão

SSV - sólidos em suspensão voláteis

TDH – tempo de detenção hidráulica

UV - ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da partícula do semicondutor dióxido de titânio na geração dos radicais hidroxila (ALMEIDA, 2004). (BV = banda de valência e BC = banda de condução).	12
Figura 2 - Alternativas avaliadas dos processos oxidativos avançados (POAs) e tratamento biológico para aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante em efluentes de celulose kraft branqueada (A) e indústria têxtil (B)..	23
Figura 3 - Esquema do reator de bancada utilizado para realizar os tratamentos pelos processos TiO_2/UV , H_2O_2/UV e $H_2O_2/TiO_2/UV$	26
Figura 4 - Esquema do tratamento biológico por lodos ativados de bancada.....	28
Figura 5 - Efeito do tempo de irradiação, da dose de H_2O_2 e da presença do catalisador TiO_2 sobre a DQO do efluente alcalino de celulose tratado pelos processos H_2O_2/UV e $H_2O_2/TiO_2/UV$	33
Figura 6 - Residual de H_2O_2 ao longo do tratamento do efluente alcalino de celulose tratado pelos processos H_2O_2/UV e $H_2O_2/TiO_2/UV$	33
Figura 7 - Efeito do tempo de irradiação, da dose de H_2O_2 e da presença do catalisador TiO_2 sobre a DBO_5 do efluente alcalino de celulose tratado pelos processos H_2O_2/UV e $H_2O_2/TiO_2/UV$	35

Figura 8 - Efeito do pH no tratamento do efluente alcalino pelo processo H_2O_2/UV	36
Figura 9 – Valores médios dos parâmetros após tratamento biológico a diferentes tempos de detenção hidráulica. (Barras de erro indicam o desvio padrão).	39
Figura 10 - Efeito do tratamento biológico na distribuição da matéria orgânica nas frações de alta (AMM, $> 500 \text{ g mol}^{-1}$) e baixa (BMM, $< 500 \text{ g mol}^{-1}$) massa molar do efluente de celulose kraft branqueada bruto e tratado em sistema de lodos ativados de bancada com TDH de duas e quatro horas.	40
Figura 11 - Efeito da dose de H_2O_2 e da presença de TiO_2 na biodegradabilidade do efluente de branqueamento após tratamento biológico (TDH = 2h). Média de dois tratamentos. (Barras de erro indicam o desvio padrão).	44
Figura 12 - Evolução do estado médio de oxidação (A) e Residual de peróxido de hidrogênio (B) durante o tratamento do efluente têxtil com H_2O_2/UV	48
Figura 13 - Efeito da dose de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no tratamento com H_2O_2/UV do efluente têxtil.	49
Figura 14 - Efeito da dose de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no tratamento do efluente têxtil pelo processo $H_2O_2/TiO_2/UV$	51
Figura 15 - Impacto do tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2/UV$, com e sem TiO_2 , na qualidade do efluente têxtil.	53
Figura 16 - Frações de alta (AMM) e baixa (BMM) massa molar no efluente têxtil bruto (efluente B) e tratado por 30 min pelo processo $5 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2/TiO_2/UV$. .	54
Figura 17 - Efeito da concentração de matéria orgânica (DQO solúvel) na remoção de DQO no tratamento do efluente têxtil com (A) $2 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2/UV$ e (B) $5 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2/TiO_2/UV$	57
Figura 18 - Efeito da concentração de matéria orgânica (DQO solúvel) na remoção de cor no tratamento do efluente têxtil com $5 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2/TiO_2/UV$	57
Figura 19 - Impacto do tempo de detenção hidráulica sobre a qualidade do efluente têxtil (efluente C). (Barras de erro indicam \pm o desvio padrão).	58
Figura 20 – Impacto do tratamento de efluente têxtil pelo processo 5 mmol L^{-1} H_2O_2/UV posterior ao tratamento biológico com TDH de oito horas.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do efluente alcalino de celulose	32
Tabela 2 - Condições de tratamento pelo processo $H_2O_2/TiO_2/UV$ que resultaram em aumento de biodegradabilidade do efluente alcalino	37
Tabela 3 - Caracterização do efluente de branqueamento de celulose para a realização dos tratamentos biológicos	38
Tabela 4 - Valores médios de parâmetros quantificados após o tratamento biológico do efluente de branqueamento de celulose por diferentes tempos de detenção hidráulica. Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si (teste de Tukey). Os números após as letras indicam o número de amostras coletadas.....	41
Tabela 5 - Caracterização do efluente de branqueamento bruto e tratado biologicamente com TDH de 2 h.....	42
Tabela 6 - Caracterização do efluente têxtil (Efluente A).....	47
Tabela 7 - Caracterização do efluente têxtil bruto e tratado com $5\text{ mmol L}^{-1} H_2O_2/TiO_2/UV$ por 30 min (Efluente B).....	54
Tabela 8 - Caracterização do efluente têxtil bruto (efluente C).....	55
Tabela A1 – Resultados experimentais do pré-tratamento oxidativo	69
Tabela A2 – Resultados experimentais do TDH de 2, 4 ,8 e 12	72

Tabela A3 - Resultados experimentais da ultrafiltração (AMM e BMM) nos TDH de 2, 4 hs e efluente bruto	73
Tabela A4 - Resultados experimentais dos POAs após o tratamento biológico	74
Tabela B1 – Resultados experimentais do pré-tratamento do efluente têxtil (efluente A)	76
Tabela B2 - Resultados experimentais do efluente bruto (efluente B), efluente tratado com 5mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV e suas respectivas frações de AMM e BMM.	78
Tabela B3 – Resultados experimentais do pré-tratamento do efluente B durante 8 horas.....	78
Tabela B4 – Resultados experimentais do efluente C tratado com 5mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV.....	79
Tabela B5 - Resultados experimentais do TDH de 12, 8 e 4 horas do efluente têxtil	79
Tabela B6 - Resultados experimentais do efluente têxtil tratado biologicamente (TDH 8 hs) e submetido ao tratamento com 5mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ /UV.....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Métodos analíticos empregados na caracterização dos efluentes.....30

RESUMO

PEREIRA, Renata de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft.** Orientador: Ann Honor Munteer, Co-Orientadores: Carlos Roberto Bellato e Cláudio Mudado Silva.

Os efluentes das indústrias de celulose kraft branqueada e têxtil contêm substâncias de difícil degradação e, ou tóxicas. Estas indústrias, através de tratamentos convencionais não conseguem atingir a legislação com relação à demanda química de oxigênio. Devido a este fato, estuda-se o uso de processos oxidativos avançados (POAs) para tratar estes efluentes. Os POAs são processos que utilizam um oxidante forte para degradar a matéria orgânica, no entanto, apresentam altos custos, faltando dados de sua aplicação em efluentes reais. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos POAs no tratamento de efluentes reais, juntamente com o tratamento biológico para aumentar a remoção da matéria orgânica recalcitrante. Para o efluente de celulose kraft, os POAs, tanto no pré-tratamento do efluente alcalino como no pós-tratamento do efluente combinado, não resultaram em aumento da biodegradabilidade, provavelmente devido ao alto teor de cloretos no efluente. Contudo, recomenda-se que se faça um estudo com o efluente ácido já que se observou um efeito benéfico

de realizar o pré-tratamento oxidativo em pH baixo. Portanto, nas condições estudadas os POAs não conseguiram atacar a matéria orgânica recalcitrante nos efluentes da indústria de celulose, ao contrário dos relatos encontrados na literatura. O efluente têxtil apresentou resultados favoráveis no pré-tratamento, com o melhor tratamento sendo com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$. Porém, a eficiência do processo diminuiu com o aumento da concentração da matéria orgânica no efluente bruto. Mesmo após o tratamento biológico aeróbio no laboratório para reduzir a DQO (DQO = 755 mg L^{-1}) não foi obtido um resultado satisfatório. Para o efluente têxtil, recomenda-se estudar mais detalhadamente o efeito da concentração de DQO do efluente sobre os POAs, uma vez que os mesmos apresentam potencial como pré-tratamento.

ABSTRACT

PEREIRA, Renata de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2007. **Combining aerobic biological treatment and advanced oxidation processes to increase organic matter removal in textile and kraft pulp mill effluents.** Adviser: Ann Honor Munteer, Co-Advisers: Carlos Roberto Bellato and Cláudio Mudado Silva.

Bleached kraft pulp and textile effluents contain hard to degrade and, or toxic substances, and these industries often cannot meet legal limits for effluent chemical oxygen demand using conventional effluent treatment. Use of advanced oxidation processes (AOPs) is therefore being studied to treat their effluents. AOPs use a strong oxidizing agent to degrade organic matter but present high cost and data on their application in industrial effluents is lacking. The objective of this study was therefore to evaluate efficiency of combining AOPs (TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) with aerobic biological treatment to increase removal of recalcitrant organic matter in industrial effluents. Neither pretreatment of alkaline bleached kraft pulp effluent nor post-treatment of combined bleached kraft pulp effluent by the AOPs resulted in increased effluent biodegradability probably because of high effluent chloride levels. Under the conditions studied, the AOPs were not able to attack and degrade the recalcitrant organic matter in the kraft pulp effluent, contrary to literature reports. However, AOP treatment of acid bleached kraft pulp

effluent should be evaluated since a beneficial effect of the AOPs was observed at low effluent pH. Pretreatment of textile effluent presented favorable results with the best treatment being 5 mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV. However, the efficiency of the process decreased with the increase in concentration of organic matter in the raw effluent. Even after aerobic biological treatment to reduce COD (755 mg L⁻¹), satisfactory results were not obtained. For the textile effluent, the effect of COD concentration on AOP efficiency should be studied in greater detail since these processes present potential as a pretreatment.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição e a deterioração cada vez maior dos recursos hídricos levam à necessidade de diminuir o lançamento de efluentes com alto potencial poluidor e que possuam compostos tóxicos que podem afetar a comunidade aquática e levar a diminuição da qualidade de vida da população que faz uso desta água.

Embora as atividades agrícolas, os esgotos sanitários e os resíduos domésticos contribuam de maneira importante ao processo da poluição, cabe às atividades de refinaria de petróleo, indústrias químicas, têxteis e de celulose e papel um lugar de destaque, devido à grande quantidade de resíduos que geram e à composição variada dos mesmos.

Efluentes com elevado potencial poluidor são gerados nas indústrias têxtil e de celulose kraft devido à recalcitrância, ou seja, não-biodegradabilidade de parte da carga orgânica que contêm. Os processos biológicos convencionais de tratamento destes efluentes não conseguem remover os compostos recalcitrantes, alguns dos quais possuem características tóxicas.

A legislação brasileira, que se torna cada vez mais restritiva, proíbe o lançamento de substâncias que possam ter efeito tóxico, tanto agudo como

crônico à vida aquática, bem como o lançamento de poluentes orgânicos persistentes. O lançamento de efluentes também não pode fazer com que os limites de qualidade estabelecidos para o corpo receptor sejam ultrapassados. Desta forma, são necessárias novas alternativas de tratamento que consigam a remoção da matéria orgânica recalcitrante e, ou, tóxica de efluentes com alto potencial poluidor.

Os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma tecnologia promissora para a degradação de compostos recalcitrantes, atuando através da geração de radicais hidroxila, que possuem um alto poder de oxidação. Dentre os vários POAs sendo desenvolvidos para o tratamento de efluentes, podemos citar a fotocatalise homogênea combinada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2/UV), a fotocatalise heterogênea catalisada por dióxido de titânio (TiO_2/UV), e a combinação desses dois ($H_2O_2/TiO_2/UV$). Quando se utilizam compostos modelos, tais como corantes e compostos organoclorados, estes tratamentos alcançam elevadas eficiências de remoção dos mesmos. No entanto, há poucos relatos destes tratamentos em efluentes reais. Portanto, há necessidade de tratar efluentes industriais e averiguar se realmente consegue-se atingir a mesma eficiência que quando se trabalha com compostos modelos, devido à grande mistura de compostos existente nos efluentes reais.

O uso dos POAs juntamente com o tratamento biológico visa aumentar a biodegradabilidade da matéria orgânica recalcitrante do efluente para posterior remoção, de forma mais econômica, no tratamento biológico. O uso destes processos tem como objetivo cumprir a legislação, cada vez mais exigente, assim como remover compostos tóxicos e persistentes, resultando na melhoria da qualidade do efluente final.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Um dos grandes problemas ambientais mundiais é a poluição dos recursos hídricos, devido ao lançamento nas águas superficiais de despejos industriais e esgotos sanitários *in natura* ou ainda contendo uma alta carga poluidora.

Duas indústrias com elevado potencial poluidor são as têxtil e de celulose kraft branqueada, devido à grande quantidade de resíduos por estas geradas e à variedade de compostos dos mesmos (MORAIS, 1999; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Os efluentes destas indústrias merecem destaque devido à sua recalcitrância, ou seja, difícil degradação de parte de sua carga orgânica e à presença de compostos tóxicos. A toxicidade destes efluentes é proveniente principalmente de compostos aromáticos e compostos organoclorados no caso da indústria de celulose kraft e corantes, surfactantes e aditivos na indústria têxtil (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999; PÉREZ et al., 2001).

Os parâmetros mais comumente utilizados para caracterizar a carga orgânica desses efluentes e avaliar a biodegradabilidade da matéria orgânica são a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), a demanda química de oxigênio (DQO), o carbono orgânico total (COT) e os halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX). Cor e toxicidade (aguda e/ou crônica) são também parâmetros importantes para a caracterização dos efluentes têxteis e de celulose.

2.1. Legislação referente a efluentes industriais

A resolução n° 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) define os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores. As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes. De acordo com esta resolução, os efluentes não podem apresentar efeito tóxico a organismos aquáticos em estudos feitos no próprio efluente, e, dependendo da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado, também não podem conferir toxicidade ao corpo receptor, devido a combinações e, ou alterações de substâncias contidas nestes efluentes.

A resolução CONAMA n° 357/2005 veda ainda o lançamento nos corpos receptores de poluentes orgânicos persistentes (POPs) citados na Convenção de Estocolmo e ratificada pelo Decreto Legislativo n° 204, de 7 de maio de 2004. Os POPs possuem propriedades tóxicas, são resistentes à degradação, se bioacumulam, e são transportados pelo ar e pela água. Estes compostos e suas fontes de emissão estão devidamente descritas no anexo C da Convenção de Estocolmo, sendo que algumas destas substâncias podem ser formadas e liberadas não intencionalmente: na indústria de celulose pela utilização de cloro elementar ou de substâncias químicas que gerem cloro elementar no processo de branqueamento e na indústria têxtil no processo de tingimento e no acabamento com extração alcalina.

A resolução CONAMA n° 357/2005 proíbe também o lançamento de efluentes em desacordo com os padrões estabelecidos. No entanto, se a fonte geradora for de relevante interesse público, ou se atende ao enquadramento e às metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias e, ou mediante a realização de Estudo de Impacto Ambiental - EIA, o padrão de lançamento poderá ser reavaliado. Cabe então aos órgãos federais, estaduais e, ou municipais estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento destas substâncias, seja por meio de norma específica ou por licença de operação.

Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa nº 10 de 1986 do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) de Minas Gerais estabelece normas e padrões mais específicos para o lançamento de efluentes do que a resolução nº 357/2005 do CONAMA. O COPAM estabelece um limite máximo para DBO_5 de 60 mg L^{-1} (ou remoção de 85% da DBO_5) e limite máximo para DQO de 90 mg L^{-1} (ou 90% de remoção da DQO) (COPAM, 1986).

Dada a reconhecida recalcitrância de parte da carga orgânica em efluentes da indústria têxtil, a Deliberação Normativa nº 47 de 09 de agosto de 2001 do COPAM fixou um padrão de lançamento de DQO máximo de 250 mg L^{-1} (COPAM, 2001).

2.2. Efluentes da indústria têxtil

O Brasil possui o sexto maior parque industrial têxtil do mundo, composto de mais de 30 mil empresas em toda a cadeia produtiva. O faturamento total do setor em 2005 foi de US\$ 26,5 bilhões, com o total de exportações em 2005 de US\$ 2,2 bilhões - aumento de 5,8% comparado a 2004. As importações totais em 2005 foram de US\$ 1,51 bilhão - aumento de 6,68% comparado a 2004, sendo que a participação no mercado mundial é de 0,4% (ABIT, 2006).

A indústria têxtil brasileira pode ser dividida em três categorias: a de tecidos de algodão, de lã e de sintéticos. As características dos efluentes gerados nas fábricas têxteis são influenciadas pelo tipo de tecido produzido, pelo emprego de corantes, pelo processo de beneficiamento e pelo tipo de equipamentos e máquinas utilizados no processo (ZANONI; CARNEIRO, 2001). De acordo com o Banco Mundial (WORLD BANK GROUP, 1998) os efluentes da indústria têxtil apresentam DBO_5 variando de 700 mg L^{-1} a 2000 mg L^{-1} . Além da DBO_5 e da DQO, os efluentes têxteis apresentam altas concentrações de sólidos em suspensão (SS), acidez, alcalinidade e contaminantes inorgânicos (BELTRAME, 1999). Outro problema associado aos efluentes dessa indústria é a grande variação da qualidade dos mesmos, pois cada dia se utiliza um tipo de corante ou mistura dos mesmos, levando a grandes mudanças nas características e na vazão dos efluentes, dificultando o seu tratamento (MORAIS, 1999).

As águas residuárias da indústria têxtil possuem baixa relação DBO₅/DQO, em torno de 0,2 e 0,5, devido principalmente à natureza pouco biodegradável dos corantes, surfactantes e aditivos (BANCO MUNDIAL, 1998), mas valores inferiores a 0,1 já foram reportados (PAGGA; BROWN, 1986). Esses compostos pouco biodegradáveis são geralmente compostos orgânicos de estrutura complexa (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999). Os surfactantes são biorecalcitrantes devido às suas características tóxicas, sendo alguns compostos desta classe considerados biocidas naturais (ADAMS; KUZHIKANNIL, 1999). Os corantes têm ganhado destaque, pois conferem cor à água, além de serem tóxicos, recalcitrantes e persistentes devido às estruturas aromáticas contidas nas moléculas. Além disso, os corantes são fabricados para resistirem à exposição à luz, à água e ao sabão (O'NEILL et al., 1999).

Por volta de um a 20% do total de corantes utilizados no mundo são liberados para os efluentes durante o processo de tingimento (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004). Dos corantes disponíveis no mercado, 50 a 70% são azocorantes, com o grupo da antraquinona sendo o segundo mais empregado. Os azocorantes podem ser divididos nas classes monoazo, diazo e triazo de acordo com a presença de uma, duas ou três estruturas do tipo azo (-N=N-). Alguns azocorantes e seus precursores têm se mostrado, ou são suspeitos de serem carcinogênicos ao ser humano, formando aminas aromáticas tóxicas (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004).

Tratamentos físico-químicos, tais como coagulação, carvão ativado, ultrafiltração e osmose inversa são eficientes na remoção de corantes, no entanto estes são considerados processos não destrutivos, e os resíduos gerados ainda necessitam de tratamento posterior (AL-MOMANI et al., 2002). Geralmente, a etapa de precipitação-coagulação seguida de tratamento biológico por lodos ativados é capaz de remover até 80% dos corantes (PERALTA-ZAMORA et al., 2002).

2.2.1. Processo de Fabricação de Tecido

Para a fabricação do tecido são necessárias três etapas, a fiação, a tecelagem e o acabamento.

A fiação e engomagem é a primeira etapa da indústria têxtil, local onde a matéria-prima (algodão) é transformada em fio. O fio é produzido em máquinas especiais denominadas filatórios. O algodão na forma de fio é enrolado em rolos (urdume) ou cones (trama), para ser encaminhado à etapa de engomagem. A engomagem é o processo pelo qual passam os fios visando aumentar a sua resistência mecânica, para resistir aos esforços nos teares e resultando em um tecido mais encorpado na etapa da confecção. Com este processo se consegue um melhor estiramento do tecido que está sendo trabalhado (OLIVEIRA, 2006). Os despejos gerados nesta etapa provêm dos compostos das gomas que são solubilizadas com enzimas ácidas, detergentes alcalinos, sabões, etc. As gomas naturais produzem um efluente biodegradável e são preferidas às sintéticas por este motivo. Os fios são engomados a uma temperatura de aproximadamente 100°C, através de processos contínuos ou por imersão. O fio já engomado segue então para a etapa de tecelagem (OLIVEIRA, 2006).

A tecelagem é a segunda etapa, onde ocorre a utilização do fio, para a formação do tecido cru. O tecido é a junção dos fios de urdume e trama através de tear, acondicionados em rolos, para então ser utilizado ao natural (cru) ou tingido. Estes rolos, caso não sejam utilizados crus, serão encaminhados a uma unidade de acabamento. Nesta etapa é gerado material particulado e a medida de controle ambiental adotada é o filtro de manga (OLIVEIRA, 2006).

O acabamento é a terceira etapa, onde o tecido sofre processos de beneficiamento químico e mecânico, que modificam suas características. O tecido passará a ser branco, tinto, estampado ou até mesmo pronto para tingir. É nesta etapa que se tem a maior quantidade de efluentes (OLIVEIRA, 2006).

