

ANDERSON DE ASSIS MORAIS

**USO DE OZÔNIO COMO PRÉ E PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES DA  
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA**

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  
2006

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

T

M827u  
2006

Morais, Anderson de Assis, 1977-

Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada / Anderson de Assis Moraes. – Viçosa : UFV, 2006.  
xi, 97f. : il. ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Ann Honor Mounter.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico.  
2. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 3. Indústria de celulose - Eliminação de resíduos. 4. Ozônio - Oxidação. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.35

ANDERSON DE ASSIS MORAIS

**USO DE OZÔNIO COMO PRÉ E PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES DA  
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA**

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: 18 de dezembro de 2006**

---

**Prof. Rafael Kopschitz Xavier Bastos  
(Co-orientador)**

---

**Prof. Cláudio Mudado Silva  
(Co-orientador)**

---

**Prof<sup>a</sup>. Teresa Cristina Brazil de Paiva**

---

**Prof. Carlos Roberto Bellato**

---

**Prof<sup>a</sup>. Ann Honor Munteer  
(Orientadora)**

“Lute pelos seus sonhos, torne-os realidade”

“Nunca se vence uma guerra lutando sozinho”

Raul Seixas

Àqueles que estiveram sempre ao meu lado, dedico:

À Bianca, pelo amor e pelo companheirismo.

À minha mãe, Alzira, e ao meu pai, José Raimundo e às minhas irmãs  
Daniele e Vanessa pelo amor incomparável.

A toda minha família, pela compreensão e incentivo.

À professora Ann Honor Munteer, pela oportunidade, pela amizade  
e pela orientação efetiva no desenvolvimento deste trabalho.

## AGRADECIMENTO

A Deus, por permitir o milagre da vida.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

À CENIBRA, pela concessão dos efluentes.

Ao laboratório de Controle de Qualidade da Água, da Divisão de Água e Esgotos da UFV por ceder a estrutura e equipamentos para realização dos experimentos e das análises.

Aos professores Rafael e Cláudio Mudado pelas sugestões e conselhos.

Aos professores Teresa Cristina e Carlos Bellato por aceitarem o convite para participação na banca de defesa.

Ao professor Adair Regazzi pelo auxílio em parte das análises estatísticas.

Ao professor Millôr Sabará pelos conselhos e pelo incentivo.

Ao Marcelo Moreira pelo incentivo.

Ao professor Jorge Luiz Colodette e ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV por conceder as análises de AOX e COT e permitir a utilização do equipamento de ozonização.

Aos amigos da CENIBRA pelo aprendizado e pelo incentivo ao longo desses quase dez anos.

Ao Laboratório de Controle de Qualidade (DEQUA) da CENIBRA por ceder a estrutura para realização de algumas análises.

Aos amigos da república (Adelina, Taciano, Ricardo, Jefferson, Thiago e Wendel), pela convivência ao longo desses dois anos.

A todos os meus amigos que não estão citados aqui, pela amizade gratuita.

Aos meus companheiros de mestrado, Adiéliton, Renata, Endrik e Sheila, pelos trabalhos realizados e pela convivência.

À minha equipe técnica, em ordem alfabética, sem a qual não seria possível a conclusão desse trabalho: Alessandra, Betânia, Cláudia, Daniella, Demétrius, Felipe, Jaqueline, Ludimila Tureta, Ludimila Girondoli e Raphael, agradeço pelos finais de semana e feriados no laboratório e, claro, pela amizade.

## **BIOGRAFIA**

ANDERSON DE ASSIS MORAIS, filho de José Raimundo de Assis e Alzira de Assis Moraes nasceu em Ipatinga, Minas Gerais, no dia 10 de abril de 1977.

Cursou o ensino fundamental na Escola Estadual Coronel Felício Miranda, em Jaguaraçu-MG e o ensino médio na Escola Municipal de Timóteo, onde concluiu em 1995 com a formação de Técnico em Química.

De julho de 1995 a fevereiro de 2005 trabalhou na Celulose Nipo-Brasileira S.A., no laboratório do Departamento de Controle de Qualidade onde realizava análises de matérias primas, controle de processo, controle ambiental e de pesquisa.

Em 1999 ingressou no curso de Ciências Biológicas no Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, unilesteMG, concluindo o curso em 2002.

De 2002 a 2003 especializou-se em Gestão Ambiental pelo Centro Universitário de Volta Redonda.

De 2002 a 2005 foi professor efetivo da disciplina de Biologia no Ensino Médio no Governo do Estado de Minas Gerais.

Em fevereiro de 2005 ingressou no programa de pós-graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de “Magister Scientiae” em dezembro de 2006.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. A Indústria de celulose kraft branqueada de eucalipto .....	3
2.1.1. Efluentes da indústria de celulose kraft branqueada .....	5
2.1.2. Presença de compostos recalcitrantes em efluentes da indústria de celulose.....	7
2.1.3. Considerações à legislação brasileira.....	9
2.2. Tratamento de Efluentes .....	10
2.2.1. Tratamento de efluentes por processo biológico .....	11
2.2.2. Tratamento de efluentes por processos químicos .....	17
2.2.3. Processos oxidativos avançados.....	18
2.3. Referências Bibliográficas .....	23
CAPÍTULO I – INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA OZONIZAÇÃO .....	29
Resumo .....	29
Introdução .....	29
Material e Métodos.....	31
Resultados e Discussão .....	36
Conclusões e Recomendações.....	44
Referências Bibliográficas .....	45
CAPÍTULO II – INFLUÊNCIA DA DOSE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA EFICIÊNCIA DA OZONIZAÇÃO .....	48
Resumo .....	48
Introdução .....	48
Material e Métodos.....	49
Resultados e Discussão .....	52
Conclusões e Recomendações.....	59
Referências Bibliográficas .....	60
CAPÍTULO III – COMBINAÇÃO DE PRÉ-OZONIZAÇÃO E TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO .....	62

Resumo .....	62
Introdução .....	62
Material e Métodos .....	64
Resultados e Discussão .....	67
Conclusões e Recomendações .....	75
Referências Bibliográficas .....	76
CAPÍTULO IV – COMBINAÇÃO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO	
AERÓBIO E PÓS-OZONIZAÇÃO .....	80
Resumo .....	80
Introdução .....	80
Material e Métodos .....	82
Resultados e Discussão .....	85
Conclusões e Recomendações .....	89
Referências Bibliográficas .....	90
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	93
ANEXOS .....	95

## RESUMO

MORAIS, Anderson de Assis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2006. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Co-orientadores: Rafael Kopschitz Xavier Bastos e Cláudio Mudado Silva.

Neste trabalho foi avaliada a aplicação combinada de ozonização e lodos ativados para o tratamento de efluentes de celulose kraft branqueada de eucalipto. A ozonização foi aplicada antes e após o tratamento biológico. Inicialmente foi avaliada a influência do pH, da temperatura e de peróxido de hidrogênio na ozonização para se estabelecerem as condições que levassem a uma maior eficiência de tratamento após o tratamento com ozônio. A eficiência dos tratamentos foi avaliada com base em alguns parâmetros de relevância ambiental, como DQO, DBO<sub>5</sub>, lignina, biodegradabilidade e toxicidade. Após as avaliações preliminares e definição das condições de aplicação do ozônio, foi realizada a ozonização como pré-tratamento e como tratamento intermediário ao sistema de tratamento biológico. Os resultados mostraram que o pH e temperatura não apresentaram influência na remoção de DQO e no aumento da DBO<sub>5</sub> e da biodegradabilidade do efluente, sugerindo que não é necessária nenhuma manipulação do efluente para correção de temperatura e pH. O teste com peróxido de hidrogênio indicou que a sua adição, apesar de melhorar a biodegradabilidade, apresenta a desvantagem de deixar um residual que é tóxico ao tratamento biológico, devendo esse residual ser eliminado. O efluente analisado já apresentava um residual de 0,7 mmol L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio devido ao uso desse reagente no branqueamento da celulose. Com esse residual foi observado um aumento da biodegradabilidade do efluente de até 50% nas doses aplicadas de ozônio, optando-se por nos tratamentos seguintes não se adicionar peróxido de hidrogênio aos efluentes. Na etapa posterior foi realizado o pré-tratamento com ozônio seguido de tratamento biológico, conseguindo-se um aumento da remoção de DQO (3%), COT (1,5%), AOX (9%) e lignina (9%) com uma dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio. Avaliou-se também nessa etapa o comportamento na

ozonização e no tratamento biológico das frações de alta e baixa massa molar, separadas através de membrana com limite de exclusão molar de 500 g mol<sup>-1</sup>. Foi observado que a remoção da matéria orgânica é muito mais eficiente na fração de baixa massa molar (< 500 g mol<sup>-1</sup>) e que a maior parte da matéria orgânica recalcitrante ao tratamento biológico está contida na fração de alta massa molar (> 500 g mol<sup>-1</sup>). A última etapa do trabalho consistiu na avaliação da influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) na remoção dos parâmetros analisados e o uso de ozônio como tratamento intermediário a dois tratamentos biológicos. Foram coletadas amostras nos reatores biológicos da indústria em diferentes TDH teóricos (1,2; 2,3; 3,5; 7 e 14 horas) e do sistema de lodos ativados de bancada operado com diferentes TDH (2; 4; 8 e 12 horas). Embora as maiores remoções de DQO e DBO<sub>5</sub> fossem conseguidas em TDH maiores que sete horas, a maior parte de todos os parâmetros avaliados foi removida dentro de duas horas de tratamento, tanto no sistema industrial como no laboratorial. Para a avaliação do uso de ozônio como tratamento intermediário, os efluentes tratados por 2 e 4 horas no laboratório foram submetidos à ozonização com doses de 2; 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>. O processo foi eficiente para remoção de cor e lignina, mas apresentou potencial limitado na remoção de DQO e COT. Foi observado um aumento da DBO<sub>5</sub>, que a princípio indicaria que um tratamento biológico posterior aumentaria a remoção de matéria orgânica, porém a DBO<sub>5</sub> após a ozonização foi no máximo de 30 mg L<sup>-1</sup>, valor pequeno considerando-se que a legislação exige valores menores que 60 mg L<sup>-1</sup>. Esses resultados sugerem que o uso de ozônio como tratamento intermediário após tratamento biológico aeróbio não é viável do ponto de vista de remoção de DQO, mas é muito eficiente se o objetivo for a remoção de cor e de lignina.

## ABSTRACT

MORAIS, Anderson de Assis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December of 2006. **Pre and post ozone treatment of bleached kraft pulp mill effluents.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-advisers: Rafael Kopschitz Xavier Bastos and Cláudio Mudado Silva.

This work evaluated the combination of ozone and activated sludge for treatment of bleached kraft pulp effluents. Ozonation was done before and after biological treatment. First the influence of pH, temperature and hydrogen peroxide dose on ozonation was assessed in order to optimize treatment efficiency, which was evaluated in terms of COD, BOD<sub>5</sub>, lignin, biodegradability and toxicity. After the preliminary assessments and definition of conditions, ozonation was run as pre-treatment and as intermediate treatment between biological treatments. Results showed that neither pH nor temperature played an important role in COD removal and increasing BOD<sub>5</sub> and biodegradability, suggesting that is not necessary to adjust temperature and pH before ozone application. Although addition of hydrogen peroxide improved biodegradability, it left a residual that is toxic to biological treatment and would have to be eliminated. The effluent contained a hydrogen peroxide residual of 0.7 mmol L<sup>-1</sup> due the use of this reagent as a bleaching agent at the mill. Given that ozonation (2; 5 and 10 mmol L<sup>-1</sup>) without addition of hydrogen peroxide led to a 50% increase in biodegradability it was decided not to add hydrogen peroxide to the effluents in further experiments. Pre-treatment with ozone followed by biological treatment improved COD, TOC, AOX and lignin removals. The effects of ozonation and biological treatment on low and high molecular weight compounds were also assessed, by filtration at a membrane of 500 g mol<sup>-1</sup> cut off. It was observed that organic matter removal was much more efficient in the low molecular weight fraction (< 500 g mol<sup>-1</sup>) and that the majority of recalcitrant organic matter is in the high molecular weight fraction (> 500 g mol<sup>-1</sup>). The last part of the work assessed the use of ozone as intermediate treatment, between aerobic biological treatments and the influence of the hydraulic retention time (HRT) on removal of the analyzed parameters. Samples were collected in the mill biological reactor at different theoretical HRT (1.2; 2.3; 3.5; 7 and 14 hours)

and in the bench-scale laboratory reactor operated at different HRT (2; 4; 8 and 12 hours). In both the industrial and laboratory systems the majority of organic matter was removed within the first two hours of treatment, although higher removals were achieved at HRT greater than seven hours. Effluent treated in the laboratory two and four hours were treated with ozone doses of 2; 5 and 10 mmol L<sup>-1</sup>. Post-ozonation was efficient in removal of color and lignin, but had limited potential for the removal of COD and TOC. BOD<sub>5</sub> increased, suggesting that a subsequent biological treatment would improve overall organic matter removal, but BOD<sub>5</sub> after ozonation was at most 30 mg L<sup>-1</sup>, only half the legal limit for discharge, and further biological treatment was not attempted. Use of ozone as an intermediate after aerobic biological treatment was not a viable alternative for COD reduction, but would be very efficient if the aim was to remove color and lignin.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de celulose de fibra curta de eucalipto, com uma produção de cerca de sete milhões de toneladas por ano. Porém, esse tipo de indústria é uma grande consumidora de água e, conseqüentemente, geradora de quantidades consideráveis de efluentes. Os efluentes são ricos em matéria orgânica, parte dela recalcitrante, proveniente principalmente da dissolução dos componentes presentes na madeira durante o processo de produção da celulose. Apesar da maioria das fábricas possuírem sistemas para tratamento dos efluentes, muitas vezes esses sistemas não são capazes de remover os compostos recalcitrantes presentes, os quais podem se acumular no ambiente ou serem tóxicos aos organismos aquáticos.

Como a legislação ambiental se torna a cada dia mais restritiva é de fundamental importância que a indústria de celulose busque formas de melhorar a qualidade de seus efluentes, por exemplo, por meio de modificações no processo ou nos sistemas de tratamento utilizados.

Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados na indústria de celulose são os tratamentos biológicos, principalmente lagoas aeradas e lodos ativados, que são muito eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante. Devido a essa limitação surgiram novas tecnologias capazes de aumentar a eficiência dos atuais processos de tratamento. Entre essas tecnologias destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), que são processos químicos de tratamento que se baseiam na formação de espécies químicas altamente reativas, como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que é capaz de oxidar virtualmente qualquer molécula orgânica. Os POA podem ser utilizados sozinhos ou combinados com outros tipos de tratamento. No presente trabalho avaliou-se a ozonização, um tipo de POA, combinada com o tratamento biológico por lodos ativados, sendo testada sua aplicação antes e após o tratamento biológico.

Os objetivos da pesquisa foram a avaliação das condições que podem influenciar na eficiência do processo de ozonização e o uso da ozonização como pré-tratamento e como tratamento intermediário ao

tratamento biológico. Foram avaliadas a influência do pH, da temperatura e da dose de peróxido de hidrogênio na eficiência da ozonização, para definição dos melhores parâmetros a serem utilizados. O pré-tratamento com ozônio teve o objetivo de verificar se o ozônio promove um aumento na biodegradabilidade do efluente e se esse aumento melhora a eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante ao tratamento biológico. Já para o uso de ozônio como tratamento intermediário, o objetivo foi avaliar se seu uso após o tratamento biológico por lodos ativados, com tempo de detenção hidráulica (TDH) reduzido, promoveria um aumento de biodegradabilidade, para que depois esse efluente fosse enviado a uma etapa posterior de tratamento biológico.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. A Indústria de celulose kraft branqueada de eucalipto**

A celulose é o polímero encontrado em maior abundância na natureza. É um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. Os polímeros de celulose são ordenados, formando as microfibrilas, que formam as fibrilas, que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra. A parede celular de uma fibra tem sua rigidez conferida por uma substância química denominada lignina, que funciona como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, à compressão e à dobra (D'Almeida, 1988).

O objetivo do processo de produção de celulose kraft branqueada é separar a celulose da lignina e dos extrativos presentes na madeira, removendo os materiais indesejáveis e promovendo seu tratamento posterior para se obter um produto adequado à fabricação de papel. O processo se inicia no pátio de madeiras, onde a matéria-prima é recebida na forma de toras de madeiras. As toras são processadas em descascadores, para a obtenção de uma madeira sem cascas e sem sujeiras. O descascamento pode ser realizado a seco ou em via úmida, sendo nesta última gerados efluentes líquidos. Depois de descascadas, as toras são encaminhadas aos picadores, onde são transformadas em cavacos com dimensões apropriadas para a polpação. Os efluentes gerados nos processos de descascamento e produção de cavacos normalmente apresentam sólidos em suspensão e dissolvidos, porém muitas vezes podem ser tratados por meio de métodos simples, como a decantação.

O processo de separação das fibras conhecido por polpação ou cozimento pode ser efetuado por meios químico-mecânicos, semi-mecânicos, mecânicos e químicos. Existem vários processos químicos de produção de celulose a partir de madeiras. Entretanto, o mais utilizado em todo o mundo é o processo kraft ou sulfato. Nesse processo os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso de pressão (digestor) juntamente com o

licor de cozimento (licor branco), solução aquosa constituída de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que sob efeito de pressão e temperaturas entre 160 e 180 °C levam à despolimerização e dissolução das moléculas de lignina. Assim, o que se obtém após o cozimento é uma massa de fibras, contendo entre 5% e 10% da lignina presente no início da polpação, denominada polpa marrom ou celulose industrial não-branqueada. A polpa marrom é separada do licor de cozimento, agora chamado licor negro, e é enviada para a etapa de branqueamento. Esse processo ajuda a manter a força inerente às fibras de madeira e, assim, produzir uma celulose especialmente adequada para a fabricação de papéis de imprimir e escrever, papéis especiais e papéis sanitários (D'Almeida, 1988).

Durante o cozimento kraft ocorre a separação das fibras de celulose e hemicelulose de outros componentes presentes na madeira, como a lignina e os extrativos. A polpa resultante do cozimento é colorida devido à presença de lignina modificada no cozimento, subproduto da degradação da lignina, dos ácidos hexenurônicos, dos grupos carbonílicos, dos extrativos e dos íons metálicos (Dence e Reeve, 1996). Conforme a finalidade a que se destina, necessita de branqueamento para ser comercializada como celulose branqueada.

No branqueamento, a lignina e outros compostos causadores de cor são removidos e, ou, alterados através da ação de agentes de branqueamento, normalmente oxidantes químicos e/ou, enzimas. A reação destes agentes químicos com a polpa acontece em via úmida, no decorrer dos múltiplos estágios de branqueamento. 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. Entre um estágio ácido e um alcalino a polpa passa por um processo de lavagem para remoção dos resíduos químicos e dos materiais orgânicos fragmentados pelos agentes de branqueamento. Assim, fragmentos de moléculas de lignina e carboidratos, além de uma variedade de outros compostos orgânicos, gerados nos estágios de branqueamento, são extraídos através da operação de lavagem. É na etapa de branqueamento que é gerado o maior volume de efluentes

líquidos, com alta carga de materiais orgânicos oriundos da própria matéria-prima, a madeira. Normalmente, os efluentes gerados nos últimos estágios do branqueamento são utilizados para lavar a polpa dos primeiros estágios, desde que possuam um pH compatível entre si. Este procedimento reduz o consumo de água, além de concentrar a carga orgânica nos efluentes dos estágios iniciais do branqueamento.

Depois de branqueada a polpa é seca nas máquinas de secagem e, posteriormente, embalada ou enviada para as máquinas de papel, quando é o caso de fábricas integradas. A celulose branqueada pode ser usada para diversos fins, inclusive papéis para imprimir e escrever, papéis especiais e papéis sanitários.

O licor negro que é gerado no cozimento dos cavacos é rico em matéria orgânica constituinte da madeira, além dos químicos adicionados. Esse licor é posteriormente queimado na caldeira de recuperação para obtenção de vapor que será utilizado na geração de energia elétrica, em um processo que ocorre em circuito fechado, eliminando uma fonte potencial de geração de efluentes contaminados. O sistema de recuperação retorna os reagentes ao digestor com um mínimo de perda (<5%) e é a principal característica do processo kraft (D'Almeida, 1988).

### **2.1.1. Efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**

As características dos efluentes gerados na indústria de celulose e papel dependem do tipo de madeira, tipo de processo, tecnologia aplicada, práticas de gerenciamento, recirculação de efluentes e quantidade de água utilizada (Pokhrel e Viraraghavan, 2004). Independente do processo de fabricação utilizado, os efluentes são misturas complexas, consistindo de inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da madeira (lignina, carboidratos e extrativos) durante a produção da polpa (Pires e Buzzini, 1999). Nas últimas décadas, a indústria de celulose vem sendo obrigada a modificar e adaptar seus processos de produção com o principal objetivo de melhorar seu desempenho ambiental, cumprindo as exigências ambientais legais cada vez mais restritivas. O consumo médio de água na indústria brasileira na década de 1970 era de aproximadamente 110 m<sup>3</sup> por

tonelada de celulose seca ao ar ( $110 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ ). Atualmente o consumo de água varia de  $30 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$  a  $60 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ , o que, apesar da grande redução, ainda resulta em grandes volumes de efluentes a serem tratados antes do lançamento nos corpos receptores (Mounteer et al., 2005). O interesse em reduzir o consumo de água e o lançamento de efluentes não é somente para cumprir a legislação ambiental, mas também para satisfazer um mercado altamente competitivo e responder a uma opinião pública cada vez mais atenta às questões ambientais. Além disso, a questão é cercada de interesse econômico, principalmente após a promulgação da Lei 9433/97 (que institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos) que introduziu os mecanismos do usuário-pagador e do poluidor-pagador.

O branqueamento da celulose, ainda hoje, apesar da introdução de novas seqüências e reagentes, é a etapa de produção que gera a maior carga poluente, sendo em algumas fábricas responsável pela geração de mais de 50% dos efluentes líquidos. O próprio objetivo do branqueamento ocasiona a formação de efluentes ricos em fragmentos de moléculas de lignina e em carboidratos, além de possuir uma variedade de subprodutos clorados. Esses efluentes geralmente possuem cor e cargas orgânicas elevadas e contêm compostos químicos orgânicos complexos, muitos deles com elevada toxicidade. Mesmo o branqueamento totalmente livre de cloro produz efluentes de difícil degradação biológica. Dessa forma, o reúso direto desses efluentes, mesmo para fins que requeiram água de menor qualidade, normalmente é impraticável. Por isso, as plantas de tratamento de efluentes necessitam de otimização para que as fábricas minimizem seus custos e lancem nos corpos receptores efluentes menos tóxicos e que se encontrem dentro dos padrões de emissão. Para que este objetivo seja atingido é necessário que haja um entendimento detalhado do processo de tratamento utilizado (Springer, 1993; Pires e Nalim, 1999)

Em fábricas modernas onde o processo kraft é usado na produção de celulose, as cargas afluentes de  $\text{DBO}_5$  variam de 20 a 50  $\text{kg DBO}_5 \text{ tsa}^{-1}$  o que equivale a uma concentração média em torno de 250 a 400  $\text{mg L}^{-1}$ , e as cargas de DQO variam de 60 a 150  $\text{kg tsa}^{-1}$  (750 a 1.200  $\text{mg L}^{-1}$ ) (Dence e Reeve, 1996).

### **2.1.2. Presença de compostos recalcitrantes em efluentes da indústria de celulose**

A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente pode ser indicada em termos da relação  $DBO_5/DQO$ . Quanto mais esta relação se aproxima de 1, mais fácil é a tratabilidade biológica do efluente em questão. Normalmente, quando a relação  $DBO_5/DQO$  de um efluente é menor que 0,3, a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida (Metcalf e Eddy, 2003). Isto acontece justamente porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável. Para efluentes brutos da indústria de celulose kraft, a tratabilidade biológica ( $DBO_5/DQO$ ) normalmente varia entre 0,3 e 0,6 (Springer, 1993).

Alguns compostos orgânicos são recalcitrantes devido à sua estrutura, que os tornam resistentes à degradação biológica, ou por limitações metabólicas dos microrganismos ou por limitações devidas ao ambiente no qual os microrganismos crescem (Konduru et al., 2001). Os compostos recalcitrantes ou refratários não são degradados pelos microrganismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos tempos usuais de detenção hidráulica aplicados, sendo lançados nos corpos receptores. Devido aos efeitos de acumulação, podem atingir concentrações superiores às doses letais de alguns organismos, como invertebrados e peixes. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos podem eventualmente ser observados em humanos, como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (Piedade et al., 2003; Almeida et al. 2004).

