

JOSÉ EDUARDO ARAÚJO

**PROCESSOS DE TRATAMENTO TERCIÁRIO PARA  
REDUÇÃO DA DQO E COR DOS EFLUENTES DE UMA  
FÁBRICA INTEGRADA DE CELULOSE KRAFT  
BRANQUEADA E PAPEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2013

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

T

A663p  
2013

Araujo, José Eduardo, 1957-  
Processos de tratamento terciário para redução da DQO e cor dos  
efluentes de uma fábrica integrada de celulose kraft branqueada e papel /  
José Eduardo Araujo. - Viçosa, MG, 2013.  
xi, 55 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Cláudio Mudado Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Resíduos industriais. 2. Cor. 3. Indústria de celulose. 4. Papel -  
Indústria. 5. Água - Análise. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação  
Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9861

JOSÉ EDUARDO ARAÚJO

**PROCESSOS DE TRATAMENTO TERCIÁRIO PARA  
REDUÇÃO DA DQO E COR DOS EFLUENTES DE UMA  
FÁBRICA INTEGRADA DE CELULOSE KRAFT  
BRANQUEADA E PAPEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 26 de julho de 2013.

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Augusta Passos Rezende

---

Prof. Jorge Luiz Colodette

---

Prof. Cláudio Mudado Silva  
(Orientador)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha primeira professora **Maria Amélia de Barros** que, com a sua paciência, suportou a minha ansiedade em aprender rápido e tolerou a minha habitual intransigência diante de cada detalhe das novas descobertas. Dedico especialmente ao meu pai **Eduardo Cândido Araújo** (*in-memorian*) pelo exemplo de coragem e honestidade e, principalmente, pela defesa incondicional da verdade sem preocupar-se com as convenções sociais.

A dúvida é o principio da sabedoria. Aristóteles

## AGRADECIMENTOS

Aos meus filhos **Saullus e Yasmin** de cujas convivências tenho-me privado em função da necessidade de dedicação à vida profissional e aprimoramento dos estudos.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Cláudio Mudado Silva**, pela amizade, pelo permanente incentivo e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Robson S. Mendes e Anika Krueger** pelas valiosas ajudas prestadas nas etapas de revisão bibliográfica e ensaios laboratoriais, respectivamente.

E, sobretudo ao princípio inteligente, que tudo transforma permitindo a eclosão e desenvolvimento da vida, pois acredito que a organização e beleza do universo não podem ser obras do acaso.

## BIOGRAFIA

JOSÉ EDUARDO ARAÚJO, filho de Eduardo Cândido Araújo e Vicência Balbina de Araújo nasceu em 19 de junho de 1957 na cidade de Canápolis, Minas Gerais. Iniciou seus estudos na Escola Estadual Helvécio Alves Carneiro, no município de Monte Alegre de Minas (Fazenda Cascalho Rico).

Concluiu o primeiro e o segundo graus na Escola Estadual de Monte Alegre de Minas e o curso técnico profissionalizante em Química na ABRACEC – Associação Brasil Central de Educação e Cultura - Escola Técnica em Química de Uberlândia, Minas Gerais. Em 2004 graduou em Matemática – Licenciatura, pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. Em 2006 especializou-se em Química – Latu Sensu, pela Universidade Federal de Lavras – UFLA. De 2006 a 2007 Especializou-se em Tecnologia de Celulose e Papel – Latu Sensu pela Universidade Federal de Viçosa - UFV.

Trabalhou na Empresa CNT - Cia Níquel Tocantins (atual Votorantim Metais) - entre junho de 1980 e dezembro de 1982, na área de laboratório de Controle de Qualidade. Posteriormente, trabalhou na Empresa CST – Cia Siderúrgica de Tubarão (atual Arcelor Mittal) entre dezembro de 1982 e fevereiro de 1993, na área de laboratório de Águas e Meio Ambiente. Desde julho de 1993, trabalha na Empresa Suzano Papel e Celulose, onde atuou nas áreas laboratório de Análises Instrumentais e de Controle Ambiental, Assistência Técnica de Qualidade de Produtos e demandas de Clientes Externos. Atualmente é Assistente Técnico de Qualidade e Meio Ambiente na unidade de Mucuri - BA.