2.3. Efluentes da indústria de celulose

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de celulose kraft branqueada, tendo produzido mais de cinco milhões de toneladas de celulose de

mercado em 2004 (VALENÇA; MATTOS, 2004). A maioria das fábricas de celulose kraft branqueada de eucalipto no Brasil utiliza seqüências de branqueamento de múltiplos estágios denominadas ECF (do inglês “elemental chlorine free”, ou seja, isentas de cloro gás), nas quais são utilizados o dióxido de cloro, hidróxido de sódio, oxigênio e peróxido de hidrogênio para branquear as fibras. Valores típicos da carga poluente em efluentes de celulose kraft branqueada de eucalipto variam de 500 a 1500 mg DQO L⁻¹, 200 a 800 mg DBO₅ L⁻¹ e 10 a 20 mg AOX L⁻¹ (PEREIRA, 2004). As fábricas de celulose kraft branqueada consomem grandes quantidades de água em seu processo produtivo e geram de 30 a 60 m³ de efluentes para cada tonelada de celulose produzida (SPRINGER, 1999). A biodegradabilidade do efluente de fábricas de celulose kraft branqueada, (razão DBO₅/DQO), geralmente se encontra na faixa de 0,1 a 0,4 (MOUNTEER, 2000; POKHREL ; VIRARAGHAVAN, 2004).

Os tratamentos convencionais que envolvem processos físicos e biológicos não conseguem uma completa mineralização da matéria orgânica recalcitrante nos efluentes de celulose branqueada (YEGER et al., 1999). O tratamento secundário de efluentes de fábricas de celulose kraft reduz a DBO em 85-95%, mas a DQO em apenas 40-80% (SAUNAMÄKI, 1989), patamar nem sempre suficiente para atender a legislação.

Uma substância encontrada em efluentes de celulose kraft de difícil degradação biológica é a lignina residual, que, se não for removida no sistema de tratamento, poderá provocar impactos negativos no corpo receptor devido à sua baixa biodegradabilidade e alto nível de cor. Além da lignina, vários outros compostos, tais como clorofenóis e outros compostos clorados, resultantes da reação da lignina residual e extrativos da madeira com o dióxido de cloro, podem ser encontrados em efluente de celulose (CHANG et al., 2004). Estes compostos são tóxicos, recalcitrantes e acumulam-se nos sedimentos e em vários níveis da cadeia trófica (YEGER et al., 2000).

2.3.1. Processo de fabricação de celulose kraft

O processo kraft utiliza soluções alcalinas para dissolver a lignina e outras partes não celulósicas da madeira, tendo a vantagem de produzir uma celulose de alta qualidade (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Na primeira etapa de produção de celulose a madeira é descascada, lavada e encaminhada ao picador onde são reduzidos a cavacos.

A seguir os cavacos são classificados de acordo com o tamanho e os cavacos com tamanho ideal seguem para os digestores. Na digestão são adicionados soda cáustica e sulfeto de sódio, sob pressão e temperaturas entre 160 e 180 °C para a separação da celulose e de outros componentes da madeira (BRAILE; CAVALCANTI, 1993)

A polpa-celulósica é então enviada para uma seqüência de branqueamento. No branqueamento, a lignina e outros compostos são removidos e, ou alterados através da ação de agentes de branqueamento, normalmente oxidantes químicos e, ou enzimas. As seqüências de branqueamento podem apresentar variações, mas rotineiramente se alternam estágios ácidos, nos quais se utiliza principalmente dióxido de cloro, e estágios alcalinos, nos quais se utiliza hidróxido de sódio combinado ou não com oxigênio e, ou peróxido de hidrogênio. É na etapa de branqueamento que é gerado o maior volume de efluentes líquidos (MORAIS, 2006). Após esta etapa a polpa segue para a fabricação do papel.

2.4. Tratamento biológico aeróbio – Lodos ativados

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de despejos industriais que apresenta requisito de área reduzido para situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente final. No entanto, são sistemas com uma maior mecanização e maior gasto de energia do que outras tecnologias de tratamento biológico.

A matéria orgânica biodegradável no efluente é removida, pelo processo de lodos ativados, via metabolismo microbiológico em presença de oxigênio no tanque de aeração, seguida de uma fase de separação de microrganismos no

decantador secundário. Este processo é bastante eficiente na remoção de matéria orgânica, devido á alta concentração de biomassa que se mantém no tanque de aeração, aumentando assim a taxa de consumo do substrato. A alta concentração de biomassa é atingida através da recirculação de biomassa (microrganismos) do decantador secundário para o tanque de aeração.

As seguintes unidades são parte integrante do sistema de lodos ativados: tanque de aeração, tanque de decantação e sistema de recirculação de lodo. São dois os principais variantes do processo de lodos ativados: lodos ativados convencional e lodos ativados com aeração prolongada. O lodos ativados convencional possui uma idade de lodo na ordem de 4 a 10 dias e o tempo de detenção hidráulica de 6 a 8 h, necessitando de estabilização posterior do lodo, além de um decantador primário. No lodos ativados com aeração prolongada a biomassa permanece no reator por mais tempo e a idade do lodo é da ordem de 18 a 30 dias com tempo de detenção hidráulica de 16 a 24 h. Apesar do maior requisito de área e oxigênio na aeração prolongada, esse variante tem a vantagem do lodo já sair estabilizado e não necessitar de decantador primário.

2.5. Processos oxidativos avançados (POAs)

2.5.1. Princípios dos POAs

Os processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam na utilização de um oxidante forte para a degradação da matéria orgânica recalcitrante. O processo consiste na geração do radical hidroxila (OH^{\bullet}) que possui um alto poder oxidante para promover a mineralização parcial ou total da matéria orgânica. Este radical tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o flúor. Os POAs são processos não seletivos que podem degradar inúmeros compostos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Nos processos de oxidação química, as reações mudam a estrutura e as propriedades químicas das substâncias orgânicas, quebrando as moléculas em pequenos fragmentos (MARCO et al., 1997) e transformando compostos de alta massa molar em compostos de baixa massa molar. Dessa forma, os POAs levam

a um aumento da biodegradabilidade aeróbia (YEYER et. al., 1999; BALCIOGLU; ÇEÇEN, 1999).

A oxidação de compostos orgânicos através dos radicais hidroxila usualmente produz compostos mais oxidados, que são na sua maioria, mais facilmente biodegradáveis do que os iniciais. Devido a este processo os POAs podem eliminar ou transformar substâncias tóxicas não biodegradáveis em substâncias assimiláveis do ponto de vista biológico. Por este motivo a combinação dos POAs com processos biológicos vem sendo investigada (MARCO et al., 1997). Outro fator que favorece a combinação de tratamentos é o elevado custo dos POAs comparados com os processos biológicos. Existem algumas alternativas para o uso de processos oxidativos avançados juntamente com tratamentos biológico (CHIDAMBARA; QUEN, 2005). Primeiramente, quando o efluente é parcialmente biodegradável o POA pode preceder o tratamento biológico, visando aumentar a biodegradabilidade e potencializar a remoção da matéria orgânica no tratamento biológico. A segunda alternativa se aplica quando o efluente é biodegradável. Nesse caso, o POA pode ser utilizado após o tratamento biológico para a remoção da matéria orgânica residual (DQO) que não foi removida na etapa biológica. Uma terceira opção seria colocar o POA como intermediário entre dois tratamentos biológicos aeróbios, tanto para aproveitar as vantagens de remover a DQO recalcitrante, que não conseguiu ser removida na primeira etapa biológica, como para aumentar a biodegradabilidade do efluente para a segunda etapa biológica (CHIDAMBARA; QUEN, 2005).

O uso de POAs em efluentes de difícil degradação parece ser uma técnica promissora. O uso de H_2O_2/UV , TiO_2/UV , $H_2O_2/TiO_2/UV$, O_3 , H_2O_2/O_3 , e reação de Fenton são alguns dos processos oxidativos avançados que vêm sendo estudados (GOGATE e PANDIT, 2004; SHU; CHANG, 2005). Os processos que contam com catalisador (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , caulim, SiO_2 , Al_2O_3 , ZnS , CdS e V_2O_5) são chamados de heterogêneos enquanto os demais são chamados de homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.5.2. Fotocatálise heterogênea catalisada por TiO_2

A fotocatalise heterogênea consiste na irradiação com luz ultravioleta sobre um semiconductor sólido, tipicamente o dióxido de titânio (TiO_2), para a geração do radical hidroxila. O TiO_2 é escolhido como semiconductor nessas aplicações por ser atóxico, muito resistente a fotocorrosão e ativo a temperatura ambiente. A irradiação com luz de comprimento de onda menor que 385 nm produz elétrons (e^-) na banda de condução do TiO_2 e “buracos positivos” (h^+) na banda de valência do mesmo. Os buracos ou vazios da banda de valência do semiconductor podem reagir com íons hidróxido ligados à superfície (Eq. 1) ou com moléculas de água (Eq. 2), produzindo desta maneira radicais hidroxila em ambos os casos (BAIRD, 1999; MALATO et al., 2002) (figura 1):

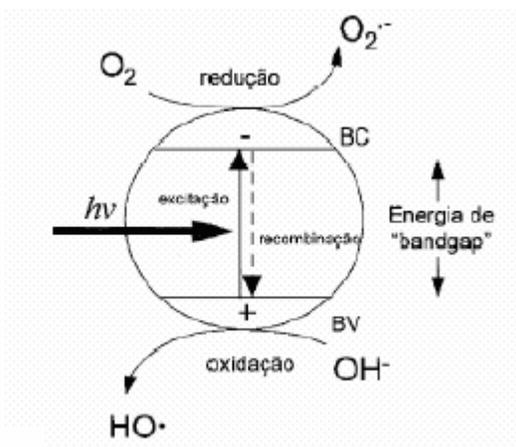
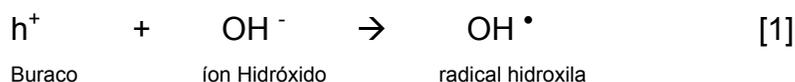


Figura 1 – Esquema representativo da partícula do semiconductor dióxido de titânio na geração dos radicais hidroxila (ALMEIDA, 2004). (BV = banda de valência e BC = banda de condução).

O uso do TiO_2/UV apresenta desvantagens no que diz respeito à recuperação e separação do catalisador TiO_2 do efluente após a reação. Este problema pode ser solucionado imobilizando o catalisador em um material suporte sem a perda da atividade (YEGER et al., 2000). No entanto, pode ocorrer uma perda de contato entre o TiO_2 e o efluente, assim como pode ocorrer problema de perda do catalisador por lixiviação, devido a altas vazões do efluente. Outro fator que afeta sua eficiência é a forma cristalina na qual o TiO_2 se encontra, anatase ou rutilo. A forma do catalisador mais ativa é uma mistura híbrida com aproximadamente 70% na forma de rutilo e 30% na forma de anatase. Todavia, em alguns casos a forma anatase tem sido reportada como mais eficiente (GOGATE; PANDIT, 2004).

A energia necessária para ativar o TiO_2 é cerca de 3,2 elétron volts (eV), que corresponde à irradiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície da terra. A utilização da luz solar como fonte de irradiação ultravioleta é uma alternativa promissora e econômica (FERREIRA; DANIEL, 2004). A fotocatalise heterogênea se torna uma técnica mais atrativa economicamente em relação aos outros processos oxidativos avançados quando se utiliza a luz solar (ALATON et al., 2002). No entanto, possui pontos negativos, tais como a dependência no tempo/clima e maiores requisitos de área para exposição do efluente.

A concentração do efluente também é um parâmetro importante na fotocatalise, pois quanto mais baixa a concentração do efluente mais rápida é sua degradação. Herrmann (1999) reportou que para um efluente industrial com $800.000 \text{ mg DQO kg}^{-1}$ não foi observada degradação e foi necessário diluir o efluente até 1000 vezes para se observar redução de DQO.

Outro problema associados à fotocatalise heterogênea é quanto à forma de distribuição da irradiação, que, na maioria dos reatores, não é uniforme, levando a uma diminuição da atividade do sistema.

O TiO_2 (Degussa P25) tem seu ponto de carga zero em pH 6,8, acima deste pH o TiO_2 possui carga superficial positiva e abaixo de pH 6,8 possui carga superficial negativa. A melhor faixa de pH do tratamento fotocatalítico dependerá, portanto do tipo de efluente, da natureza dos compostos (predominantemente ácidos ou básicos) e das propriedades da superfície do catalisador. A inibição parece ser mais pronunciada em pH alcalino (pH 11-13). Em pH alto, os radicais hidroxila são rapidamente adsorvidos e não têm a oportunidade de reagir com o efluente (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

Alaton et al. (2002) submeteram um efluente sintético de corantes ao tratamento com TiO_2/UV com dose do catalisador de 1 g L^{-1} , 1h de exposição e pH variável. O melhor resultado foi obtido com pH 3, que resultou em remoção entre 89,5 e 94,7% da cor e de 12,5% do COT.

Neppolian et al. (2002) estudaram a degradação do corante reativo azul 4 a uma concentração de $0,4\text{ mmol L}^{-1}$ com uma DQO de 108 mg L^{-1} . Submeteram a solução do corante a um tratamento com $2,5\text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e luz solar como fonte de energia. Observaram que a melhor remoção da DQO (96%) ocorreu durante os meses de abril a junho (na Índia), após 8 horas de tratamento. Quando o mesmo corante foi tratado na presença de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$), porém durante os meses de janeiro a setembro, época em que se atingiu uma remoção de 82% da DQO, a adição de $0,26\text{ mmol L}^{-1}$ e $4,4\text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 aumentou a degradação para 96% e 100%, respectivamente. Os autores constataram também que o aumento da concentração do catalisador até $2,5\text{ g L}^{-1}$ aumentou a remoção do corante, porém a adição de TiO_2 acima desta concentração levou ao aumento da turbidez e diminuiu a passagem da luz, resultando em redução da eficiência.

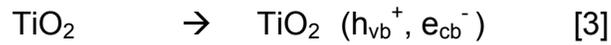
Santana e Machado (2002) observaram uma remoção de 24 a 34% da cor e 12 % da DQO em efluentes da indústria têxtil utilizando $0,5\text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e irradiação por luz visível. Konstantinou e Albanis (2004) em sua revisão sobre remoção de corantes, observaram que na sua maioria, a concentração do catalisador (TiO_2) estava entre $0,4$ a $0,5\text{ g L}^{-1}$ e relataram que em concentrações acima de 2 g L^{-1} ocorreu à sedimentação e aglomeração do catalisador. No

entanto, a concentração ótima do catalisador parece depender da concentração inicial do poluente e também da geometria, condições operacionais e do tipo de luz ultravioleta (comprimento de onda) utilizados. Kusvuran et al. (2005) trataram o azocorante preto 5 a uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , irradiação ultravioleta e observaram uma remoção de 77% do COT após 180 min. A uma concentração inicial de 40 mg L^{-1} e pH 3 o corante foi completamente mineralizado após 20 min.

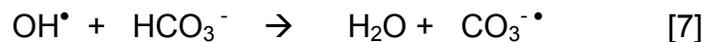
Mansilla et al. (1997) estudaram diversos POAs para tratar um efluente de pré-branqueamento ECF de polpa de *Pinus radiata* e concluíram que o tratamento com ozônio e a fotocatalise heterogênea resultaram nas maiores reduções de DBO_5 e DQO. Barros e Nozaki (2002) relataram que a fotocatalise heterogênea do efluente total de uma fábrica de celulose, previamente tratado por coagulação e floculação, resultou em remoção de até 66% da DQO original, após 14 h de tratamento. Esses autores observaram uma redução na concentração de compostos com massa molar elevada ($>100.000 \text{ g mol}^{-1}$), o que os levou a sugerir que o material remanescente poderia ser degradado biologicamente em etapa posterior. Yeber et al. (1999) reportaram que o pré-tratamento por fotocatalise heterogênea de um efluente de pré-branqueamento ECF aumentou sua biodegradabilidade (DBO_5/DQO) de 0,3 para 0,6, após apenas 15 min de tratamento. Nesse estudo, a remoção biológica da DQO aumentou em 5 a 12% após a fotocatalise, mas aproximadamente 30% da DQO original permanecia após tempos prolongados de tratamento biológico. Chang et al. (2004) realizaram um tratamento de efluente de celulose branqueada com TiO_2/UV e observaram uma redução da cor em 50% e remoção de 36% da DQO após 10 min de tratamento.

Bancioglu e Çeçen (1999) encontraram que a alta concentração de cloretos pode ser um fator limitante para o uso de TiO_2/UV em efluentes de celulose kraft e recomendaram o uso da fotocatalise heterogênea após o tratamento biológico e não como pré-tratamento para este tipo de efluente. Neppolian et al. (2002) também relataram à influência de cloretos no tratamento de efluentes da indústria têxtil. Essa influência se deve à competição dos cloretos com os corantes pelos buracos na banda de valência do semicondutor. Quando o TiO_2 é irradiado com a

luz UV, há uma transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução gerando um par elétron/ lacuna ($h\nu_{vb}^+$, e_{cb}^-), como pode ser visto na equação 3. A lacuna da banda de valência ($h\nu_{vb}^+$) reage com o cloreto (equação 4) e ao invés de formar radicais hidroxila forma o radical cloreto. Enquanto o radical cloreto é formado lentamente, este último é transformado em radical do cloro aniônico instantaneamente (equação 5).



Outro problema relatado por Neppolian et al. (2002) em efluentes da indústria têxtil é que o carbonato de sódio, geralmente utilizado para ajuste de pH nos tanques para auxiliar a fixação dos corantes, interfere na fotodegradação devido a sua reação com os radicais hidroxila, impedindo a reação destes últimos com a matéria orgânica, diminuindo assim a eficiência do sistema. Os íons carbonato e bicarbonato reagem com os radicais hidroxila formando radicais carbonato (equações 6 e 7).



Gogate e Pandit (2004) relatam também que a presença de compostos que absorvem uma grande quantidade da luz UV incidente, tais como os ácidos húmicos, é outro fator que deve ser considerado, pois afeta negativamente o sistema.

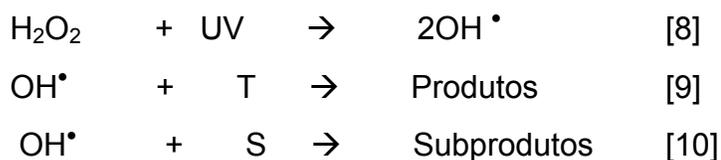
De acordo com Yeber et. al. (1999), o processo TiO_2/UV com aeração ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) foi eficiente na redução da toxicidade em efluentes de celulose após 15 min de exposição. A vantagem do uso do oxigênio é tanto para aumentar a geração de radicais hidroxila como para prevenir a recombinação das bandas

positivas com os elétrons (YAMAZAKI et al., 2001). A mesma tendência na redução de toxicidade foi reportada por Peralta-Zamora et al. (1998) com TiO₂/UV para efluentes da indústria têxtil.

2.5.3. Oxidação avançada com peróxido de hidrogênio (H₂O₂/UV)

O peróxido de hidrogênio, por si só, é um poderoso agente oxidante, com poder de oxidação de 1,8 V. No entanto, seu uso em combinação com a luz UV leva à formação de radicais hidroxila. O mecanismo mais aceito de formação de radicais é a quebra da molécula em radicais hidroxila com rendimento de dois OH[•] para cada molécula de H₂O₂ clivada (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

O tratamento com H₂O₂/UV tem sido utilizado eficientemente na degradação de corantes. A geração e destruição do radical hidroxila estão descritas nas equações 8 a 10, nas quais T representa um composto alvo a ser oxidado e S um composto seqüestrador do radical, isto é, que será oxidado pelo radical hidroxila, mas não é o composto alvo do tratamento (ADAMS e KUZHIKANNIL, 1999):



Adams e Kuzhikannil (1999) trataram aminas quaternárias (surfactantes) com H₂O₂/UV e encontraram um aumento da biodegradabilidade destes compostos após 30 min de exposição. Esses autores concluíram que este POA é efetivo no aumento da biodegradabilidade para alguns surfactantes, mas não para outros, e, portanto, para efluentes industriais, onde existe uma mistura de compostos surfactantes, a efetividade do tratamento H₂O₂/UV tem de ser comprovada caso a caso.

O tratamento de um efluente sintético de corantes utilizando H₂O₂/UV (20 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 3, 60 min) resultou em uma redução de 30,4% do COT

(ALATON et al., 2002). Shu e Chang (2005) encontraram que a melhor concentração de H_2O_2 para tratar uma solução do azocorante ácido laranja 10 por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi de $3,7 \text{ mmol L}^{-1}$ com uma lâmpada UV de 5000 W, resultando na remoção de 99,8% de cor. Esses autores verificaram também que em pH mais baixo a eficiência de remoção de cor aumentou. Shu e Chang (2005) também estudaram o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do corante azul 199 e conseguiram uma redução na cor de 90% após 30 min de irradiação, utilizando uma lâmpada de 560 W, pH de 8,9 e $116,32 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Chidambara e Quen (2005) estudaram a degradação de 100 mg L^{-1} de tetrahidrofurano pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com lâmpada de 90 W, e encontraram que a dosagem de peróxido de hidrogênio deve ser feita de uma só vez, ao invés de dividir sua adição ao longo do tempo de reação. Também encontraram que, se o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ for utilizado antes do tratamento biológico, a dosagem deve ser de $1 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol de COT}$ e se o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ for utilizado como pós-tratamento biológico, a dose deve ser de $4 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol de COT}$, sendo que a melhor faixa de pH encontrada foi de 9 a 11.

Daneshvar et al. (2005) utilizaram o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para a descolorização e degradação do corante ácido vermelho 27, em reator que permitia variar a intensidade da radiação (lâmpadas de mercúrio de 30W) e a dose de H_2O_2 . Esses autores observaram que a remoção do corante aumentou com o aumento da concentração de peróxido e com o aumento da intensidade da luz. A diminuição da vazão do efluente levou a uma maior remoção de DQO e a formação de produtos finais mineralizados, tais como os íons NO_3^- , NO_2^- , e SO_4^{2-} . As condições ótimas de tratamento encontradas foram: concentração inicial de 150 mg L^{-1} do corante, 650 mg L^{-1} de H_2O_2 , intensidade inicial dentro do reator de 58 W/m^2 e vazão de 19 ml min^{-1} .