Apesar dos processos biológicos de tratamento de águas residuárias serem eficientes na remoção da  $DBO_5$ , águas residuárias que contenham compostos orgânicos persistentes, que não são facilmente removíveis por processos biológicos, precisam de uma maior purificação. Os compostos orgânicos persistentes nas águas residuárias e no lodo ativado não decantado no efluente tratado podem causar problemas ambientais (Wang et al., 2001).

O uso de compostos clorados, como o dióxido de cloro, no branqueamento de polpa kraft leva à formação de uma variedade de

compostos orgânicos clorados que são descartados nos efluentes da planta de branqueamento. Esses compostos são formados como resultado de reações químicas entre o dióxido de cloro e a lignina remanescente na polpa após a polpação, podendo ser de alta e baixa massa molar, e incluem compostos fenólicos clorados. A massa molar desses compostos é determinada pelo grau de fragmentação da lignina durante os processos de polpação e branqueamento. Os compostos fenólicos clorados são tóxicos, bioacumulativos e persistentes no ambiente. O potencial carcinogênico aumenta à medida que aumenta o número de átomos de cloro por molécula (Spengel et al., 1994; Reyes et al., 1998; Torrades et al., 2003; Bijan e Mohseni, 2004). A maioria dos organoclorados formados no processo de branqueamento é encontrada na fração do efluente de alta massa molar e são essas substâncias as grandes responsáveis pela cor do efluente. Efluentes do processo de branqueamento também contêm uma grande variedade de organoclorados de baixa massa molar (tipicamente não cromóforos), alguns dos quais têm sido individualmente relacionados com a toxicidade do efluente, entretanto o destino final destes compostos no meio ambiente é pouco conhecido (Springer, 1993).

O tratamento dos efluentes do branqueamento usando lagoas, lodos ativados ou sistemas anaeróbios removem uma grande parte da DBO<sub>5</sub> e AOX relacionados aos compostos de baixa massa molar ( $< 1 \text{ kg mol}^{-1}$ ), mas não são efetivos na remoção de compostos de alta massa molar (Archibald e Roy-Arcand, 1995). De 30 a 40% dos compostos organoclorados em efluentes do branqueamento de polpas kraft são removidos através do processo de lodos ativados, mas a maior parte da DQO, cor, AOX e COT devidos a compostos de alta massa molar permanece inalterada (Munteer et al., 2002; Bijan e Mohseni, 2004).

A fração recalcitrante dos efluentes de branqueamento é caracterizada por compostos de alta massa molar ( $> 1 \text{ kg mol}^{-1}$ ), que não são metabolizados devido ao seu tamanho. Os compostos de alta massa molar são ainda os principais responsáveis pela cor e pelo AOX do efluente (Archibald and Roy-Arcand, 1995; Konduru et al., 2001; Bijan e Mohseni, 2004). A fração de massa molar entre 500 e 3000  $\text{g mol}^{-1}$  é a principal responsável pela DBO, DQO, AOX e cor. Já os compostos de baixa massa

molar ( $< 1 \text{ kg mol}^{-1}$ ) são os responsáveis pela toxicidade aguda do efluente (Archibald e Roy-Arcand, 1995; Mounteer et al., 2002)

A presença de compostos recalcitrantes levou a uma busca de alternativas de tratamento que possam cumprir as normas ambientais mais restritivas (Archibald e Roy-Arcand, 1995; El-Din e Smith, 2002). Entre essas alternativas, a ozonização surgiu como uma tecnologia promissora para o tratamento dos efluentes da indústria de celulose, devido à sua alta eficiência na remoção de compostos causadores de cor e AOX, e também no aumento da biodegradabilidade do efluente (Zhou e Smith, 1997).

### **2.1.3. Considerações à legislação brasileira**

A Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005 estabelece os padrões, as condições e as exigências para o lançamento de efluentes tratados nos corpos d'água receptores, mas não explicita valores para a demanda química de oxigênio (DQO). Contudo, cabe aos órgãos ambientais no âmbito federal, estadual e municipal, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos (Brasil, 2005).

Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM nº 10, de 1986, estabeleceu que antes do lançamento a demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{DBO}_5$ ) do efluente deverá estar abaixo de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , ou então que tais efluentes tenham passado por um tratamento que remova 85% da  $\text{DBO}_5$ . Tratando-se da DQO do efluente a ser lançado, esta deverá ser menor que  $90 \text{ mg L}^{-1}$ , caso o sistema de tratamento não tenha apresentado uma remoção de DQO superior a 90%. Contudo, o artigo 17 estabelece que, resguardado os padrões de qualidade do corpo receptor, mediante avaliação de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, poderão ser autorizados lançamentos acima dos limites estabelecidos no artigo 15, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento (Minas Gerais, 1987).

No Rio Grande do Sul, a Portaria 05 de 1989, que dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por qualquer

fonte poluidora, estabelece valores de DQO para fontes existentes e fontes a serem implantadas, e difere os padrões de acordo com as vazões. Para vazões acima de  $10.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  de fontes existentes, estabelece o valor máximo DQO de  $160 \text{ mg L}^{-1}$  (Rio Grande do Sul, 1989).

Nos outros estados brasileiros não há legislação específica para lançamento de DQO, ficando a critério do órgão ambiental estabelecer este limite caso a caso. De modo geral, os sistemas de tratamento de efluentes implantados nas fábricas de celulose e papel atendem aos padrões de lançamento relativos à  $\text{DBO}_5$ , sendo os padrões relativos à DQO mais difíceis de ser enquadrados. Desta maneira, muitas vezes as fábricas de celulose trabalham com licenças de operação que estabelecem padrões mediante avaliações técnicas para cada empreendimento.

## **2.2. Tratamento de Efluentes**

O tratamento de águas residuárias consiste na remoção dos poluentes presentes na água, de forma a adequar o lançamento à qualidade desejada ou ao padrão de qualidade vigente. Por sua vez, a escolha do processo a ser empregado no tratamento de águas residuárias depende das características físico-químicas da água a ser tratada, do grau de tratamento a ser atingido e também dos custos operacionais daquele sistema.

O processo de tratamento de águas residuárias pode ser dividido em níveis, sendo:

- pré-tratamento ou tratamento preliminar;
- tratamento primário;
- tratamento secundário;
- tratamento terciário.

O tratamento preliminar objetiva a remoção de sólidos grosseiros, correção de temperatura, pH, etc. enquanto o tratamento primário visa à remoção de sólidos suspensos e/ou sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Nesses dois níveis de tratamento os fenômenos físicos governam a remoção de poluentes, e grande parte do material orgânico coloidal dissolvido presente não é removida.

Já no tratamento secundário, ou biológico, o objetivo é, principalmente, a remoção e estabilização da matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes (fósforo e nitrogênio).

O tratamento terciário tem a finalidade de remover poluentes específicos (como compostos tóxicos ou não-biodegradáveis) ou, ainda a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário.

### **2.2.1. Tratamento de efluentes por processo biológico**

Na natureza, a regra chave das bactérias heterotróficas é decompor a matéria orgânica produzida por outros organismos vivos. Os atuais processos biológicos de tratamento de efluentes podem ser aeróbios ou anaeróbios. Os processos anaeróbios baseiam-se na decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio e os aceptores de elétrons podem ser o  $\text{NO}_3^-$  (redução de nitratos),  $\text{SO}_4^{2-}$  (redução de sulfato), ou  $\text{CO}_2$  (formação de metano). Nos processos aeróbios o oxigênio disponível no meio é utilizado comoceptor final de elétrons na cadeia respiratória. Nesses processos as bactérias convertem a matéria orgânica em compostos mais simples, como água, gás carbônico, metano, etc. Com isso, elas tendem a crescer e a se reproduzir, gerando mais bactérias, enquanto houver disponibilidade de alimento (matéria orgânica) e aceptores finais de elétrons no meio. A utilização de substâncias orgânicas pelos microrganismos é chamada metabolismo. As reações bioquímicas que fornecem energia aos microrganismos resultam da dissimilação das substâncias orgânicas e a formação de produtos estáveis. Esse processo é chamado de catabolismo. A síntese de material celular novo a partir de substâncias orgânicas é denominada anabolismo (van Haandel e Marais, 1999). A variedade de substâncias orgânicas presentes na maioria das águas residuárias é muito grande, sendo impraticável a sua determinação individual. Por isso em geral trabalha-se com o conceito de material orgânico, como um indicativo da quantidade total das substâncias orgânicas presentes em uma água residuária. Para a quantificação da massa de

material orgânico usa-se uma ou as duas propriedades que praticamente todas as substâncias orgânicas possuem em comum:

- podem ser oxidadas;
- contêm carbono orgânico.

A propriedade que as substâncias orgânicas possuem de serem oxidáveis pode ser quantificada através dos testes de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Em ambos os testes a concentração do material orgânico é calculada a partir do consumo do oxidante necessário para sua oxidação. As diferenças básicas entre os dois testes residem no oxidante utilizado e nas condições operacionais que prevalecem durante os testes. Na análise de DQO, a amostra é colocada na presença de uma mistura de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, adicionando-se um catalisador (sulfato de prata) e elevando-se a temperatura até o ponto de ebulição da mistura. A análise de DBO também depende da oxidação do material orgânico presente, mas nesse caso o oxidante utilizado é o oxigênio e a oxidação é realizada por bactérias. A análise da DQO possui a vantagem de demandar cerca de três horas para sua realização, enquanto a da DBO leva no mínimo cinco dias (van Haandel e Marais, 1999). A DBO quantifica a matéria orgânica que é biodegradável enquanto a DQO quantifica toda a matéria orgânica oxidável que esteja presente, seja ela biodegradável ou não.

#### 2.2.1.1. Lodos ativados

É um processo de tratamento aeróbio de crescimento disperso, no qual microrganismos crescem e removem matéria orgânica solúvel. É um processo flexível e confiável, capaz de produzir um efluente de alta qualidade (Grady Jr. et al., 1999). Sua descoberta foi anunciada em 1914, na Inglaterra, por Arden e Lockett, que publicaram dados experimentais sobre o assunto. Estes autores notaram que a aeração de águas residuárias resultava na remoção de material orgânico, ao mesmo tempo em que se formavam flocos macroscópicos de microrganismos que podiam ser separados da fase líquida através de decantação simples, obtendo-se assim um lodo biológico. Na época a prática corrente era o descarte do lodo, mas

Adern e Lockett descobriram que a adição deste lodo a uma outra batelada de água residuária resultava em uma aceleração notável do processo de remoção de material orgânico e em um crescimento adicional do lodo. A capacidade de acelerar a remoção do material orgânico de águas residuárias fez com que o lodo biológico fosse chamado de “lodo ativado” (Jordão e Pessoa, 1995; van Haandel e Marais, 1999).

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de despejos domésticos e industriais, principalmente em situações que exigem alta qualidade dos efluentes tratados, mas onde há pouca disponibilidade de área (von Sperling, 1997).

No sistema de lodos ativados, o afluente ao tanque de aeração é inoculado com lodo contendo uma cultura mista de microrganismos, principalmente bactérias, protozoários, rotíferos e fungos, capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos em condições aeróbias. A aeração da mistura lodo/efluente é realizada através de difusores, posicionados dentro do sistema, sob condições de turbulência, ou por aeradores mecânicos de superfície. O princípio básico do sistema de lodos ativados consiste na recirculação da biomassa para manter uma elevada concentração de microrganismos ativos no reator aerado, e assim acelerar a remoção dos substratos orgânicos dos efluentes (von Sperling, 1997). A variante básica do sistema de lodos ativados é constituída de um reator ou tanque de aeração, e de um tanque de decantação (decantador secundário) integrado a um sistema de recirculação de lodo, como mostrado na Figura 1.

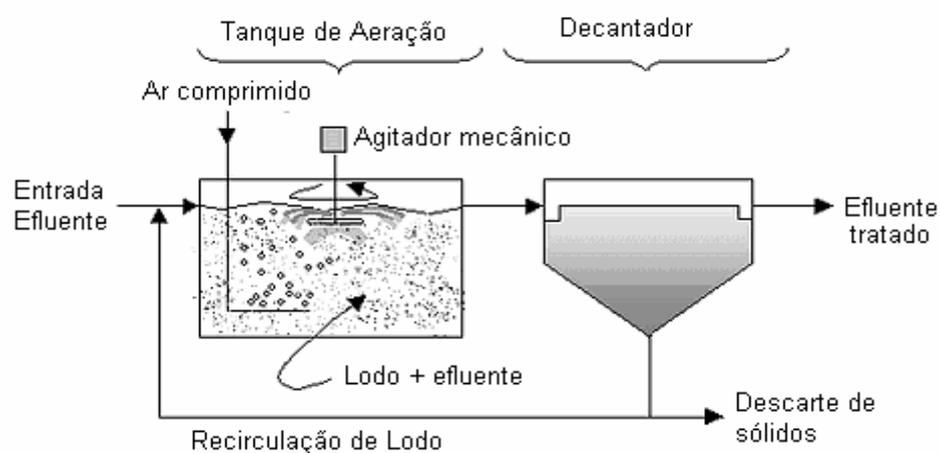


Figura 1 – Fluxograma típico de um sistema de lodos ativados convencional (University of Birmingham).

No reator acontece a remoção da matéria orgânica carbonácea, podendo haver também a remoção da matéria nitrogenada. O metabolismo do substrato orgânico leva ao desenvolvimento dos microrganismos, que se aglutinam, formando uma unidade estrutural denominada floco, posteriormente separado do efluente tratado na etapa de sedimentação. Uma boa separação nessa etapa depende das características dos flocos formados. O floco é uma estrutura heterogênea, composta por microrganismos e material orgânico diverso. Além das bactérias e dos protozoários, fungos, rotíferos, nematóides e, mais raramente, larvas de insetos também são encontrados, aglomerados nos flocos (Figura 2). Os protozoários são considerados polidores dos efluentes das estações de tratamento devido ao consumo de bactérias e matéria orgânica em suspensão. Os rotíferos são muito efetivos no consumo de bactérias dispersas ou floculadas e de matéria orgânica sob a forma de pequenas partículas. Sua presença no lodo ativado indica uma alta eficiência do processo de tratamento biológico aeróbio. As condições que levam ao crescimento aglomerado dos microrganismos ainda não estão bem esclarecidas (von Sperling, 1997). O que se sabe é que as bactérias filamentosas funcionariam como uma espécie de esqueleto estrutural, ao qual as bactérias formadoras de floco se aderem, provavelmente através de exopolissacarídeos, presentes na forma de cápsula ou camada gelatinosa (von Sperling, 1996).

Após passar pelos tanques de aeração, o efluente misturado com o lodo ativado segue para o decantador secundário. Devido ao fato das células bacterianas possuírem um peso específico levemente superior ao da água, as células resultantes podem ser removidas do líquido tratado por decantação. É importante notar que, a menos que as células sejam removidas da solução, o tratamento completo não poderá ser obtido, porque as células, também orgânicas, permanecerão no efluente tratado. No decantador, o lodo ativado decanta-se e separa-se do efluente. A sedimentação é uma operação física de separação de partículas sólidas com densidade superior ao do líquido circundante. As partículas sólidas, por

serem mais pesadas, tendem a ir para o fundo por influência da gravidade. O líquido sobrenadante torna-se com isso clarificado.

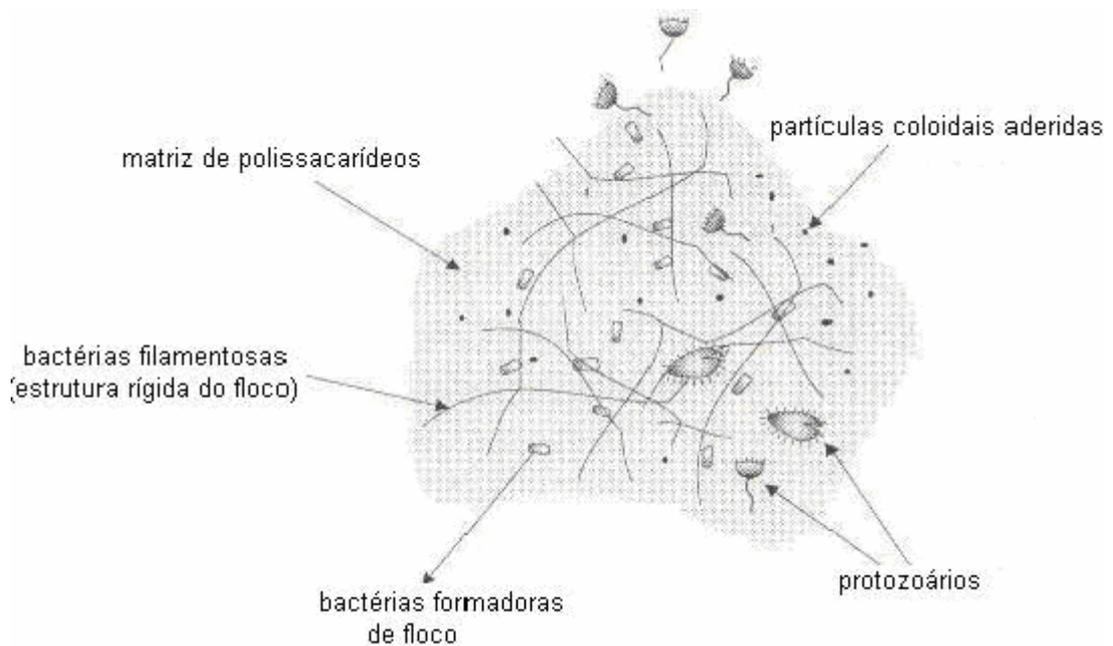


Figura 2 – Floco de lodo ativado (von Sperling, 1997).

O decantador secundário deve cumprir duas finalidades:

- realizar uma boa separação dos sólidos provenientes do tanque de aeração, obtendo-se um efluente final bem clarificado, de baixa turbidez, com baixa concentração de sólidos em suspensão;
- adensar satisfatoriamente o lodo sedimentado, que constitui o lodo ativado a ser retornado ao tanque de aeração.

Quando o lodo biológico apresenta um equilíbrio entre as bactérias filamentosas e as formadoras de flocos, a biomassa é separada do efluente com facilidade. Por outro lado, havendo pouca ou nenhuma ocorrência de bactérias filamentosas, o floco perde sua resistência às tensões de cisalhamento provocadas pela turbulência da aeração, dando origem a um floco pequeno e fraco, de difícil decantação. A decantabilidade do lodo também é prejudicada quando existe a presença em excesso de organismos filamentosos, aumentando o volume do floco e prejudicando a sua decantação. A má decantabilidade pode também fazer com que o efluente

tratado apresente sólidos em suspensão, o que é prejudicial à sua qualidade final. Este fenômeno é conhecido como intumescimento do lodo, ou na expressão inglesa, “bulking”.

A parte do lodo retirada do sistema passa por uma etapa de tratamento, com adensamento, estabilização e desidratação, para seguir ao destino final, sendo disposto em aterros sanitários ou preferencialmente usado em processos que propiciem seu reúso, como a compostagem.

#### 2.2.1.2. Parâmetros operacionais

A concentração de lodo (microrganismos) no tanque de aeração é normalmente determinada ao medir a concentração de sólidos em suspensão (SS), uma vez que a biomassa é constituída de sólidos e se encontra suspensa dentro do reator. Porém nem toda massa de sólidos participa da conversão do substrato orgânico, havendo uma fração inorgânica que não desempenha funções em termos do tratamento biológico. Por isso a biomassa é também freqüentemente expressa em termos de sólidos em suspensão voláteis (SSV), que representam a fração orgânica da biomassa (von Sperling, 1996).

Em um sistema com recirculação de sólidos, como o de lodos ativados, a biomassa permanece mais tempo no sistema do que o líquido, o que torna necessário distinguir os conceitos de tempo de residência celular ou idade do lodo ( $\theta_c$ ) e tempo de detenção hidráulica (TDH).

A idade do lodo é definida como o tempo médio em que a biomassa permanece no sistema. Em termos práticos (considerando o sistema num estado estacionário), a idade do lodo é obtida ao dividir a massa total de microrganismos presentes no tanque de aeração pela massa total de microrganismos descartada do sistema por unidade de tempo (von Sperling, 1996). O controle da idade do lodo é feito retirando-se parte do lodo em excesso e, conseqüentemente, células velhas que o compõem. Com isso, mantém-se um lodo com idade ideal ao tratamento do efluente.

O tempo de detenção hidráulica é definido como o tempo médio de permanência de um líquido no tanque de aeração. Em um sistema contínuo

o valor do TDH é determinado quando se divide o volume do reator pela vazão afluyente (von Sperling, 1996).

A relação alimento/microrganismo (A/M) também é amplamente utilizada pelos projetistas e operadores de estações de tratamento, uma vez que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa dos microrganismos está relacionada com a eficiência do sistema. A relação pode ser expressa em termos de kg de DBO fornecido por dia por kg de SSV. No tratamento de esgotos domésticos, os valores típicos para a relação A/M variam de 0,3 a 0,8 kg DBO<sub>5</sub>/kg SSV.d para lodos ativados convencionais (von Sperling, 1997).

### **2.2.2. Tratamento de efluentes por processos químicos**

Apesar da maioria das fábricas de celulose modernas possuir alguma forma de tratamento do efluente antes de lançá-lo no ambiente, os requerimentos legais relativos ao gerenciamento dos resíduos industriais têm se tornado mais restritivos, fazendo-se necessário investigar alternativas para melhorar os processos de tratamento e disposição final destes efluentes. Aliado ao fato dos processos biológicos convencionais não serem efetivos o bastante para degradar os compostos refratários (Karrer et al., 1997), há um crescente interesse por processos capazes de remover compostos recalcitrantes dos efluentes da indústria de celulose e papel (Dahlman et al., 1995; Rezende et al., 2000).

A literatura é repleta de termos como “resistente” “recalcitrante” e “refratário” para descrever materiais que não são removidos por métodos convencionais de tratamento de resíduos e a quantidade de compostos que permanecem após o tratamento deve ser reduzido. Apesar dos avanços que têm sido alcançados no aumento da eficiência dos métodos convencionais, seu potencial é limitado. A oxidação química tem o potencial de remover de águas residuárias compostos orgânicos que são resistentes a outros tratamentos, porém o uso de oxidantes químicos não tem seu uso difundido, por enquanto, devido aos custos e à falta de demanda por tratamentos mais eficientes em diversos locais. As características desejáveis para um oxidante

químico são: disponibilidade, baixo custo e que não contribua com poluentes secundários no curso d'água (Evans, 1972; Karrer et al., 1997).

No processo de oxidação química, as reações mudam as estruturas e as propriedades químicas das substâncias orgânicas. A oxidação de compostos orgânicos com oxidantes como ozônio ou radicais  $\cdot\text{OH}$  geralmente geram espécies mais oxidadas que em muitos casos são mais facilmente biodegradáveis que as espécies originais (Marco et al., 1997).

### **2.2.3. Processos oxidativos avançados**

Glaze et al. (1987), definem os processos oxidativos avançados (POA) como “um processo de tratamento de água que é feito à pressão e temperatura ambiente e que envolve a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), em quantidade suficiente para purificar a água”. O radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) é um oxidante químico poderoso e não seletivo, que, uma vez gerado, ataca de forma agressiva os compostos orgânicos. O ataque do radical hidroxila inicia uma série de reações oxidativas levando à mineralização do composto orgânico. As rotas exatas dessas reações ainda não estão esclarecidas. O radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) pode ser utilizado na destruição de compostos orgânicos constituintes de águas residuárias, solos contaminados e gases provenientes de incineradores.

Na Tabela 1 é apresentada uma lista dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação. Quanto maior o potencial, maior o poder de oxidação.

Tabela 1 – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes (Iglesias, 2002).

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F)	3,0
Radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )	1,69
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,56
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Oxigênio	1,23

Vários métodos estão disponíveis para a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ , como mostrado na Tabela 2. Nos métodos não fotoquímicos os radicais hidroxila são gerados sem a utilização de energia luminosa. Dentre os processos citados na Tabela 2, será dada ênfase à ozonização a pH elevado e ozônio + peróxido de hidrogênio, que foram os processos utilizados nos trabalhos realizados durante o desenvolvimento desta dissertação.

Tabela 2 – Métodos para geração dos radicais  $\cdot\text{OH}$  (Munter, 2001).