Em julho de 2011 ingressou no programa de pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel, da Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em julho de 2013.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
3.1 Coagulação e floculação .....	3
3.2 Flotação .....	8
3.2.1 Aspectos técnicos da flotação .....	9
3.2.2 Flotação por ar disperso.....	12
3.2.3 Flotação por ar dissolvido.....	15
3.3 Oxidação química.....	17
3.3.1 Ozonização.....	18
3.3.2 Dióxido de cloro.....	21
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
4.1 Efluentes .....	23
4.2 Tratamento estatístico.....	24
4.3 Equipamentos e metodologia .....	25
4.4 Testes laboratoriais .....	26
4.4.1 Ensaios de coagulação/floculação/flotação .....	26
4.5 Ensaios oxidativos.....	28
4.5.1 Ozonização.....	28
4.5.2 Dioxidação .....	29
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
5.1 Caracterização dos efluentes.....	30
5.2 Resultados dos ensaios de coagulação/floculação/flotação.....	30
5.2.1 Remoção de cor com uso de floculantes .....	30

5.2.2	Remoção da DQO com o uso de floculantes .....	33
5.3	Geração de lodo com uso de floculantes .....	35
5.4	Resultados dos ensaios com oxidantes .....	36
5.4.1	Remoção de cor com uso de oxidantes.....	36
5.4.2	Remoção de DQO com uso de oxidantes .....	38
5.5	Avaliação econômica dos tratamentos .....	42
5.5.1	Avaliação econômica dos tratamentos físico-químicos .....	43
5.5.2	Avaliação econômica dos tratamentos oxidativos .....	45
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Efeito da dosagem de sulfato de alumínio: a) Eficiência de remoção de turbidez. b) potencial zeta de bolhas e flocos.....	5
<b>Figura 2</b> - Efeito da dosagem de sulfato de alumínio e do pH no residual de óleo. ....	6
<b>Figura 3</b> - Efeito da dosagem de sulfato férrico e do pH no residual de óleo. ....	6
<b>Figura 4</b> - Comparação de diferentes coagulantes em termos de remoção de DQO. Dosagem dos coagulantes: $3\text{g L}^{-1}$ . DQO inicial: $2.380\text{ mg L}^{-1}$ ..	7
<b>Figura 5</b> - Efeito da dosagem do PAC na remoção de DQO de efluentes de indústria de celulose..	7
<b>Figura 6</b> - Modelo de colisão curvilínea, trajetória da partícula e da bolha de ar são afetadas por interações hidrodinâmicas e interpartículas. ....	10
<b>Figura 7</b> - Fenômeno de captura (colisão + adesão) de partículas de diâmetro $d_p$ por bolhas de diâmetro $d_b$ , dentro de um raio $r_c$ .....	11
<b>Figura 8</b> - Sistema de flotação por ar dissolvido - FAD- mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas.....	11
<b>Figura 9</b> - Sistema de flotação por ar disperso: agitador mecânico.....	13
<b>Figura 10</b> - Imagens de bolhas geradas pelo mesmo difusor. a) bolhas formadas por fluxo constante e estável de ar. b) bolhas formadas por fluxo oscilatório de ar. ....	14
<b>Figura 11</b> - Tanque de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) mostrando as zonas de contato e de separação. ....	15
<b>Figura 12</b> - Sistema FAD convencional, com recirculação de efluente passando pelo saturador .....	17
<b>Figura 13</b> – Equipamento para ensaio “ <i>jar test</i> .” .....	27
<b>Figura 14</b> – Equipamento Flotatest – Flotador de laboratório mostrando detalhes das conexões de ar, água, sequência de enchimento e nível de água. ....	28
<b>Figura 15</b> – Esquema do sistema gerador e aplicação de ozônio. ....	29
<b>Figura 16</b> - Geração de $\text{ClO}_2$ em laboratório.....	30
<b>Figura 17</b> – Tratamentos com floculantes para remoção de cor em efluente de baixa carga orgânica.....	32
<b>Figura 18</b> – Tratamentos com floculantes para remoção de cor em efluente de alta carga orgânica.....	32
<b>Figura 19</b> – Tratamentos com floculantes para remoção de DQO em efluente de baixa carga orgânica. ....	34

<b>Figura 20</b> - Tratamentos com floculantes para remoção de DQO em efluente de alta carga orgânica.....	34
<b>Figura 21</b> -Tratamentos com oxidantes para remoção de cor em efluente de baixa carga orgânica.....	37
<b>Figura 22</b> – Tratamentos com oxidantes para remoção de cor em efluente de alta carga orgânica.....	37
<b>Figura 23</b> – Tratamentos com oxidantes para remoção da DQO em efluente de baixa carga orgânica.....	39
<b>Figura 24</b> - Tratamentos com oxidantes para remoção da DQO em efluente de alta carga orgânica.....	40