A utilização de H_2O_2 em altas concentrações leva à reação dos radicais hidroxila gerados com o H_2O_2 para produzir o radical hidroperoxila, HO_2^\bullet (equação 11). Os OH^\bullet ainda podem reagir com o HO_2^\bullet (equação 12) ou podem reagir entre si e formar H_2O_2 (equação 13). Visto que o HO_2^\bullet é menos reativo que

o OH^\bullet , sua formação leva a uma diminuição na remoção de corantes e outras substâncias (DANESHVAR et al., 2005).



Diferentemente do dióxido de titânio, o peróxido de hidrogênio absorve muito pouca luz na região UV-visível. O espectro de absorção aumenta lentamente de 400 para 185 nm. No entanto, a utilização de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ possui algumas vantagens, pois o peróxido é comercialmente disponível, possui uma estabilidade térmica, pode ser estocado e possui uma alta solubilidade na água (DANESHVAR et al., 2004). Outra vantagem da utilização de peróxido de hidrogênio é que nas fábricas de celulose kraft branqueada ele já é utilizado no branqueamento, e qualquer residual de peróxido nos efluentes pode ser aproveitado para aumentar a biodegradabilidade dos efluentes antes de serem encaminhados ao tratamento biológico.

2.5.4. Tratamento híbrido – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$

Konstantinou e Albanis (2004) relatam que a utilização de H_2O_2 juntamente com o TiO_2/UV aumenta a formação de radicais hidroxila. No entanto, a adição de H_2O_2 em altas concentrações pode ter efeito negativo, pois este pode agir como seqüestrador dos radicais OH^\bullet e combinar com os buracos na banda de valência. Além disso, o H_2O_2 pode ser adsorvido sobre o dióxido de titânio modificando sua superfície e, conseqüentemente, diminuindo sua atividade catalítica. A utilização de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ tem que ser realizada cuidadosamente, pois apesar do H_2O_2 levar a um aumento da geração de radicais hidroxila, não deve haver residual de H_2O_2 após a fotocatalise, devido ao seu caráter inibidor no tratamento biológico (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999).

Gogate e Pandit (2004) relatam a importância para se testar os diferentes processos oxidativos avançados com efluentes reais, pois a maioria dos estudos é feita apenas com compostos modelos. É importante testar a mistura complexa de compostos nos efluentes reais assim como analisar a toxicidade desses efluentes, pois os POAs podem levar à formação de subprodutos ainda mais tóxicos que os originais, dificultando um posterior tratamento biológico.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi intensificar a remoção da matéria orgânica recalcitrante de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada de eucalipto e têxtil através do uso de POAs (H_2O_2/UV , $H_2O_2/TiO_2/UV$ e TiO_2/UV) em combinação com tratamento biológico aeróbio.

3.2. Objetivos específicos

- Quantificar o aumento da biodegradabilidade aeróbia dos efluentes através do uso dos POAs.
- Encontrar o melhor POA dentre os propostos para cada efluente citado.
- Definir a melhor ordem de cada combinação testada (POA como pré- ou pós-tratamento ao tratamento biológico aeróbio, ou ainda como tratamento intermediário entre dois tratamentos biológicos aeróbios).
- Definir o tempo de detenção hidráulica adequado para o tratamento biológico, no caso do POA ser realizado como tratamento intermediário entre dois tratamentos biológicos aeróbios.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Plano experimental

A Figura 2 apresenta as alternativas de tratamento avaliadas para os efluentes de celulose kraft branqueada e têxtil. Para o efluente de celulose (Figura 2A) trabalhou-se com o efluente alcalino na alternativa 1 para poder comparar os resultados encontrados com o estudo realizado por Moraes (2006) que utilizou o ozônio como pré-tratamento com o mesmo efluente. Para cada um dos efluentes, os POAs (TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) foram avaliados como pré-tratamento, tratamento intermediário ou pós-tratamento.

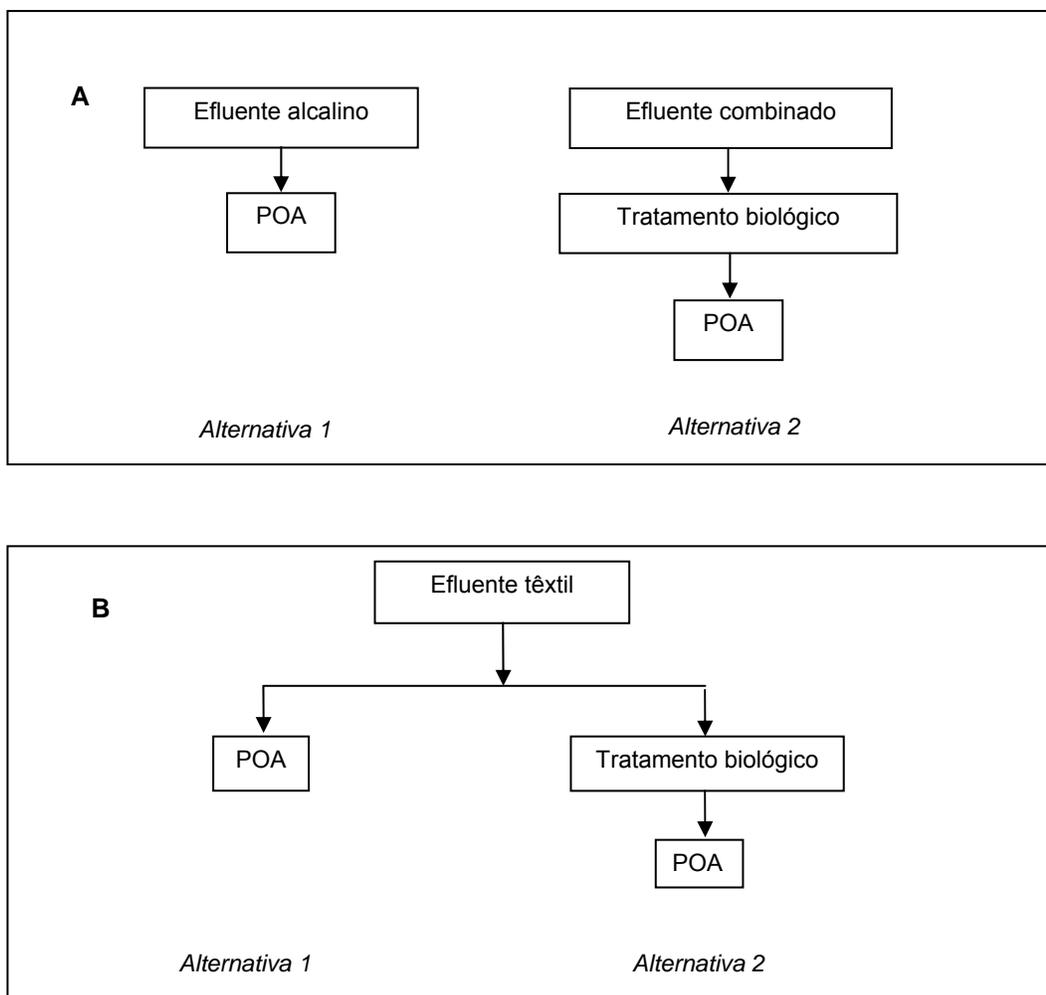


Figura 2 - Alternativas avaliadas dos processos oxidativos avançados (POAs) e tratamento biológico para aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante em efluentes de celulose kraft branqueada (A) e indústria têxtil (B).

4.2. Efluentes

Amostras pontuais, contendo cada uma 50 L de efluente ácido e 50 L de efluente alcalino foram coletadas na linha de branqueamento D(Eop)DP de uma fábrica situada no estado de Minas Gerais, que produz aproximadamente um milhão de toneladas de celulose kraft branqueada de eucalipto de mercado por ano.

Amostras compostas foram coletadas na entrada da estação de tratamento de efluentes de uma fábrica têxtil localizada no estado de Minas Gerais. A fábrica contém unidades de tinturaria, estamparia e acabamento de tecido de algodão com uma produção anual de 4,2 toneladas de tecido. A coleta ocorreu durante seis horas, sendo um litro de efluente coletado a cada 10 min.

Os efluentes de celulose foram estocados a 4°C em uma câmara fria e os efluentes da fábrica têxtil estocados a -4°C em um freezer até seu uso.

4.3. Processos oxidativos avançados

Os POAs foram realizados em batelada em reator de bancada que consistia de uma recipiente com 8 cm de diâmetro por 20 cm de altura, contendo uma lâmpada ultravioleta com potência de 125 W protegida por um tubo de quartzo (Figura 3). Para manter o efluente sob mistura, o efluente era recirculado por meio de uma bomba com vazão de aproximadamente 4,5 mL s⁻¹, imersa em um béquer de 1L, acondicionado em banho de gelo para manter a temperatura a 35 °C. A recirculação era feita do béquer para o topo do reator, com o efluente saindo do fundo do reator para o béquer. O volume do reator era de 0,8 L enquanto o volume útil do béquer variou de 0,8 a 2L. A variação do volume útil do béquer ocorreu devido à necessidade de se aumentar o volume de efluente retirado para as análises.

A retirada de uma alíquota do efluente para as análises era realizada no fundo do reator. O tempo aqui relatado é o tempo de todo e, ou parte do tratamento e não o tempo de contato do efluente com a área iluminada somente.

No pré-tratamento do efluente alcalino (Figura 2A, alternativa 1), realizado sem repetição, as variáveis avaliadas foram:

- pH: original do efluente (10) e 4;
- tempo: 0; 0,5; 1; 2; 4 e 8 h;
- TiO₂: ausência e presença;
- H₂O₂: residual do efluente (0,8), 2, 5 e 10 mmol L⁻¹

A variação no pH no pré-tratamento do efluente de celulose ocorreu com o intuito de se verificar a influencia do pH na eficiência dos POAs quanto ao aumento da biodegradabilidade.

No pós-tratamento do efluente de branqueamento de celulose (Figura 2A, alternativa 2), realizado com duas repetições, as variáveis avaliadas foram:

- tempo: 10, 20, 30, 45 e 60 min;
- TiO₂: ausência e presença;
- H₂O₂: 0, 2 e 5 mmol L⁻¹;

A dose de 10 mmol L⁻¹ não foi analisada devido à falta de efluente tratado biologicamente.

No pré-tratamento do efluente têxtil (Figura 2B, alternativa 1), realizado sem repetição, as variáveis avaliadas foram:

- As alíquotas foram retiradas do reator nos tempos:
 - primeira etapa - 0, 30, 60, 120, 240 e 480 min
 - segunda etapa - 0, 10, 30, 60 e 120 min;
- TiO₂: presença e ausência;
- H₂O₂: 0; 2; 5 e 10 mmol L⁻¹.

O pós-tratamento do efluente têxtil (Figura 2B, alternativa 2) foi realizado sem repetição pelo processo no pH original do efluente (8) com 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂. As variáveis avaliadas foram:

- As alíquotas foram retiradas dos tratamentos nos tempos: 0, 30, 60, 120, 180, 210 e 240 min;
- TiO₂: presença.

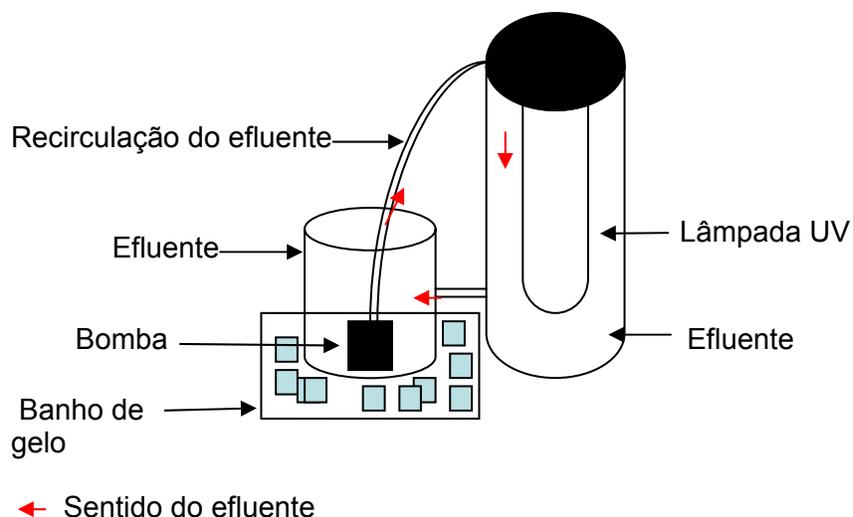


Figura 3 - Esquema do reator de bancada utilizado para realizar os tratamentos pelos processos TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$.

Quando utilizado, o TiO_2 (P25, Degussa, São Paulo) foi imobilizado na parede do reator a temperatura elevada (300 a 500 °C) com auxílio de um soprador térmico. A quantidade imobilizada foi de 8,3 mg de TiO_2 por cm^2 da parede do reator. O H_2O_2 foi adicionado ao reator na quantidade desejada a partir de uma solução a 30% v/v, antes do tratamento. Quando adicionado H_2O_2 , o residual foi quantificado por titulação iodométrica (DENCE; REEVES, 1996) e neutralizado com sulfito de sódio para evitar sua interferência na análise de DBO_5 , DQO e no tratamento biológico. O potencial redox (ORP) do efluente foi quantificado ao longo do tratamento oxidativo por meio de um medidor de pH (Digimed, modelo DM-20) para determinar sua correlação com os outros parâmetros quantificados.

4.4. Tratamento biológico

O tratamento biológico foi realizado em sistema de lodos ativados de bancada (Figura 4). O tanque de aeração tinha volume de trabalho de 0,5 L, e foi mantido a 35°C em banho-maria. O oxigênio dissolvido (OD) foi mantido acima de 2 g m^{-3} através de pedras porosas ligadas a uma bomba de ar. Antes de se adicionar o efluente ao reator, o pH do efluente foi ajustado a 6,5-7,5 com ácido

sulfúrico ou hidróxido de sódio, e nitrogênio (NH_4Cl) e fósforo (KH_2PO_4) foram adicionados na proporção de $\text{DBO}_5\text{:N:P}$ igual a 100:5:1. O reator para o tratamento do efluente de celulose foi inoculado com lodo biológico coletado do tanque de aeração da fábrica de celulose. O inóculo para o tratamento do efluente da indústria têxtil foi adaptado a partir de esgoto sanitário, com gradativas adições de efluente têxtil para que fossem selecionados microrganismos que conseguissem degradar tal efluente. Este processo durou um mês até que o reator fosse totalmente renovado com efluente têxtil. A alimentação contínua do efluente e a recirculação do lodo eram realizadas por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, França).

A concentração de biomassa no reator foi estimada pelo valor de sólidos em suspensão voláteis (SSV), de acordo com o método APHA 2540 (1998). O tempo médio de residência celular da biomassa foi mantido em 10 dias, pela retirada diária de lodo diretamente do reator. A temperatura, o OD e o pH foram medidos e a DQO do efluente na saída do decantador secundário foi quantificada diariamente para se avaliar o desempenho do reator biológico. Após seis dias consecutivos de operação com variação de DQO menor que 10%, o efluente final era caracterizado por pelo menos mais três coletas consecutivas. As coletas ocorriam de acordo com o tempo de detenção hidráulica (TDH) em operação.

Foram testados TDHs de 12, 8, 4 e 2 h para o efluente de celulose e 12, 8 e 4 h para o efluente têxtil. Isso foi realizado com intuito de escolher o TDH no qual ocorria a maior degradação da matéria orgânica biodegradável para que então fosse realizado o pós-tratamento com POAs (Figura 2 A e B, alternativa 2).

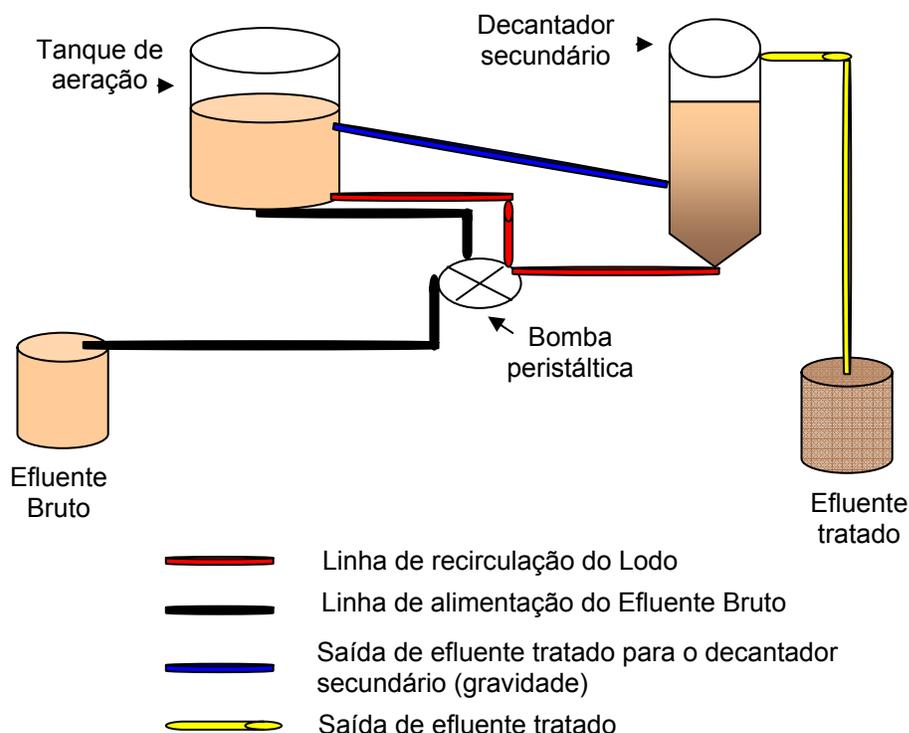


Figura 4 - Esquema do tratamento biológico por lodos ativados de bancada.

4.5. Caracterização dos efluentes

Todos os efluentes brutos (celulose e têxtil) foram filtrados com papel qualitativo antes da caracterização e da utilização dos mesmos. Os efluentes depois de tratado por POAs ou biologicamente, foram novamente filtrados em papel qualitativo para análise.

As caracterizações das amostras ocorreram mediante quantificação de: pH, alcalinidade, DQO, DBO₅, COT, cor, AOX, lignina e carboidratos pelos métodos citados no Quadro 1. A lignina e os carboidratos foram quantificados por serem duas das principais classes de compostos orgânicos presentes nos efluentes de celulose. Todas as análises foram realizadas em triplicata, exceto a DBO₅ que foi realizada em duplicata.

Os efluentes foram separados em alta (AMM) e baixa (BMM) massa molar, utilizando-se uma célula de ultrafiltração (Amicon, modelo 8200, Millipore, Billerica, EUA) munida de membranas com limite de exclusão de 500 g mol⁻¹. A

ultrafiltração foi realizada com volume de 100 mL de efluente. Terminava-se a ultrafiltração ou quando não se observava mais saída de efluente de BMM ou quando se alcançava um volume de 70 ml da fração de BMM. As frações de AMM e BMM foram completadas com água destilada para o volume original (100mL) e então caracterizadas. Para se aumentar a porcentagem de recuperação da fração de AMM, a membrana da ultrafiltração era lavada em banho ultrasônico por 10 min para retirar compostos que ficaram aderidos nos poros da membrana. Nitrogênio foi o gás utilizado para manter a pressão dentro da célula de ultrafiltração.

O efluente bruto, o tratado biologicamente no TDH de 2 e 4 horas da indústria de celulose foram separados em frações de alta e baixa massa molar, para se saber em que fração a matéria orgânica recalcitrante se encontrava. O melhor POA do pré-tratamento do efluente têxtil também foi fracionado por ultrafiltração, com o intuito de se avaliar como o POA atuava na matéria orgânica recalcitrante, comparando o efluente bruto e o tratado por POA.

O estado de oxidação (EO) da matéria orgânica no efluente foi calculado pela equação 14 (STUMM; MORGAN, 1996):

$$EO = \frac{4(COT - DQO)}{COT} \quad [Eq. 14]$$

onde COT e DQO são expressos em mol L⁻¹ de carbono orgânico e oxigênio, respectivamente.

Quadro 1 - Métodos analíticos empregados na caracterização dos efluentes

Parâmetro	Método de análise	Referência
Carboidratos	Colorimetria (488nm), após reação com fenol em meio ácido (10 min, 25 a 30°C), expressos como mg glicose L ⁻¹	(Dubois et al., 1956)
Cloretos	4500B - Titulação argentométrica	APHA (1998)
Cor	Colorimetria (465 nm), após ajuste a pH 7,6 Método tristímulo, valor ADMI	SCAN (1989) USEPA (2001)
COT	5310B - Analisador automático (Shimadzu modelo TOC 500, Tóquio)	APHA (1998)
DBO	5210B – Winkler	APHA (1998)
DQO	5220D - Colorimetria (600 nm) após refluxo fechado	APHA (1998)
Lignina	5550B - Colorimetria (700 nm), após reação com o reagente Folin-fenol, expressa como mg fenol L ⁻¹	APHA (1998)

4.6. Análise estatística

Os parâmetros físico-químicos após o tratamento biológico foram analisados através de análise de variância, seguido da comparação de médias pelo teste Tukey, em nível de 5% de probabilidade, utilizando as ferramentas do Office Excel para realizar a ANOVA (Microsoft, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efluente de Celulose Kraft Branqueada

5.1.1. *Pré –tratamento oxidativo*

A caracterização físico-química do efluente alcalino bruto utilizado está apresentada na Tabela 1. Esse efluente foi coletado em agosto de 2005 e apresentou uma elevada concentração de matéria orgânica (DQO) e baixa biodegradabilidade (DBO_5/DQO), características que a princípio justificariam um pré-tratamento por processos oxidativos avançados (YEBER et al., 1999).