Não-fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização a pH elevado (>8,5)	$\text{O}_3 + \text{UV}$
Ozônio + peróxido de hidrogênio ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$
Ozônio + catalisador ( $\text{O}_3 + \text{CAT}$ )	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ )	Oxidação fotocatalítica ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ )

### 2.2.3.1. Ozônio

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio. É um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa se decompõe rapidamente a espécies radicalares e oxigênio, o que é uma grande vantagem porque não gera subprodutos. É um poderoso agente oxidante, capaz de participar de um

grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos (Kunz e Peralta-Zamora, 2002; Almeida et al., 2004). Pode reagir com a maioria dos compostos contendo ligações duplas, como C=C, C=N, N=N, etc., mas não com grupos funcionais contendo ligações simples, como C-C, C-O, O-H, etc. (Almeida et al., 2004; Gogate e Pandit, 2004). Comercialmente, o ozônio tem sido aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto e para o branqueamento de fibras naturais. Seu poder oxidante é superado apenas pelo flúor e pelo radical hidroxila e é superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o cloro (Tabela 1).

Seu poder desinfetante é conhecido desde o início do século XX, mas foram nos últimos vinte anos que adquiriu notoriedade no tratamento de águas residuárias. A ozonização de compostos dissolvidos em água é considerada um processo oxidativo avançado (POA), pois são gerados radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) na decomposição do ozônio, que é catalisada pelo íon hidroxila ou iniciada pela presença de outras substâncias, como cátions de metais de transição.

O ozônio é um gás instável e deve ser gerado no local onde será usado. O método de geração mais utilizado é por descarga corona. O maior custo operacional para o processo de oxidação por ozônio é o custo da eletricidade para sua geração. O requerimento energético para a síntese de ozônio usando ar como fonte de oxigênio varia de 22 a 33 kWh  $\text{kgO}_3^{-1}$  (Munter, 2001). Se o ozônio for produzido a partir de oxigênio puro esse valor varia de 12 a 18 kWh  $\text{kgO}_3^{-1}$ , mas o custo do oxigênio deve ser considerado. A formação do ozônio é uma reação endotérmica (Iglesias, 2002):



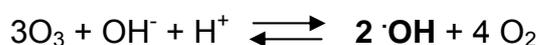
Atualmente existem mais de 4000 plantas de ozonização operando no mundo. Suas duas principais aplicações são como desinfetante e como oxidante. Como desinfetante o ozônio tem sido reconhecido como inativador de bactérias do grupo coliforme e outras bactérias presentes em esgotos

sanitários. Também é eficaz contra protozoários como *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp. no tratamento de água (Zhou e Smith, 2001).

Efluentes que possuam cor, como os da indústria de celulose e papel, podem ser descolorados por ozônio. Os efluentes industriais são geralmente uma mistura complexa, composta de diversas substâncias individuais, presentes em uma ampla faixa de concentrações (de mg L<sup>-1</sup> a g L<sup>-1</sup>), que precisam ser removidas. Os principais papéis do ozônio no tratamento de águas residuárias são:

- a oxidação parcial da parte refratária ao tratamento biológico, na maioria das vezes aplicada com o objetivo de aumentar a biodegradação subsequente;
- a remoção de cor.

À medida que o pH aumenta, a velocidade de decomposição do ozônio na água também aumenta. A oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer devido a uma combinação de reações com ozônio molecular e reações com os radicais hidroxila formados (Munter, 2001):



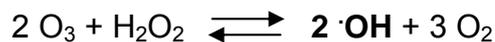
A velocidade de reação do radical  $\cdot\text{OH}$  é muito mais rápida que o ozônio molecular (Glaze et al., 1987). Porém o aumento do pH não necessariamente aumenta a taxa de destruição do substrato pelo radical  $\cdot\text{OH}$  devido ao aumento de efeitos de inibição pela presença de íons carbonato e bicarbonato (Gogate e Pandit, 2004). Em pH acima de 10,3 o íon carbonato predomina sobre o íon bicarbonato e a velocidade de reação do ozônio com o íon carbonato é cerca de 20 vezes maior que com o íon bicarbonato (Glaze et al., 1987).

A ozonização envolve dois mecanismos de reação, o ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais  $\cdot\text{OH}$  formados na decomposição do ozônio. A ozonização em pH ácido envolve apenas a reação seletiva do ozônio com compostos orgânicos insaturados. A capacidade oxidante do ozônio é muito menor que a do radical  $\cdot\text{OH}$ , cuja formação é favorecida em pH > 10 (Gogate e Pandit, 2004). Portanto, o pH básico é mais eficiente que

o pH ácido, devido à reação dos compostos orgânicos tanto com ozônio molecular quanto com radicais oxidantes, incluindo o radical hidroxila (Glaze et al., 1987).

#### 2.2.3.2. Ozônio e peróxido de hidrogênio

A adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio apresenta a vantagem do custo, pois é mais barato que o ozônio. O peróxido de hidrogênio é um oxidante químico relativamente barato e fácil de ser encontrado. Sua adição pode iniciar a decomposição do ozônio, resultando na formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , em um processo chamado de peroxônio. Duas moléculas de ozônio produzem dois radicais  $\cdot\text{OH}$  (Munter, 2001):



De acordo com Munter (2001), a combinação  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  é uma boa fonte de radicais  $\cdot\text{OH}$ , é fácil de se adaptar a equipamentos de ozonização já existentes e possui o menor custo dos sistemas baseados no radical  $\cdot\text{OH}$ . A ozonização em pH elevado é de uso limitado.

Freire et al. (2000) realizaram a ozonização em pH elevado (11) para o tratamento de efluentes de celulose, conseguindo uma remoção de 35% de cor e de 70% de fenóis totais com uma dose de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de ozônio. Assalin et al. (2004) observaram que a ozonização do efluente alcalino de branqueamento (estágio  $E_1$ ) em pH 10 foi mais efetivo que o pH 12 na remoção de cor e de fenóis totais.

A utilização de POAs relacionados com o ozônio, como  $\text{O}_3/\text{pH}$  elevado ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  é viável para o tratamento de efluentes de celulose, preferencialmente em meio alcalino, sendo uma tecnologia eficiente na remoção de cor, fenóis totais e outros compostos recalcitrantes, além da toxicidade. Porém por si só o ozônio não é capaz de atingir um alto grau de mineralização do efluente, no entanto promove alterações na estrutura química dos compostos, aumentando a biodegradabilidade. (Almeida et al., 2004).

### 2.3. Referências Bibliográficas

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L. Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. **Water Research**, Londres, v. 29, n. 2, p. 661-669, 1995.

ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Remediation of kraft effluent by ozonation: Effect of applied ozone concentration and initial pH. **Ozone Science & Engineering**, Abingdon, v. 26, p. 1-6, 2004.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Brasília, 2005.

DAHLMAN, O.B.; REIMANN, A.K.; STRÖMBERG, L.M.; MÖRCK, R.E. High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 78, n. 12, p. 99-109, 1995.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, v. 1, 1988.

DENCE, C.; REEVE, D. (Ed.) **Pulp bleaching – principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996.

EL-DIN, M.G.; SMITH, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. **Journal of Environmental Engineering and Science**. Ottawa, v. 1, n. 1, p. 45-57, 2002 .

EVANS, F.L (Editor). **Ozone in water and wastewater treatment**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1972.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, Abingdon, v. 9, p. 335-352, 1987.

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

GRADY JR., C.P.L.; DAIGGER, G.T.; LIM, H.C. **Biological wastewater treatment**, 2ed., Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 1999.

IGLESIAS, S.C. **Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone**. Disponível em: <[http://www.tdx.cesca.es/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0311103-135423/TOL167A.pdf](http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0311103-135423/TOL167A.pdf)>. Acesso em 25 set. 2003.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3 ed., Rio de Janeiro: ABES, 1995.

KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, Londres, v. 31, n. 5, p. 1013-1020, 1997.

KONDURU, R.R.; LISS, S.N.; ALLEN, D.G. Recalcitrant organics emerging from biological treatment of kraft Mill effluents. **Water Quality Research Journal of Canada**, Ottawa, v. 36, n. 4, p. 737-757, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

MARCO, A; ESPLUGAS, S.; SAUM, G., How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**, 4 ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MINAS GERAIS. Comissão de Política Ambiental – COPAM. Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986. Estabelece as normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências. COPAM, **Diário do Executivo de Minas Gerais**, 10/01/1987.

MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L.; SILVA, D.O. Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. **Tappi Journal**, Atlanta, Vol. 1, n. 2, p.26-32, 2002.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. AMORIM, F. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. **O Papel**, São Paulo, v. 66, n. 3, p. 64-70, 2005.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Science: Chemistry**, Tallinn, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001. Disponível em: <<http://www.kirj.ee/esi-l-k/k50-2-1.pdf>>. Acesso em 25 de agosto de 2006.

NBR 6023. **Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2002.

PIEIDADE, A.L.F.; FURLEY, T.H.; FILHO, A.O. Avaliação da contaminação da região do entorno do emissário da Aracruz Celulose por compostos organoclorados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP, 36, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2003. 1 CD-ROM.

PIRES, E.C., BUZZINI, A.P. Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento de licor negro diluído proveniente de uma indústria de polpa kraft. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP, 32, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. 1 CD-ROM.

PIRES, E.C., NALIM, L. Tratamento biológico e físico químico para reuso dos efluentes do estágio de branqueamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP, 32, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. 1 CD-ROM.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdã, v. 333, p. 37– 58, 2004.

REYES, J.; DEZOTTI, M.; MANSILLA, H.; VILLASEÑOR, J.; ESPOSITO, E.; DURÁN, N. Biomass photochemistry-XXII: Combined photochemical and biological process for treatment of kraft E1 effluent. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 15, p. 211-219, 1998.

REZENDE, A.A.P; MATOS, A.T.; SILVA, C.M. **Utilização do efluente de indústria de celulose e papel em irrigação – uma revisão.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP, 33, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. 1 CD-ROM.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Portaria nº 05, de 19 de agosto de 1989. Dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes nos corpos d'água interiores do estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/leg0000000019.doc>>. Acesso em 20 out. 2006.

SPENGLER, D.B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D.F.; SMITH, M.; BODIEN, D.G. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant and treatment-system samples at eight mills. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 77, n. 11, p. 155-166, 1994.

SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control – Pulp and paper industry**. 2. ed. Atlanta: Tappi Press, 1993.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**. Amsterdã, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

UNIVERSITY OF BIRMINGHAM. Disponível em: <<http://www.iem.bham.ac.uk/environmental/agridiotis.htm>>. Acesso em 20 nov. 2006.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado**. 1 ed., Campina Grande: epgraf, 1999.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos de tratamento de esgotos**, 1 ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 2, 1996.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**, 2 ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 4. 1997.

WANG, G.S.; CHEN, H.W.; KANG, S.F. Catalyzed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents. **The Science of Total Environment**, Amsterdã, v. 277, p. 87-94, 2001.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 2-3, p. 251-259, 1997.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Advanced technologies in water and wastewater Treatment. **Canadian Journal of Environmental Science**, Ottawa, v. 1, p. 247-264, 2001.

## **CAPÍTULO I – INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA OZONIZAÇÃO**

### **Resumo**

Foi investigado o uso da ozonização visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante e a melhoria da biodegradabilidade de efluente alcalino de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto. Avaliou-se a influência dos parâmetros pH (7 e 10,9), temperatura (35 e 70°C) e dose de ozônio (2; 5; 10 e 20 mmol L<sup>-1</sup>). Os dados foram submetidos à análise estatística através de regressão linear múltipla. O efluente estudado apresentou baixa biodegradabilidade (DBO<sub>5</sub>/DQO = 0,22) e a ozonização levou a uma melhora, devida principalmente a um aumento da DBO<sub>5</sub>, com apenas ligeira redução da DQO. Houve um aumento na biodegradabilidade de 92% com uma dose de ozônio de 10 mmol L<sup>-1</sup>, em pH 10,9 e temperatura de 70°C. A remoção de DQO, COT, cor e carboidratos aumentou à medida que aumentou-se a dose de ozônio. Acima da dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> não houve aumento da biodegradabilidade e do estado de oxidação médio do efluente, não se justificando a aplicação de doses de ozônio acima desse valor.

### **Introdução**

A cobrança pelo uso e disposição das águas no Brasil, mesmo por usuários que possuam seu próprio sistema de captação, tratamento e disposição da água servida, poderá significar aumento considerável nos custos de fabricação de produtos que façam uso intensivo desse insumo. Este é o caso da indústria de celulose e papel, cuja preocupação mais recente é a remoção efetiva de compostos orgânicos recalcitrantes dos efluentes, por meio de alternativas de tratamento que possam cumprir as normas ambientais que a cada dia se tornam mais severas (Archibald e Roy-

Arcand, 1995; El Din e Smith, 2002). A produção de celulose branqueada envolve o uso de dióxido de cloro, que pode gerar subprodutos tóxicos e de difícil biodegradação, que são lançados no ambiente. Os processos mais usados atualmente para se tratar esses efluentes são os processos biológicos aeróbios, como lodos ativados e lagoas aeradas, que são eficientes na remoção de matéria orgânica biodegradável, principalmente de baixa massa molar, mas não levam a uma completa degradação da matéria orgânica recalcitrante de alta massa molar (Sonnenberg et al., 1995; Morais et al., 2006), sendo essa a principal limitação do uso do tratamento biológico para efluentes de celulose.

A ozonização de efluente de celulose em pH básico (pH 11) foi mais eficiente para o aumento da biodegradabilidade (redução da DQO e aumento da  $DBO_5$ ) que em pH ácido (pH 4,5), apesar da presença de substâncias que consomem radicais oxidantes formados, com uma remoção de DQO de 21% e um aumento da  $DBO_5$  de 13% para uma dose de ozônio de  $800 \text{ mg L}^{-1}$  ( $17 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (Bijan e Mohseni, 2005). Assalin et al. (2004) observaram que a ozonização do efluente do estágio  $E_1$  em pH 10 foi mais efetivo que em pH 12 na remoção de cor e de fenóis totais. Isso se deve ao fato que em valores de pH acima de 10,3 há predominância de carbonatos sobre bicarbonatos e a velocidade de reação dos radicais  $\cdot\text{OH}$  com os carbonatos é cerca de 20 vezes mais rápida que com os íons bicarbonato, consumindo parte dos radicais formados e reduzindo a eficiência (Glaze et al., 1987).

A ozonização de águas residuárias sob condições alcalinas é mais eficiente na conversão de compostos não biodegradáveis em compostos mais biodegradáveis, que podem ser removidos no tratamento biológico subsequente. O efluente alcalino do branqueamento tipicamente possui um  $\text{pH} > 10$ , enquanto o efluente ácido apresenta  $\text{pH} < 5$ . Dessa forma, o efluente alcalino se torna o candidato ideal para a ozonização, sem necessidade de algum tipo de manipulação.

O efeito da temperatura na ozonização se deve a dois efeitos simultâneos: aumento na velocidade da reação e variação da solubilidade com a temperatura. O aumento da temperatura reduz a solubilidade do

ozônio reduzindo sua quantidade disponível para a reação, o que pode ou não reduzir sua eficiência (Gogate e Pandit, 2004).

Como o custo da oxidação química é mais elevado que do tratamento biológico é fundamental que se realizem avaliações para sua otimização. No caso específico de águas residuárias, a oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento, aumentando a biodegradabilidade ou reduzindo a toxicidade de certos afluentes, sendo estes então encaminhados para o tratamento biológico.

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência da dose de ozônio, da temperatura e do pH na eficiência da ozonização, na biodegradabilidade, na remoção de matéria orgânica recalcitrante e na redução da toxicidade (*Artemia salina*) de efluente alcalino de uma fábrica de celulose kraft branqueada.

## **Material e Métodos**

### Efluente

Foi coletada uma amostra, em agosto de 2005, do efluente alcalino do branqueamento de uma indústria brasileira cuja produção anual é de cerca de um milhão de toneladas de celulose kraft branqueada de eucalipto. A seqüência de branqueamento utilizada é D<sub>0</sub>(EOP)D<sub>1</sub>P. A água de lavagem do estágio D<sub>1</sub> é utilizada para lavagem no estágio D<sub>0</sub> e daí segue para a estação de tratamento de efluentes. Da mesma forma a água de lavagem do estágio P é utilizada para lavagem do estágio EOP e daí segue para a estação de tratamento de efluentes (Figura I-1). Foi coletada uma amostra do efluente proveniente dos estágios alcalinos – EOP e P – (efluente alcalino). Optou-se pelo tratamento do efluente alcalino uma vez que o mesmo apresenta pH elevado e geralmente contém maior carga de compostos clorados de alta massa molar que o efluente do estágio ácido (Bijan e Mohseni, 2005). O efluente foi caracterizado e armazenado a 4°C até ser utilizado. Antes de serem utilizadas as amostras do efluente foram filtradas em papel de filtração qualitativo (Whatman).

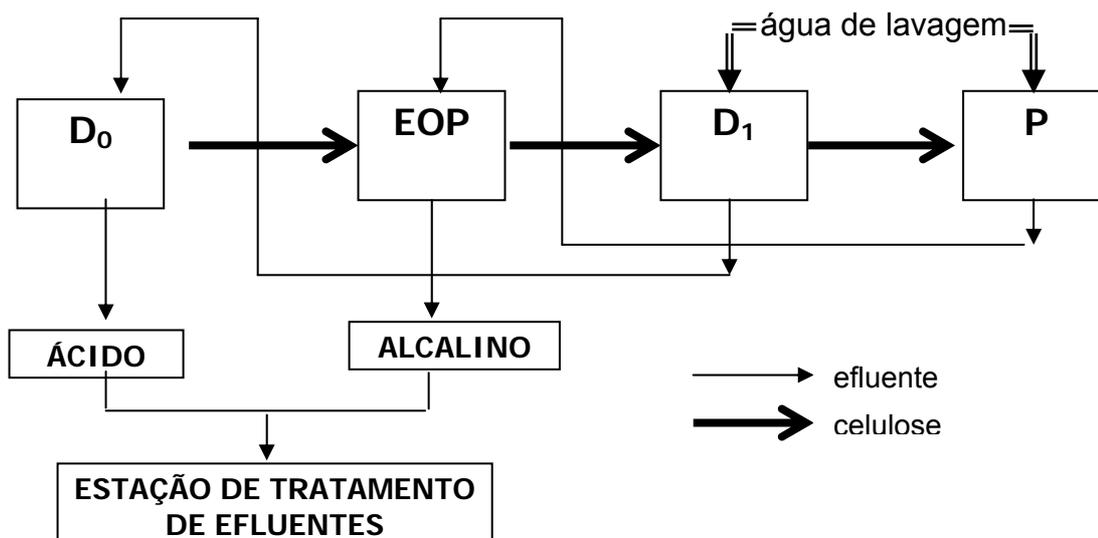


Figura I-1 – Esquema representando a seqüência de branqueamento e a geração de efluentes na indústria onde se coletou a amostra.

### Caracterização do efluente

Os parâmetros analisados antes e após os tratamentos com  $O_3$  foram:

*pH*: as medições foram feitas em pH-metro (Digimed modelo DM 21, São Paulo), calibrado com soluções padrão de 6,86 e 9,00, de acordo com Standard Methods 4500- $H^+$  B.

*Demanda Química de Oxigênio (DQO)*: determinada pelo método colorimétrico, após refluxo fechado (método 5220D, APHA, 1998). A DQO se relaciona com a quantidade de matéria orgânica susceptível à oxidação por um forte oxidante químico, o dicromato, em meio ácido. O dicromato consumido é convertido em oxigênio equivalente.

*Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $DBO_5$ )*: determinada pelo método Winkler modificado (método 5210B, APHA, 1998). A  $DBO_5$  relaciona-se com a quantidade de matéria orgânica biodegradável em uma amostra de água. Durante a degradação oxidativa da matéria orgânica, microrganismos aeróbios que a realizam consomem oxigênio presente na água durante um período definido de tempo em uma temperatura definida. O mais usual é o período de cinco dias a  $20^\circ C$ .

*Carbono Orgânico Total (COT)*: realizado através da combustão da amostra e medição do  $CO_2$  resultante em analisador automático (Shimadzu

TOC 5000, Tóquio, Japão) de acordo com Standard Methods 5310B (APHA, 1998). O COT mede o carbono ligado organicamente, após purga de carbono inorgânico e quebra das moléculas orgânicas em unidades simples de carbono e sua conversão a CO<sub>2</sub> por combustão.

*Lignina* (fenol): de acordo com o Standard Methods 5550B (APHA, 1998). A lignina possui grupos aromáticos hidroxilados que reagem com o reagente Folin fenol para formar uma cor azul que é lida a 700 nm em espectrofotômetro (Hach, Loveland, EUA).

*Cor*: quantificada pela leitura da absorbância em 465 nm em espectrofotômetro (Hach, Loveland, EUA), após ajuste do pH em 7,6 e filtração da amostra (método H5. P, CPPA, 1975). A absorbância é convertida em unidades de cor por comparação com uma solução padrão de cloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto.

*Carboidratos*: método da antrona modificado (Jenkins et al., 1993). Os carboidratos quando aquecidos em ácido sulfúrico formam furfurais (a partir de pentoses e hexoses) que reagem com aminas aromáticas para formar produtos coloridos que são medidos em espectrofotômetro (Hach, Loveland, EUA).

*Toxicidade aguda*: quantificada como a percentagem de mortalidade dos organismos-teste, o microcrustáceo marinho *Artemia salina*, após dois dias de exposição ao efluente (Colegate e Molyneux, 1999). Apesar da utilização de apenas um único organismo para detecção de toxicidade não ser representativo na cadeia trófica, pois esse organismo pode não apresentar uma boa sensibilidade, nesse trabalho foi utilizado apenas um organismo devido a limitações para realização de outros testes, à facilidade da obtenção dos ovos e da manipulação de *Artemia salina*.

### Ozonização

O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro em um reator de laboratório (Sumitomo Precision Products, Modelo SG01A, Japão). O fluxo da mistura oxigênio e ozônio foi ajustado em 1 L min<sup>-1</sup> e a concentração de ozônio ajustada para o valor entre 10 e 12 mg min<sup>-1</sup> (Munteer et al., 2005). A quantificação do ozônio foi realizada por iodometria, borbulhando-se o gás

por 3 minutos em um frasco contendo 20 mL de KI 1 mol L<sup>-1</sup>, 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> e 480 mL de água destilada (Figura I-2). Imediatamente após o borbulhamento titulava-se a solução com tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizado.

As doses utilizadas de ozônio foram de 2; 5; 10 e 20 mmol L<sup>-1</sup> e referem-se sempre à massa de ozônio por volume do efluente. A ozonização foi realizada em um reator de vidro vertical com um litro de capacidade imerso em um banho de água a 35°C ou 70°C e acoplado a um segundo reator para quantificação do ozônio residual no gás. Os resultados são expressos sempre em função da dose aplicada de ozônio. Não foi quantificado ozônio no efluente tratado, pois sua meia vida é de 20 minutos (Catalkaya e Kargi, 2006).

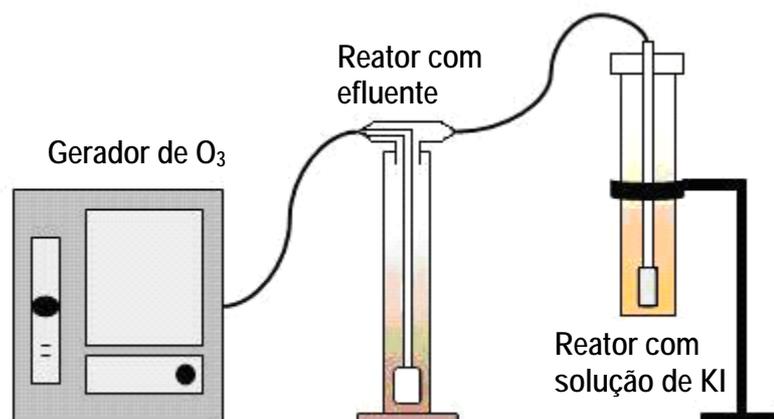


Figura I-2 – Modelo esquemático do tratamento químico com ozônio.