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Valores do potencial de eletrodo-padrão de oxidantes químicos.....	18
<b>Tabela 2</b> – Coeficientes de variação – Cv (%), para as três replicatas, por nível de concentração e parâmetro medido .....	25
<b>Tabela 3</b> – Características físico-químicas médias dos efluentes testados.....	30
<b>Tabela 4</b> – Resumo dos tratamentos com floculantes (eficiência de remoção de cor) .....	33
<b>Tabela 5</b> – Resumo dos tratamentos com floculantes (eficiência de remoção DQO).....	35
<b>Tabela 6</b> – Geração de lodo, na consistência de 30%, no tratamento dos efluentes com uso de floculantes .....	35
<b>Tabela 7</b> – Resumo dos tratamentos com oxidantes (eficiência de remoção de cor) .....	38
<b>Tabela 8</b> – Resumo dos tratamentos com oxidantes (eficiência de remoção DQO).....	40
<b>Tabela 9</b> – Classificação da toxicidade aguda das amostras .....	41
<b>Tabela 10</b> – Avaliação de AOX e toxicidade dos tratamentos com dióxido de cloro .....	42
<b>Tabela 11</b> – Composição geral dos custos.....	43
<b>Tabela 12</b> – Custos relativos dos tratamentos físico-químicos.....	45
<b>Tabela 13</b> – Custos relativos dos tratamentos oxidativos .....	46
<b>Tabela 14</b> – Resumo geral do desempenho técnico e econômico dos tratamentos testados, considerando os efluentes de alta carga orgânica, nas dosagens consideradas ótimas .....	46

## RESUMO

ARAÚJO, José Eduardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Processos de Tratamento Terciário para Redução da DQO e Cor dos Efluentes de uma Fábrica Integrada de Celulose Kraft Branqueada e Papel.** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Coorientadoras: Ann Honor Mounteer e Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho.

O presente trabalho apresenta uma comparação técnica e econômica de vários tipos de tratamento terciário para remoção da DQO e cor nos efluentes provenientes de tratamento biológico, de uma fábrica integrada de celulose kraft branqueada e papel. Foram realizados testes laboratoriais para dois tipos de tratamento: físico-químico (coagulação/floculação/flotação) e oxidação. Como floculantes utilizaram-se sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , policloreto de alumínio (PAC), cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e como oxidantes foram testados ozônio ( $\text{O}_3$ ) e dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). O tratamento físico-químico com sulfato de alumínio apresentou-se como a melhor alternativa. Na dosagem ótima de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  obteve-se uma média de 84% de remoção de cor, com um custo de remoção estimado em  $0,24 \text{ US\$ kg}^{-1}$  e 56% de redução da DQO, resultando num custo de remoção de  $0,49 \text{ US\$ kg}^{-1}$  e geração de lodo de  $0,34 \text{ kg m}^{-3}$  de efluente tratado. Com a utilização de PAC e cloreto férrico, encontrou-se uma dosagem ideal de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Embora tenham apresentado excelentes desempenhos tanto na remoção de cor quanto na redução da DQO, o PAC e cloreto férrico resultaram em custos significativamente mais elevados. Nos tratamentos oxidativos, com ozônio e dióxido de cloro, foram obtidos baixos desempenhos nas condições testadas, tornando estes tratamentos pouco competitivos sob os aspectos técnicos e econômicos. Na avaliação econômica, constatou-se que o tratamento físico-químico, com uso do sulfato de alumínio, na dosagem de  $600 \text{ mg L}^{-1}$ , foi a alternativa que apresentou a melhor relação custo-benefício e, portanto, a mais viável economicamente.

## ABSTRACT

ARAÚJO, José Eduardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013. **Tertiary Treatment Processes to reduce COD and Color from a Bleached Kraft Pulp and Paper Integrated Mill.** Advisor: Cláudio Mudado Silva. Co-advisors: Ann Honor Munteer and Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho.

The present work presents a technical and economical comparison among several tertiary treatments for COD and color removal of a bleached kraft pulp and paper mill secondary effluent. Lab tests were carried out simulating two treatments: conventional physico-chemical (coagulation/flocculation/flotation) and oxidation. Flocculants used were aluminum sulfate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Aluminum polychloride (PAC) and ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ). For oxidation tests it was used ozone ( $\text{O}_3$ ) and Chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ). The best physico-chemical treatment option was the use of aluminum sulfate with an optimum dosage of  $600 \text{ mg L}^{-1}$  which provided a color removal of 84% and a cost of  $0.24 \text{ US\$ kg}^{-1}$  of color and a COD reduction of 56% resulting in a estimated cost of  $0.49 \text{ US\$ kg}^{-1}$ . It also resulted in a sludge generation of  $0,34 \text{ kg m}^{-3}$  of treated effluent. Although the use of PAC and  $\text{FeCl}_3$  resulted in excellent performance with a lower dosage ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ), the costs were much higher than the aluminum sulfate. Both oxidative processes tested present very low performance to reduce color and COD in the tested conditions and therefore not technically and economically feasible.