Tabela 1 - Caracterização do efluente alcalino de celulose

Parâmetro	Valor
Carboidratos, mg glicose L ⁻¹	108 ± 3,9
Cloretos, mg Cl ⁻ L ⁻¹	870
Cor, mg Pt L ⁻¹	926
COT, mg C L ⁻¹	758
DBO, mg O ₂ L ⁻¹	588 ± 45
DBO/DQO	0,32
DQO mg O ₂ L ⁻¹	1816 ± 8
Estado médio de oxidação	0,41
Lignina, mg fenol L ⁻¹	15,1 ± 1,7
pH	10,6 ± 0,1
Residual de H ₂ O ₂ , mmol L ⁻¹	0,8

Os efeitos dos tratamentos oxidativos sobre a DQO e DBO₅ do efluente alcalino estão apresentados nas Figuras 5 e 7 respectivamente. Todos os tratamentos resultaram em remoção de DQO na primeira hora de tratamento, com exceção para o tratamento com 10 mmol L⁻¹ H₂O₂. Não foi observada uma tendência clara em função da dose de H₂O₂ ou da presença de TiO₂, sobre a remoção de DQO. O maior aumento de DQO foi obtido na dose de 10 mmol L⁻¹ H₂O₂, sem TiO₂, enquanto a maior redução de DQO foi observada para essa mesma dose na presença de TiO₂, independente do tempo de reação. Este comportamento pode ser devido à degradação parcial de alguns compostos pelo H₂O₂, que aumentou assim a DQO solúvel, sendo que a presença de TiO₂ potencializou a geração de radicais hidroxila, e portanto, da oxidação da matéria orgânica, o que levou a uma redução da DQO. O efeito do TiO₂ foi evidenciado pelo menor residual de H₂O₂ no tratamento com TiO₂ do que sem TiO₂ para a dose de 10 mmol L⁻¹ H₂O₂ até uma hora de tratamento (Figura 6). Para as concentrações de 2 e 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, a adição de TiO₂ não aumentou a degradação de H₂O₂ a radicais hidroxila, uma vez que os residuais de H₂O₂ foram similares com e sem a adição de TiO₂ (Figura 6).

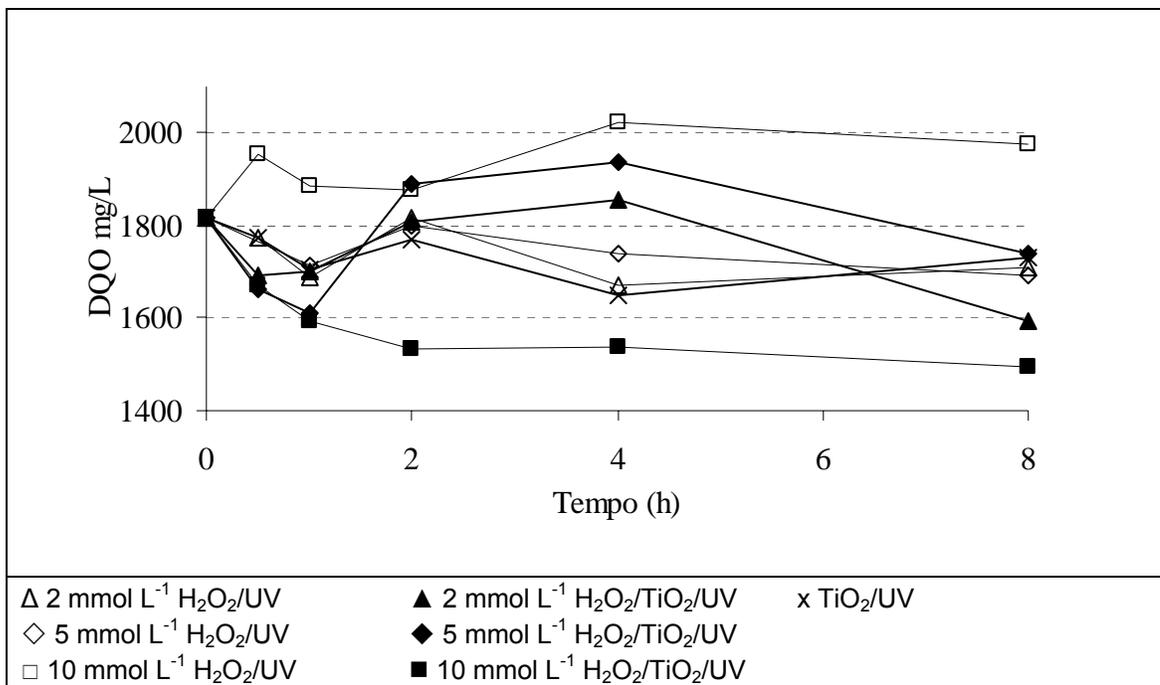


Figura 5 - Efeito do tempo de irradiação, da dose de H₂O₂ e da presença do catalisador TiO₂ sobre a DQO do efluente alcalino de celulose tratado pelos processos H₂O₂/UV e H₂O₂/TiO₂/UV.

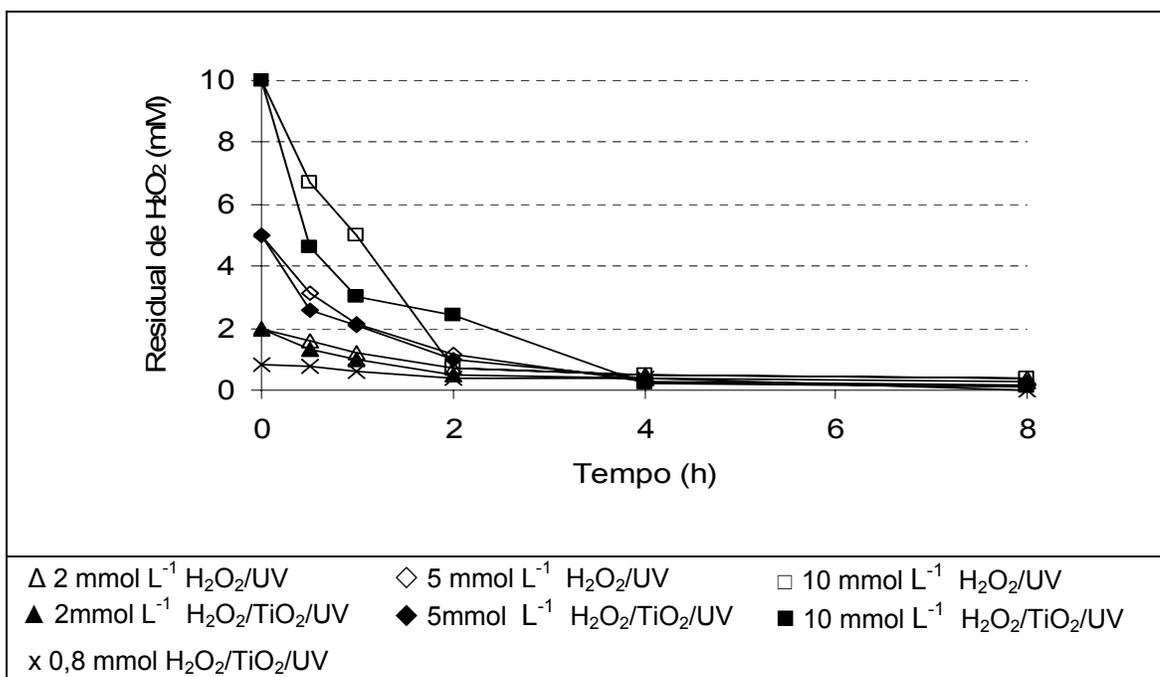


Figura 6 - Residual de H₂O₂ ao longo do tratamento do efluente alcalino de celulose tratado pelos processos H₂O₂/UV e H₂O₂/TiO₂/UV.

Os únicos tratamentos que resultaram em aumento de DBO_5 foram $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ sem adição de H_2O_2 (mas com residual de $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$). Embora tenham ocorrido aumentos de DBO_5 dentro das primeiras duas horas de tratamento para esses tratamentos, os aumentos foram relativamente pequenos (7 a 9%). A DBO_5 não foi quantificada para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ com 2 e 10 mmol L^{-1} H_2O_2 porque faltou amostra suficiente para completar a análise. A maioria dos tratamentos levou à remoção de DBO_5 durante as primeiras duas horas de reação, efeito indesejado, uma vez que o pré-tratamento visava à conversão de matéria orgânica não-biodegradável em matéria orgânica biodegradável. O maior aumento de DBO_5 (33%) ocorreu para o tratamento sem adição de H_2O_2 (TiO_2/UV), mas esse aumento só ocorreu após oito horas de tratamento.

Yeber et. al (1999) encontraram uma remoção de 53% da DQO após apenas um minuto de tratamento com $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ em efluente de branqueamento de celulose de *Pinus radiata* com teores de DQO, DBO_5 e cloretos parecidos com os do efluente utilizado no presente estudo. Contudo algumas considerações devem ser ressaltadas sobre o trabalho de Yeber et al. (1999) e o ora apresentado. A matéria prima que gerou o efluente nos dois trabalhos foi diferente e Yeber et al. (1999) não apresentaram o volume do reator nem o volume de efluente tratado. O dióxido de titânio estava imobilizado na parede do reator no presente trabalho, enquanto que no outro estava em suspensão, sem menção de sua concentração. Em outro trabalho, Balcioglu e Çeçen (1999), afirmam que melhores resultados são conseguidos após o tratamento biológico do que com o pré-tratamento devido à alta concentração de matéria orgânica e o alto teor de cloretos nos efluentes brutos.

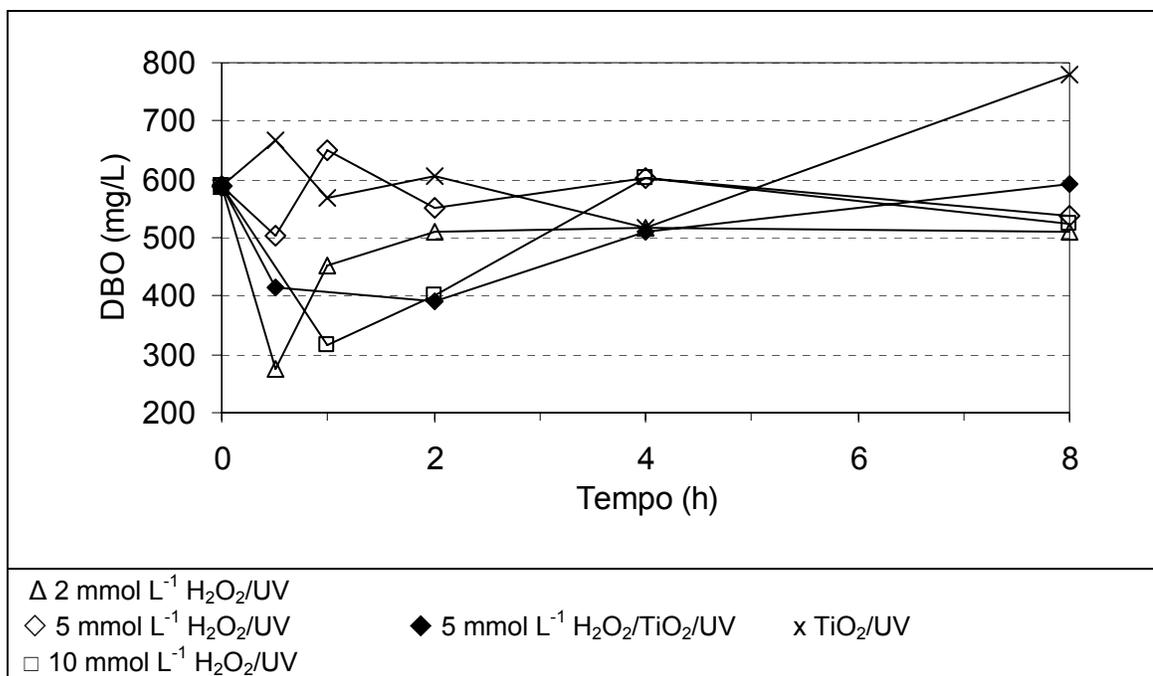


Figura 7 - Efeito do tempo de irradiação, da dose de H₂O₂ e da presença do catalisador TiO₂ sobre a DBO₅ do efluente alcalino de celulose tratado pelos processos H₂O₂/UV e H₂O₂/TiO₂/UV.

Para verificar o efeito do pH, um tratamento pelo processo H₂O₂/UV foi realizado após ajuste do pH do efluente para 4. Os resultados do tratamento do efluente com e sem ajuste do pH estão apresentados na Figura 8. Os dois tratamentos seguiram basicamente a mesma tendência ao longo do tempo, a não ser no tempo de 0,5 h, quando a DBO₅ do tratamento a pH 4 aumentou. Apesar de este resultado ser próspero para um pré-tratamento, abaixar o pH de um efluente de 10 para 4 implica em aumento dos custos operacionais para a empresa, tornando-se inviável do ponto de vista prático e econômico.

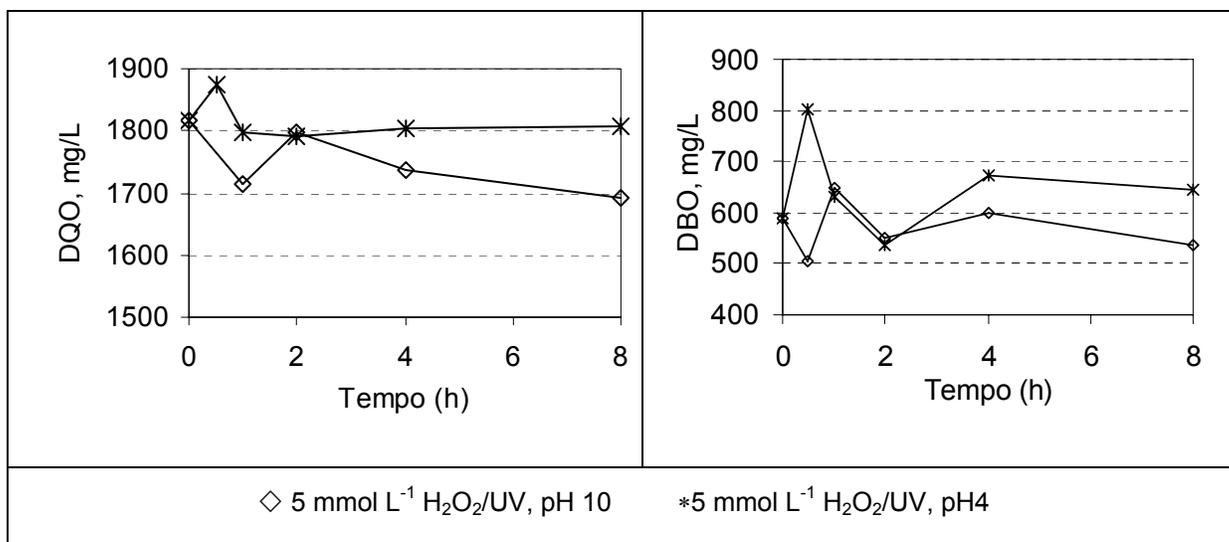


Figura 8 - Efeito do pH no tratamento do efluente alcalino pelo processo H₂O₂/UV.

As condições de tratamento que resultaram nos maiores aumentos de biodegradabilidade do efluente alcalino estão apresentadas na Tabela 2. O fato dos tratamentos terem resultado em aumento de, no máximo, 39% da biodegradabilidade do efluente, pode ser devido ao alto teor de cloretos presente (Tabela 1), uma vez que os mesmos atuam como seqüestradores de radicais hidroxila (BALCIOGLU; ÇEÇEN, 1999).

Em todos os casos citados na Tabela 2, o aumento de biodegradabilidade resultou do aumento da DBO₅. Três das condições (5 mmol L⁻¹ H₂O₂/UV, pH 10, 1,0 h; H₂O₂ residual/TiO₂/UV, pH 10, 0,5 h e H₂O₂ residual/TiO₂/UV, pH10, 8 h) resultaram em aumento de biodegradabilidade devido ao aumento da DBO₅ juntamente com a redução de DQO. Estes resultados são os mais interessantes, considerando os objetivos do tratamento e indicam que houve oxidação da matéria orgânica (portanto perda de DQO), que resultou na transformação de compostos não biodegradáveis em compostos biodegradáveis.

Dois tratamentos resultaram em aumento tanto da DQO como da DBO₅. O tratamento com 5 mmol L⁻¹ H₂O₂/UV, pH 4, 4 h e o 5 mmol L⁻¹ H₂O₂/UV, pH 4, 0,5 h resultando em um aumento da biodegradabilidade em 15 e 32% respectivamente. Uma provável explicação para o aumento da DQO é que, uma

vez que se quantificava sempre DQO e DBO₅ solúveis (após filtração das amostras), a matéria orgânica que estava originalmente no estado coloidal foi parcialmente degradada durante o tratamento, e, portanto, não ficou mais retida na membrana de filtração. Este fato levou a um aumento da biodegradabilidade em 32% e sugere que futuros estudos devem ser feitos com o efluente ácido.

O maior aumento de biodegradabilidade (39%) foi obtido no tratamento pelo processo residual/TiO₂/UV, pH10, 8 h, contudo este tempo é muito alto para um tratamento oxidativo em conjunto com tratamento biológico. Além do que um tempo de contato tão alto causaria problemas com a quantidade de efluentes que teriam que ser tratados e também acarretaria em altos custos para a empresa.

Tratando o mesmo efluente em questão Morais (2007) alcançou um aumento na biodegradabilidade de 61% com as seguintes condições de pré-tratamento: temperatura 70° C, pH 10,7, dose de 4 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 10 mmol de ozônio. Isso sugere que o uso de peróxido de hidrogênio e ozônio seja mais efetivo no aumento da biodegradabilidade para o pré-tratamento do efluente de celulose do que o uso de dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio.

Tabela 2 - Condições de tratamento pelo processo H₂O₂/TiO₂/UV que resultaram em aumento de biodegradabilidade do efluente alcalino

H ₂ O ₂ , mmol L ⁻¹	Tempo, h	TiO ₂	pH	DBO ₅	DQO	Aumento DBO/DQO %
Efluente bruto	-	-	10	588	1816	-
5	1	ausente	10	649	1715	17
5	0,5	ausente	4	801	1875	32
5	4	ausente	4	674	1804	15
residual	0,5	presente	10	667	1775	16
residual	8	presente	10	780	1731	39

O consumo de peróxido ocorreu nas primeiras quatro horas de tratamento, com o maior consumo nas duas primeiras horas (Figura 6), sugerindo que o tempo do tratamento com adição de H₂O₂ seja até duas horas no máximo. Portanto, limitou-se o tempo de tratamento no pós-tratamento biológico para uma hora.

5.1.2. Escolha do TDH para o tratamento biológico aeróbio

A caracterização do efluente combinado de branqueamento de celulose coletado em abril de 2006, utilizado para o estudo do TDH do tratamento biológico está apresentada na Tabela 3. A Figura 9 apresenta o impacto do TDH nos diferentes parâmetros avaliados e a Figura 10 apresenta a caracterização das frações de alta e baixa massa molar do efluente para TDH de duas e quatro horas. Os valores médios dos parâmetros para todos os TDH avaliados e a análise estatística estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 - Caracterização do efluente de branqueamento de celulose para a realização dos tratamentos biológicos

Parâmetro	Valor
Carboidratos mg glicose L ⁻¹	93 ± 1,4
Cor mg Pt L ⁻¹	757
COT mg L ⁻¹	500 ± 4
DBO mg L ⁻¹	328 ± 12
DBO/DQO	0,21
DQO mg L ⁻¹	1561 ± 62
Lignina mg fenol L ⁻¹	12,3 ± 0,03
pH	8,0

O TDH que levou à maior remoção da matéria orgânica, representada pela DQO (Figura 9A), foi o de doze horas. Contudo, a maior parte da degradação da matéria orgânica ocorre nas primeiras duas horas de tratamento. Dos 64% da DQO removida no TDH de duas horas, apenas 7% foram na fração de AMM e 57% na fração de BMM (Figura 10A).

A remoção da matéria orgânica biodegradável (DBO₅) foi de 97% para o tratamento com oito e doze horas e de 94% para duas e quatro horas. A maior parte da DBO₅ foi consumida nas primeiras duas horas, com uma DBO₅ residual de 16 mg L⁻¹ (Figura 9B).

O aumento do TDH levou à maior mineralização da matéria orgânica (Figura 9C), evidenciada pela maior remoção de COT, com exceção para o TDH de quatro horas. A remoção de COT ocorreu principalmente nos compostos de BMM, mantendo-se os compostos orgânicos de AMM inalterados ao longo do tratamento biológico nos TDH de duas e quatro horas (Figura 10B).