Os efeitos da temperatura e do pH foram estudados devido aos seus efeitos na solubilidade e cinética das reações do ozônio. O efluente foi testado na sua temperatura e pH encontrados na indústria, isto é, em pH 10,9 e temperatura de 70°C, o que dispensaria qualquer manipulação do efluente em relação à correção de pH e temperatura. Além dessa combinação também se testou com pH 10,9, temperatura de 35°C e também em pH 7 para ambas as temperaturas, totalizando 16 testes, num experimento fatorial 4x2x2 (doses de ozônio, pH e temperatura, respectivamente). O ajuste do pH em 7 foi realizado mediante adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Apesar de a literatura recomendar o uso de ozônio em pH elevado porque a geração de radicais hidroxila é mais efetiva nessas

condições, avaliou-se também em pH 7, que é o pH recomendado para o tratamento biológico. O uso da temperatura de 35°C também é devido ao fato dessa ser a temperatura de operação do sistema de tratamento biológico por lodos ativados na indústria onde se coletou o efluente. Nesse caso não seria necessária uma correção posterior desses parâmetros quando o efluente fosse enviado ao tratamento biológico.

Os resultados da ozonização foram interpretados baseados em valores dos parâmetros ambientais, além da biodegradabilidade, da toxicidade e do estado de oxidação médio (EOM) do efluente alcalino. A biodegradabilidade do efluente antes e após o tratamento oxidativo foi comparada utilizando-se a equação 1 (Bijan e Mohseni, 2004):

$$\text{Biodegradabilidade final / inicial} = \frac{(\text{DBO}_5/\text{DQO}) \text{ final}}{(\text{DBO}_5/\text{DQO}) \text{ inicial}} \quad [\text{Eq. 1}]$$

O estado de oxidação médio (EOM) da matéria orgânica no efluente foi calculado através da equação 2 (Stumm e Morgan, 1996):

$$\text{EOM} = \frac{4(\text{COT} - \text{DQO})}{\text{COT}} \quad [\text{Eq. 2}]$$

onde COT e DQO são expressos em mol L<sup>-1</sup> de carbono orgânico e oxigênio, respectivamente.

### Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas através do programa SAS (SAS Institute, 1990, Cary, EUA) e os gráficos foram gerados pelo programa Office Excel 2003 (Microsoft Corporation, Redmond, EUA, 2003). Para a análise dos dados, as variáveis independentes foram temperatura, pH e dose de ozônio e os dados foram submetidos à análise de variância de regressão admitindo-se o modelo estatístico completo da equação 3:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 P_i + \beta_2 T_i + \beta_3 D_i + \beta_4 D_i^2 + \beta_5 P_i T_i + \beta_6 P_i D_i + \beta_7 T_i D_i + e_i \quad [\text{Eq. 3}]$$

onde:

$Y_i$  = variável de resposta

$\beta_0$  a  $\beta_7$  = parâmetros a serem estimados

P = pH

T = temperatura

D = dose de ozônio aplicada

$e_i$  = erro aleatório suposto normal e independentemente distribuído com média zero e variância  $\sigma^2$ .

A partir do modelo completo (equação 3), escolheu-se aquele que melhor se ajustou aos dados com base nos seguintes critérios estatísticos:

1. regressão significativa;
2. significância dos coeficientes de regressão, utilizando-se o teste t;
3. coeficiente de determinação ajustado;
4. análise de resíduos.

Adotou-se um nível de significância de até 5% de probabilidade e foram usados os seguintes símbolos para indicar a significância dos testes aplicados:

\* = significativo a 1% de probabilidade;

\*\* = significativo a 5% de probabilidade;

## **Resultados e Discussão**

A tabela I-1 apresenta a caracterização físico-química do efluente alcalino utilizado.

Tabela I-1 – Caracterização físico-química do efluente industrial alcalino de branqueamento de polpa kraft de eucalipto

<b>PARÂMETRO</b>	<b>VALOR</b>
pH inicial	10,9
DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	712
DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	155
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,22
COT, mg C L <sup>-1</sup>	371
Cor, mg Pt L <sup>-1</sup>	159
Carboidratos, mg glicose L <sup>-1</sup>	64,1
Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>	5,54

Na tabela I-2 são apresentados os residuais de ozônio no gás, em percentual da dose aplicada, após a passagem do ozônio pelo efluente. Observa-se que o residual do ozônio aumenta com o aumento da dose, pois o ozônio apresenta baixa solubilidade no meio aquoso. Observa-se também que nos testes realizados em temperatura de 70°C os residuais são maiores devido à menor solubilidade do ozônio em temperaturas mais elevadas. Os testes realizados em pH 7 também apresentaram maiores residuais que em pH 10,9 indicando que o pH mais elevado favorece a decomposição do ozônio em radicais hidroxila.

Tabela I-2 – Residuais de ozônio no gás, expressos como percentual da dose aplicada, após ozonização do efluente alcalino sob condições variáveis de pH e temperatura.

<b>Dose de O<sub>3</sub>, mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Residual de O<sub>3</sub>, %</b>			
	<b>pH 10,9; 35°C</b>	<b>pH 10,9; 70°C</b>	<b>pH 7; 35°C</b>	<b>pH 7; 70°C</b>
<b>2</b>	7,2	8,6	8,2	13,7
<b>5</b>	7,8	14,4	10,4	16,0
<b>10</b>	9,8	19,3	14,6	21,0
<b>20</b>	20,3	26,2	23,0	26,7

## Avaliação da influência do pH e da temperatura na ozonização

Os resultados das análises físico-químicas, após os testes de ozonização estão contidos no anexo 1. As análises foram realizadas em duplicata e são apresentados os valores médios. Os modelos estatísticos da relação entre as condições da ozonização e os parâmetros físico-químicos do efluente alcalino estão apresentados na Figura I-3. As linhas de tendência foram construídas de acordo com a melhor equação de regressão para cada parâmetro. Os pontos representam os dados experimentais.

À medida que se aumentou a concentração de ozônio, aumentou-se a remoção de DQO, COT, cor e carboidratos. Observou-se uma remoção de até 20% de DQO e de COT, 58% de cor e 22% de carboidratos na concentração de 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>. Por outro lado, a DBO<sub>5</sub> aumentou com o aumento da concentração de O<sub>3</sub> até a dose de 10 mmol L<sup>-1</sup>, com um aumento de até 67% em pH 10,9 e 35°C. Acima da dose de 10 mmol L<sup>-1</sup>, a DBO<sub>5</sub> se estabilizou. A remoção de lignina não sofreu influência estatisticamente significativa com a dose de O<sub>3</sub>, mas atingiu 92% de redução no tratamento realizado a 70°C e pH 10,9.

Apenas dose de ozônio apresentou efeito significativo na remoção de DQO (Figura I-3a). No nível de significância adotado (p<0,05) nem pH nem temperatura apresentaram efeitos significativos sobre a DQO. A remoção foi proporcional à dose de ozônio aplicada. Entretanto o objetivo principal da ozonização não é a remoção de DQO, mas sim sua conversão em DBO<sub>5</sub> e conseqüente aumento da biodegradabilidade. Houve um aumento de até 67% na DBO<sub>5</sub> do efluente nas doses de 10 mmol L<sup>-1</sup> e 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, com pH 10,9 e temperatura de 35°C (Figura I-3b). Assim como para DQO, apenas a dose de O<sub>3</sub> apresentou efeito estatisticamente significativo nesse parâmetro para o nível de significância adotado (p<0,05).

Temperatura, pH e dose de ozônio apresentaram efeitos significativos na remoção de COT (p<0,05). Assim como DQO, a remoção de COT não é objetivo principal da ozonização. Sua remoção deve ser conseguida através de tratamento biológico. A remoção de COT foi estatisticamente maior na combinação pH 7 e temperatura 70°C, para doses superiores a 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio (Figura I-3c). Observou-se interação entre os parâmetros pH e

temperatura (PT) e pH e dose de ozônio (PD), onde a remoção apresentou diferentes comportamentos com o aumento da dose de ozônio. Em pH 7 as remoções foram maiores em doses mais elevadas de ozônio, sendo que em doses menores as remoções são parecidas em ambos os pH.

Para cor (Figura I-3d), observou-se efeito significativo do pH, dose de ozônio e da interação temperatura e dose de ozônio (TD) ( $p < 0,05$ ). Foi observada interação significativa entre os parâmetros temperatura e dose de ozônio, onde as maiores remoções de cor foram conseguidas na combinação de pH 7 e temperatura de 70°C.

Apesar de ser observada a remoção de carboidratos na ozonização (Figura I-3e), carboidratos são substratos para o tratamento biológico e não busca-se sua remoção através do tratamento químico.

Dentre todos os parâmetros mostrados na Figura I-3, apenas para lignina (Figura I-3f) a dose de ozônio não teve efeito significativo ( $p < 0,05$ ). Para esse parâmetro os únicos fatores estatisticamente significativos foram pH e temperatura, com a remoção de lignina aumentando com o aumento da temperatura e sendo estatisticamente mais eficiente em pH 10,9 que em pH 7.

Nos parâmetros COT, cor e carboidratos a dose de ozônio apresentou maior influência que pH e temperatura, pois a variação das doses de ozônio apresentou maiores efeitos que a variação do pH e da temperatura.

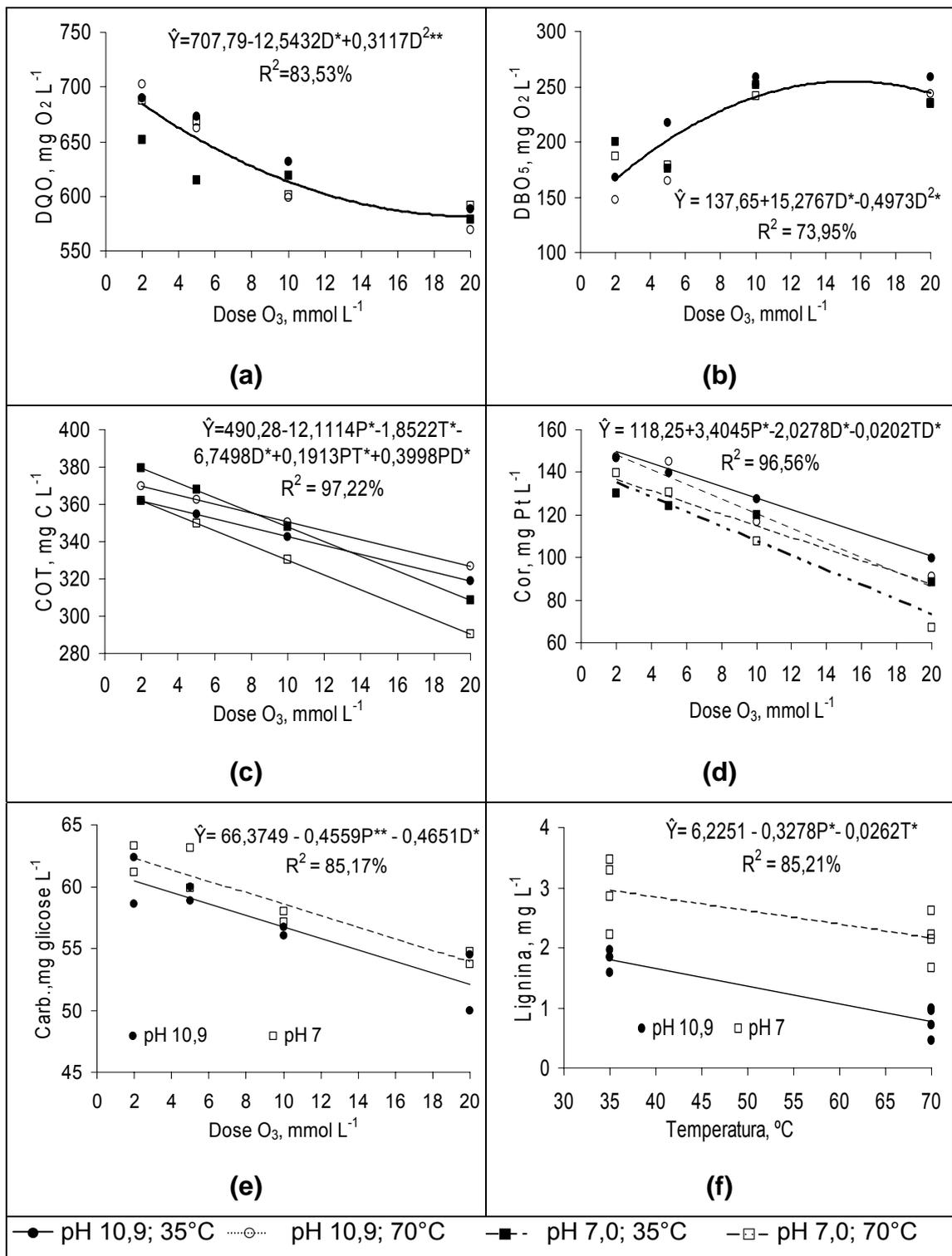


Figura I-3 – Relações entre a dose de ozônio (D), o pH (P) e a temperatura (T) da ozonização e parâmetros físico-químicos do efluente alcalino.

Efeito dos tratamentos sobre biodegradabilidade, estado de oxidação e toxicidade

A relação DBO<sub>5</sub>/DQO do efluente foi relativamente baixa (0,22), se comparado com valores tipicamente encontrados em esgotos domésticos, de 0,4 a 0,6 (von Sperling, 1996). Para o efluente avaliado, observou-se um aumento da biodegradabilidade, calculado através da equação 1, até a dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio, sendo que para a dose de 20 mmol L<sup>-1</sup> o aumento foi pequeno ou inexistente em relação à dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> (Figura I-4). Houve um aumento na biodegradabilidade de até 102%, conseguida na dose de 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, porém a melhor relação entre oxidante gasto e aumento da biodegradabilidade (93%) foi conseguido com uma dose de ozônio de 10 mmol L<sup>-1</sup>, em pH 10,9 e temperatura de 70°C. O aumento de biodegradabilidade foi conseguido principalmente pelo aumento significativo da DBO<sub>5</sub> dos efluentes, sem haver uma grande redução da DQO e do COT. No caso da utilização de ozônio como pré-tratamento esse resultado é importante, pois indica que esse efluente pode ser encaminhado para um tratamento biológico, onde a oxidação da matéria orgânica é economicamente mais viável (Esplugas et al., 1997).

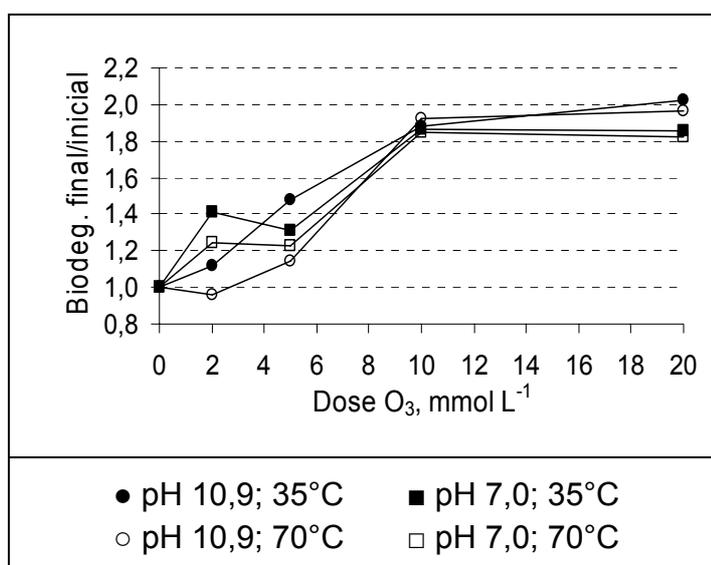


Figura I-4 – Biodegradabilidade do efluente alcalino após a ozonização, sob condições variáveis de pH e temperatura.

O aumento da biodegradabilidade após a ozonização tem sido atribuído à transformação de compostos de alta massa molar em compostos de baixa massa molar (Bijan e Mohseni, 2005; Mounteer e Mokfienski, 2005; Morais et al., 2006) e também por um aumento na biodegradabilidade dos compostos de alta massa molar (Bijan e Mohseni, 2004).

A combinação pH 7 e temperatura 35°C foi a que levou ao maior aumento do estado de oxidação, calculado através da equação 2, para doses até 5 mmol L<sup>-1</sup> (Figura I-5). Para as demais combinações de pH e temperatura testadas, o EOM máximo do efluente foi obtido com a dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>. Em estudos de otimização das condições de POA, o EOM pode ser usado para se avaliar as doses dos oxidantes, baseado no princípio que a adição de oxidante acima do ponto no qual EOM se estabiliza seria um desperdício (Sarria et al., 2002). Os valores de EOM do efluente alcalino (1 a 1,5) foram típicos de compostos parcialmente oxidados. O EOM de compostos orgânicos pode variar de -4, para o metano (CH<sub>4</sub>) a +4, para o CO<sub>2</sub> (Stumm e Morgan, 1996).

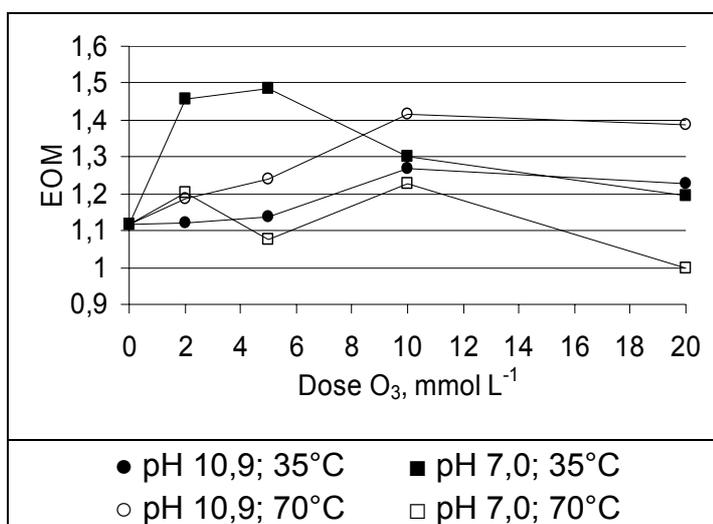


Figura I-5 – Estado de oxidação médio do efluente alcalino após a ozonização, sob condições variáveis de temperatura e pH.

Baseando-se nos resultados apresentados nas Figuras I-4 e I-5, observa-se que acima da dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> há uma estabilização da biodegradabilidade e do EOM, não se justificando a aplicação de doses de ozônio acima desse valor. Em pH 7 e a 35°C observou-se o maior aumento do estado de oxidação nas doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio.

Bijan e Mohseni (2004) encontraram os melhores resultados para doses de ozônio variando de 0,6 a 0,8 mgO<sub>3</sub> mL<sup>-1</sup> (12,5 a 17 mmol L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>), com um aumento da biodegradabilidade da ordem de 30 a 40%; também não observaram influência significativa da temperatura (20°C e 60°C) nem do pH (9 e 11).

Para realização dos testes de toxicidade aguda o pH de todas as amostras foi ajustado para 7 ± 0,5. Observou-se que a toxicidade aguda diminuiu com o aumento da dose de O<sub>3</sub> (Figura I-6), sendo que a taxa de mortalidade da *Artemia salina* caiu mais rapidamente para o efluente tratado a pH 7 do que a pH 10,9. Para os tratamentos a pH 10,9, a taxa de mortalidade aumentou na dose de 2 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, indicando uma transformação dos compostos presentes no efluente, que a princípio tornaram-se mais tóxicos que os compostos originais, mas depois caiu, sendo eliminado o efeito tóxico agudo a 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>. A temperatura da oxidação química não mostrou influência sobre a toxicidade aguda.

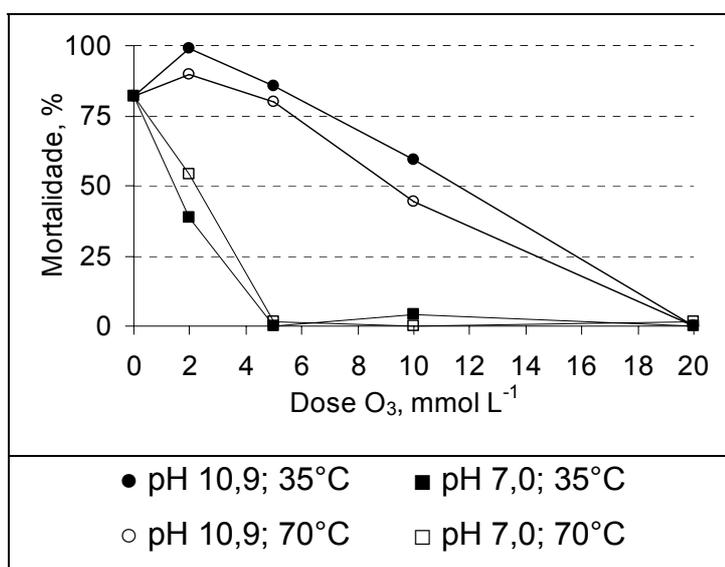


Figura I-6 – Toxicidade aguda (taxa de mortalidade de *Artemia salina*) do efluente alcalino após a ozonização. Antes dos organismos teste serem expostos, o pH da amostra foi ajustado para 7.

## Conclusões e Recomendações

O maior aumento de biodegradabilidade foi conseguido na dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, independentemente do pH e da temperatura. Nessa dose o maior aumento foi conseguido na combinação pH 10,9 e temperatura de 70°C. Nessas condições houve uma pequena remoção de DQO e de COT e um grande aumento de DBO<sub>5</sub>, implicando em um aumento da biodegradabilidade de 93%. Houve, portanto, a conversão de DQO recalcitrante em DQO biodegradável (DBO<sub>5</sub>), cuja remoção pode ser conseguida em um tratamento biológico subsequente, que possui custos mais baixos que o tratamento químico.

Nos parâmetros DQO e DBO<sub>5</sub> o único parâmetro estatisticamente significativo foi a dose de ozônio. Para cor, COT, carboidratos e DQO a remoção foi proporcional à dose de ozônio aplicada, sendo que a dose de ozônio apresentou maior influência que pH e temperatura. A DBO<sub>5</sub> aumentou com o aumento da dose de ozônio até a dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio. Acima dessa dose de ozônio, não foi observada um aumento do estado de oxidação do efluente e da biodegradabilidade do efluente, indicando que essa é a dose máxima a ser aplicada.

Observou-se um aumento da toxicidade (*Artemia salina*) nos testes realizados em pH 10,9 para doses de ozônio menores que 5 mmol L<sup>-1</sup>, porém é necessário avaliar se esse aumento trará algum efeito negativo ao tratamento biológico.

Como nem pH nem temperatura apresentaram influência na DQO e na DBO<sub>5</sub>, além da biodegradabilidade apresentar resultados similares, em trabalhos futuros sugere-se trabalhar com pH e temperatura tipicamente encontrados na indústria, sem necessidade de correção, desde que esses parâmetros não apresentem grande variação em relação aos utilizados no presente trabalho (pH 10,9; 70°C).

## Referências Bibliográficas

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 1998.

ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L. Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. **Water Research**, Londres, v. 29, n. 2, p. 661-669, 1995.

ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Remediation of kraft effluent by ozonation: Effect of applied ozone concentration and initial pH. **Ozone Science & Engineering**. Abingdon, v. 26, p. 1-6, 2004.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. **Water Research**. Londres, v. 39, p. 3763-3772, 2005.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2004.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdã, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 25 set. 2006.

COLEGATE, S.M.; MOLYNEUX, R.J. Toxicity testing using the brine shrimp: *Artemia salina*. In: **Bioactive natural products: detection, isolation and structural determination**. Boca Raton: CRC, 1993. cap. 18, p. 441-454.

CPPA, CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Colour of Pulp Mill Effluents**. Standard H.5P, Proposed Method, 1975.

EL-DIN, M.G.; SMITH, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. **Journal of Environmental Engineering and Science**. Ottawa, v. 1, n. 1, p. 45-57, 2002 .

ESPLUGAS, S., MARCO, A., SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, Abingdon v. 9, p. 335-352, 1987.

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

JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. **Manual of the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming**, 2. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993.

MICROSOFT® OFFICE EXCEL 2003. Redmond. Copyright© Microsoft Corporation 1985-2003.

MORAIS, A.A.; MOUNTEER, A.H.; SILVEIRA, D.S.A. Melhoria na eficiência de tratamento pela combinação de ozonização e tratamento biológico de efluentes de celulose kraft de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL- ABTCP, 39, 2006, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2006. 1 CD-ROM.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. Pré e pós-tratamentos oxidativos para aumentar a remoção biológica de DQO de efluentes industriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. 1 CD-ROM.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J.; AMORIM, F. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. **O Papel**, São Paulo, v. 66, n. 3, p. 64-70, 2005.

NBR 6023. **Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. 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**, Amsterdã, v. 76, p. 310-315, 2002.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT® user's guide, version 6**. 4. ed., Cary, 1990.

SONNENBERG, L.B.; WIMER, P.; ARD, T.A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS, Atlanta, **Anais...** p. 219-231, 1995.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3. ed., Hoboken: John Wiley and Sons, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 2 ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 1, 1996.