## 1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes para adequação aos padrões legais de lançamento, tem sido uma grande preocupação das empresas, particularmente da indústria de celulose e papel, que geram grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e presença de cor. Além do estrito cumprimento da legislação ambiental, outro aspecto igualmente importante é a imagem da empresa junto à opinião pública, clientes e sociedade de uma maneira geral, cada vez mais atentos e exigentes, principalmente devido ao fácil acesso às informações divulgadas nas mídias.

A indústria de celulose e papel é uma grande consumidora de água. Além do consumo em todas as etapas do processo, a água é utilizada na lavagem de máquinas, tubulações e pisos e incorporada também, aos produtos e resíduos gerados. O consumo médio de água na indústria de celulose brasileira era de aproximadamente  $110 \text{ m}^3$  por tonelada de celulose seca ao ar ( $110 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ ) na década de 1970. Na atualidade, este consumo varia entre  $30 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$  e  $60 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ , tendo havido uma grande redução no período, mas ainda representa um volume muito expressivo de efluentes a serem tratados antes do lançamento nos corpos receptores (MOUNTEER *et al.*, 2005).

O lançamento de efluentes também passou a ser considerado um assunto de interesse econômico após a promulgação da Lei 9433/97, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos. No ano seguinte, foi promulgada a Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998 que dispõe sobre sanções penais e administrativas para condutas e ações que degradem o meio ambiente, o que levou as empresas a incluírem a pauta meio ambiente nas suas decisões.

As indústrias de celulose e papel, de uma maneira geral, utilizam sistemas de tratamento de efluentes compostos por:

- a) tratamento preliminar para remoção de sólidos grosseiros;
- b) tratamento primário para remoção de sólidos suspensos, ajuste de pH e temperatura;
- c) tratamento secundário para remoção de matéria orgânica (normalmente medidas pela Demanda Química de Oxigênio - DQO e pela Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO<sub>5</sub>) e de outros compostos tóxicos (indicados pelo AOX) e por ensaios de toxicidade do efluente;
- d) tratamento terciário.

Dentre os tipos de tratamentos citados, a etapa mais crítica e também a mais estudada é o tratamento secundário, principalmente os processos biológicos, por lodos ativados e as lagoas aeradas, que também são os tipos de tratamento mais utilizados pela indústria de celulose e papel.

O tratamento terciário tem por objetivo remover os poluentes ainda presentes no efluente, remanescentes dos tratamentos anteriores. Esta etapa raramente é empregada na indústria de celulose e papel, pois, normalmente, o tratamento secundário é suficiente para atender aos padrões de descarte exigidos pela legislação ambiental. No entanto, os tratamentos convencionais (preliminar, primário e secundário) citados anteriormente, não são eficazes para a remoção de cor dos efluentes; o que faz com que estes efluentes, mesmo atendendo aos padrões legais para o lançamento, apresentem aspecto de coloração escura e quando lançados no corpo receptor são facilmente percebidos, por inspeção visual, influenciando diretamente a opinião pública e a imagem da empresa na comunidade.

Vários tipos de tratamentos terciários tem sido propostos, principalmente, para remoção de compostos recalcitrantes e cor dos efluentes industriais. Dentre eles destacam-se processos oxidativos avançados – POA, filtração, adsorção em carvão ativado, resinas de troca iônica e físico-químicos. Os POA, apesar de muito promissores pela sua eficiência, tem se tornado inviáveis e, portanto, pouco utilizados devido ao elevado custo. Os processos de filtração, adsorção e resinas de troca iônica, além de custo elevado, possuem limitações devido às características físico-químicas e volume dos efluentes industriais. Os processos físico-químicos, apesar do custo do tratamento e grande geração de lodo, vem sendo mais extensivamente utilizados, particularmente pela indústria de celulose e papel.

Neste trabalho, avaliou-se duas alternativas de tratamento terciário para redução da cor real dos efluentes de uma fábrica integrada de celulose Kraft branqueada e papel. Foram empregados processos físico-químicos (coagulação/floculação/flotação) e processos químicos oxidativos. Ao final, apresentou-se a melhor alternativa sob os pontos de vista técnico e econômico.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo geral do presente estudo foi testar e comparar diversos tipos de tratamentos terciários para redução da DQO e da cor de efluentes de uma fábrica integrada de celulose kraft branqueada e papel, após tratamento biológico em lagoas aeradas, seguidas de reatores MBBR – Moving Bed Biofilm Reactors.