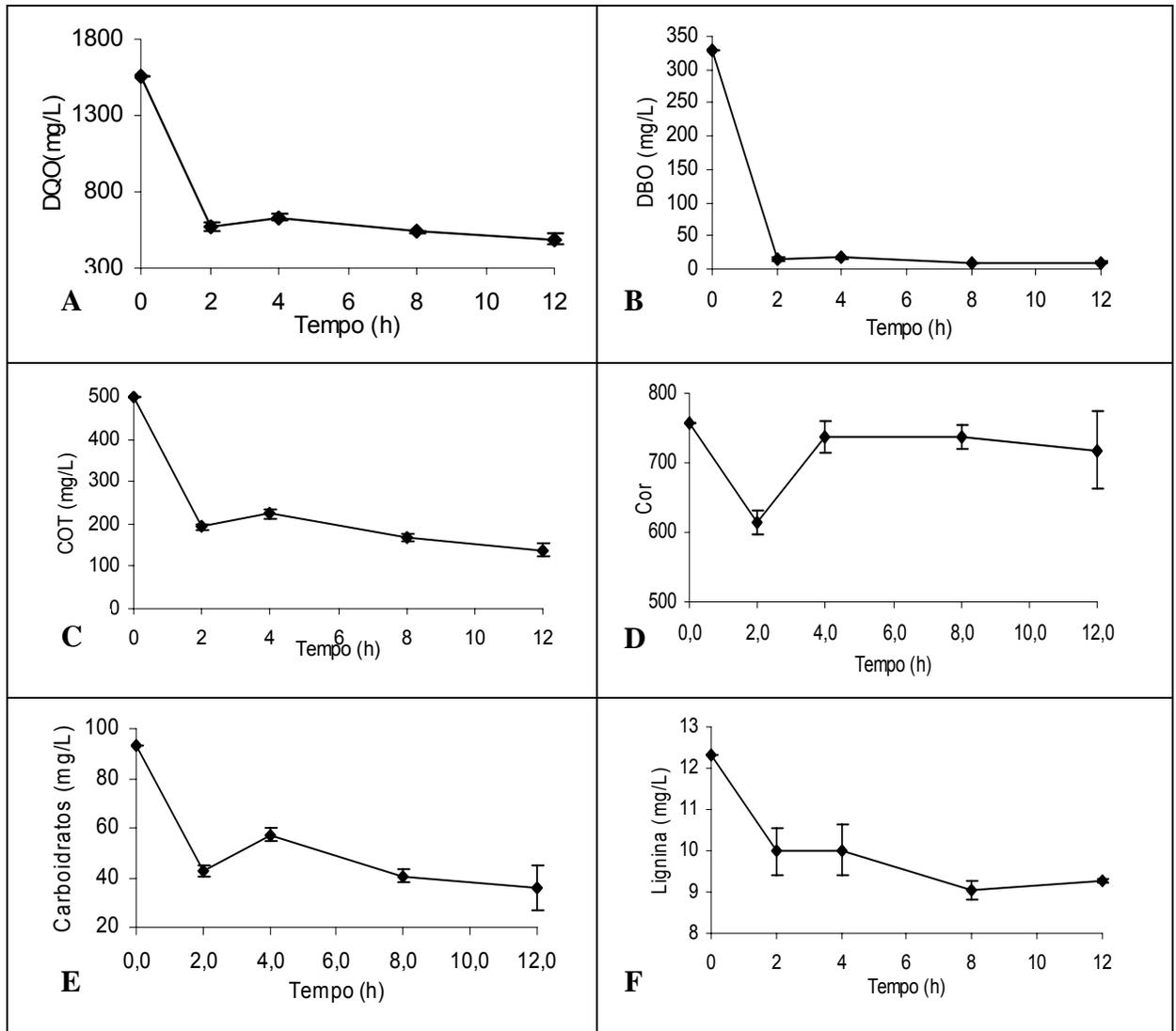


Figura 9 – Valores médios dos parâmetros após tratamento biológico a diferentes tempos de detenção hidráulica. (Barras de erro indicam o desvio padrão).

O tratamento que levou a uma maior remoção de cor foi o de duas horas de TDH (Figura 9D), devido à menor formação de grupos cromóforos na parcela da

AMM se comparado com o TDH de quatro horas (Figura 10C). O aumento da cor a partir de duas horas de tratamento é provavelmente devido à formação de produtos intermediários e de produtos microbianos solúveis (SMPs).

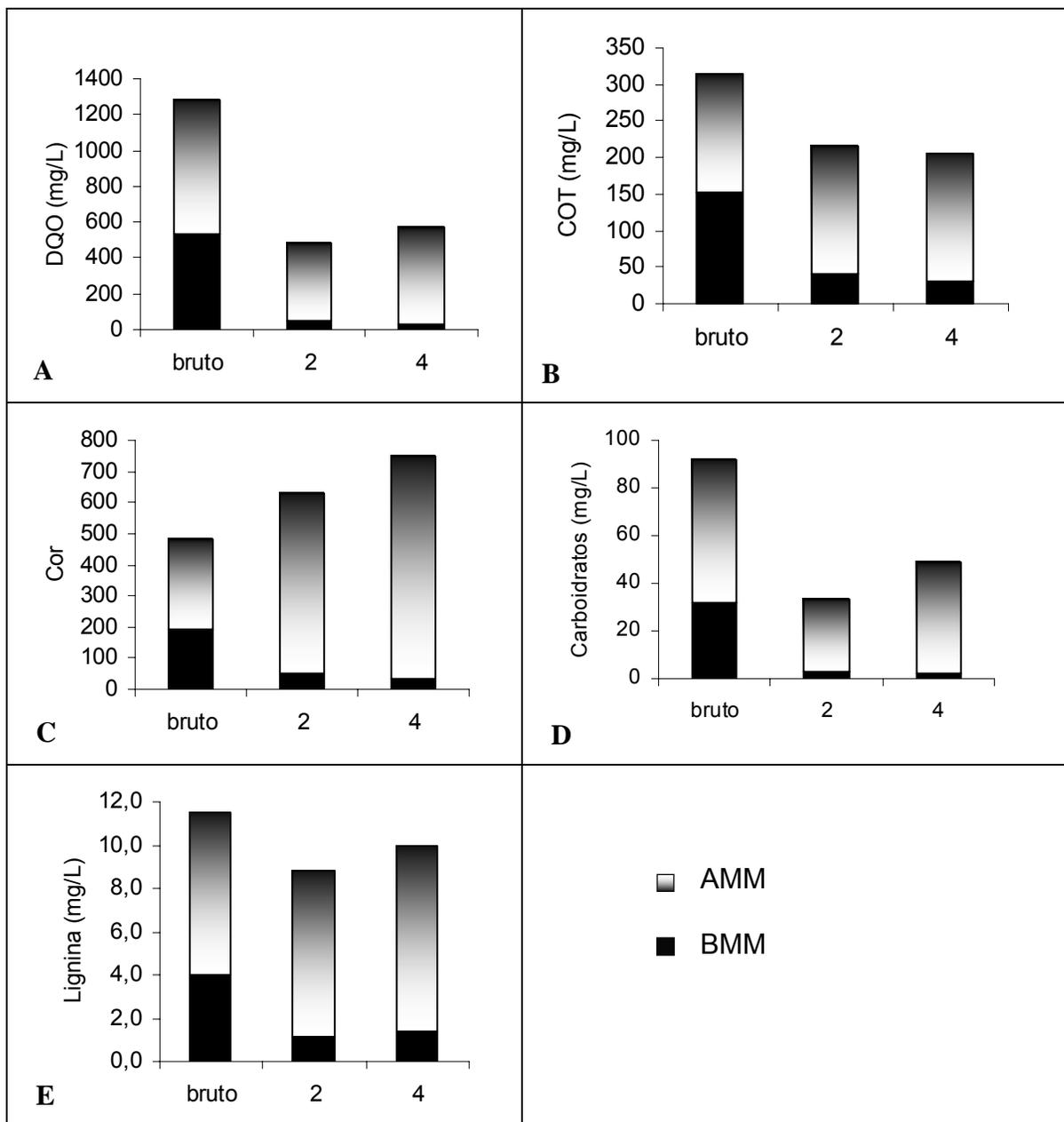


Figura 10 - Efeito do tratamento biológico na distribuição da matéria orgânica nas frações de alta (AMM, $> 500 \text{ g mol}^{-1}$) e baixa (BMM, $< 500 \text{ g mol}^{-1}$) massa molar do efluente de celulose kraft branqueada bruto e tratado em sistema de lodos ativados de bancada com TDH de duas e quatro horas.

Tabela 4 - Valores médios de parâmetros quantificados após o tratamento biológico do efluente de branqueamento de celulose por diferentes tempos de detenção hidráulica. Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si (teste de Tukey). Os números após as letras indicam o número de amostras coletadas.

TDH, h	DBO, mg L ⁻¹	DQO, mg L ⁻¹	COT, mg L ⁻¹	Cor, mg Pt L ⁻¹	Carboidratos, mg glicose L ⁻¹	Lignina, mg fenol L ⁻¹
2	16 b (5)	569 b (5)	192 c (5)	614 b (5)	43 a (5)	10 c (5)
4	17 b (2)	632 a (6)	225 d (6)	737 a (6)	57 b (6)	9 bc (6)
8	9 a (5)	541 b (5)	168 b (5)	738 a (5)	41 a (5)	9 ab (5)
12	10 a (4)	490 c (5)	139 a (5)	718 a (5)	36 a (4)	9 a (5)

O aumento do TDH não proporcionou aumento significativo na remoção de carboidratos (Figura 9E e Tabela 4), demonstrando que tais compostos foram rapidamente degradados nas primeiras duas horas de tratamento com uma remoção total de 60%, aproximadamente. No TDH de duas horas houve uma remoção de 50% dos carboidratos de AMM e 92% dos carboidratos de BMM, restando ainda uma parcela de carboidratos recalcitrantes na fração de AMM (Figura 10D).

Só foram observados aumentos significativos na remoção de lignina (Figura 9F) com um aumento de seis horas no TDH no mínimo, ou seja, com o aumento do TDH de duas para oito horas e de quatro para doze horas de tratamento, confirmando que a lignina leva um maior tempo para ser degradada se comparada com os carboidratos (Tabela 4). Na Figura 10E verifica-se que a lignina de AMM se manteve inalterada ao longo do tratamento nos TDH de duas e quatro horas, evidenciando a recalcitrância da fração de alta massa no tratamento biológico.

Para a escolha do TDH do tratamento biológico antes do tratamento químico por POAs, levou-se em consideração que para todos os parâmetros analisados, a maior parte da remoção ocorreu até o TDH de duas horas (Figura 9), e a biodegradabilidade do efluente neste tempo passou a ser bastante baixa

(0,028), mas com DQO ainda elevada (500 mg L⁻¹). Com a remoção da matéria orgânica biodegradável, os POAs podem atacar, preferencialmente, a DQO recalcitrante e transformá-la em DBO a ser removida em tratamento biológico posterior.

Com base no fracionamento das amostras nos TDH de duas e quatro horas, pode-se concluir que a matéria orgânica recalcitrante consistia de compostos orgânicos de AMM, com uma maior parcela da lignina do que dos carboidratos nessa fração.

5.1.3. Tratamento biológico aeróbio seguido de POAs

Uma nova amostra de efluente de branqueamento foi coletado em agosto de 2006 e tratada no sistema de lodos ativados de bancada com TDH de 2 horas para posterior tratamento com POAs. A caracterização do efluente bruto e tratado biologicamente se encontra na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização do efluente de branqueamento bruto e tratado biologicamente com TDH de 2 h

Parâmetros	Bruto	Tratado Biologicamente
Carboidratos mg glicose L ⁻¹	211 ± 9	89 ± 11
Cloretos mg Cl ⁻ L ⁻¹	480	460 ± 24
Cor mg Pt L ⁻¹	279 ± 33	352 ± 35
COT mg L ⁻¹	730	238 ± 53
DBO mg L ⁻¹	342 ± 16	124 ± 22
DBO/DQO	0,24	0,18 ± 0,03
DQO mg L ⁻¹	1399 ± 10	706 ± 38
Lignina mg fenol L ⁻¹	6,7 ± ,3	6,1 ± 1,1
pH	4,9	8,1 ± 0,2

A redução de cerca de 50 % na DQO no tratamento biológico pode favorecer o tratamento por POA, uma vez que a própria matéria orgânica em concentração muito elevada pode reduzir a eficiência do POA (GOGATE; PANDIT, 2004). Por outro lado, a baixa remoção de cloretos no tratamento biológico não

favorece um posterior tratamento por POAs, uma vez que cloretos podem consumir os radicais hidroxila em reações secundárias indesejáveis (GOGATE; PANDIT, 2004).

Os efeitos da dose de peróxido e da presença de dióxido de titânio no tratamento pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ estão apresentados na Figura 11. O tratamento pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ levou à remoção de DQO, sendo que o aumento da dose de peróxido de 2 para 5 mmol L^{-1} aumentou a remoção de 5 para 10%, para um tempo de reação de 10 min. O tratamento com TiO_2/UV resultou em remoção de DQO da ordem de 2 a 4%, e se manteve relativamente estável ao longo do tratamento (Figura 11A).

A presença de TiO_2 juntamente com o peróxido (5 mmol L^{-1}) levou a uma remoção de 8% da DQO no tempo de 20 min chegando a 11% após 60 min. No entanto, a presença de TiO_2 parece ter influenciado na degradação da matéria orgânica biodegradável. No tempo de 10 min, a presença de TiO_2 , tanto na ausência como na presença de H_2O_2 , resultou em remoção de 23% da DBO_5 . Já o tratamento somente com H_2O_2 , na ausência de TiO_2 , resultou em remoção média de DBO_5 de apenas 10% no tempo de 10 min e remoção máxima de 17% para a dose de 2 mmol L^{-1} H_2O_2 no tempo de 20 min (Figura 11B).

A presença de TiO_2 apresentou variações, em termos da biodegradabilidade. Nos primeiros 10 min os tratamentos na presença de TiO_2 atacaram preferencialmente a DBO_5 , fato este confirmado pela diminuição da biodegradabilidade de 0,18 para 0,14. Após 10 min de tratamento ocorreu o aumento da relação DBO_5/DQO de 0,14 para 0,19 com a transformação de DQO em DBO_5 . A transformação de DQO em DBO_5 é favorável para um posterior tratamento biológico, no entanto o aumento geral da biodegradabilidade foi de 0,180 para 0,17 após 60 min. Já o tratamento com 5 mmol L^{-1} $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ teve um aumento de 0,18 para 0,185 com 20 min de tratamento (Figura 11C).

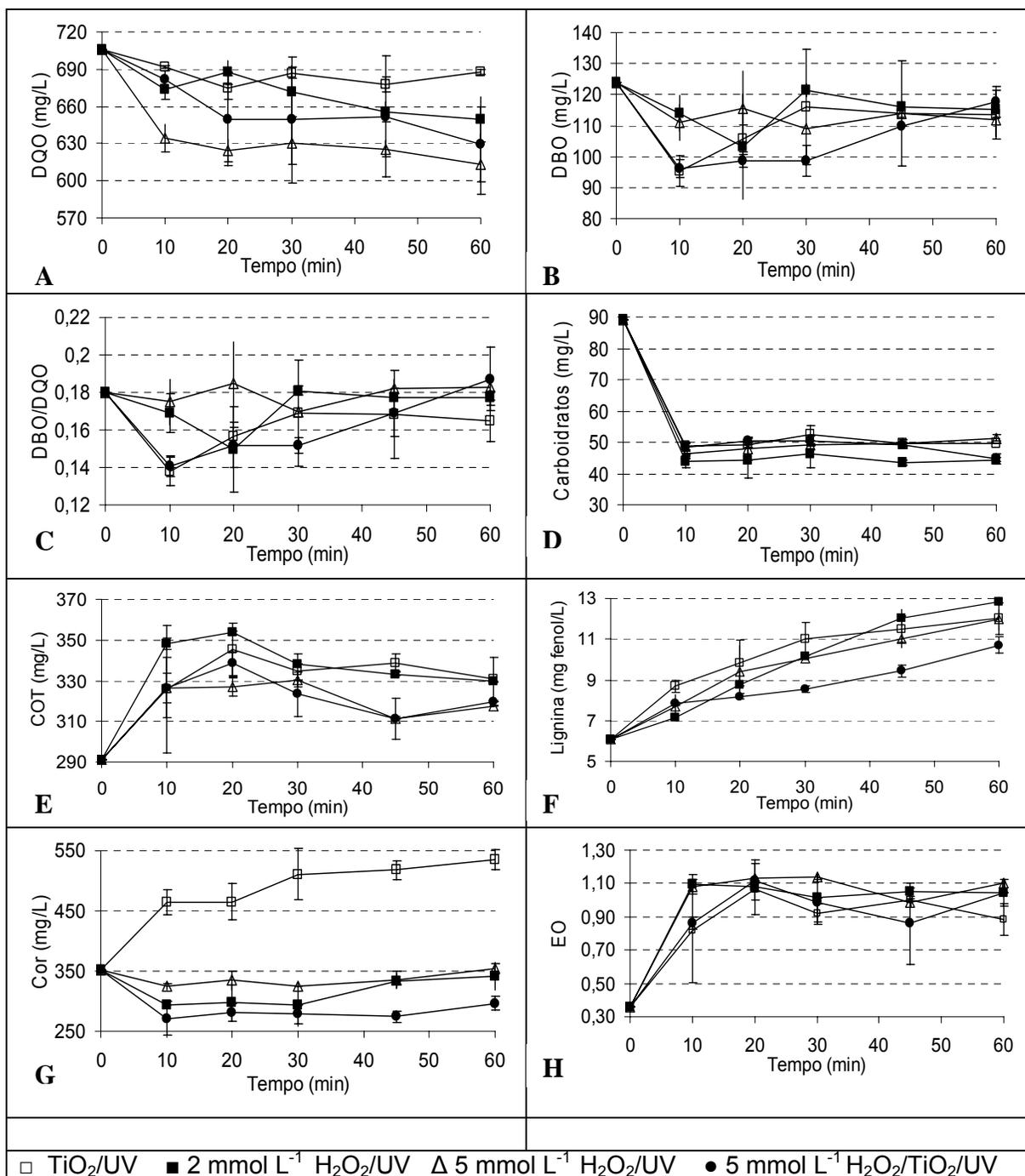


Figura 11 - Efeito da dose de H₂O₂ e da presença de TiO₂ na qualidade do efluente de branqueamento após tratamento biológico (TDH = 2h). Média de dois tratamentos. (Barras de erro indicam o desvio padrão).

Resumindo, o dióxido de titânio na ausência de peróxido de hidrogênio atacou preferencialmente a matéria orgânica biodegradável (DBO_5) até os primeiros 10 min. O aumento da dose de H_2O_2 de 2 para 5 mmol L^{-1} fez com que houvesse ataque preferencial a DQO, sem transformação da DQO em DBO_5 , uma vez que a relação DBO_5/DQO se manteve praticamente inalterada ao longo do tratamento, devido à remoção proporcional de DQO e DBO_5 . O tratamento na presença de TiO_2 foi benéfico, resultando em aumento da biodegradabilidade após o tempo de 10 min.

Nos primeiros 10 min de tratamento houve uma remoção de aproximadamente 50% dos carboidratos para todos os tratamentos realizados (Figura 11D). No entanto, após os primeiros 10 min a remoção se estabilizou em todos os tratamentos, e não foram observados efeitos da presença de TiO_2 ou do aumento da dose de H_2O_2 sobre os carboidratos.

Houve um aumento de COT e lignina em todos os tratamentos (Figura 11E e 11 F), que pode estar ligado à quantificação de compostos que antes estavam no estado coloidal e foram solubilizados durante o tratamento oxidativo, conforme já discutido no item 5.1.1.

A remoção de cor em todos os tratamentos ocorreu nos primeiros 10 min de tratamento e se estabilizou após esse tempo (Figura 11G). O tratamento com TiO_2/UV levou a um aumento da cor, porém o tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ foi o que apresentou a maior remoção de cor, atestando que o dióxido de titânio potencializou o efeito do peróxido, fato este já observado para a DQO e DBO_5 . No tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, houve maior remoção de cor na dose de 2 mmol L^{-1} de H_2O_2 do que na dose de 5 mmol L^{-1} .

O estado médio de oxidação (EO) do efluente aumentou nos primeiros 10 a 20 min de reação e depois se estabilizou (Figura 11H), indicando que não se deve estender a reação por mais tempo. Esse resultado condiz com o residual de H_2O_2 encontrado nos efluentes (Figura 11I), que mostrou uma tendência de estabilização após os primeiros 10 min de tratamento.

O tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi que teve um melhor desempenho dentre os estudados, tanto por ter degradado DQO como por ter mantido a DBO_5 praticamente inalterada ao longo do tratamento. Apesar disso, o aumento da biodegradabilidade foi de 0,180 para 0,185, e não justifica a utilização deste tratamento como intermediário entre duas etapas biológicas. Embora a DBO_5 do efluente (120 mg L^{-1}) após o tratamento químico fosse suficientemente alta para realizar uma etapa biológica de polimento, grande parte dos carboidratos, substratos facilmente degradados no tratamento biológico, já foram removidos, enquanto o teor de lignina, de difícil remoção biológica, aumentou. Além disso, o residual de H_2O_2 (Figura 11H) ainda se encontrou muito alto, mesmo após 60 min de tratamento na menor dose aplicada (2 mmol L^{-1}). Esse H_2O_2 seria tóxico aos microrganismos e teria que ser removido antes do tratamento biológico posterior.

Poderíamos considerar os POAs como pós-tratamento do efluente de celulose, mas mesmo assim o efluente não estaria dentro dos padrões de lançamento. O tratamento que levou a maior remoção de DQO ($5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) chegou a uma remoção global (biológico + POA) de 56% para DQO e de 67% para a DBO_5 . Contudo, a legislação exige uma remoção de 90% ou 90 mg L^{-1} de DQO e remoção de 85% ou 60 mg L^{-1} de DBO_5 , patamar não alcançado pelo tratamento biológico + POA.