## CAPÍTULO II – INFLUÊNCIA DA DOSE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA EFICIÊNCIA DA OZONIZAÇÃO

### Resumo

Investigou-se a oxidação química pela combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio, visando a remoção de compostos recalcitrantes e a melhoria da biodegradabilidade do efluente alcalino de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto. Avaliou-se a influência das doses de peróxido de hidrogênio (0,7; 2; 4 e 10 mmol L<sup>-1</sup>) e ozônio (2; 5; 10 e 20 mmol L<sup>-1</sup>). Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística através de regressão linear múltipla. O efluente apresentou baixa biodegradabilidade (0,28) e a ozonização levou a um acréscimo de até 63%, principalmente devido a um aumento da DBO<sub>5</sub> (42%) e ligeira redução da DQO (13%). O aumento da dose de ozônio apresentou uma maior influência na remoção de DQO, COT, lignina, carboidratos e cor que o aumento da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A toxicidade aguda aumentou ligeiramente com o aumento da dose de O<sub>3</sub> para as doses de 2 e 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas depois caiu, sendo que na dose de 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, o efeito tóxico foi muito baixo, independente da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foi observada apenas uma ligeira remoção de COT (máximo de 7% em doses de 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>), indicando que a matéria orgânica foi parcialmente oxidada (aumento do estado de oxidação e remoção da DQO), mas não foi mineralizada (pouca remoção de COT). Essa matéria orgânica poderá ser mineralizada com menor custo operacional em tratamento biológico posterior.

### Introdução

Como alternativa para aumentar a biodegradabilidade dos efluentes, nesse trabalho foi realizada a oxidação química com ozônio e peróxido de hidrogênio (processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A ozonização envolve dois mecanismos de reação: o ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais ·OH formados na decomposição do ozônio (Glaze et al., 1987). A princípio, o

ozônio seria capaz de oxidar compostos orgânicos a dióxido de carbono e água. Porém, o ozônio é bastante seletivo, reagindo mais eficientemente com ligações duplas e triplas e com compostos aromáticos (Glaze et al., 1987; Gogate e Pandit, 2004). A adição de peróxido de hidrogênio aumenta a capacidade do ozônio de oxidar vários poluentes orgânicos, pois sua decomposição resulta na formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , altamente reativos. A adição de peróxido de hidrogênio em concentrações da ordem de  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  pode iniciar a decomposição do ozônio muito mais rapidamente em radicais  $\cdot\text{OH}$  do que a decomposição obtida pelo aumento do pH do efluente (Catalkaya e Kargi, 2006). A combinação  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  é benéfica para o tratamento de compostos e misturas de compostos que apresentam baixa reatividade ao ataque direto pelo ozônio. A ação combinada do ozônio molecular e dos radicais gerados resulta em um aumento considerável nas taxas de remoção de poluentes (Gogate e Pandit, 2004). Porém, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em altas doses atua como um inibidor reagindo com os radicais  $\cdot\text{OH}$  formados (Glaze et al., 1987; Beltran et al., 1996; Mokrini et al., 1997; Wang et al., 2005).

Como o custo da oxidação química é mais elevado que o do tratamento biológico é fundamental que se realizem avaliações de sua otimização. No caso específico de águas residuárias, a oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento, aumentando a biodegradabilidade ou reduzindo a toxicidade de certos afluentes, sendo estes então encaminhados para o tratamento biológico.

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência da adição de peróxido de hidrogênio no tratamento com ozônio ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) na biodegradabilidade de efluentes de uma fábrica de celulose kraft branqueada, visando maximizar a biodegradabilidade, a remoção da matéria orgânica recalcitrante e a redução da toxicidade.

## **Material e Métodos**

### Efluente

Foi coletada uma outra amostra, no mês de outubro de 2005, do efluente alcalino do branqueamento de uma indústria brasileira, como descrito no Capítulo 1 (Figura I-1).

### Ozonização

A ozonização foi realizada conforme procedimento descrito no Capítulo 1. Avaliou-se se a adição de peróxido de hidrogênio apresenta influência na eficiência de ozonização, sendo avaliadas quatro doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,7; 2; 4 e 10  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e de  $\text{O}_3$  (2; 5; 10 e 20  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{O}_3$ ). O efluente apresentava um residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,7  $\text{mmol L}^{-1}$  e para as demais doses foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$  15% (m/v) até atingir-se a concentração desejada em cada teste. As doses referem-se sempre à massa de ozônio ou peróxido de hidrogênio por volume do efluente. A ozonização foi realizada em um reator de vidro vertical com um litro de capacidade imerso em um banho de água a 70°C e acoplado a um segundo reator para quantificação do ozônio residual.

Utilizou-se o efluente nas condições encontradas na fábrica, isto é, pH 10,7 e 70°C, o que elimina a necessidade de qualquer tipo de manipulação do efluente e reduz o custo. No Capítulo 1 foi mostrado que nem temperatura nem pH tiveram influência estatisticamente significativa sobre os parâmetros DQO e  $\text{DBO}_5$ , que o maior aumento de biodegradabilidade e a maior remoção de lignina foi conseguida em pH 10,9 e 70°C, com doses de até 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de ozônio.

Como o peróxido de hidrogênio pode interferir na quantificação de DQO e  $\text{DBO}_5$ , seus residuais foram quantificados por titulação iodométrica após cada tratamento e eliminados através da adição do equivalente estequiométrico de sulfito de sódio aos efluentes antes da realização das análises.

Os resultados da ozonização foram interpretados baseados em valores dos parâmetros ambientais, além da biodegradabilidade, da toxicidade e do estado de oxidação médio (EOM) do efluente alcalino. A biodegradabilidade e EOM do efluente antes e após o tratamento oxidativo

foram calculados de acordo com as equações 1 e 2 apresentadas no Capítulo 1.

### Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas através do programa SAS (SAS Institute Inc., 1990; Cary, EUA) e os gráficos foram gerados pelo programa Office Excel 2003 (Microsoft Corporation, 2003; Redmond, EUA). Os dados foram submetidos à análise de variância de regressão, na qual as variáveis independentes foram as doses de peróxido de hidrogênio e de ozônio, admitindo-se o modelo estatístico completo da equação 4:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 H_i + \beta_2 D_i + \beta_3 H_i^2 + \beta_4 D_i^2 + \beta_5 H_i D_i + e_i \quad [\text{Eq. 4}]$$

onde:

$Y_i$  = variável de resposta

$\beta_0$  a  $\beta_5$  = parâmetros a serem estimados

$D$  = dose de ozônio aplicada

$H$  = dose de peróxido de hidrogênio aplicada

$e_i$  = erro aleatório suposto normal e independentemente distribuído com média zero e variância  $\sigma^2$ .

A partir do modelo completo (equação 1), escolheu-se aquele que melhor se ajustou aos dados com base nos seguintes critérios estatísticos:

1. regressão significativa;
2. significância dos coeficientes de regressão, utilizando-se o teste t;
3. coeficiente de determinação ajustado;
4. análise de resíduos.

Adotou-se um nível de significância de até 5% de probabilidade e foram usados símbolos para indicar a significância dos testes aplicados:

\* = significativo a 1% de probabilidade;

\*\* = significativo a 5% de probabilidade;

## Resultados e Discussão

Antes da realização dos experimentos o efluente foi caracterizado e os resultados são apresentados na Tabela II-1. Esse efluente, apesar de ter sido coletado na mesma indústria e no mesmo local, apresenta características bastante diferentes daquele utilizado para os testes realizados no capítulo 1.

Tabela II-1 – Caracterização físico-química do efluente alcalino de branqueamento de celulose kraft de eucalipto.

Parâmetro	Valor
pH inicial	10,7
DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	1918
DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	529
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,28
COT, mg C L <sup>-1</sup>	1029
Cor, mg Pt L <sup>-1</sup>	574
Carboidratos, mg glicose L <sup>-1</sup>	114
Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>	12,9
Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mmol L <sup>-1</sup>	0,7

A Tabela II-2 apresenta os dados do ozônio residual, expresso em função da dose aplicada. Não foi quantificado ozônio no efluente tratado, pois sua meia vida é de apenas 20 minutos (Catalkaya e Kargi, 2006). Observa-se que o residual de ozônio apresenta uma tendência de queda percentual com o aumento da dose de peróxido de hidrogênio, para uma mesma dose de ozônio, indicando um maior consumo com o aumento da dose de peróxido de hidrogênio. Apenas na dose de 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> e 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> essa tendência não foi observada, indicando um consumo do peróxido de hidrogênio presente e redução do consumo do ozônio pela reação com o peróxido de hidrogênio.

Tabela II-2 – Residuais de ozônio no gás, expressos como percentagem da dose aplicada, após a oxidação química pelo processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a</sup>.

Dose O <sub>3</sub> mmol L <sup>-1</sup>	Residual de O <sub>3</sub> , %			
	0,7 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	2,6	2,6	1,7	1,4
5	5,3	4,4	3,8	1,8
10	7,9	6,4	5,5	3,7
20	14,6	11,1	9,6	11,2

<sup>a</sup> Condições: pH 10,7; 70°C

Como o peróxido de hidrogênio pode interferir na quantificação de DQO (Rabelo, 2005) e testes preliminares indicaram que provoca inibição na análise de DBO<sub>5</sub>, seus residuais foram quantificados por titulação iodométrica após cada tratamento e eliminados através da adição do equivalente estequiométrico de sulfito de sódio aos efluentes antes da realização das análises (Tabela II-3). Para uma mesma dose de ozônio observou-se um aumento dos residuais de peróxido de hidrogênio com o aumento da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Já para uma mesma dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observou-se uma queda no residual com o aumento da dose de O<sub>3</sub>, indicando que há consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à medida que se aumenta a dose de ozônio.

Tabela II-3 – Residuais de peróxido de hidrogênio no efluente após a oxidação química pelo processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados são expressos em mmol L<sup>-1</sup>.

Dose O <sub>3</sub> , mmol L <sup>-1</sup>	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mmol L <sup>-1</sup>			
	0,7 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	0,60	0,97	1,75	2,66
5	0,49	0,69	1,44	1,56
10	0,25	0,56	0,59	0,81
20	0,05	0,28	0,31	0,28

## Avaliação da influência das doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ozonização

Os resultados das análises físico-químicas, após os testes de ozonização estão contidos no anexo 2. Os modelos estatísticos da relação entre as condições da ozonização e os parâmetros físico-químicos do efluente alcalino estão apresentados na Figura II-1. As linhas de tendência foram construídas de acordo com a melhor equação de regressão para cada parâmetro. Os pontos representam os dados experimentais.

O aumento da dose de ozônio apresentou uma maior influência na remoção de DQO, COT e cor que o aumento da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois para uma mesma dose de ozônio a variação nos parâmetros foi menor que a observada com o aumento da dose de ozônio para uma mesma dose de peróxido de hidrogênio.

Tanto dose de ozônio quanto a dose de peróxido de hidrogênio apresentaram influência estatisticamente significativa na remoção de DQO ( $p < 0,05$ ) (Figura II-1). Busca-se com a oxidação química a transformação da DQO recalcitrante em DBO<sub>5</sub>, que pode ser removida a um menor custo no tratamento biológico, porém parte da DQO é removida através do tratamento químico. Nenhuma regressão estatisticamente significativa, baseado nos critérios estabelecidos ( $p < 0,05$ ), foi obtida para DBO<sub>5</sub> (Figura II-1b). O maior aumento de DBO<sub>5</sub> foi observado na dose de 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> até a dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>. Esse aumento é interessante caso se use a ozonização como pré-tratamento ao tratamento biológico, pois a matéria orgânica biodegradável é facilmente removida através desse tratamento.

Foi observada uma ligeira remoção de COT, com um valor máximo de 7% em doses de 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> (Figura II-1c). Assim como a DQO, a remoção de COT (mineralização) não é objetivo do tratamento químico. Houve interação entre as doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> ( $p < 0,05$ ), observado no cruzamento das curvas de regressão, indicado por uma mudança de resposta de acordo com a dose aplicada. Até a dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> as remoções de COT foram parecidas, mas acima de 10 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio a remoção foi menor na dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo que nas demais doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as remoções foram similares.

A cor diminuiu continuamente com o aumento da dose de ozônio (Figura II-1d). À dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, as remoções foram maiores que 60% quando a dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi 2 mmol L<sup>-1</sup> ou maior. A redução elevada de cor deve-se ao fato do ozônio ser mais seletivo na oxidação de grupos funcionais cromóforos (El-Din et al., 2002). As doses de 4 e 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultaram em remoção igual e estatisticamente superior à obtida com as doses de 0,7 e 2 mmol L<sup>-1</sup> (p<0,05).

Apenas a dose de O<sub>3</sub> teve efeito significativo sobre a remoção de carboidratos (Figura II-1e), sem influência da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como carboidratos são substratos para o tratamento biológico, não se busca removê-los no tratamento químico.

Por outro lado, as doses de O<sub>3</sub> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influenciaram na remoção de lignina (Figura II-1f). Houve remoção de até 85% da lignina a uma dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> e 0,7 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A dose de 0,7 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual presente no efluente bruto) apresentou uma remoção estatisticamente superior às demais doses, sendo que na dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> ou superior as remoções foram similares.

#### Efeito dos tratamentos sobre biodegradabilidade, toxicidade e estado de oxidação

Observou-se um aumento da biodegradabilidade de até 63% (Figura II-2), na dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio e de 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Acima de 10 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio houve um decréscimo da biodegradabilidade para todas as doses de peróxido de hidrogênio utilizadas. Mesmo sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,7 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) houve aumento de 50% na biodegradabilidade do efluente. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no pré-tratamento apresenta o inconveniente de ser necessária sua remoção antes do efluente ser enviado ao tratamento biológico, pois os residuais encontrados (Tabela II-3) seriam prejudiciais ao mesmo.

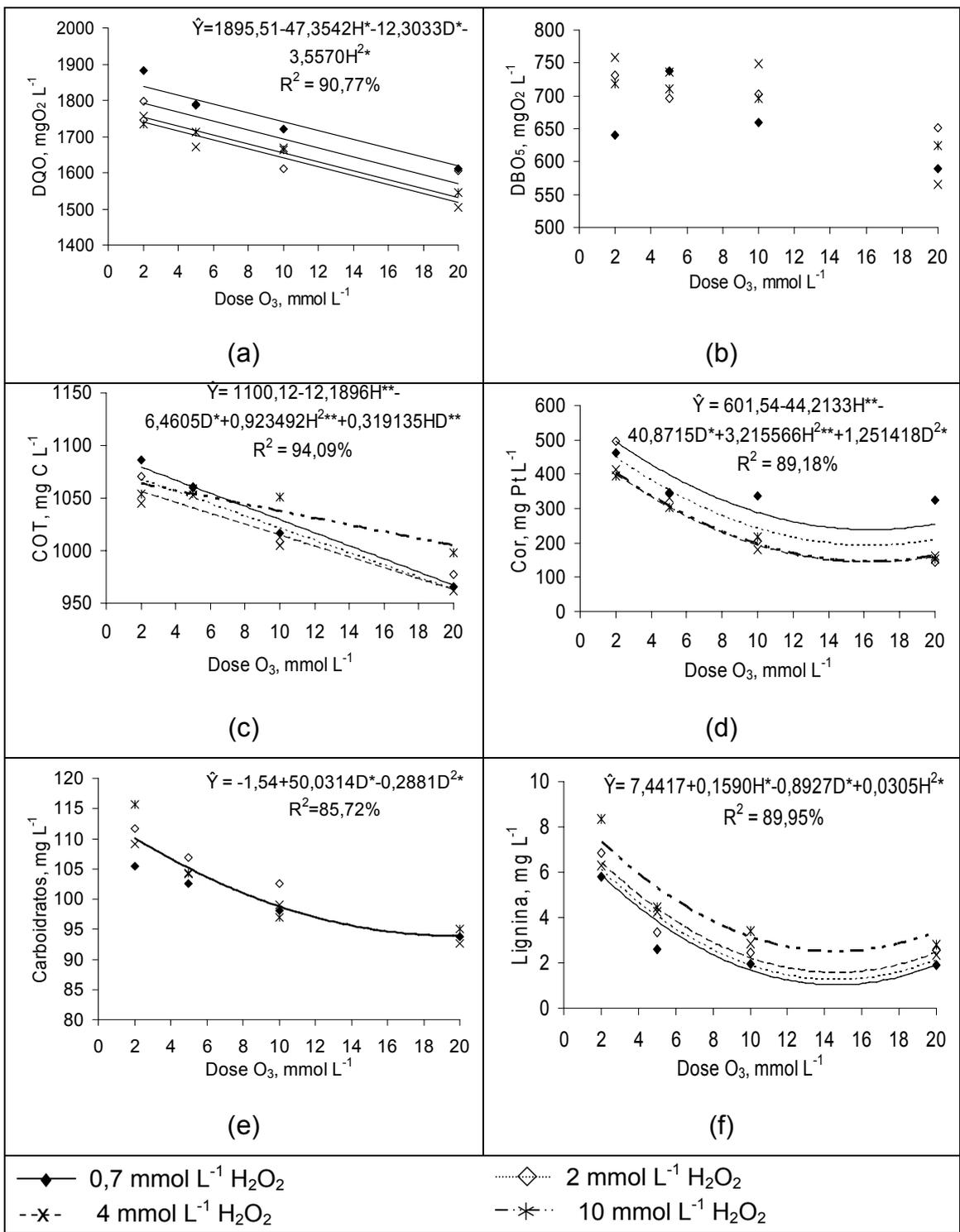


Figura II-1 - Relações entre a dose de ozônio (D) e de peróxido de hidrogênio (H) e parâmetros físico-químicos do efluente alcalino.

O aumento da biodegradabilidade deveu-se principalmente a um grande aumento da  $DBO_5$  (42%) e uma pequena remoção de DQO (13%). Como o objetivo do tratamento químico não é a remoção de DQO, mas o aumento da  $DBO_5$  esses resultados mostram que há transformação da matéria orgânica recalcitrante em biodegradável aliado a uma baixa mineralização da matéria orgânica (redução de COT de 7%). Yeber et al. (1999) observaram um aumento da biodegradabilidade de um efluente de branqueamento de 2,7 vezes para uma dose de ozônio de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

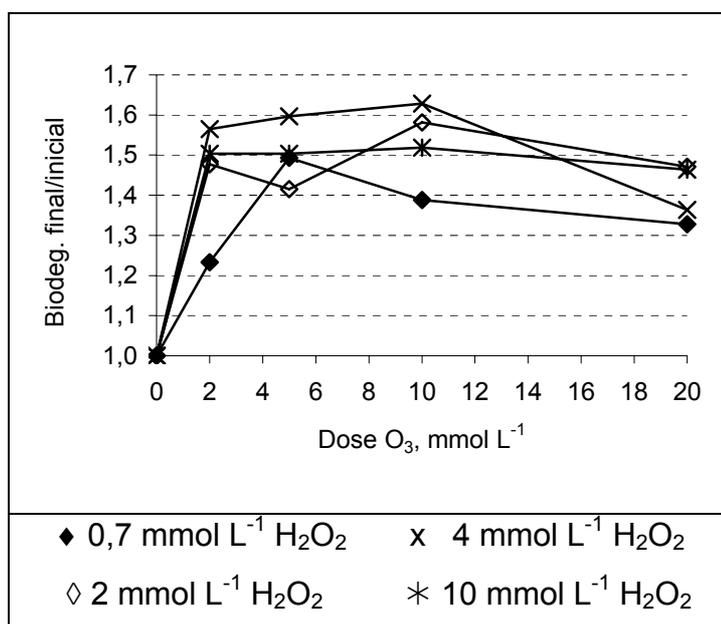


Figura II-2 – Biodegradabilidade do efluente alcalino após a oxidação química, com diferentes doses de ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

O estado de oxidação médio aumentou até uma dose de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $O_3$  e acima desta dose se estabilizou (Figura II-3). Os valores do EOM do efluente alcalino variaram de 1,2 a 1,7 e foram típicos de compostos parcialmente oxidados. O EOM de compostos orgânicos pode variar de -4, para o metano ( $CH_4$ ) a +4, para o  $CO_2$  (Stumm e Morgan, 1996).

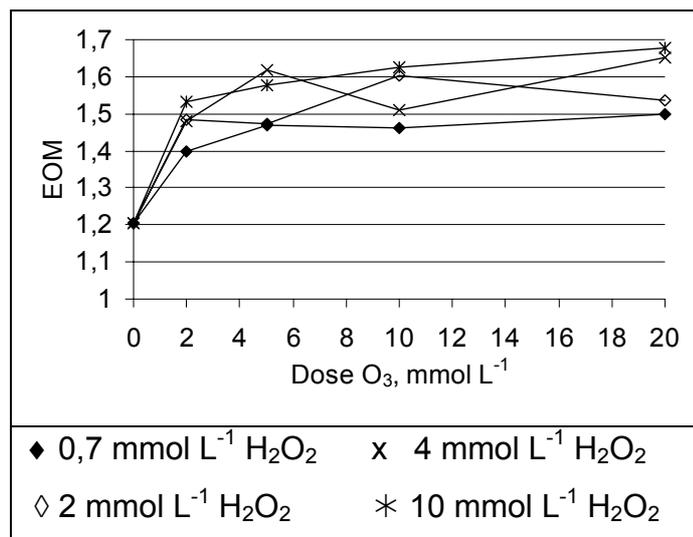


Figura II-3 – Estado de oxidação médio do efluente alcalino após a ozonização sob diferentes doses de peróxido de hidrogênio.

O aumento da dose de ozônio teve maior efeito sobre o EOM do que o aumento da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A combinação 4 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5 mmol L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> foi a que apresentou a melhor relação oxidante gasto x aumento do estado de oxidação. O estado de oxidação médio (EOM) pode ser usado para se avaliar as doses dos oxidantes, baseado no princípio que a adição de oxidante acima do ponto no qual EOM se estabiliza é desperdício (Sarria et al., 2002). Baseando-se nos resultados apresentados nas Figuras II-2 e II-3 observa-se que acima da dose de 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> há uma redução da biodegradabilidade e uma estabilização do EOM, não se justificando a aplicação de doses de ozônio acima desse valor. A pequena perda de COT (Figura II-1c) indica que apesar da matéria orgânica estar sendo oxidada, indicado pelo aumento do estado de oxidação (Figura II-3) e pela remoção da DQO (Figura II-1a), ela não foi mineralizada. Esse resultado é importante porque a mineralização deve ser conseguida no tratamento biológico e não no tratamento químico, devido aos custos mais baixos do tratamento biológico (Esplugas et al., 1997).

A toxicidade apresentou uma tendência de queda em doses mais elevadas de O<sub>3</sub> (Figura II-4). A taxa de mortalidade de *Artemia salina* aumentou, ligeiramente, com o aumento da dose de O<sub>3</sub> para as doses de 2 e 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devido à transformação dos compostos presentes

inicialmente em espécies mais tóxicas. Porém com o aumento da dose de ozônio observou-se uma queda da toxicidade, sendo que na dose de 20 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> o efeito tóxico agudo foi eliminado, independente da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

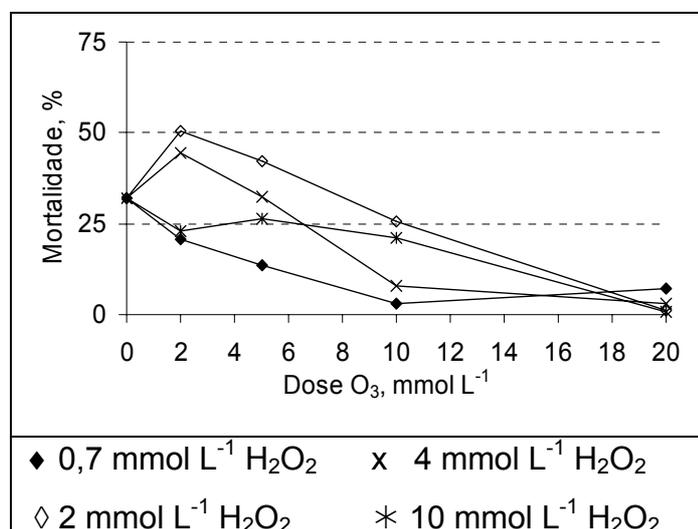


Figura II-4 – Toxicidade aguda (taxa de mortalidade de *Artemia salina*) após a oxidação química pelo processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A amostra teve o pH ajustado em 7 antes da análise.