5.2 Efluentes da indústria têxtil

5.2.1 Pré- tratamento oxidativo

A Tabela 6 contém a caracterização do efluente têxtil bruto coletado em novembro de 2005 e utilizado no estudo de pré-tratamento (Figura 1B, alternativa 1). A grande diferença entre os valores de DBO_5 e DQO demonstra a recalcitrância da matéria orgânica dissolvida no efluente e reforça a necessidade de se realizar o tratamento por POAs.

Tabela 6 - Caracterização do efluente têxtil (Efluente A)

Parâmetro	Valor
Cor (mg L ⁻¹)	613
COT (mg L ⁻¹)	116
DBO (mg L ⁻¹)	44 ±11
DBO/DQO	0,14
DQO (mg L ⁻¹)	308 ± 2
pH	10,4

Realizou-se primeiramente um teste com a dose média de peróxido (5 mmol L⁻¹) para a escolha do tempo de duração dos tratamentos oxidativos. Curvas típicas de variação do EO e de consumo de peróxido de hidrogênio do tratamento oxidativo estão apresentadas na Figura 12.

O EO do efluente começou a se estabilizar após uma hora e depois voltou a subir após quatro horas de reação (Figura 12A). Dessa forma, a reação deveria ser terminada após uma hora ou estendida por quatro horas, para não desperdiçar o poder oxidante aplicado (SARRIA et. al, 2002). Por outro lado, o residual de H₂O₂ foi totalmente consumido após duas horas de reação (Figura 12B). O consumo total do residual de H₂O₂ é vantajoso para um tratamento biológico que é posterior a um tratamento oxidativo, uma vez que esse oxidante seria tóxico aos microrganismos presentes no reator biológico. Considerando esses resultados e o fato que um elevado tempo de reação tornaria qualquer tratamento que depende de radiação UV economicamente inviável, decidiu-se limitar o tempo de reação dos demais tratamentos em duas horas.

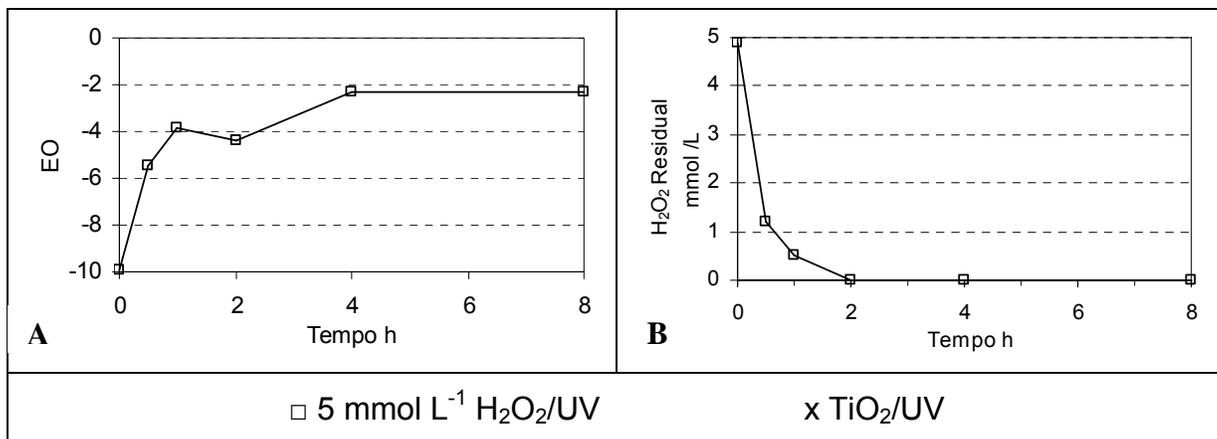


Figura 12 - Evolução do estado médio de oxidação (A) e Residual de peróxido de hidrogênio (B) durante o tratamento do efluente têxtil com H₂O₂/UV.

Os efeitos da dose de H₂O₂ (0, 2, 5 e 10 mmol L⁻¹) e do tempo de irradiação no tratamento com H₂O₂/UV estão apresentados na Figura 13. Os tratamentos com doses de 5 e 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ apresentaram basicamente a mesma tendência, com aumento da biodegradabilidade do efluente nos primeiros trinta min de tratamento, seguido de uma estabilização até 60 min de reação. A biodegradabilidade aumentou de novo após mais 60 min de reação, atingindo seus valores máximos em 0,31 para 5 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 0,33 para 10 mmol L⁻¹ H₂O₂. Porém, o aumento no valor de DBO₅ só foi observado na dose de 10 mmol L⁻¹ H₂O₂ até 30 min de reação e para a dose de 5 mmol L⁻¹ H₂O₂, a DBO₅ se manteve praticamente constante até 30 minutos. Após esse tempo de reação, houve uma queda nos valores de DBO₅, o que não era desejado, uma vez que o objetivo do pré-tratamento oxidativo foi o aumento da quantidade de matéria orgânica biodegradável no efluente. Além disso, houve uma queda contínua da DQO com o aumento do tempo de reação para os tratamentos com doses de 5 e 10 mmol L⁻¹ H₂O₂. Dessa forma, os aumentos da biodegradabilidade observados nos primeiros 30 min foram obtidos pela combinação do aumento da DBO e redução da DQO do efluente têxtil.

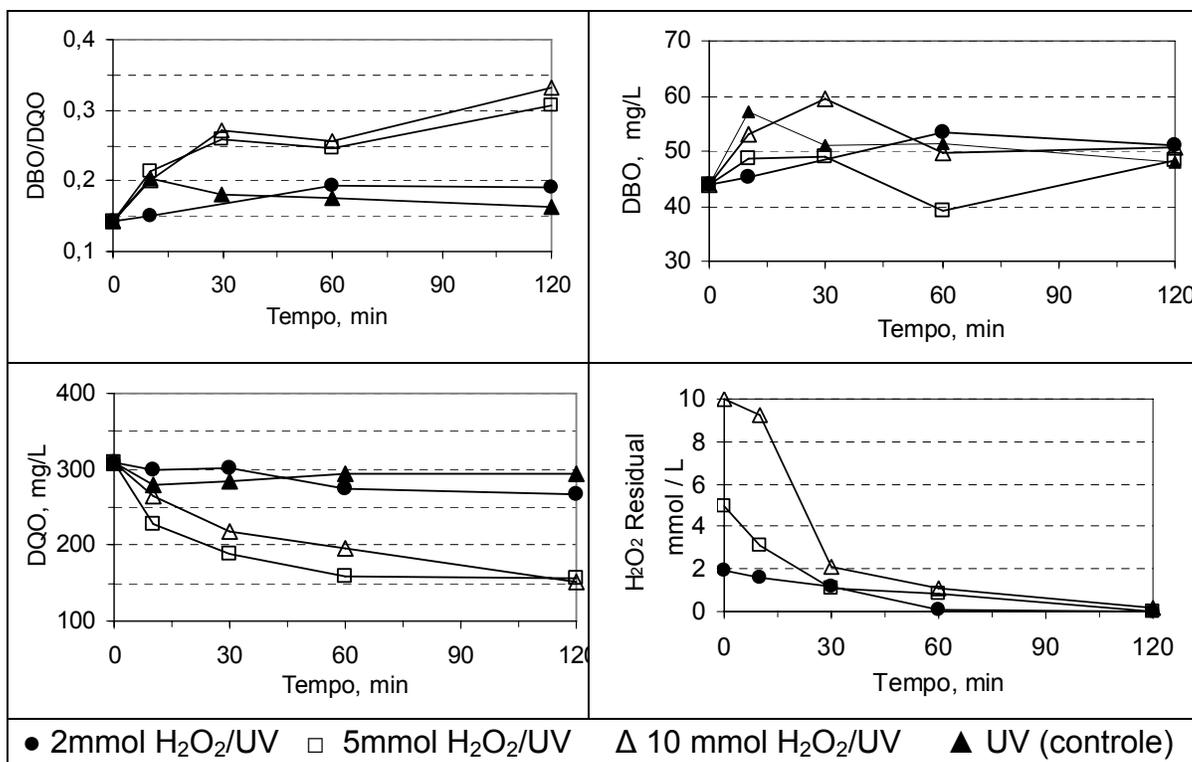


Figura 13 - Efeito da dose de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no tratamento com H₂O₂/UV do efluente têxtil.

O tratamento com 2 mmol L⁻¹ H₂O₂/UV teve pouco efeito sobre a DBO₅, DQO ou biodegradabilidade do efluente têxtil. O tratamento com apenas UV resultou em pequeno aumento da biodegradabilidade nos primeiros 10 min de reação (de 0,14 a 0,20), devido ao aumento da DBO₅. No entanto, a partir de trinta minutos de reação, o tratamento UV se aproximou muito do tratamento com 2 mmol L⁻¹ H₂O₂, não apresentando muito efeito sobre os parâmetros avaliados. Isso já era esperado, uma vez que esse tratamento não gera radicais hidroxilas que atacam a matéria orgânica (SHU; CHANG, 2005).

Conforme observado na Figura 13, o H₂O₂ reagiu quase por completo após 60 min. De fato, houve consumo de aproximadamente 80% do H₂O₂ aplicado nos primeiros trinta minutos, nas doses de 5 e 10 mmol L⁻¹ H₂O₂. Esses resultados também sugerem que o tratamento não deva se prolongar por mais que 30 a 60 min, uma vez que após esse tempo não haveria residual de H₂O₂ disponível para gerar radicais hidroxila.

Portanto escolheu-se o tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ por levar a um aumento da biodegradabilidade. Contudo o resultado com a dose de $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ foi também bastante satisfatório, pois levou praticamente ao mesmo aumento da biodegradabilidade que a dose de $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, com a vantagem de ter aumentado a DBO_5 . Portanto a escolha pela dose de $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ foi baseada principalmente na questão de custo, pois com a metade da dose aplicada se alcançou a mesma biodegradabilidade.

Os efeitos da dose de H_2O_2 (0, 2, 5 e 10 mmol L^{-1}) e do tempo de irradiação no tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ estão apresentados na Figura 14. Um dos objetivos dessa etapa foi permitir avaliar o efeito da adição do TiO_2 sobre a eficiência do tratamento oxidativo.

Todos os tratamentos resultaram em aumentos da biodegradabilidade e reduções da DQO do efluente têxtil. A remoção de DQO aumentou com o aumento da dose de peróxido aplicada. O tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ proporcionou o maior aumento de biodegradabilidade (0,14 a 0,25), uma vez que levou ao maior aumento da DBO_5 e redução menor, ou igual, de DQO do que os outros tratamentos. Os tratamentos com 0 e $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ resultaram em apenas pequenos aumentos da DBO_5 . O tratamento com $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ foi particularmente desfavorável, uma vez que promoveu uma grande oxidação de matéria orgânica biodegradável, refletida na perda de DBO_5 . A perda simultânea de DBO_5 e DQO observada pode ser atribuída ao H_2O_2 residual, que não conseguiu ser transformado em radicais hidroxila e reagiu preferencialmente com compostos biodegradáveis, uma vez que não possuía poder oxidante suficiente para atacar os compostos mais recalcitrantes. Para as doses de 2 e 5 mmol L^{-1} , o H_2O_2 foi consumido dentro dos primeiros 30 min de reação, com queda mais acentuada nesse tempo de reação do que para o tratamento sem a presença de TiO_2 (Figura 13). Esses resultados também indicam que a reação não deva se estender por mais que 30 a 60 min. Dado que o objetivo do pré-tratamento foi aumentar a DBO_5 e a relação DBO_5/DQO , o tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ foi considerado o melhor, entre aqueles avaliados.

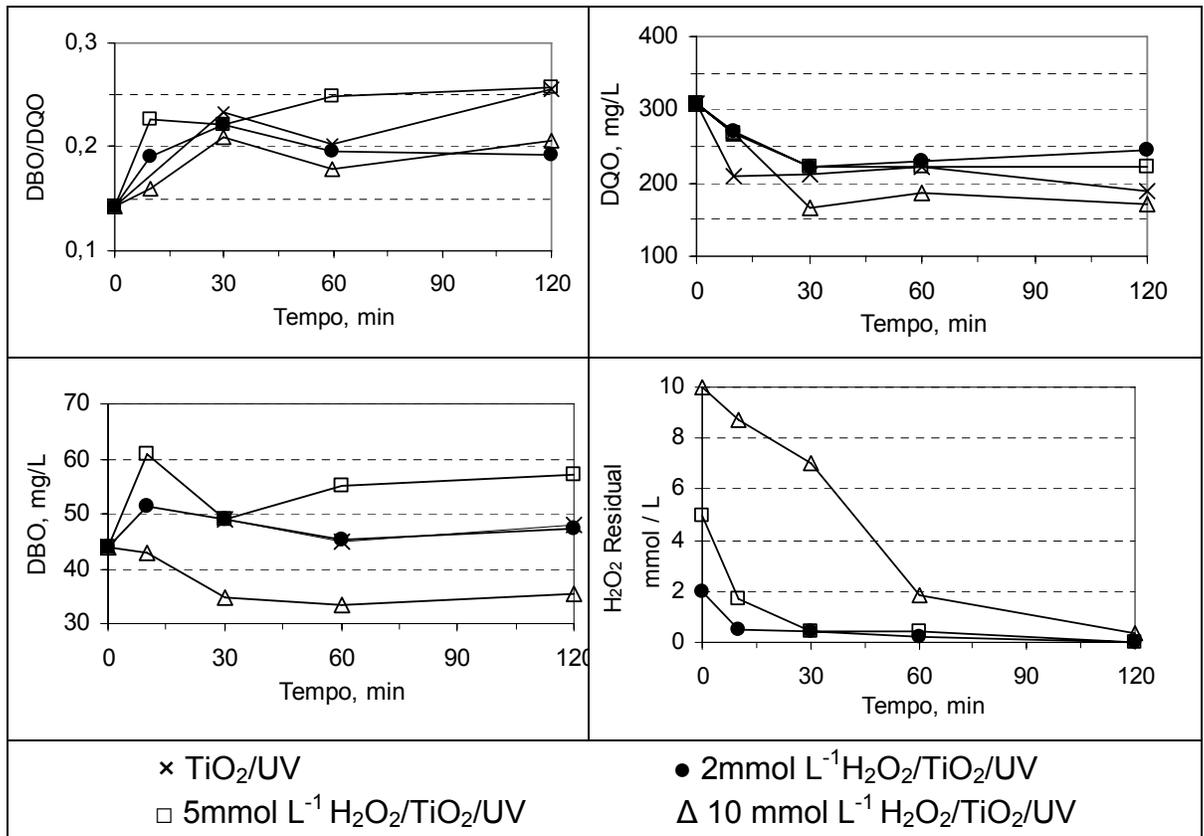


Figura 14 - Efeito da dose de peróxido de hidrogênio e tempo de reação no tratamento do efluente têxtil pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$.

Os tratamentos com $5\text{mmol L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$, tanto na presença ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) como na ausência ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) de dióxido de titânio, foram escolhidos como os melhores, levando em consideração o aumento de DBO_5 e de biodegradabilidade. A Figura 15 compara o resultado destes dois tratamentos nos diversos parâmetros do efluente têxtil, o que permite avaliar o efeito da presença de TiO_2 .

Conforme já visto, ambos os tratamentos proporcionaram aumentos de biodegradabilidade, com os maiores aumentos observados nos primeiros 30 min de reação. O aumento da biodegradabilidade ocorreu devido à combinação do aumento da DBO_5 e da redução de DQO, sendo que houve maior aumento de DBO_5 e menor redução da DQO no tratamento com TiO_2 .

O estado de oxidação do efluente aumentou consideravelmente após os tratamentos, tendendo a se estabilizar após os primeiros 30 min de reação, tanto na presença como na ausência de TiO_2 . O aumento do tempo de reação além de 30 min não é recomendado, uma vez que o processo oxidativo já se esgotou nesse período. Esse resultado está coerente com o fato da maior parte do H_2O_2 aplicado ser consumido durante os primeiros 30 min de reação, conforme já mencionado (Figuras 13 e 14).

Após um pequeno aumento nos primeiros 10 min, o COT no tratamento com TiO_2 permaneceu estável, enquanto que houve uma ligeira perda de COT na ausência de TiO_2 . Essa perda, junta à redução maior de DQO no tratamento sem TiO_2 foi responsável pelos maiores valores de EO observados durante o tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do que durante o tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$. Apesar da remoção de DQO, que chegou a 28% no tratamento com TiO_2 e 38% no tratamento sem TiO_2 após 30 min de reação, houve pouca mineralização da matéria orgânica, uma vez que houve pouca remoção de COT. Essa é a situação ideal para o pré-tratamento oxidativo, uma vez que se pretende realizar a mineralização da matéria orgânica no tratamento biológico posterior.

Os dois tratamentos foram bastante eficientes na remoção da cor do efluente têxtil, resultando na remoção de 64 a 66%, nos primeiros 60 min de reação, após o qual a cor do efluente se estabilizou. Não se observou um efeito da presença de TiO_2 sobre a remoção de cor.

Após 30 min de tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o efluente apresentou qualidade suficiente para lançamento de acordo com a legislação estadual vigente ($\text{DQO} < 250 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{DBO} < 60 \text{ mg L}^{-1}$), em um tempo de detenção hidráulica relativamente baixo (30 min), comparado com o tratamento biológico por lodos ativados (tipicamente mais que quatro horas). Além disso, houve redução de 64% da cor do efluente. Por outro lado, o tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ demonstrou potencial para aumentar a DBO_5 e a biodegradabilidade do efluente, sem levar a mineralização da matéria orgânica, situação favorável para um possível tratamento biológico.

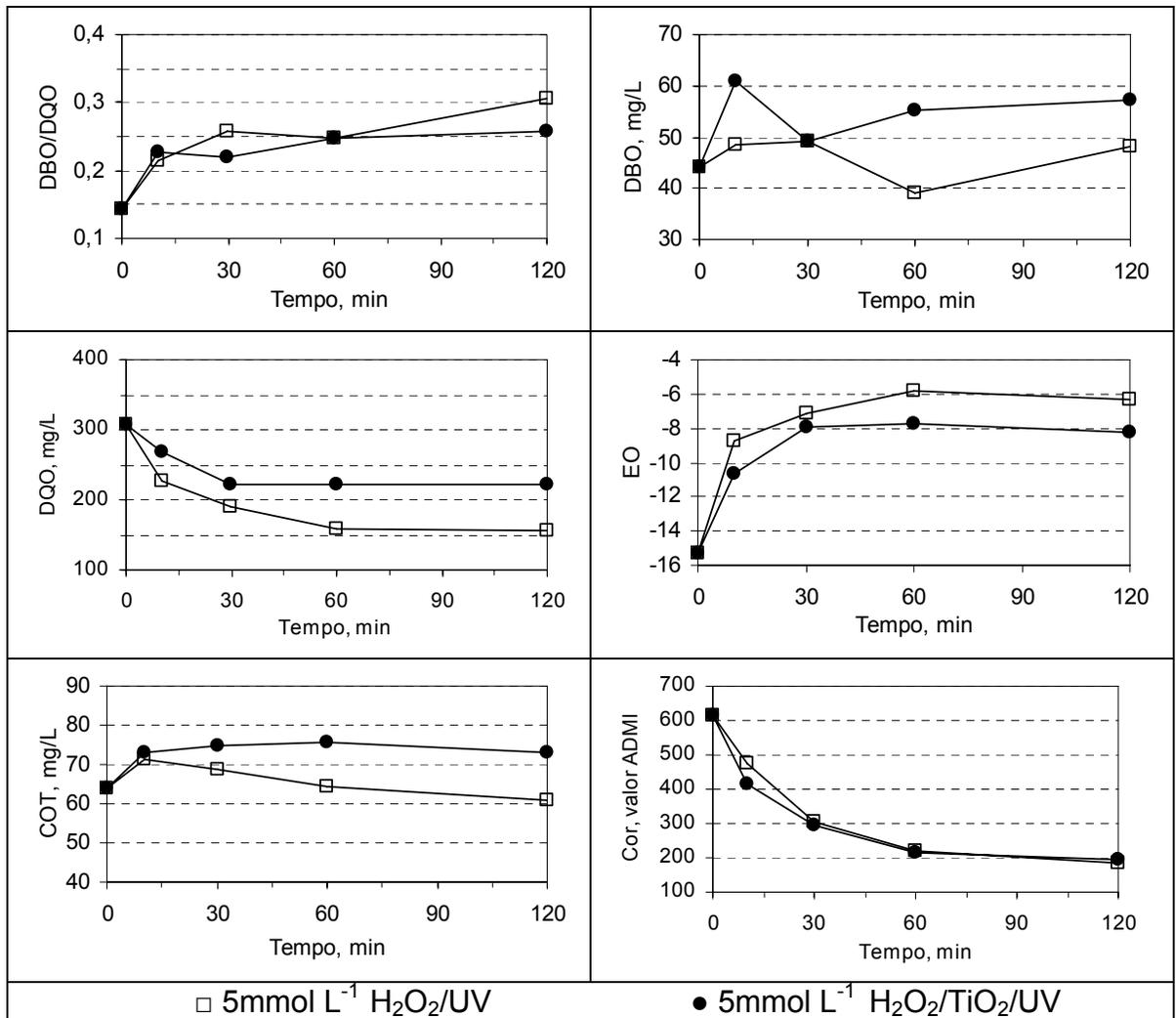


Figura 15 - Impacto do tratamento com 5 mmol L⁻¹ H₂O₂/UV, com e sem TiO₂, na qualidade do efluente têxtil.

Com base nos resultados apresentados acima se realizou uma nova coleta de efluente têxtil em setembro de 2006 com o intuito de se tratar um volume de efluente suficiente para se realizar o tratamento biológico posterior. A caracterização dessa amostra está apresentada na Tabela 7. Nota-se que as características físico-químicas dos efluentes coletados em novembro (Tabela 6) e setembro (Tabela 7) de 2006 foram diferentes, mas ambas as amostras apresentaram valores de DQO e DBO₅ baixos, comparados com valores citados na literatura de 700 mg L⁻¹ a 2000 mg L⁻¹ de DBO₅ (WORLD BANK GROUP, 1998).

Tabela 7 - Caracterização do efluente têxtil bruto e tratado com 5 mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV por 30 min (Efluente B)

Parâmetro	Bruto	Tratado
Cor, valor ADMI	230 ± 1	82 ± 8
DBO mg L ⁻¹	33 ± 0,1	30 ± 2
DBO/DQO	0,22	0,26 ± 0,1
DQO mg L ⁻¹	150 ± 8	117 ± 17
pH	11,6	11,3 ± 0,1

O efluente bruto foi tratado com o tratamento escolhido na etapa anterior (5 mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV, 30 min) sendo que, a DQO e a cor nas frações de alta e baixa massa molar foram quantificadas antes e após os tratamentos (Figura 16). O tratamento oxidativo atacou preferencialmente a fração de BMM dos compostos que conferem cor ao efluente com uma remoção de 82% da cor na fração de BMM e de 23% da cor na fração de AMM. Com relação à remoção de DQO, houve uma remoção de 31% da fração de AMM comparado com 7% na fração de BMM. Isso é bastante interessante se considerarmos que a matéria orgânica refratária se encontra na fração de AMM, porque o tratamento poderia levar ao aumento da biodegradabilidade (Tabela 7).

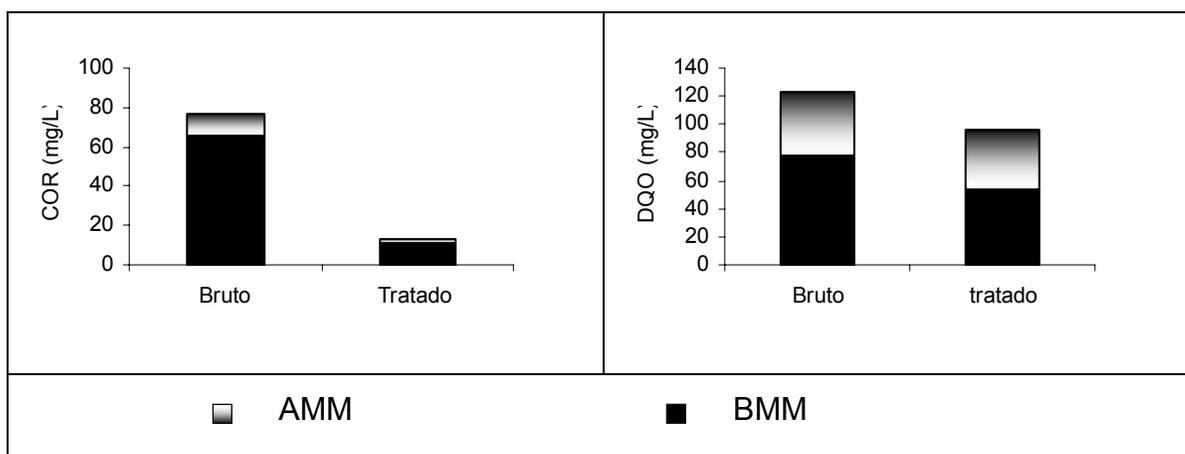


Figura 16 - Frações de alta (AMM) e baixa (BMM) massa molar no efluente têxtil bruto (efluente B) e tratado por 30 min pelo processo 5 mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV.

O tratamento do efluente A (Figura 15) resultou em aumento da biodegradabilidade de 64%, enquanto o tratamento do efluente B sob as mesmas condições só alcançou um aumento de 18% (Tabela 7). Isso pode ser atribuído às diferentes composições das amostras, conforme já mencionado, devido a variações da rotina de produção nos dias da coleta. Por outro lado à remoção de cor se manteve inalterada, com 64% de remoção em ambos os efluentes.

Decidiu-se realizar uma nova coleta para verificar se os resultados promissores obtidos para o efluente A poderiam ser reproduzidos (aumento de 79% da biodegradabilidade e remoção de 64% da cor). Coletou-se uma terceira amostra composta de efluente têxtil bruto em outubro de 2006 (efluente C), cuja caracterização está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização do efluente têxtil bruto (efluente C)

Parâmetro	Valor
Cloretos mg Cl ⁻¹	274
Cor, valor ADMI	6064
DBO mg L ⁻¹	908 ± 22
DBO/DQO	0,4
DQO mg L ⁻¹	2244 ± 0
pH	8,4

Verificou-se, novamente, uma grande diferença entre a composição dessa amostra e as coletadas anteriormente (Tabelas 6 e 7), sendo que o efluente C apresentava os maiores valores de DBO₅, DQO, cor e biodegradabilidade do que as demais amostras coletadas. Realizou-se então um tratamento com tempo de 4 horas pelo processo 5mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV. O aumento do tempo de 30 minutos para 4 horas foi para verificar se obteríamos alguma resposta no aumento da biodegradabilidade. Já que a concentração de matéria orgânica estava muito alta em comparação com o efluente A, que foi onde se escolheu as melhores condições de tratamento. Os resultados obtidos não foram parecidos aos obtidos

para o efluente A e, portanto, optou-se por fazer uma análise do efeito da concentração do efluente têxtil na eficiência do tratamento dos efluentes A, B e C.

5.2.2 Efeito da concentração do efluente

Devido às diferenças observadas, tanto na composição das três amostras de efluente têxtil coletadas, como no efeito dos POAs sobre os efluentes, resolveu-se comparar os tratamentos aplicados aos efluentes A, B e C a fim de avaliar o efeito da concentração na remoção de DQO e cor (Figuras 17 e 18).

No tratamento com $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Figura 17A) observou-se que com o aumento da concentração do efluente de 150 para 308 mg L^{-1} de DQO ocorreu uma diminuição na remoção da DQO na ordem de 20 pontos percentuais. Já no tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ (Figura 17B) verificou-se que o efluente com menor concentração (150 mg L^{-1}) não foi o que apresentou a maior remoção de DQO, como tinha ocorrido no tratamento com $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A maior remoção de DQO, que chegou a 30%, ocorreu para a concentração de 308 mg L^{-1} . Este fato pode estar ligado à presença do TiO_2 , que poderia ter potencializado a remoção de DQO no efluente com 308 mg L^{-1} . Contudo, ao aumentar a concentração para 2244 mg L^{-1} de DQO, não houve nenhuma remoção de DQO, e a concentração elevada de matéria orgânica tornou-se o fator limitante para o tratamento com POAs neste efluente.

No tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$, o aumento da concentração levou a uma menor remoção da cor (Figura 18). No tempo de 30 min, o aumento da concentração do efluente de 150 mg L^{-1} para 308 mg L^{-1} de DQO levou a uma remoção de cor 13% menor. Com o aumento da concentração para 2244 mg L^{-1} de DQO, não foi observada nenhuma remoção de cor, pelo contrario, houve um aumento da cor. Demonstrando que a concentração do efluente influenciou também na remoção de cor.

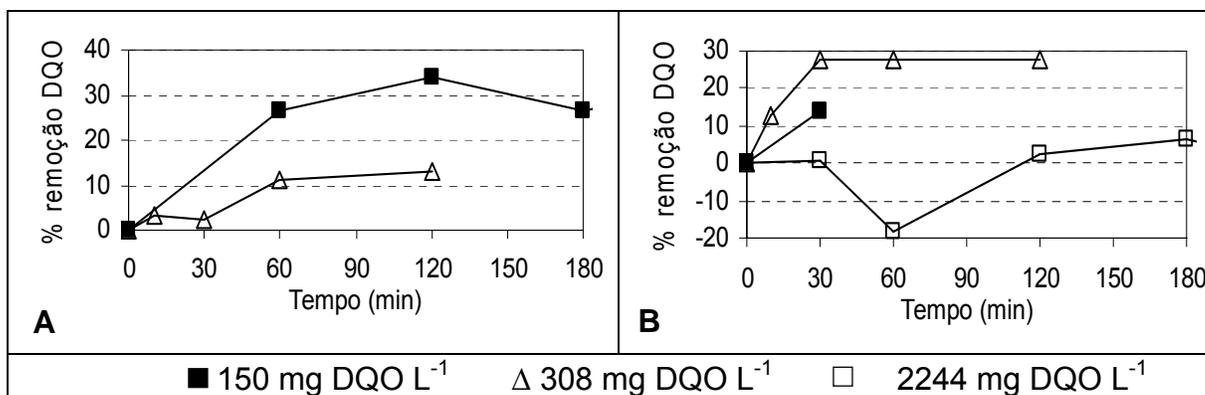


Figura 17 - Efeito da concentração de matéria orgânica (DQO solúvel) na remoção de DQO no tratamento do efluente têxtil com (A) 2 mmol L⁻¹ H₂O₂/UV e (B) 5mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV.

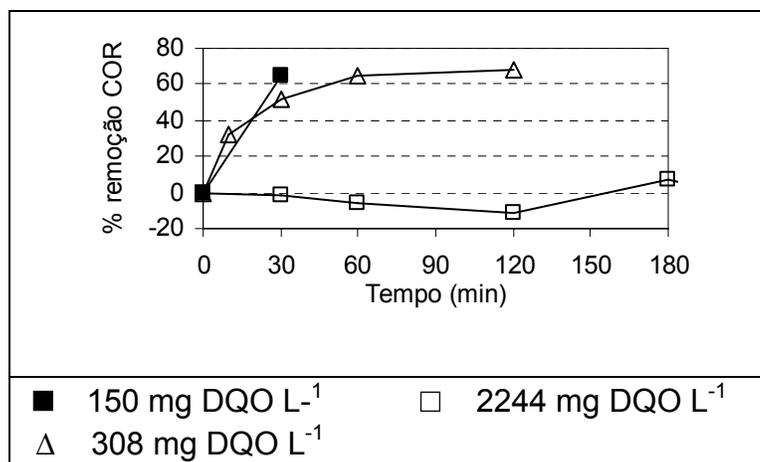


Figura 18 - Efeito da concentração de matéria orgânica (DQO solúvel) na remoção de cor no tratamento do efluente têxtil com 5mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV.

5.2.3 Escolha do TDH para o tratamento biológico aeróbio

A caracterização do efluente têxtil utilizado para o estudo de tempo de detenção hidráulica (TDH) do tratamento biológico foi apresentada na Tabela 7 (efluente C). Os resultados do tratamento biológico desse efluente em reator laboratorial de lodos ativados operado com diferentes tempos de detenção hidráulica estão apresentados na Figura 19.

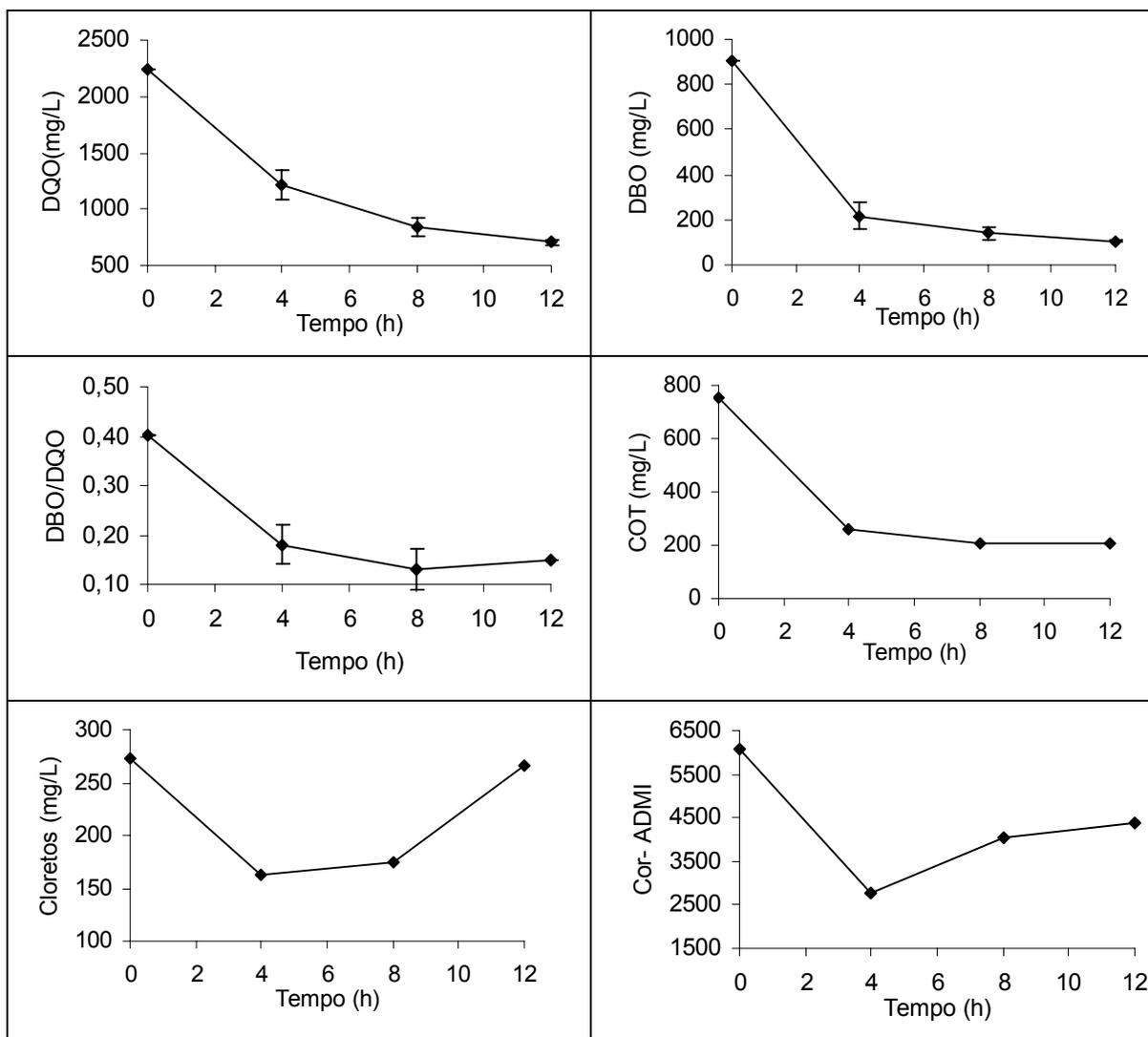


Figura 19 - Impacto do tempo de detenção hidráulica sobre a qualidade do efluente têxtil (efluente C). (Barras de erro indicam \pm o desvio padrão).

Houve uma queda gradual de DQO até 12 horas, com tendência a estabilização desse parâmetro a partir de oito horas. A remoção de DQO foi de 43%, 63% e 69% para os tempos de quatro, oito e doze horas, respectivamente. A maior remoção da matéria orgânica biodegradável (DBO_5) ocorreu no TDH de quatro horas (76%) com uma remoção adicional de 9% no tempo de oito horas, após o qual houve uma estabilização no valor de DBO_5 . O COT apresentou a mesma tendência que a DBO_5 , com a maior remoção após quatro horas (65%) e a estabilização do COT após oito horas de tratamento. A escolha do TDH foi

baseada principalmente na relação DBO_5/DQO que atingiu seu mínimo (0,13) no tempo de detenção hidráulico de oito horas. Outro fator que levou à escolha do tempo de oito horas foi que o teor de cloretos, diminuiu em 36%, o que favoreceria o tratamento pelos POAs.

5.2.4 *Tratamento Biológico aeróbio seguido de POA*

Realizou-se, então, um tratamento oxidativo pelo processo $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do efluente têxtil tratado biologicamente (TDH = 8 h) para avaliar o potencial do POA em transformar a DQO remanescente após a primeira etapa biológica (755 mg L^{-1}) em matéria orgânica biodegradável, que seria removida em uma segunda etapa biológica. Os resultados do tratamento estão apresentados na Figura 20. A DQO solúvel aumentou durante as primeiras duas horas do tratamento, e só começou a apresentar uma redução após 210 min, mas mesmo assim continuou acima do valor inicial. A DBO_5 também aumentou nos primeiros 30 min, chegando a um pico de 140 mg L^{-1} após 210 min de tratamento. O aumento de DBO_5 é favorável para um posterior tratamento biológico. No entanto, a biodegradabilidade do efluente não demonstrou grandes variações, com aumento máximo de apenas 7%, o que não justificaria um segundo tratamento biológico. Se considerar o tratamento oxidativo como um pós-tratamento biológico, verifica-se que a remoção global (tratamento biológico + POA) de DQO foi de 65%, aproximadamente, enquanto a de DBO foi de 87%, não apresentando qualidade suficiente para atender ao padrão de lançamento.

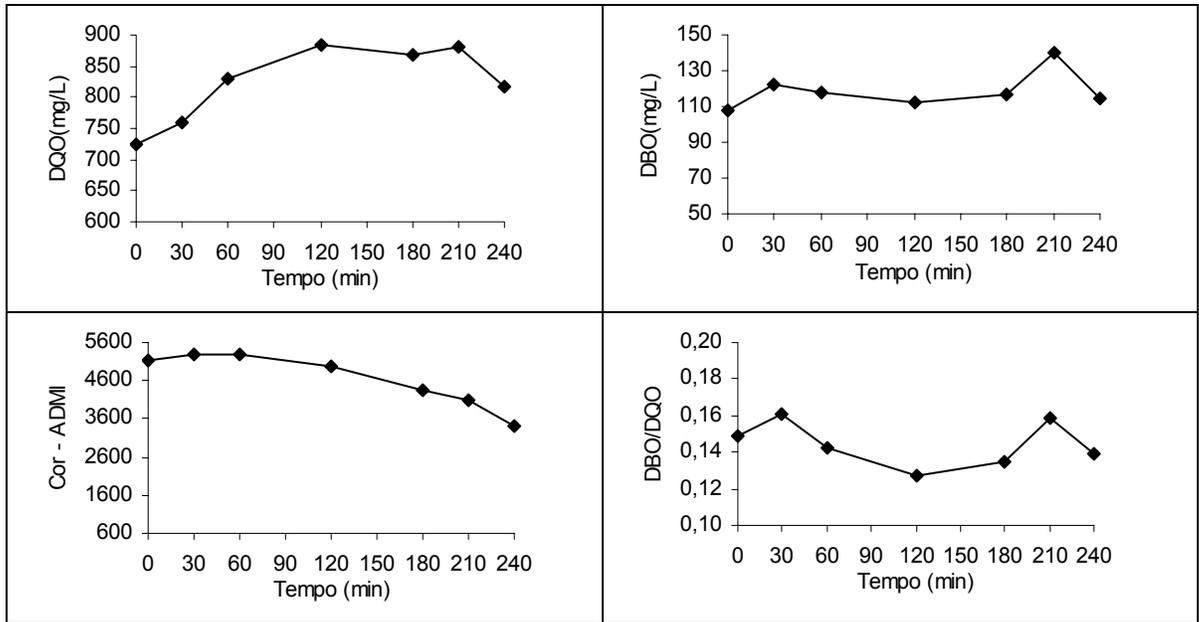


Figura 20 – Impacto do tratamento de efluente têxtil pelo processo $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ posterior ao tratamento biológico com TDH de oito horas.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O pré-tratamento dos efluentes de celulose com os POAs não resultou em grande aumento de biodegradabilidade, provavelmente devido à alta concentração dos cloretos e a alta concentração de matéria orgânica. O melhor pré-tratamento encontrado foi o de $0,8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$, em pH 10 e tempo de tratamento de 8h, para o qual se alcançou um aumento da biodegradabilidade de 39%. Para o pré-tratamento do efluente de celulose, recomenda-se testar os POAs com o efluente ácido, uma vez que o tratamento do efluente alcalino após ajuste do pH em pH 4, levou a um aumento da biodegradabilidade (32%).

Verificou-se com base no fracionamento das amostras nos TDH de duas e quatro horas, que a matéria orgânica recalcitrante consistia de compostos orgânicos de AMM, com uma maior parcela da lignina do que dos carboidratos nessa fração.

O tratamento do efluente de celulose com os POAs posterior ao tratamento biológico com tempo de detenção hidráulica de duas horas não resultou em aumento de biodegradabilidade da matéria orgânica que justificasse seu uso como tratamento intermediário, já que a matéria orgânica biodegradável não aumentou e o efluente continha ainda um alto teor de H_2O_2 . Além disso, o tratamento

biológico não resultou em redução da concentração de cloretos, mas apenas da concentração da matéria orgânica.

O pré-tratamento do efluente têxtil com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ por 30 min, resultou no aumento da biodegradabilidade de 0,14 para 0,31. Verificou-se que, com o aumento da concentração de matéria orgânica do efluente têxtil, houve uma menor remoção de cor e DQO no pré-tratamento, sendo que a remoção foi nula à concentração de 2244 mg L^{-1} de DQO. Recomenda-se avaliar o efeito da concentração do efluente sobre a eficiência dos POAs para determinar a faixa de concentração na qual os processos poderiam ser aplicados eficientemente.

Não se observou um efeito da presença de TiO_2 sobre a remoção de cor que chegou a 66% para o pré-tratamento com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$.

O tratamento do efluente têxtil com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ após o tratamento biológico no laboratório não resultou em remoção de matéria orgânica, nem aumento de biodegradabilidade.

7. BIBLIOGRAFIA

Adams, C. D., Kuzhikannil, J.J. Effects of UV/H₂O₂ pre oxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 668-672, 1999.

Alaton, I. A, Balcioglu, I. A., Bahnemann, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂ /UV-C and TiO₂ /UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p.1143 –1154, 2002.