### Conclusões e Recomendações

A adição de peróxido de hidrogênio apresentou uma influência menor que o ozônio nos parâmetros analisados. Os maiores aumentos da biodegradabilidade (60-63%) foram conseguidos nas doses de 5 a 10 mmol L<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> e 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o aumento da biodegradabilidade foi de 50%, com a vantagem de apresentar o menor residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e menor toxicidade após o tratamento. Além disso, a menor remoção de DQO e a maior remoção de lignina foram obtidas sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os aumentos de biodegradabilidade foram obtidos, principalmente, pelo aumento significativo da DBO<sub>5</sub> do efluente, sem haver uma grande redução da DQO e do COT, o que é importante do ponto de vista da economia de oxidantes. Os resultados indicam que a dose máxima de ozônio a ser aplicada é de 10 mmol L<sup>-1</sup>, sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os resultados indicaram que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não apresentou melhorias significativas a ponto de justificar sua adição, pois seu residual é tóxico ao tratamento biológico.

### **Referências Bibliográficas**

BELTRAN, F.J.; OVERJERO, G.; RIVAS, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water 4. Ozone combined with hydrogen peroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Columbus, v. 35, p. 891-898, 1996.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, 2006. Disponível online em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 set. 2006.

ESPLUGAS, S., MARCO, A., SAUM, G., How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, Abingdon, v. 9, p. 335-352, 1987.

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

MICROSOFT® OFFICE EXCEL 2003. Redmond. Copyright© Microsoft Corporation 1985-2003.

MOKRINI, A.; OUSSI, D.; ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 95-102, 1997.

NBR 6023. **Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2002.

RABELO, M.D. **Avaliação da ação combinada dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. Dissertação de Mestrado, Viçosa: UFV, 2005.

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**, Amsterdã, v. 76, p. 310-315, 2002.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT® user's guide, version 6**. 4. ed., Cary, 1990.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3. ed., Hoboken, John Wiley and Sons, 1996.

WANG, R.; CHEN, C.L.; GRATZL, J.S. Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes. **Bioresource Technology**, Amsterdã, v. 96, p. 897-906, 2005.

YEBER, M.C.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater, **Chemosphere**, Amsterdã, v. 39, n. 10, p. 1679-1688, 1999.

## **CAPÍTULO III – COMBINAÇÃO DE PRÉ-OZONIZAÇÃO E TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO**

### **Resumo**

O trabalho investigou a combinação de ozonização com tratamento biológico visando remover os compostos recalcitrantes e melhorar a eficiência de tratamento de efluentes de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto. O filtrado alcalino de branqueamento foi submetido à ozonização com doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> à temperatura de 70°C e pH 10 (condições industriais). Os filtrados alcalinos tratados com ozônio e não-tratado foram misturados com o filtrado ácido para preparar os efluentes combinados e esses foram tratados em sistema de lodos ativados de bancada. As condições constantes do tratamento biológico foram: temperatura de 35 ± 2°C, tempo de detenção hidráulica de 12 horas e idade de lodo de 10 dias. Realizou-se também a ultrafiltração dos efluentes em membrana com limite de exclusão molar de 500 g mol<sup>-1</sup> para caracterização da matéria orgânica de alta e baixa massa molar. A ozonização a uma dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> combinada com o tratamento biológico resultou em aumento significativo de remoção de DQO, DBO<sub>5</sub>, COT, lignina e AOX, em relação ao efluente que não foi tratado com ozônio. As frações de alta massa molar representaram a maior parte de todos os parâmetros analisados e sua contribuição à carga dos efluentes aumentou após o tratamento biológico, devido à maior remoção percentual da matéria orgânica contida nas frações de baixa massa molar.

### **Introdução**

Atualmente os processos biológicos aeróbios, como lodos ativados e lagoas aeradas, são os mais usados para o tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft. Apesar de uma porção significativa dos compostos biodegradáveis serem removidos dessa forma, os efluentes ainda apresentam cor elevada e grande quantidade de matéria orgânica

recalcitrante, cuja remoção é o mais recente objetivo das indústrias de celulose e papel (Sonnenberg et al., 1995; Bijan e Mohseni, 2004).

Uma forma de se conseguir essa remoção é através dos processos de oxidação química, como os processos oxidativos avançados, nos quais há a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), agentes oxidantes poderosos e capazes de oxidar os compostos orgânicos (Glaze et al., 1987). A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento. Neste segundo caso, objetiva-se oxidar parcialmente os compostos originais a compostos mais biodegradáveis, que podem então ser removidos em tratamento biológico posterior (Marco et al., 1997).

Já foi demonstrado que é possível aumentar a remoção de DQO pela ozonização seguida de tratamento biológico de um efluente de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto (Mounteer e Mokfienski, 2005; Ruas et al., 2006). Diversos estudos têm demonstrado que o filtrado alcalino de branqueamento contém mais compostos clorados de alta massa molar, considerados recalcitrantes, que o filtrado ácido (Dahlman et al., 1995; Bijan e Mohseni, 2004). Na ozonização em pH elevado, há formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que reagem muito mais rapidamente e não seletivamente com os compostos orgânicos presentes nos efluentes do que o próprio ozônio (Assalin et al., 2004).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização do ozônio como pré-tratamento do filtrado alcalino de branqueamento, seguido do tratamento biológico do efluente combinado (filtrados ácido + alcalino), visando aumentar a biodegradabilidade dos efluentes de uma fábrica de celulose kraft branqueada de eucalipto. A escolha do filtrado alcalino como “alvo” da ozonização deveu-se ao seu elevado pH e ao fato da sua vazão ser menor que o efluente combinado, o que reduziria o consumo de ozônio no tratamento de efluentes. Os efeitos do tratamento químico, do tratamento biológico e sua combinação sobre as frações de alta ( $> 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) e baixa ( $< 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) massa molar da matéria orgânica foram investigados para fornecer um melhor entendimento dos efeitos desses tratamentos.

## **Material e Métodos**

### Efluentes

Foram coletadas duas amostras de efluentes, no mês de janeiro de 2006, de uma linha de branqueamento  $D_0(EOP)D_1P$  de uma fábrica brasileira, cuja produção anual total é de cerca de um milhão de toneladas de celulose kraft branqueada de eucalipto. Foi coletada uma amostra do efluente proveniente dos estágios com dióxido de cloro –  $D_0$  e  $D_1$  (filtrado ácido) e outra do efluente dos estágios alcalinos – EOP e P – (filtrado alcalino) (Figura I-1). Os efluentes foram caracterizados e armazenados a  $4^\circ\text{C}$  até serem utilizados.

Os efluentes foram caracterizados conforme descrito no capítulo 1, exceto carboidratos que foram determinados de acordo com metodologia descrita por Chernicharo (2001). O parâmetro AOX foi analisado no equipamento Euroglas 1600 (Delft, Holanda). Todas as análises foram realizadas em duplicata e são relatados os valores médios.

### Ozonização

O procedimento de ozonização foi realizado como descrito no Capítulo 1. A ozonização foi realizada apenas no efluente alcalino, e no pH e temperatura originais do mesmo (pH 10 e temperatura  $70^\circ\text{C}$ ). Os testes foram realizados com doses de 2 e  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de ozônio. Apesar dos resultados nos capítulos 1 e 2 sugerirem o uso de doses de ozônio de até  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , optou-se trabalhar com doses de até  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  devido ao custo do ozônio, que torna inviável sua utilização em doses elevadas.

### Tratamento biológico

O filtrado alcalino sem tratamento com ozônio e tratado com 2 e  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi misturado na proporção de 1:1 com o filtrado ácido e o pH ajustado para  $7 \pm 0,2$  para a realização do tratamento biológico. O tratamento foi realizado em reatores contínuos que consistiam de béqueres

com capacidade de 1000 mL e volume de trabalho de 500 mL (Figura III-1). Antes do tratamento biológico adicionou-se nitrogênio (cloreto de amônio) e fósforo (fosfato de potássio monobásico) na proporção  $DBO_5:N:P$  de 100:5:1. A temperatura foi mantida a  $35 \pm 2^\circ C$ , a aeração foi realizada através de pedras porosas ligadas a uma bomba de ar e o teor de oxigênio (OD) foi mantido sempre acima de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . Os reatores foram inoculados com amostras do lodo ativado proveniente da mesma fábrica de onde os efluentes foram coletados. A alimentação contínua do efluente e a recirculação do lodo foram realizadas por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, França). O tempo de residência celular foi de 10 dias e o tempo de detenção hidráulica de 12 horas.

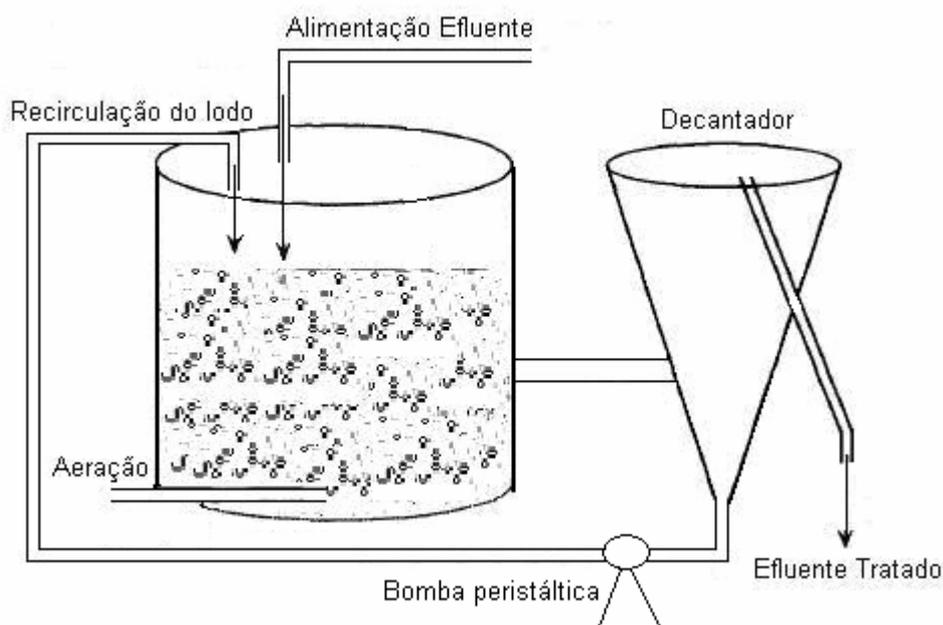


Figura III-1 – Esquema do reator utilizado para tratamento biológico, através de lodos ativados.

Os parâmetros DQO, SSV, pH, temperatura e OD no reator biológico foram monitorados diariamente. Considerou-se o sistema estabilizado quando a DQO do efluente tratado variou menos que 10% por 6 dias consecutivos (Mounteer et al., 2005). Após a estabilização, o efluente tratado foi coletado por mais 6 dias consecutivos (uma coleta por dia) para caracterização de  $DBO_5$ , DQO, lignina, carboidratos, cor, COT, toxicidade e AOX.

### Separação baseada na massa molar

Após o ajuste do pH para  $7 \pm 0,5$ , os efluentes foram pré-filtrados em filtro de fibra de vidro (Millipore AP40) e alíquotas de 100 mL foram então filtradas em membrana de acetato de celulose com limite de exclusão molar de  $500 \text{ g mol}^{-1}$  (Amicon YC05, Millipore, EUA) dentro de uma célula de ultrafiltração (Amicon 8400, Millipore, EUA). A filtração foi terminada após passagem de 75% do volume inicial da amostra pela membrana. Ao término da filtração, a membrana foi imersa em 40 mL de água destilada e colocada em banho ultra-sônico a  $30^\circ\text{C}$  para liberação de compostos de alta massa molar que tenham ficado retidos na membrana. Após a filtração, o filtrado e o retentado foram retomados ao volume inicial com água destilada e caracterizados conforme citado anteriormente. A recuperação da matéria orgânica de cada efluente após o fracionamento foi calculada pela equação 5:

$$\% \text{recuperação} = \frac{(AM + BM) \times 100}{T}, \quad [\text{Eq. 5}]$$

onde:

AM = valor do parâmetro na fração de alta massa molar,  $\text{mg L}^{-1}$ .

BM = valor do parâmetro na fração de baixa massa molar,  $\text{mg L}^{-1}$ .

T = valor do parâmetro na amostra antes da filtração,  $\text{mg L}^{-1}$ .

### Análises estatísticas

Cada amostra, após tratamento biológico, consistia de 6 repetições. Para todos os parâmetros foi realizado análise de variância fator único (ANOVA), com  $\alpha = 0,05$ , seguido do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa Office Excel 2003 (Microsoft, EUA) para identificar diferenças significativas nos valores médios dos parâmetros analisados devido ao uso de ozônio.

## Resultados e Discussão

Os efluentes ácido, alcalino e combinado foram caracterizados, como mostrado na tabela III-1. No anexo 3 são mostrados os dados após o tratamento com ozônio e após o tratamento biológico.

Tabela III-1 – Caracterização físico-química dos efluentes ácido, alcalino e combinado.

<i>Parâmetro</i>	<i>Efluente</i>		
	<i>Ácido</i>	<i>Alcalino</i>	<i>Combinado</i>
pH	3,4	10,0	7,0
DQO, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	1274 ± 18	1146 ± 21	1133 ± 4
DBO <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	362 ± 4	307 ± 5	315 ± 13
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,28	0,27	0,28
COT, mg C L <sup>-1</sup>	522 ± 4	453 ± 5	530 ± 2
Cor, mg Pt L <sup>-1</sup>	940 ± 16	487 ± 13	658 ± 17
Carboidratos, mg lactose L <sup>-1</sup>	187 ± 8	143 ± 4	139 ± 5
Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>	22,0 ± 0,7	6,7 ± 0,3	14,3 ± 0,7
AOX, mg Cl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	16,0	8,3	13,9

### Efeito da ozonização

O efluente alcalino mostrou uma baixa biodegradabilidade, avaliado pela baixa relação DBO<sub>5</sub>/DQO (0,27), o que torna esse efluente um bom candidato à ozonização (Nakamura et al., 2004; Bijan e Mohseni, 2005). A Tabela III-2 apresenta os valores de remoção dos parâmetros analisados, com a contribuição da ozonização, do tratamento biológico e a remoção total.

O residual de ozônio foi de 0,18 mmol L<sup>-1</sup> (9% da dose aplicada) quando aplicada uma dose de 2 mmol L<sup>-1</sup> e de 0,75 mmol L<sup>-1</sup> para a dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> (15% da dose aplicada). Observou-se um aumento da DBO<sub>5</sub> da ordem de 15% com uma dose 2 mmol L<sup>-1</sup> e de 21% com uma dose de 5 mmol L<sup>-1</sup>, com uma redução de DQO de 2,7% e 4,4%, representando um aumento da biodegradabilidade da ordem de 19% e 27%, respectivamente.

A ozonização é capaz de transformar certos compostos orgânicos que são de difícil degradação em compostos mais facilmente biodegradáveis, mesmo sem uma redução apreciável na concentração de COT ou DQO. Desta forma, a relação DBO<sub>5</sub>/DQO aumenta consideravelmente (Mobius e Cordes-Tolle, 1997; Mansilla et al., 1997; Marco et al., 1997; Yeber et al., 1999; Amata et al., 2003; Almeida et al., 2004; Bijan e Mohseni, 2004; Nakamura et al., 2004; Munteer e Mokfienski, 2005).

Tabela III-2 – Valores percentuais de remoção dos parâmetros avaliados, após a ozonização em diferentes doses de ozônio e após o tratamento biológico.

Parâmetro	Biológico	2 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>			5 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		
		O <sub>3</sub>	Biológico	Total	O <sub>3</sub>	Biológico	Total
DQO	61%	2,7%	61%	62%	4,4%	62%	64%
DBO <sub>5</sub>	97%	-15%*	98%	97%	-21%*	97%	96%
COT	69%	6,8%	67%	70%	7,4%	68%	70%
Cor	-19%*	6,4%	-18%*	-11%*	8,5%	-15%*	-5,3%*
Carboidratos	77%	3,2%	78%	78%	3,2%	77%	78%
Lignina	26%	18%	22%	36%	21%	18%	35%
AOX	53%	6,6%	54%	57%	10%	62%	66%

\* Valores de remoção negativos indicam aumento

A remoção de cor foi proporcional à dose de ozônio aplicada, com remoções de 6,4% e 8,5% para doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio, respectivamente. O ozônio reage seletivamente, degradando os grupos funcionais responsáveis pela cor do efluente (Mansilla et al., 1997; Möbius e Cordes-Tolle, 1997; Zhou e Smith, 1997; Assalin et al., 2004; Munteer et al., 2005).

A remoção de AOX foi de 6,6 e 10% e de lignina de 18% e 21%, para doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. AOX e lignina são reconhecidamente compostos recalcitrantes ao tratamento biológico e o ozônio apresenta uma alta eficiência na remoção desses parâmetros (Mobius e Cordes-Tolle, 1997; Zhou e Smith, 1997; Yeber et al., 1999; El Din e Smith, 2002).

A remoção de COT foi de 6,8% e 7,4%, para doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Não se busca a remoção de COT no tratamento com ozônio e sim no tratamento biológico. Zhou e Smith (1997) observaram pequenas remoções de DQO e COT mesmo com elevadas doses de ozônio.

### Efeito do tratamento biológico

A Figura III-2 apresenta os valores médios dos parâmetros analisados antes e após o tratamento biológico. Houve uma remoção de 61% de DQO na amostra controle (sem pré-tratamento com ozônio) e um aumento de remoção pequeno, porém significativo de 3% ( $p < 0,05$ ), para uma dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio seguido de tratamento biológico. Para o parâmetro DBO<sub>5</sub> houve uma remoção mínima de 97%, com os valores finais sempre abaixo de 15 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, que são valores menores que os exigidos pela legislação.

A combinação da ozonização com o tratamento biológico apresentou uma remoção de AOX de 66% para uma dose de ozônio de 5 mmol L<sup>-1</sup>, 13% a mais que a da amostra não tratada com ozônio. A relação AOX/COT, ou grau de cloração dos compostos orgânicos, fornece uma estimativa do potencial de impacto ambiental, e no tratamento biológico aeróbio o carbono orgânico apresentou maior remoção que AOX, conforme já observado em outros trabalhos (Sonnenberg et al., 1995; Munteer et al., 2002, 2005). Na amostra controle observou-se um aumento da relação AOX/COT (49%), porém quando se aplicou uma dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio observou-se um aumento da remoção de AOX, após o tratamento biológico, que ficou em patamares próximos aos da remoção de COT, indicando uma maior afinidade do ozônio pelos compostos clorados. Para a dose de 2 mmol L<sup>-1</sup> não houve aumento de remoção estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ).

Para COT, a dose de 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio levou à uma remoção significativamente ( $p < 0,05$ ) maior do que nas outras condições testadas. Houve um aumento da remoção de 1,5% em relação ao controle, e uma remoção total de 70%.

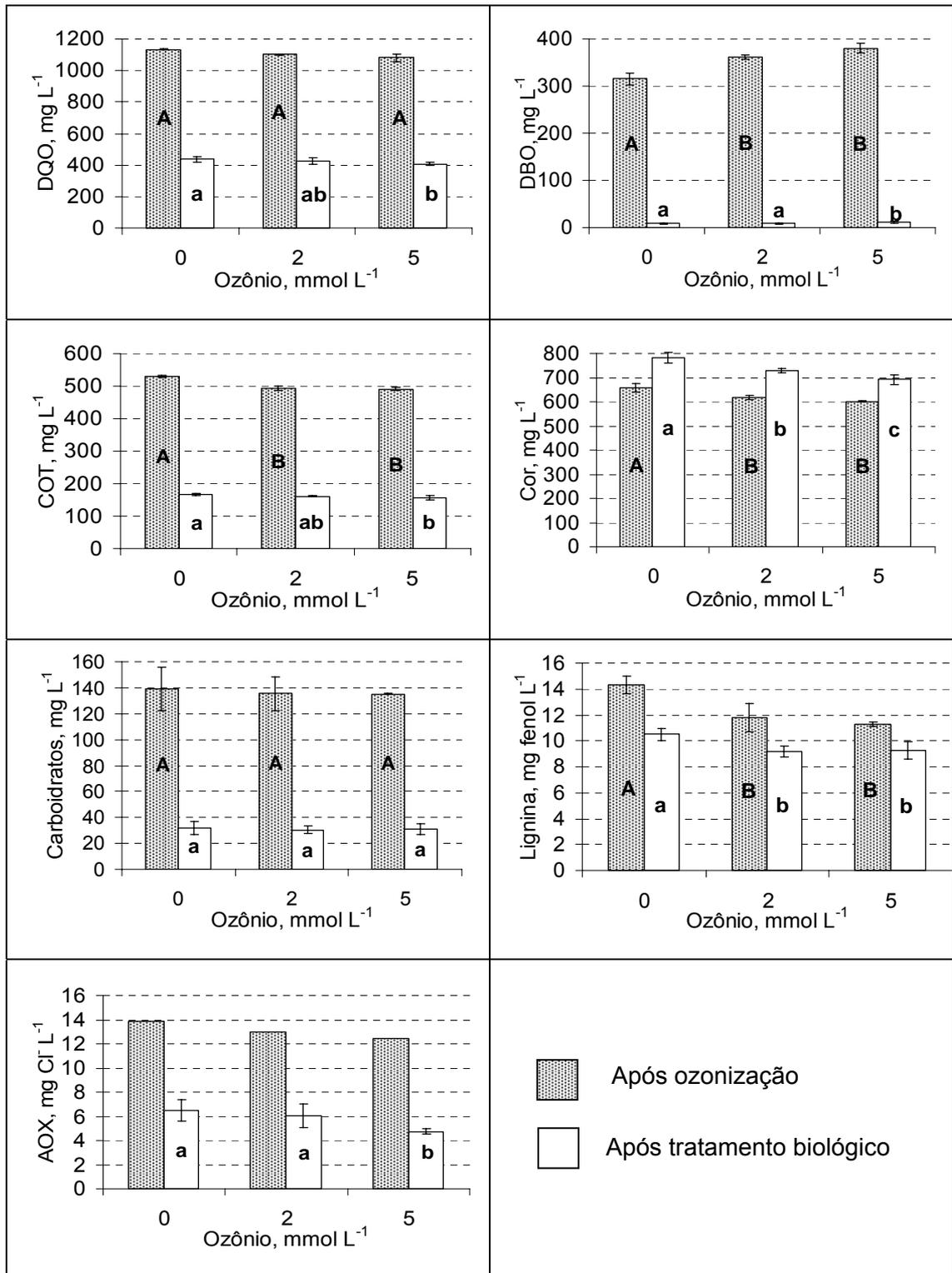


Figura III-2 – Concentrações médias dos parâmetros analisados após ozonização e tratamento biológico subsequente. (Barras de erros referem-se a um desvio padrão). Para cada série de dados, as colunas identificadas pela mesma letra não diferem entre si ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se às amostras após a ozonização e letras minúsculas após a ozonização seguida do tratamento biológico.

Houve uma remoção máxima de 36% da lignina, sendo que a combinação de ozonização e tratamento biológico aumentou a remoção desse parâmetro em até 10%. Para ambas as doses de ozônio aplicadas as remoções foram estatisticamente iguais e maiores que a da amostra não tratada por ozônio.

Não houve aumento da remoção de carboidratos, pois o ozônio não é reativo com ligações simples, como C-C, C-O, O-H (Karrer et al., 1997; Gogate e Pandit, 2004; Schrank et al., 2004), que são encontradas em moléculas de carboidratos. As remoções foram estatisticamente iguais tanto nas amostras onde houve a aplicação quanto a que não foi aplicado o ozônio, com uma remoção de até 78%. A remoção elevada indica o uso dos carboidratos como substrato no tratamento biológico.

O tratamento biológico aumentou a cor em 19% na amostra sem adição de ozônio. Nas amostras onde houve a adição de ozônio o aumento foi menor, de 11% na amostra tratada com 2 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio e de 5,3% na amostra tratada com 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio, em relação à amostra sem adição do ozônio. Após o tratamento biológico pode-se observar um aumento de cor de até 40% (Milestone et al., 2004). Mattos et al. (2006) observaram um aumento de cor de 42% após o tratamento biológico por lodos ativados de um efluente do estágio ácido do branqueamento de uma indústria de celulose kraft ECF de eucalipto enquanto Mounter et al. (2005) observaram um aumento de cor de 4% após tratamento biológico por lodo ativado do efluente combinado de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto. Nenhuma amostra analisada apresentou toxicidade aguda à *Artemia salina*.