Almeida, E. I. N. **Remediação de Solos Contaminados com Hexaclorociclohexano através da Utilização do Dióxido de Titânio – Estudo na Cidade dos Meninos**. 2004.103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública), Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2004.

Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J.R., Roussy, J., Thomas, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. **Chemistry**, 153, p 191-197, 2002.

American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (1998). 20th ed., Washington DC, USA.1998.

Associação Brasileira de Indústria Têxtil (ABIT). Disponível em: <<http://www.abit.org.br>> . Acesso em: 02 de março de 2006.

Beltrame, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 1999. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

Baird, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Artmed Editora, 1999. 622p

Balcioglu, I. A., Çeçen, F. Treatability of kraft pulp bleaching wastewater by biochemical and photocatalytic oxidation. **Water Scienc Technology**, v. 40, n. 1, p 281-288, 1999.

Braile, P. M. Cavalcanti, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1993. 764 p.

BRASIL. Decreto legislativo nº 204 de 7 de maio de 2004.

CETESB – Companhia de Tecnologia Ambiental de São Paulo. Norma L5.020. **Teste de toxicidade com *Chlorella vulgaris* (e outras algas verdes)**. São Paulo: CETESB, 1986.

Chang, C., Ma, Y.S., Fang, G.C., Chao, A.C., Tsai, M.C., Sung, H.F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process. **Chemosphere**, v. 56, p. 1011- 1017, 2004.

Chidambara Raj, C.B., Quen, H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5305-5311, 2005.

Chorus, I.; Bartram, J. (Eds.). **Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London: E&FN Spon, 1998.

CONAMA. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

COPAM. Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais. Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986.

COPAM. Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais. Deliberação Normativa nº 47, 09 de agosto de 2001.

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). **Chemosphere**, v. 56, p. 895-900, 2004.

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A. Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of

operational parameters and mineralization products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p. 155-160, 2005.

Dence, C.; Reeve, D. **The bleaching of pulp**. Atlanta: Tappi Press, 1996.
Ferreira, I.V.L., Daniel, L.A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.

Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p.115, 1999.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. TiO₂- assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.

Kusvuran, E., Irmak, S., Yavuz, H. I., Samil, A., Erbatur, O. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, v.119, p. 109–116, 2005.

Ledakowicz, S., Gonera, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511-2516, 1999.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B**, v. 37, p. 1-15, 2002.

Marco, A., Esplugas, S., Saum, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science**, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

Morais, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. 2006. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

Morais, S.G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 1999. 141 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química Campinas: UNICAMP - Universidade Federal de Campinas, Campinas, 1999.

Mounteer, A., H. **Caracterização de lodos ativados e de efluentes de branqueamento ECF e TCF de polpa kraft de eucalipto**. 2000. 114 p. Tese (Doutorado em microbiologia agrícola), UFV- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. **Chemosphere**, v. 46, p.1173–1181, 2002.

Oliveira, N. T. **Relatório de Estágio “Prática Profissional” realizado na Companhia Têxtil Ferreira Guimarães – Celso Gomes Filho**. Juiz de Fora. Universidade Presidente Antônio Carlos Instituto de Estudos Tecnológicos, 2006.

O’neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., Delee, W. Colour in textile effluents – sources, measurements, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 1009-1018, 1999.

Pagga, U., Brown, D. The degradation of dyestuffs: Part II – Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. **Chemosphere**, v.15, n. 4, p. 479-491, 1986.

Peralta-Zamora, P.,Morais, S.G., Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

Peralta-Zamora, P., Morais, S. G., Pelegrini, R., Freire, M., Reyes, J., Mansilla, H.D., Duran, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. **Chemosphere**, v. 36, p. 2119-2133, 1998.

Pereira, O.R. **Combinação de tratamento químico e biológico para a remoção de DQO recalcitrante em efluentes de celulose Kraft branqueada** : Aplicabilidade da fotocatalise heterogênea com TiO₂. Viçosa: UFV, 2004. 37p. (Relatório final PIBIC/CNPQ/UFV).

Pérez, M., Torrades, F., Peral, J., Lizama, C., Bravo, C., Casas, S., Freer, J., Mansilla, H.D. Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 33, p. 89-96, 2001.

Pokhrel, D., Viraraghavan, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 37-58, 2004.

Santana, V. S., Machado, N.R.C.F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1681-1686, 2002.

Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Péringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, v. 76, p. 310-315, 2002.

Saunamäki R. Biological waste water treatment in the finnish pulp and paper industry. **Pap Timber**, v. 2, p. 158-64, 1989.

SCAN – Scandinavian Pulp, Paper and Board testing Committee. **Test Methods**. Estocolmo: SCAN, 1989.

Shu, H., Chang, M. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, 2005.

Shu, H., Chang, M. Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials B**, v.125, p. 244-251, 2005.

Springer, A.M. **Industrial environmental control** – pulp and paper industry, 2 ed. Atlanta: Tappi Press, 1999.

Teixeira, C.P.A.B., Jardim, W.F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. Campinas. UNICAMP/IQ/LQA. v. 3, p. 83, 2004

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 1683 -**Specific oxygen uptake rate in biosolids**. EPA-821-R-01-014. Washington, 2001.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 110.1 revised, 2001.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Guidelines for Water Reuse**. EPA/625/R-04/108. Washington. DC. September, 2004.

Valença, A. C. V., Mattos, R. L. G. **O Papel**. Guia de compras celulose e papel 2004. v. 65, n. 6, junho-2004.

WORLD BANK GROUP. **Pollution prevention and abatement handbook 1998: Toward Cleaner Production**. Washington. 1999, 471 p.

Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori, K. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO pellets. **Water Research**, v.35, n. 4, p. 1022, 2001.

Yeber, M. C., Rodríguez, J., Freer, J., Baeza, J., Durán, N., Mansilla, H. D. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. **Chemosphere**, v. 39, n. 10, p. 1679- 1688, 1999.

Yeber, M. C., Freer, J., Martínez, M., Mansilla, H. D. Bacterial response to photocatalytic degradation of 6- chlorovanillin. **Chemosphere**, v. 41, p. 1257-1261, 2000.

Zanoni, M.V.B., Carneiro, P.A., O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

Anexo A – Efluente de Celulose e Papel

Tabela A1 – Resultados experimentais do pré-tratamento oxidativo

H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	Tempo h	TiO ₂	pH	Residual de Peróxido (mmol L ⁻¹)	DQO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	Cor mg Pt L ⁻¹	Carboidrato mg glicose L ⁻¹	Lignina mg fenol L ⁻¹	DBO mg L ⁻¹	Cloretos Cl ⁻ mg L ⁻¹	$\frac{DBO}{DQO}$
Bruto	0	ausência	10,6	0,8	1816	758	926	108	15,1	588	870	0,32
0,8	0,5	presente	10,5	0,75	1775	836	804	109	13,0	667		0,38
	1		10,4	0,6	1706	855	851	109	6,2	569		0,33
	2		10,2	0,4	1769	920	975	116	6,8	606		0,34
	4		10,0	0,4	1650	787	868	107	7,0	519		0,31
	8		9,9	0	1731	837	708	110	5,4	780	735	0,45

2	0,5	ausente	10,4	1,6	1775	825	641	123	10,8	274		0,15
	1		10,2	1,2	1689	826	649	101	13,1	451		0,27
	2		10,1	0,7	1819		703	96	14,3	511		0,28
	4		9,9	0,5	1671	815	822	94	17,4	518		0,31
	8		9,7	0,4	1708	848	743	99	10,3	511	680	0,30
2	0,5	presente	10,2	1,3	1694	781	603	106	13,8			
	1		10,1	1	1700	756	640	106	5,9			
	2		10,0	0,5	1806	852	709	111	6,0			
	4		9,8	0,4	1856	769	777	160	6,2			
	8		9,4	0,3	1594	909	759	100	4,6		750	
5	0,5	ausente	10,4	3,13		627	847		14,7	504		
	1		10,2	2,13	1715	682	917	96	13,8	649		0,38
	2		9,7	1,18	1798	718	900	101	16,3	551		0,31
	4		9,7	0,25	1738	731	996	100	15,9	601		0,35
	8		9,1	0,15	1691	621	987	103	12,5	537	813	0,32

Tabela A1 - Continuação

H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	Tempo h	TiO ₂	pH	residual de Peróxido (mmol L ⁻¹)	DQO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	Cor mg Pt L ⁻¹	Carboidrato mg glicose L ⁻¹	Lignina Mg fenol L ⁻¹	DBO mg L ⁻¹	Cloretos mg Cl ⁻ L ⁻¹	<u>DBO</u> <u>DQO</u>
5	0,5	presente	10,0	2,6	1663	812	625	98	32,6	416		0,25
	1		9,9	2,1	1613	753	645	98		51		
	2		9,7	1,0	1888	721	629	86	16,3	392		0,21
	4		9,5	0,4	1938	772	699	100	20,5	510		0,26
	8		9,1	ND	1738	856	590	101	17,0	591	725	0,36
5	0,5	ausente	3,9	3,3	1875	1026	721	98	26,7	801		0,43
	1		4,0	2,6	1798	1034	725	101	25,1	630		0,35
	2		4,2	1,5	1792	1085	754	103	38,7	536		0,30
	4		4,3	0,5	1804	1065	779	110	40,9	674		0,37
	8		4,5	0,3	1810	1012	812	109	42,5	646	773	0,36
10	0,5	ausente	10,1	6,7	1669	957	583	123	11,7			
	1		9,9	5,0	1594	924	614	99	9,6	315		0,17
	2		9,7	0,7	1532	963		88	13,3	402		0,21
	4		9,3	0,5	1538	921	549	95	14,4	601		0,30
	8		8,8	0,4	1494	913	480	96	16,6	524	563	0,27
10	0,5	presente	9,9	4,6	1650	835	529	98	14,5			
	1		9,7	3	1588	799	471	86	13,8			
	2		9,9	2,4	1513	722	463	83	10,1			
	4		8,8	0,2	1525	745	404	86	10,6			
	8		8,3	0,1	1525	784	373	93	9,7		548	

Tabela A2 – Resultados experimentais do TDH de 2, 4 ,8 e 12

TDH (hs)	Dias da coleta	COR mgPt L ⁻¹	pH	Carboidratos mg L ⁻¹	Lignina mg L ⁻¹	DBO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹	DBO/DQO
12	26/05/06	794	9,3		9,3	11	152	516	0,02
	27/05/06	642	9,11	30	9,2	10	154	538	0,02
	29/05/06	699	10,13	42	9,3		113	479	
	30/05/06	721	9,12	45	9,3	9	143	456	0,02
	31/05/06	736	9,26	27	9,3	10	132	458	0,02
8	13/06/06	724	9,1	39	8,7	9	171	532	0,02
	14/06/06	738	9,01	42	8,9	10	179	550	0,02
	15/06/06	730	9,03	37	9,2	8	162	551	0,01
	16/06/06	730	9	44	9,1	9	161	543	0,02
	17/06/06	768	9,04	42	9,2	10	166	532	0,02
4	29/07/06	711	8,77	60	9,9		232	595	
	30/07/06	739	8,72	55	9,2	18	233	602	0,03
	31/07/06	733	8,89	58	10,1		218	654	
	01/08/06	711	8,73	61	9,5		236	651	
	04/08/06	755	8,46	54	10,8		222	653	
2	04/08/06	775	8,46	55	10,6	16	208	637	0,03
	06/08/06	586	8,26	40	9,4	14	191	547	0,03
	06/08/06	610	8,26	41	9,7	15	199	535	0,03
	07/08/06	615	8,09	42	9,7	13	193	591	0,02
	07/08/06	626	8,09	45	10,8	18	198	607	0,03
	07/08/06	634	8,09	44	10,5	21	199	651	0,03
	07/08/06	634	8,09	46	10,4	18	181	567	0,03

Tabela A3 - Resultados experimentais da ultrafiltração (AMM e BMM) nos TDH de 2, 4 hs e efluente bruto

Amostras	Fração	COR mgPt L ⁻¹	Carboidratos mg L ⁻¹	Lignina mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹
TDH 4 hs	AMM	714	46	8,6	177	535
	BMM	35	2	1,4	29	33
TDH 2 hs	AMM	580	30	7,6	176	432
	BMM	49	3	1,2	40	53
Bruto	AMM	289	60	7,5	163	751
	BMM	194	32	4,0	153	533

Tabela A4 - Resultados experimentais dos POAs após o tratamento biológico

H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	Tempo min	TiO ₂	COR mg Pt L ⁻¹	Residual peróxido mmol L ⁻¹	pH	ORP	Carboidratos mg L ⁻¹
bruto	0	ausente	352		8,08	-62,8	89
0	10	presente	449		8,19	-69,7	49
	20		444		8,2	-70,6	49
	30		481		8,18	-69,4	52
	45		507		8,19	-70,1	50
	60		523		8,18	-70,1	50
	0		10	presente	478		8,15
20		486			8,17	-68,9	48
30		542			8,16	-68,6	48
45		528			8,1	-65,7	48
60		547			8,06	-63,4	50
5		10	ausente		321	2,9	8,02
	20	323		1,9	8,06	-61,4	50
	30						
	45	325		2,0	7,97	-56	50
	60	348		1,9	7,92	-53,5	51
	5	10		ausente	327	1,8	7,97
20		346	2,8		7,96	-55,9	45
30		325	2,3		7,87	-51	49
45		346	2,0		7,81	-47,5	50
60		360	2,0		7,74	-43,4	52
2		10	ausente		299	1,2	8,38
	20	321		1,3	8,21	-71,1	40
	30	318		1,1	8,08	-64,2	43
	45	326		0,9	7,96	-56,9	44
	60	357		0,8	7,96	-56,8	44
	2	10		ausente	289	0,8	8,29
20		276	0,9		8,14	-67,2	48
30		268	0,9		8,07	-63,5	49
45		342	0,7		7,94	-55,8	43
60		326	0,5		7,85	-50,7	45
5		10	presente		252	2,7	8,13
	20	271		2,4	8,11	-62,9	50
	30	268		2,3	8,02	-58,2	51
	45	281		2,0	7,88	-50	50
	60	305		1,5	7,75	-42,5	46
	5	10		presente	292	3,2	8,18
20		292	3,1		8,06	-60,4	51
30		289	2,9		7,96	-54,9	49
45		268	2,5		7,8	-45,8	49
60		289	2,0		7,72	-41,6	44

Tabela A4 – Continuação

H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	Tempo min	TiO ₂	COT mg L ⁻¹	Lignina mg L ⁻¹	DBO mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹	DBO/DQO
bruto	0	ausente	290,6	6,1	124	706	0,18
0	10	presente	303,9	8,5	92	693	0,13
	20		354,4	9,0	103	668	0,15
	30		329,2	10,5	129	684	0,19
	45		341,7	11,1	126	682	0,18
	60		338,6	11,5	119	689	0,17
0	10	presente	348,1	8,9	99	691	0,14
	20		336	10,6	109	682	0,16
	30		340,6	11,6	103	690	0,15
	45		335,9	12,0	102	673	0,15
	60		323,5	12,6	108	687	0,16
5	10	ausente	337	8,1	107	643	0,17
	20		323,7	10,3	124	618	0,20
	30						
	45		304,1	10,7	117	630	0,19
	60		317,3	11,6	116	630	0,18
5	10	ausente	316	7,2	115	627	0,18
	20		330,2	8,5	107	631	0,17
	30		330,2	10,1	109	642	0,17
	45		318,4	11,3	111	621	0,18
	60		318	12,3	108	596	0,18
2	10	ausente	350,3	7,2	118	668	0,18
	20		353,1	9,1	91	680	0,13
	30		338	10,2	120	657	0,18
	45		332,6	12,3	115	650	0,18
	60		329,7	13,0	119	662	0,18
2	10	ausente	346,2	7,1	110	679	0,16
	20		354,1	8,5	115	694	0,17
	30			10,1	123	687	0,18
	45		333,9	11,7	117	661	0,18
	60		329,4	12,7	111	637	0,17
5	10	presente	321	7,8	98	677	0,14
	20		342,5	8,1	97	677	0,14
	30		331,1	8,7	102	685	0,15
	45		310,9	9,2	110	687	0,16
	60		319,6	10,4	114	651	0,18
5	10	presente	331,3	7,9	94	687	0,14
	20		334,3	8,3	100	623	0,16
	30		315,8	8,4	95	614	0,15
	45		312	9,7	110	617	0,18
	60			11,0	121	608	0,20

Anexo B – Efluente da Industria Têxtil

Tabela B1 – Resultados experimentais do pré-tratamento do efluente têxtil (efluente A)

H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	Tempo min	TiO ₂	COR Valor ADMI	DQO mg L ⁻¹	Residual de Peróxido mmol L ⁻¹	DBO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	DBO/DQO
0	0	ausente	613	308		44	64	0,14
	10		348	269	0,5	51	70	0,19
	30	presente	225	221	0,4	49	62	0,22
	60		179	230	0,2	45	61	0,20
	120		189	246	0,0	47	63	0,19

5	10	presente	413	268	1,7	61	73	0,23
	30		296	222	0,4	49	75	0,22
	60		213	222	0,4	55	76	0,25
	120		196	223	0,0	57	73	0,26
10	10	presente	390	268	8,8	43	57	0,16
	30		133	167	7,0	35	57	0,21
	60		205	187	1,8	33	48	0,18
	120		113	171	0,4	35	53	0,21
0	10	ausente		279		57	166	0,20
	30			284		51	88	0,18
	60			293		51	158	0,18
	120			293		48	39	0,16
2	10	ausente		299	1,6	45	54	0,15
	30			301	1,2		61	
	60			274	0,1	53	72	0,19
	120			267	0,0	51	72	0,19
5	10	ausente	477	227	3,1	49	71	0,21
	30		303	190	1,1	49	69	0,26
	60		222	159	0,8	39	64	0,25
	120		187	157	0,0	48	61	0,31
10	10	ausente		265	9,3	53	63	0,20
	30			219	2,1	60	66	0,27
	60			195	1,1	50	62	0,26
	120			153	0,1	51	45	0,33
0	10	presente		209			111	
	30			211		49	104	0,23
	60			222		45	106	0,20
	120			188		48	112	0,25

Tabela B2 - Resultados experimentais do efluente bruto (efluente B), efluente tratado com 5mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV e suas respectivas frações de AMM e BMM.

Amostra	Fração	Tempo min	COR valor ADMI	DBO mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹	Cloretos mg L ⁻¹
Bruto	Total	0	230	33	150	85
	AMM		66		78	
	BMM		11		45	
5 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	Total	30	82	30	117	22
	AMM		51		54	
	BMM		2		42	

Tabela B3 – Resultados experimentais do pré-tratamento do efluente B durante 8 horas

H ₂ O ₂ mmol L ⁻¹	Tempo h	pH	ORP	COR Valor ADMI	DQO mg L ⁻¹	Residual de Peróxido mmol L ⁻¹	COT mg L ⁻¹
2	0	11,6		230	150		
	1	11,3	-259,5	46	110	0,6	64
	2	11,3	-259,1	45	99	0,3	57
	3	11,3	-257,7	62	110	0	51
	4	11,3	-254,6	60	89	0	54
	8	11,1	-250	46	96	0	51
10	1	11,2	-258,3	29	116	1	54
	2	11,2	-256,7	37	112	0,8	59
	3	11,2	-255,1	18	96	0,6	51
	4	11,3	-251,7	48	95	0	84
	8	11,1	-244,6	85	123	0	50

Tabela B4 – Resultados experimentais do efluente C tratado com 5mmol L⁻¹ H₂O₂/TiO₂/UV

Tempo min	pH	ORP	COR valor ADMI	DQO mg L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	Residual de peróxido mmol L ⁻¹	Eo
Bruto	8,4	-79,6	6064	2244		5	
30	7,1	-7,8	6135	2229	902	1	0,293
60	7,0	-6,2	6429	2650	954	1	-0,166
120	7,0	-3	6730	2184	937	1	0,5025
180	7,1	-8,7	5642	2094	944	0,6	0,6719
210	7,3	-20	6217	2199	997	0,5	0,6894
240	7,1	-10,4	6565	2147	935	0,6	0,5541

Tabela B5 - Resultados experimentais do TDH de 12, 8 e 4 horas do efluente têxtil

TDH	DATA	Cor valor ADMI	cloretos mg Cl ⁻ L ⁻¹	COT mg L ⁻¹	DBO mg L ⁻¹	DQO mg L ⁻¹	DBO/DQO
Bruto		6064	274	755	908	2244	0,40
4	4/11	3309	162	261	282	1315	0,21
	5/11	2723			185	1074	0,17
	6/11	2305			180	1270	0,14
8	14/11	4022	174		114	808	0,14
	15/11			206	173	817	0,21
	16/11				131	770	0,17
	17/11					961	0,00
12	19/11	4372	266	207	111	728	0,15
	20/11			207	100	675	0,15
	21/11				107	715	0,15

Tabela B6 - Resultados experimentais do efluente têxtil tratado biologicamente (TDH 8 hs) e submetido ao tratamento com $5\text{mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Tempo min	pH	ORP	COR valor ADMI	DBO mg L^{-1}	DQO mg L^{-1}	cloretos mg L^{-1}	COT mg L^{-1}	DBO/DQO
0	7,6	-31,6	5118	108	725	137		0,15
30	7,65	-35,3	5311	122	761	87		0,16
60	7,64	-34,6	5280	118	831			0,14
120	7,65	-35,2	4962	112	884	87	235,5	0,13
180	7,63	-34,3	4372	117	869	124	269,5	0,13
210	7,66	-36,3	4080	140	881	112	288,9	0,16
240	7,59	-32,7	3413	114	816	112		0,14