#### Separação por massa molar

A recuperação da matéria orgânica, quantificada pelos diferentes parâmetros, nas frações de alta e baixa massa molar está apresentada na Tabela III-3. A recuperação dos parâmetros, após a filtração não foi total para alguns parâmetros analisados. O COT apresentou a menor recuperação e AOX foi o parâmetro que apresentou os melhores resultados de recuperação.

Foi observada uma remoção maior da porção de baixa massa molar ( $< 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) que a fração de alta massa molar ( $> 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) no tratamento biológico (Tabela III-4). O tamanho molar dos constituintes de uma água residuária afeta sua tratabilidade no tratamento biológico. Para ser assimilado um composto deve entrar na célula bacteriana e o transporte passivo de compostos hidrofílicos através da membrana celular é restrito a compostos menores que  $500 \text{ g mol}^{-1}$  (Sonnenberg et al., 1995). A maior parte da DQO, cor, AOX e COT devidos a compostos de alta massa molar é resistente ao tratamento biológico e é a principal fonte de emissões de AOX, cor e DQO das fábricas de celulose (Archibald e Roy-Arcand, 1995; Konduru et al., 2001; Mounteer et al., 2002).

Tabela III-3 – Percentual de recuperação da matéria orgânica após a separação por massa molar (membrana de  $500 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Parâmetro	0 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		2 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		5 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>	
	Antes Biológico	Após Biológico	Antes Biológico	Após Biológico	Antes Biológico	Após Biológico
DQO	96%	104%	87%	100%	86%	106%
DBO <sub>5</sub>	110%	N.A.	88%	N.A.	90%	N.A.
COT	83%	76%	88%	69%	84%	78%
Cor	96%	89%	90%	87%	93%	82%
Carboidratos	95%	89%	95%	96%	97%	106%
Lignina	91%	76%	85%	78%	85%	82%
AOX	100%	97%	104%	102%	101%	120%

N.A.: Não analisado.

A maior parte da DQO, carboidratos, COT, AOX, cor e lignina do efluente estava contida na fração de alta massa molar (Figura III-3). As remoções dos parâmetros estudados foram maiores na fração de baixa massa molar do que na fração de alta massa molar para todos os parâmetros, exceto para cor (Tabela III-4). Observou-se um aumento de cor na fração de baixa massa molar da amostra controle. A fração de baixa massa molar apresentou remoções (exceto para cor) que variaram de 64% (carboidratos) a 98% (lignina), enquanto que na fração de alta massa molar

as remoções variaram de 16% (lignina) a 78% (carboidratos), indicando que a lignina de alta massa molar é muito recalcitrante ao tratamento biológico (Yeber et al., 1999; Catalkaya e Kargi, 2006). Para cor houve aumento na fração de alta massa molar, de 3 a 22% nos tratamentos realizados. Na fração de baixa massa molar a amostra controle apresentou um grande aumento, de 320%, e nos tratamentos com ozônio + tratamento biológico a remoção foi de 65% e 32%, para as doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio, respectivamente.

Tabela III-4 – Percentual de remoção nas frações de alta ( AMM, > 500 g mol<sup>-1</sup>) e baixa ( BMM, < 500 g mol<sup>-1</sup>) massa molar.

Parâmetro	0 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub> + Biológico		2 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub> + Biológico		5 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub> + Biológico	
	AMM	BMM	AMM	BMM	AMM	BMM
DQO	49%	83%	45%	83%	46%	76%
COT	63%	88%	66%	92%	64%	86%
Cor	-3%*	-320%*	-22%*	65%	-5%*	32%
Carboidratos	75%	89%	73%	92%	78%	64%
Lignina	31%	83%	16%	98%	16%	68%
AOX	49%	63%	50%	65%	49%	68%

\* Valores negativos indicam aumento

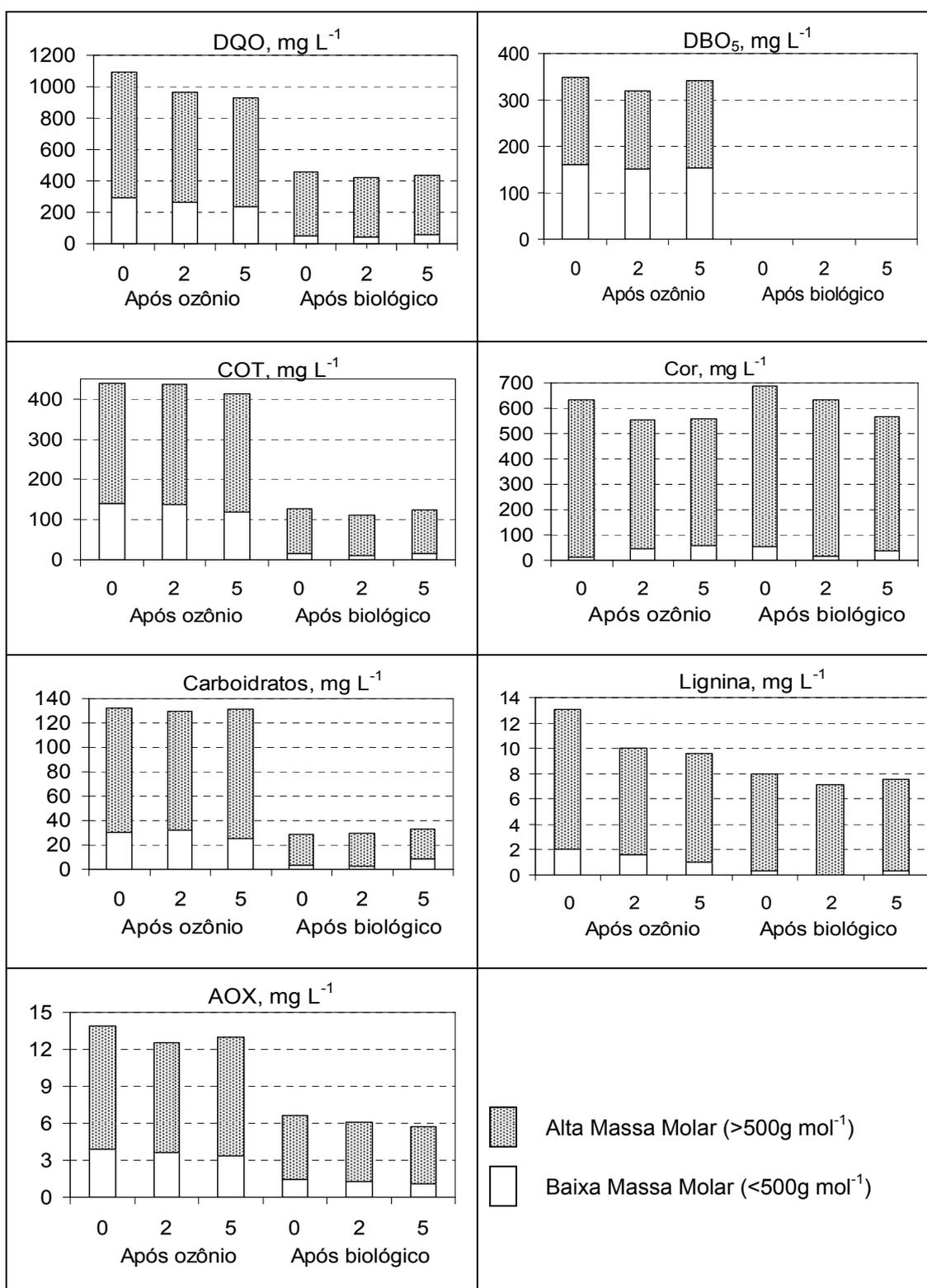


Figura III-3 – Distribuição da matéria orgânica nas frações de alta e baixa massa molar, antes e após o tratamento biológico, do efluente de branqueamento tratado com 0 (controle), 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio.

Archibald e Roy-Arcand (1995), Bijan e Mohseni (2004) e Mounteer et al. (2005) observaram um aumento de biodegradabilidade de efluente de branqueamento de celulose kraft, que foi associado à remoção de matéria orgânica recalcitrante, que inclui compostos de alta massa molar e compostos causadores de cor.

### *Avaliação crítica do tratamento combinado*

As principais vantagens do pré-tratamento com ozônio residem na remoção de lignina e AOX, compostos tipicamente recalcitrantes ao tratamento biológico (Yeber et al., 1999; El Din e Smith, 2002), além do menor aumento de cor.

Os aumentos observados na  $DBO_5$  e biodegradabilidade do efluente após a ozonização foram traduzidos em remoções apenas pouco maiores, embora estatisticamente significativos, de DQO após o tratamento biológico. Esse aumento foi obtido com uma dose de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $O_3$ , e representa uma remoção adicional de 0,125 mol de DQO por mol de ozônio aplicado. O aumento da  $DBO_5$  no tratamento biológico implicaria aumento de requisitos de oxigênio no tanque de aeração o que poderia ser prejudicial em sistemas já trabalhando no seu limite (Metcalf e Eddy, 2003).

### **Conclusões e Recomendações**

A combinação de ozonização com tratamento biológico mostrou um pequeno potencial para melhoria da qualidade do efluente de celulose kraft branqueada de eucalipto. A dose de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de ozônio apresentou melhores resultados, com um aumento estatisticamente significativo, após o tratamento biológico, de 3% na remoção de DQO, de 13% na remoção de AOX, de 9% na remoção de lignina, de 1,5% de remoção de COT. A ozonização mostrou-se efetiva também para minimizar o aumento de cor, com um aumento de 5% na cor da amostra tratada com  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de ozônio, contra um aumento de 19% na amostra sem tratamento com ozônio. O pré-tratamento com ozônio destruiu as estruturas fenólicas da lignina. A fração de alta massa molar ( $> 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) contém a maior parte da matéria

orgânica recalcitrante ao tratamento biológico (DQO, COT, AOX, cor e lignina).

Mais trabalhos devem ser realizados para se avaliar melhor diferentes configurações, como tratamento intermediário entre duas etapas biológicas, onde se possa aplicar a ozonização no tratamento de efluentes na indústria de celulose, com o objetivo de reduzir seus custos e fornecer uma alternativa viável para as empresas no futuro.

### **Referências Bibliográficas**

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

AMAT, A.M.; ARQUES, A.; BENEYTO, H.; GARCIA, A.; MIRANDA, M.A.; SEGUI, S. Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. **Chemosphere**, Amsterdã, v. 55, p. 79-86, 2003.

ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L. Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. **Water Research**, Londres, v. 29, n. 2, p. 661-669, 1995.

ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. Remediation of kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH. **Ozone Science and Engineering**, Abingdon, v.26, p. 1-6, 2004.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2004.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. **Water Research**, v. 39, p. 3763-3772, 2005.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, 2006. Disponível online em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 set. 2006.

CHERNICHARO, C.A.L. (Coordenador). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos**. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 2001.

DAHLMAN, O.B.; REIMANN, A.K.; STRÖMBERG, L.M.; MÖRCK, R.E. High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 78, n. 12, p. 99-109, 1995.

EL-DIN, M.G.; SMITH, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. **Journal of Environmental Engineering and Science**. Ottawa, v. 1, n. 1, p. 45-57, 2002 .

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, Londres, v. 9, p. 335-352, 1987.

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

KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Science and Technology**, Londres, v. 31, n. 5, p. 1013-1020, 1997.

KONDURU, R.R.; LISS, S.N.; ALLEN, D.G. Recalcitrant organics emerging from biological treatment of kraft mill effluents. **Water Quality Research Journal of Canada**, Ottawa, v. 36, n. 4, p. 737-757, 2001.

MANSILLA, H.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MARCO, A; ESPLUGAS, S.; SAUM, G., How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MATTOS, L.R.; PAIVA, T.C.B.; SILVA, F.T. Activated sludge, advanced oxidation processes and their combination for ECF effluent treatment. In: SIMPÓSIO DA IWA EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA FLORESTAL, 8., 2006, Vitória. **Anais...** Vitória: IWA, 2006. 1 CD-ROM.

MILESTONE, C.B.; FULTHORPE, R.R.; STUTHRIDGE, T.R. The formation of color during biological treatment of pulp and paper wastewater. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n.03, p. 87-94, 2004.

MÖBIUS, C.H.; CORDES-TOLLE, M. Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 2-3, p. 245-250, 1997.

MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L.; SILVA, D.O. Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 1, n. 2, 2002.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. AMORIM, F. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. **O Papel**, São Paulo, v. 66, n. 3, p.64-70, 2005.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. Pré e pós-tratamentos oxidativos para aumentar a remoção biológica de DQO de efluentes industriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. 1 CD-ROM.

NAKAMURA, Y.; DAIDAI, M.; KOBAYASHI, F. Ozonolysis mechanism of lignin model compounds and microbial treatment of organic acids produced. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 3, p.167-172, 2004.

NBR 6023. **Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2002.

RUAS, D.B.; MOUNTEER, A.H.; LOPES, A.C.; GOMES, B.L.; BRANDÃO, F.D.; GIRONDOLI, L.M. Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. In: SIMPÓSIO DA IWA EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA FLORESTAL, 8., 2006, Vitória. **Anais...** Vitória: IWA, 2006. 1 CD-ROM.

SCHRANK, S.G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H.F. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere**, Amsterdã, v. 56, p. 411-423, 2004.

SONNENBERG, L.B.; WIMER, P.; ARD, T.A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS, Atlanta, **Anais...** p. 219-231, 1995.

YEBER, M.C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURAN, N.; MANSILLA, H. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. **Chemosphere**, Amsterdã, v. 39, n. 10, p. 1679-1688, 1997.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. **Water Science and Technology**. Londres, v. 35, n. 2-3, p. 251-259, 1997.

## CAPÍTULO IV – COMBINAÇÃO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO E PÓS-OZONIZAÇÃO

### Resumo

Foi investigado o potencial da utilização de ozonização como tratamento intermediário, entre duas etapas do tratamento biológico aeróbio de efluente de celulose kraft branqueada. Para tal, foi comparada a qualidade após diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) em sistemas de lodos ativados industrial e de bancada. O efluente industrial foi coletado em diferentes pontos dos dois tanques de aeração da estação de tratamento de efluentes. Um efluente de branqueamento da mesma fábrica também foi submetido ao tratamento em sistema contínuo de lodos ativados de bancada, após ajuste do pH para  $7 \pm 0,2$  e adição de nitrogênio e fósforo na proporção  $DBO_5:N:P = 100:5:1$ . Variou-se o tempo de detenção hidráulica (2; 4; 8 e 12 horas). Amostras do efluente tratado com TDH de 2 e 4 horas no laboratório foram submetidas à ozonização com doses de 2; 5 e 10  $\text{mmol L}^{-1}$ . Os efluentes tratados na fábrica e no laboratório apresentaram comportamento similar, com uma melhoria na qualidade à medida que se aumentou o TDH. A maior parte da remoção da demanda química (DQO) e bioquímica ( $DBO_5$ ) de oxigênio ocorreu nas primeiras duas horas do tratamento biológico. A pós-ozonização foi muito efetiva na remoção de cor e lignina, com remoções de até 50%, mas apresentou potencial limitado na remoção de DQO e carbono orgânico total. Foi observado um aumento considerável da DBO (80%), porém os valores absolutos permaneceram muito baixos (menores que  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### Introdução

Como os processos oxidativos avançados geralmente requerem altas doses de oxidantes e/ou elevado consumo de energia, é fundamental que eles sejam combinados com outras formas de tratamento mais baratas, como o tratamento biológico (Esplugas et al., 1997; Karrer et al., 1997). Tem-se sugerido que, para efluentes da indústria de papel e celulose esses

processos devem ser utilizados após o tratamento biológico, por ser mais econômico e efetivo (Möbius e Cordes-Tolle, 1997).

À primeira vista, esses processos podem parecer inapropriados para um pós-tratamento, pois eles modificam os compostos persistentes ao invés de eliminá-los. Isso pode elevar a DBO<sub>5</sub> do efluente tratado de tal forma que não possa ser descartado. Porém, se esse tratamento for combinado com um pós-tratamento biológico onde os compostos degradáveis formados possam ser removidos, o processo é altamente eficaz (Zhou e Smith, 1997; Wörster et al., 1999; El-Din e Smith, 2002).

O ozônio reage seletivamente com compostos causadores de cor e organohalogenados. O tratamento terciário na indústria de celulose kraft objetiva primariamente a remoção de cor e DQO dos efluentes, embora freqüentemente remova outros poluentes. A adição de ozônio na maioria dos casos objetiva destruir a matriz orgânica ao máximo possível. Adições pequenas e médias causam mudanças nos compostos orgânicos que geralmente resultam em um aumento da biodegradabilidade (Möbius e Cordes-Tolle, 1997; Zhou e Smith, 1997). O tratamento com ozônio pode ser usado para o tratamento de todos os tipos de efluentes tratados da indústria de papel e celulose. Entretanto é mais viável para efluentes contendo uma grande quantidade de DQO recalcitrante. (Möbius e Cordes-Tolle, 1997; Zhou e Smith, 1997; Oeller et al. 1997).

O objetivo foi avaliar a viabilidade do uso de ozônio como tratamento intermediário, isto é, entre duas etapas com tratamento biológico. O primeiro tratamento biológico com um baixo tempo de detenção hidráulica removeria os compostos orgânicos facilmente biodegradáveis. Depois esse efluente seria enviado para o tratamento com ozônio, com o objetivo de aumentar a sua biodegradabilidade para que ele fosse submetido a um tratamento biológico subsequente visando à remoção complementar dos compostos biodegradáveis que porventura fossem formados na ozonização. Também se avaliou a influência do tempo de detenção hidráulica na eficiência da remoção dos compostos orgânicos, para definição do tempo de detenção hidráulica mais apropriado ao tratamento biológico inicial.

## **Material e Métodos**

### Efluentes

Para a avaliação do tempo de detenção hidráulica (TDH) em laboratório foram coletadas amostras de efluentes ácido e alcalino de branqueamento de uma fábrica brasileira, de celulose kraft branqueada, conforme descrito no Capítulo I (Figura I-1) e armazenados a 4°C até serem utilizados. As amostras utilizadas para realização desses testes foram coletadas em abril de 2006.

Para a avaliação do TDH na fábrica, amostras foram coletadas, no mês de julho de 2006, nos dois tanques de aeração (TA1 e TA2) existentes. Os TA operam em paralelo e são alimentados por efluentes contendo carga orgânica elevada. Foram coletadas cinco amostras em cada TA, com os seguintes TDH teóricos: 0; 1,2; 2,3; 3,5; 7 e 14 horas (Figura IV-1).

### Caracterização do efluente

Os efluentes foram caracterizados antes e após os tratamentos conforme parâmetros descritos no Capítulo 1. Carboidratos foram quantificados de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 3. No reator de bancada, o oxigênio dissolvido foi medido com auxílio de um oxímetro (Digimed modelo DM4, Brasil). Os sólidos em suspensão voláteis foram quantificados para estimar a quantidade de biomassa presente no reator biológico pelo método 2540E (APHA, 1998). Todas as análises foram realizadas em duplicata e são relatados os valores médios.

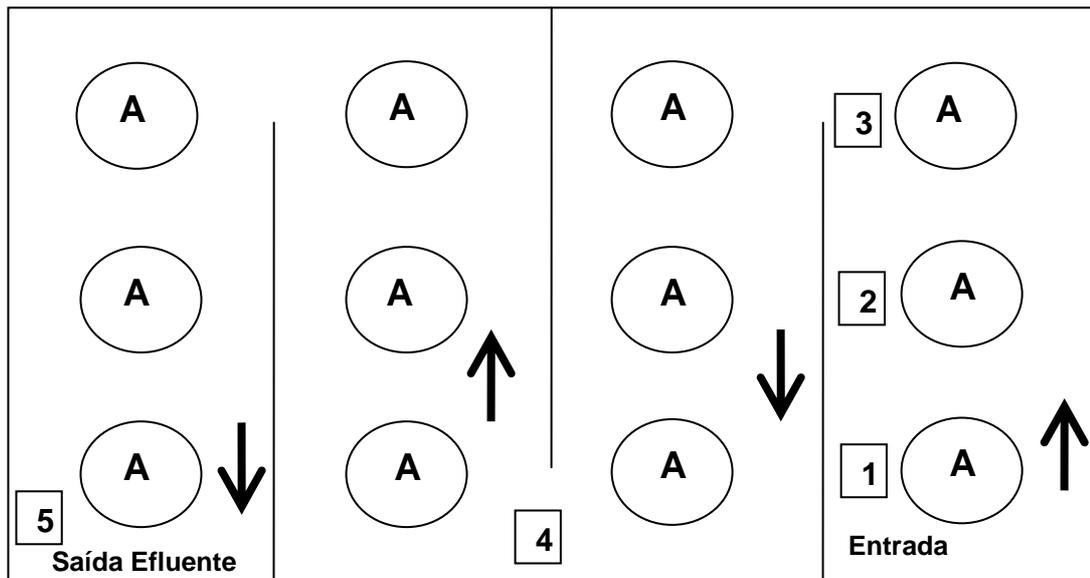


Figura IV-1 – Esquema dos tanques de aeração onde foram coletadas as amostras para avaliação do TDH na fábrica. “A” representa os aeradores, os números indicam os pontos de coletas (1,2; 2,3; 3,5; 7 e 14 horas, respectivamente) e as setas indicam o sentido do fluxo no tanque de aeração.

### Ozonização

O procedimento de ozonização foi realizado de acordo com o descrito no capítulo 1. Após o tratamento biológico o efluente combinado foi tratado com doses de 2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio. As doses referem-se sempre à massa de ozônio por volume do efluente. A ozonização foi realizada em um reator de vidro vertical com um litro de capacidade (Figura I-2) imerso em um banho de água a 35°C e pH 8 ± 0,5, acoplado a um segundo reator para quantificação do ozônio residual no gás que deixava o primeiro frasco. Todos os resultados são expressos em função da dose aplicada de ozônio. Não foi quantificado ozônio no efluente tratado, pois sua meia vida é de 20 minutos (Catalkaya e Kargi, 2006).

### Tratamento biológico

O efluente alcalino foi misturado na proporção de 1:1 com o efluente ácido e o pH ajustado para  $7 \pm 0,2$  para a realização do tratamento biológico. O tratamento foi realizado em reatores contínuos que consistiam de béqueres com capacidade de 1000 mL e volume de trabalho de 500 mL (Figura III-1). Antes do tratamento biológico adicionou-se nitrogênio (cloreto de amônio) e fósforo (fosfato de potássio monobásico) na proporção  $DBO_5:N:P$  de 100:5:1. A temperatura foi mantida a  $35 \pm 2^\circ C$ , a aeração foi realizada através de pedras porosas ligadas a uma bomba de ar e o teor de oxigênio foi mantido sempre acima de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . Os reatores foram inoculados com amostras do lodo ativado proveniente da mesma empresa onde os efluentes foram coletados. A alimentação contínua do efluente e a recirculação do lodo foram realizadas por meio de uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3, França). Variou-se o tempo de detenção hidráulica (2; 4; 8 e 12 horas). O descarte de lodo foi realizado no tanque de aeração e feito através da retirada de 50 mL por dia da amostra, que era utilizada para realização da análise de SSV.

Os parâmetros DQO, SSV, pH, temperatura e oxigênio dissolvido foram monitorados diariamente. Considerou-se o sistema estabilizado quando a DQO do efluente tratado variou menos que 10% por 6 dias consecutivos (Mounteer et al., 2002). Após a estabilização, o efluente tratado foi coletado por mais 6 dias consecutivos para caracterização de  $DBO_5$ , DQO, COT, cor, lignina e carboidratos.

### Análises estatísticas

Cada amostra, após o tratamento biológico, consistia de 6 repetições. Para todos os parâmetros foi realizado análise de variância fator único, com  $\alpha = 0,05$ , seguida da comparação de médias pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa Office Excel 2003 (Microsoft Corporation, EUA).

## Resultados e Discussão

Tabela IV-1 – Caracterização físico-química dos efluentes na entrada dos TA 1 e TA 2 (fábrica) e do utilizado para avaliação do TDH no laboratório.

<i>Parâmetro</i>	<i>TA1</i>	<i>TA2</i>	<i>Laboratório</i>
pH inicial	8,0	8,0	8,0
DQO, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	1190	1069	1561
DBO <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	512	431	328
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,43	0,40	0,21
COT, mg C L <sup>-1</sup>	800	351	500
Cor, mg Pt L <sup>-1</sup>	1443	1280	757
Carboidratos, mg lactose L <sup>-1</sup>	133	136	92,7
Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>	26,3	24,4	12,3

### *Efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH)*

A Figura IV-2 apresenta a influência do TDH sobre a qualidade do efluente tratado na fábrica e no laboratório. As principais diferenças entre os efluentes foram o maior valor de DQO e menores valores de cor, carboidratos e lignina do efluente tratado no laboratório. As diferenças se devem às diferentes composições dos efluentes. O efluente tratado no laboratório foi composto apenas dos efluentes ácido e alcalino de uma linha de branqueamento, enquanto o efluente que alimenta os tanques de aeração na fábrica se origina das duas linhas de branqueamento, além dos demais efluentes setoriais e esgoto sanitário, esse último apenas no TA 1. Mesmo com as diferenças observadas, percebe-se que a maior parte da matéria orgânica foi removida dentro das primeiras duas horas de tratamento, tanto no laboratório como na fábrica, sugerindo que o tratamento no laboratório pode ser utilizado para simular o tratamento industrial. A relação DBO<sub>5</sub>/DQO caiu abaixo de 0,1 após duas horas (laboratório) e três horas e meia (TA 1 e TA2), devido à rápida remoção de DBO<sub>5</sub>. Após esse tempo a DQO ainda permanecia acima de 450 mg L<sup>-1</sup>, indicando a presença de matéria orgânica recalcitrante. Portanto, optou-se para testar a ozonização no efluente tratado

após duas e quatro horas de tempo de detenção hidráulica, objetivando converter a DQO recalcitrante em DQO biodegradável (DBO), que seria então removida em uma segunda etapa de tratamento biológico.

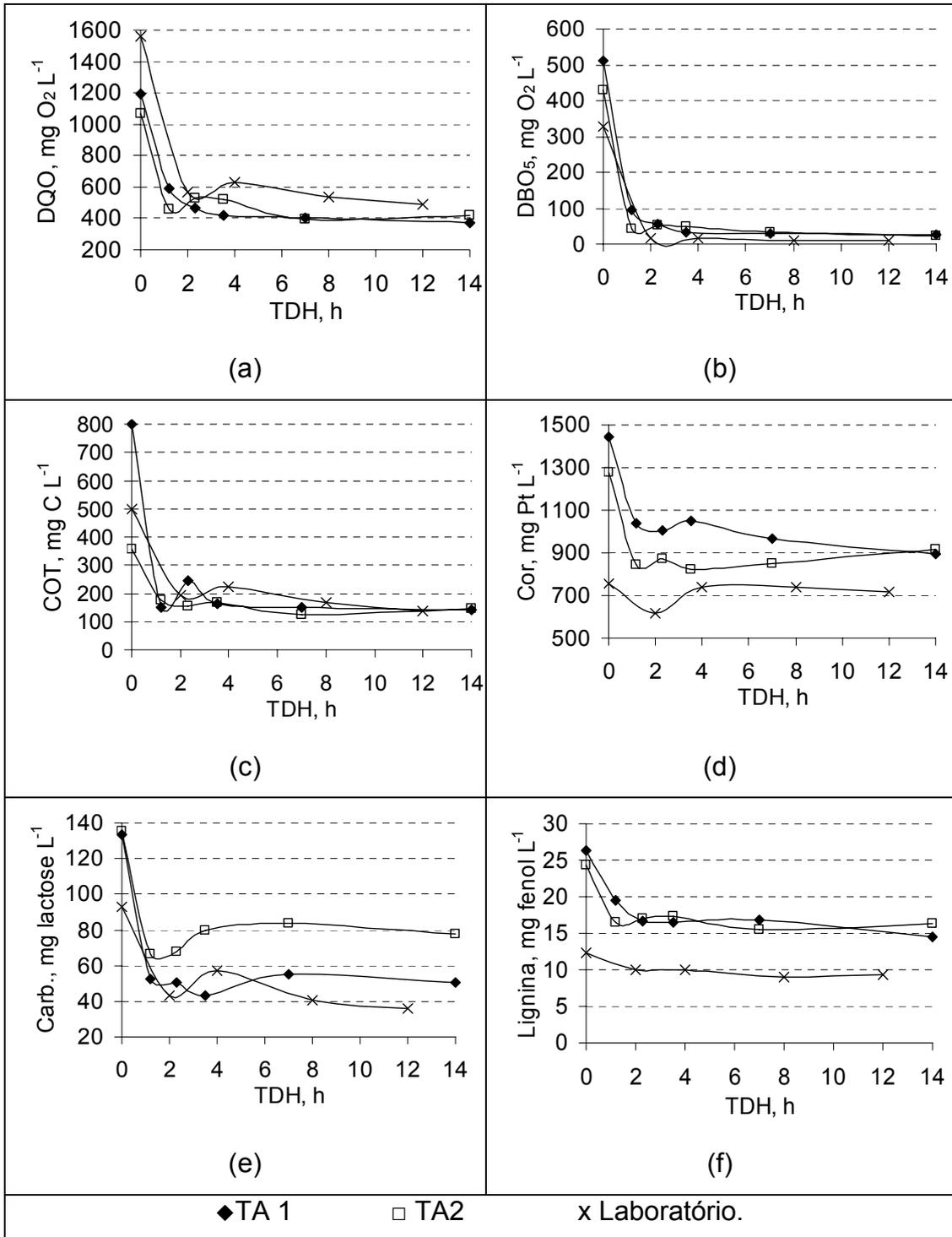


Figura IV-2 – Efeito do TDH sobre a qualidade do efluente tratado nos tanques de aeração da fábrica ( TA1 e TA2) e no sistema laboratorial.

A avaliação realizada no laboratório permitiu verificar, que, mesmo com a maior parte da remoção da matéria orgânica ocorrendo dentro das quatro primeiras horas de tratamento, ainda houve remoção significativa dos parâmetros (exceto cor) nos TDHs de oito e doze horas (Tabela IV-2).

Tabela IV-2 – Avaliação do efeito do tempo de detenção hidráulica sobre a qualidade do efluente tratado em laboratório. Em cada coluna, valores seguidos pela mesma letra não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre si (Tukey,  $p < 0,05$ ).

	<i>DQO</i>	<i>DBO<sub>5</sub></i>	<i>COT</i>	<i>Cor</i>	<i>Carboidratos</i>	<i>Lignina</i>
<i>TDH</i>	<i>mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	<i>mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	<i>mg C L<sup>-1</sup></i>	<i>mg Pt L<sup>-1</sup></i>	<i>mg lactose L<sup>-1</sup></i>	<i>mg fenol L<sup>-1</sup></i>
2h	569 (b)	16 (a)	192 (b)	614 (b)	43 (b)	10,0 (a)
4h	632 (a)	17 (a)	225 (a)	737 (a)	57 (a)	10,0 (a)
8h	536 (b)	9,3 (b)	168 (c)	738 (a)	41 (b)	9,04 (b)
12h	490 (c)	10 (b)	139 (d)	718 (a)	36 (b)	9,27 (ab)

#### *Pós-tratamento de efluentes*

Buscou-se no tratamento biológico a remoção da matéria orgânica facilmente biodegradável, antes da ozonização. Como a ozonização aumenta a biodegradabilidade do efluente, espera-se conseguir uma maior remoção total dos compostos recalcitrantes com um novo tratamento biológico após a ozonização.

A ozonização foi muito mais eficiente na remoção de cor e lignina do que COT e DQO (Figura IV-3). A remoção de cor chegou a 67%, de lignina a 50% enquanto que de COT foi de no máximo de 20% e de DQO de 6%. Wörster et al. (1999) conseguiram remoções similares de cor com doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> de ozônio no tratamento terciário de efluentes de celulose. Nos trabalhos de Zhou e Smith (1997) e Mounteer et al. (2005) também foram observadas altas remoções de cor e pequenas remoções de DQO e COT, indicando que o ozônio foi capaz de degradar os grupos funcionais responsáveis pela cor do efluente, embora não tenha sido possível atingir um elevado grau de mineralização, mesmo com elevadas doses de ozônio.

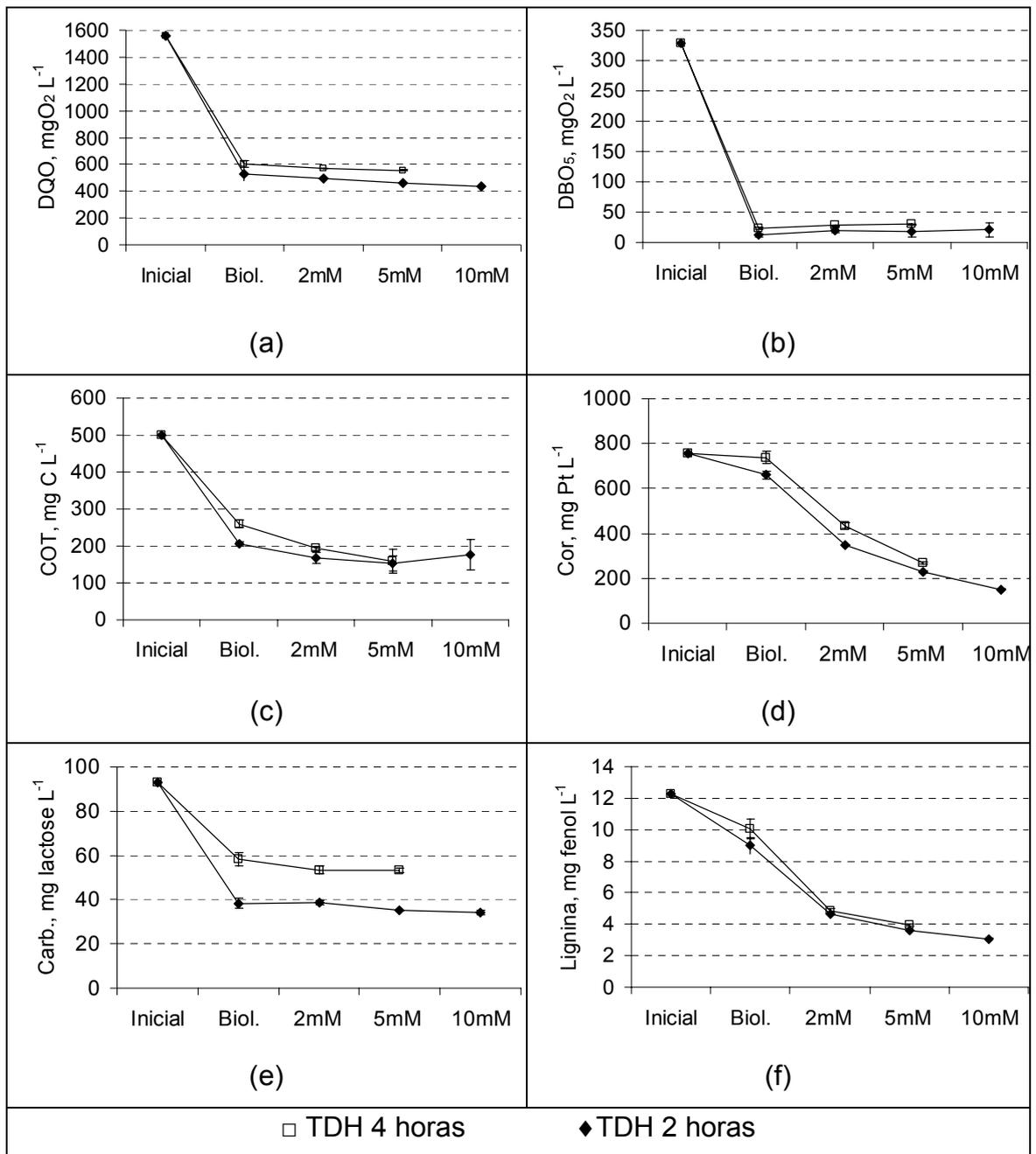


Figura IV-3 – Efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH = 2 ou 4h) no tratamento biológico e da dose de ozônio (2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>) no pós-tratamento do efluente de branqueamento no laboratório. (Barras de erros referem-se a ± 1 desvio padrão).

A maioria da cor é removida no início da ozonização, sendo que a eficiência de remoção não aumenta linearmente com o aumento da dose de ozônio (Zhou e Smith, 2002; Kreetachat et al., 2006). Após o estágio inicial de oxidação, a ação do ozônio é limitada pela oxidação parcial da matéria orgânica resultando em baixas remoções de DQO (Figura IV-3a) e de COT (Figura IV-3c), devido à formação de ácidos como o fórmico, acético e oxálico, que são muito resistentes à ozonização (Fontanier et al., 2006; Kreetachat et al., 2006).

A lignina também apresentou uma elevada remoção (Figura IV-3f), sendo que após a ozonização foi observado um aumento de remoção da ordem de 50%, devido à degradação dos compostos derivados de lignina em produtos de degradação menores que também resultaram na descoloração dos efluentes (Kreetachat et al., 2006).

Observou-se que o aumento da dose de ozônio para valores acima de 5 mmol L<sup>-1</sup> não foram acompanhados de aumento de remoção proporcional à dose aplicada, indicando que essa é a dose máxima a ser utilizada. Portanto, nas análises realizadas no efluente do TDH de 4 horas foram utilizadas apenas as doses de 2 e 5 mmol L<sup>-1</sup> (Tabela IV-3).

Tabela IV-3 – Remoção percentual dos parâmetros analisados após o tratamento biológico (TDH de 2 e 4 horas) e ozonização.

Amostra	Tratamento Biológico		Biológico + 2 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		Biológico + 5 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		Biológico + 10 mmol L <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>	
	TDH 2h	TDH 4h	TDH 2h	TDH 4h	TDH 2h	TDH 4h	TDH 2h	TDH 4h
DQO	66	62	68	63	70	64	72	N.A. <sup>1</sup>
DBO <sub>5</sub>	96	93	94	92	94	91	94	N.A. <sup>1</sup>
COT	59	48	66	61	69	68	65	N.A. <sup>1</sup>
Cor	13	2	54	43	70	64	80	N.A. <sup>1</sup>
Carboi- dratos	59	37	58	42	62	43	63	N.A. <sup>1</sup>
Lignina	27	18	62	60	71	68	75	N.A. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>N.A.: Não analisado

## Conclusões e Recomendações

A avaliação do tempo de detenção hidráulica mostrou que a maior parte da matéria orgânica (DQO e DBO<sub>5</sub>) é removida em duas horas, mas a

remoção continua a ser estatisticamente significativa até 12 horas de tempo de detenção hidráulica.

O tratamento com ozônio após o tratamento biológico com tempo de detenção reduzidos não apresentou resultados que justifiquem o seu uso como tratamento intermediário. Apesar do aumento da DBO<sub>5</sub>, isto não foi suficiente para justificar a realização de um tratamento biológico posterior, sendo que os valores permaneceram sempre abaixo de 30 mg L<sup>-1</sup>.

O pós-tratamento mostrou-se muito eficiente na remoção de cor e lignina, mas apresentou potencial limitado na remoção de DQO e COT.

### **Referências Bibliográficas**

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 1998.

BARR, T.A.; TAYLOR, J.M.; DUFF, S.J.B. Effect of HRT, SRT and temperature on the performance of activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. **Water Research**, Londres, v. 30, n. 4, p. 799-810, 1996.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, 2006. Disponível online em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 set. 2006.

EL-DIN, M.G.; SMITH, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. **Journal of Environmental Engineering and Science**, Ottawa, v. 1, n. 1, p. 45-57, 2002.

ESPLUGAS, S., MARCO, A., SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

FONTANIER, V.; FARINES, V.; ALBET, J.; BAIG, S. ; MOLINIER, J. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. **Water Research**, Londres, v. 40, p. 303-310, 2006.

KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, Londres, v. 31, n. 5, p. 1013-1020, 1997.

KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHASRI, C.; CHOMSURIN, C. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. **Journal of Hazardous Materials**, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 23 maio 2005.

MICROSOFT® OFFICE EXCEL 2003. Redmond. Copyright© Microsoft Corporation 1985-2003.

MÖBIUS, C.H.; CORDES-TOLLE, M. Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 2-3, p. 245-250, 1997.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. AMORIM, F. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. **O Papel**, São Paulo, v. 66, n. 3, p. 64-70, 2005.

NBR 6023. **Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2002.

OELLER, H.-J.; DEMEL, I.; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 2-3, p. 269-276, 1997.

WÖRSTER, H.E.; COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. Tratamento terciário de efluentes com ozônio, a partir de efluentes de fábricas de polpa kraft branqueada de eucalipto – um avaliação de laboratório. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 233-240, 1999.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. **Water Science and Technology**, Londres, v. 35, n. 2-3, p. 251-259, 1997.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: Process dynamics. **Journal of Environmental Engineering Science**, Ottawa, v. 1, p. 45-57, 2002.

### 3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No Capítulo 1 foi observado que para os parâmetros COT, cor, carboidratos e DQO a remoção foi proporcional à dose de ozônio aplicada e a dose de ozônio apresentou maior influência que pH e temperatura. Como temperatura e pH não apresentaram influência nos parâmetros DQO, DBO<sub>5</sub> e biodegradabilidade, a ozonização pode ser realizada sem nenhuma manipulação do efluente antes do mesmo ser enviado ao tratamento biológico. Mudanças de pH ou de temperatura implicariam custos com reagentes ou com sistemas de resfriamento.

No Capítulo 2, apesar do maior aumento da biodegradabilidade na ozonização ser conseguido em doses de 4 mmol L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, o aumento foi apenas pouco maior que o conseguido na dose de 0,7 mmol L<sup>-1</sup>, sendo esse o residual já presente no efluente. Além disso, o uso de doses mais elevadas de peróxido de hidrogênio apresenta desvantagem de residuais proporcionalmente mais elevados no efluente e que é tóxico aos microrganismos presentes no tratamento biológico, tornando necessária uma remoção desse residual que implica em custos com reagentes para esse fim.

No Capítulo 3 foi utilizada a ozonização como pré-tratamento ao tratamento biológico. Apesar dos resultados indicarem um aumento da remoção de DQO, COT, AOX, lignina e cor, as maiores remoções de DQO e COT, apesar de estatisticamente significativas, são pequenas quando se avalia o processo industrial como um todo, que está sujeito a variações maiores devido a problemas operacionais ou mesmo à espécie de eucalipto utilizado para a produção da celulose.

No Capítulo 4 foi avaliado o potencial do uso de ozônio como tratamento intermediário ao tratamento biológico. A remoção da matéria orgânica facilmente biodegradável foi realizada mediante tratamento biológico com TDH reduzido e os efluentes foram então submetidos à ozonização. Esperava-se a conversão de DQO em DBO<sub>5</sub>, porém os resultados observados mostraram um aumento da DBO<sub>5</sub>, aliado a uma ligeira remoção de DQO. O aumento da DBO<sub>5</sub> também não foi suficiente para justificar um tratamento biológico subsequente, pois os valores

permaneceram muito baixos, sempre menores que  $30 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  em todas as doses utilizadas de ozônio. O pós-tratamento com ozônio (tratamento terciário) foi muito eficiente na remoção de cor e lignina, sendo indicado se o objetivo for a remoção desses parâmetros. Com relação à remoção de DQO o potencial é limitado.

## ANEXOS

Anexo 1 – Resultados dos testes realizados com amostra coletada em agosto de 2005.

pH	Temperatura	Dose O <sub>3</sub> , mmol L <sup>-1</sup>	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> /DQO	COT, mg C L <sup>-1</sup>	Cor, mg Pt L <sup>-1</sup>	Carboidratos, mg glicose L <sup>-1</sup>	Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>
		0 <sup>a</sup>	712 <sup>a</sup>	155 <sup>a</sup>	0,22 <sup>a</sup>	371 <sup>a</sup>	159 <sup>a</sup>	64,1 <sup>a</sup>	5,54 <sup>a</sup>
10,9	35°C	2	690	168	0,24	359	147	62,4	1,84
		5	673	217	0,32	353	140	58,8	1,95
		10	632	259	0,41	347	127	56,1	1,84
		20	588	259	0,44	318	99	54,5	1,59
	70°C	2	703	147	0,21	375	147	58,6	0,96
		5	663	165	0,25	360	145	60,0	0,98
		10	599	251	0,42	348	117	56,7	0,71
		20	569	243	0,43	327	91	50,0	0,46
7	35°C	2	652	200	0,31	385	130	63,3	2,22
		5	614	175	0,29	366	124	59,9	2,84
		10	619	251	0,41	344	120	58,0	3,29
		20	578	234	0,40	309	89	54,7	3,47
	70°C	2	687	187	0,27	369	140	61,2	2,15
		5	669	179	0,27	343	131	63,2	2,21
		10	601	242	0,40	325	108	57,1	2,61
		20	592	235	0,40	295	67	53,7	1,66

<sup>a</sup>: Amostra original.

ANEXO 2 – Resultados dos testes realizados com amostra coletada em outubro de 2005.

Dose H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mmol L <sup>-1</sup>	Dose O <sub>3</sub> , mmol L <sup>-1</sup>	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> /DQO	COT, mg C L <sup>-1</sup>	Cor, mg Pt L <sup>-1</sup>	Carboidratos, mg glicose L <sup>-1</sup>	Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>
<b>0,7</b>	<b>0<sup>a</sup></b>	<b>1918<sup>a</sup></b>	<b>529<sup>a</sup></b>	<b>0,28<sup>a</sup></b>	<b>1029<sup>a</sup></b>	<b>574<sup>a</sup></b>	<b>114,5<sup>a</sup></b>	<b>12,9<sup>a</sup></b>
	<b>2</b>	1882	640	0,34	1086	463	105	5,82
	<b>5</b>	1789	737	0,41	1061	347	102	2,60
	<b>10</b>	1722	659	0,38	1017	337	98,1	1,93
	<b>20</b>	1611	590	0,37	966	324	93,7	1,91
<b>2</b>	<b>2</b>	1797	732	0,41	1071	495	112	6,85
	<b>5</b>	1786	697	0,39	1060	346	107	3,35
	<b>10</b>	1612	703	0,44	1009	205	103	2,44
	<b>20</b>	1605	651	0,41	977	144	-	2,55
<b>4</b>	<b>2</b>	1756	758	0,43	1045	414	109	6,30
	<b>5</b>	1671	736	0,44	1053	330	104	4,23
	<b>10</b>	1667	749	0,45	1005	182	99,0	2,85
	<b>20</b>	1505	566	0,38	962	163	92,7	2,34
<b>10</b>	<b>2</b>	1734	719	0,41	1054	396	116	8,34
	<b>5</b>	1712	710	0,41	1059	302	104	4,46
	<b>10</b>	1664	697	0,42	1051	218	96,9	3,38
	<b>20</b>	1546	624	0,40	998	154	95,1	2,82

<sup>a</sup>: Amostra original.

Anexo 3 – Resultados dos testes realizados com as amostras coletadas em janeiro de 2006.

	<b>DQO, mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></b>	<b>DBO<sub>5</sub>, mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></b>	<b>COT, mg C L<sup>-1</sup></b>	<b>Cor, mg Pt L<sup>-1</sup></b>	<b>Carboidratos, mg lactose L<sup>-1</sup></b>	<b>Lignina, mg fenol L<sup>-1</sup></b>	<b>AOX, mg L<sup>-1</sup></b>
<b>Controle</b>	<b>1133</b>	<b>315</b>	<b>530</b>	<b>658</b>	<b>139</b>	<b>14,3</b>	<b>13,9</b>
<b>Tratamento biológico</b>	449	8,5	166	779	41,6	10,2	5,85
	453	9,1	162	775	31,5	10,1	6,01
	425	9,1	166	746	33,0	-	-
	446	8,9	171	796	29,3	10,6	5,94
	439	7,4	172	799	26,7	10,4	6,64
	412	8,5	162	802	29,1	11,2	7,94
<b>2 mmol L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub></b>	<b>1102</b>	<b>361</b>	<b>494</b>	<b>616</b>	<b>135</b>	<b>11,8</b>	<b>13,0</b>
<b>2 mmol L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> + Tratamento biológico</b>	443	8,5	163	741	28,3	8,72	5,34
	435	11	158	721	27,0	8,75	5,66
	430	8,5	161	717	28,7	9,05	5,82
	441	6,6	164	727	34,6	9,27	5,58
	404	7,5	158	729	32,0	9,21	7,96
	402	8,5	163	740	31,6	9,90	5,81
<b>5 mmol L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub></b>	<b>1083</b>	<b>380</b>	<b>491</b>	<b>602</b>	<b>135</b>	<b>11,3</b>	<b>12,5</b>
<b>5 mmol L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> + Tratamento biológico</b>	393	14	151	661	27,3	8,06	4,39
	404	8,5	160	715	28,7	9,42	4,75
	416	12	149	-	26,5	-	-
	401	11	163	690	32,8	9,45	4,86
	424	11	159	704	35,4	9,58	4,77
	408	11	166	690	35,0	9,82	4,93