### **2.2. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do estudo foram:

- a) Avaliar a eficiência do tratamento físico-químico com o uso dos floculantes sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), policloreto de alumínio (PAC) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), para redução da DQO e da cor utilizando testes de bancada laboratorial;
- b) Avaliar a eficiência do tratamento oxidativo com uso de ozônio ( $\text{O}_3$ ) e dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), para redução da DQO e da cor dos efluentes em testes laboratoriais.

## **3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA**

### **3.1 Coagulação e floculação**

Partículas coloidais em suspensão em efluentes tipicamente possuem cargas negativas em suas superfícies. O porte das partículas coloidais é tal que as forças eletrostáticas, que são repulsivas, acabam por prevalecer perante as forças atrativas. Este saldo de forças repulsivas explica o movimento browniano existente nas suspensões coloidais (METCALF & EDDY, 2003).

Coagulação é o processo de desestabilização das partículas coloidais de forma a permitir que ocorra seu crescimento como resultado de colisões interpartículas. No caso da flotação, a coagulação também visa promover a desestabilização de partículas coloidais com vistas à sua adesão às bolhas formadas que, segundo Han & Dockko (1998), também possuem cargas negativas.

De acordo com Edzwald (2010), a coagulação é essencial para reduzir as interações repulsivas entre partículas ou flocos e bolhas, e ainda, flocos com baixos potenciais zeta podem ser produzidos pela coagulação utilizando algumas substâncias químicas. A neutralização das cargas de colóides tende a proliferar as colisões entre bolhas e partículas. Para Al-shamarani *et al.*, (2002), um pré-tratamento químico do efluente é essencial para uma boa eficiência no processo de flotação.

Após a desestabilização química da suspensão coloidal, tende-se a provocar o crescimento dos flocos o que resultará no aumento da eficiência dos mecanismos de colisão entre bolhas e flocos, algo especialmente desejado quando o tamanho das partículas presentes é muito pequeno (EDZWALD, 2010).

A coagulação consiste de fenômeno químico e de fenômeno físico e pode ser realizada, dentre outros agentes coagulantes, por sais de alumínio e de ferro e por agentes poliméricos tais como o PAC – cloreto de poli alumínio (Poly Aluminium Chloride). O primeiro fenômeno consiste da hidrolisação do coagulante formando espécies hidrolisadas com carga positiva. O fenômeno físico consiste na etapa de transporte das espécies hidrolisadas para haver contato com as partículas em suspensão (DI BERNARDO & DANTAS, 2005a).

Diversos fatores interferem nos dois fenômenos supracitados, como pH do meio, tempo e intensidade da agitação de mistura, concentração dos coagulantes usados, tipo de coagulante, dentre outros menos importantes.

O pH é um fator considerado importante e diretamente relacionado à eficiência da coagulação. Este fato está diretamente relacionado tanto à química dos coagulantes, suas reações no meio aquoso e espécies hidrolisadas predominantes, quanto à variação na carga superficial de colóides presentes no efluente (carga superficial dependente da concentração de prótons). A concentração do coagulante na solução também influi nas espécies que irão predominar, o que, em última instância, influenciará na eficiência da coagulação (DI BERNARDO & DANTAS, 2005a).

Em ensaios realizados por (SILVA FILHO, 2009), utilizando PAC para tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes, observou-se que a melhor condição de coagulação/floculação ocorreu entre os pH 6,0 e 7,0, onde foram obtidas redução de cor de de 46 a 84% e remoção de DQO de 51%, utilizando dosagens de PAC de 1.323 a 2.268 mg L<sup>-1</sup>.

Han & Docko (1998) testaram o coagulante sulfato de alumínio em vários valores de pH e também a diversas dosagens, chegando a interessantes resultados na remoção de caulinita expressa em termos de turbidez (Figura 1), esses autores encontraram significativa variação da eficiência do seu sistema de flotação por ar dissolvido quando testados pH, dose do coagulante e tempo de mistura rápida do coagulante. Em seus ensaios com água a uma turbidez padrão, a eficiência do sistema aumentou com o aumento da dose do coagulante até uma dose de aproximadamente 4 mg L<sup>-1</sup>. A partir de, cerca de, 5 mg L<sup>-1</sup>, a eficiência do sistema começou a decrescer, o que de acordo com os autores pode ser explicado por uma diminuição do potencial zeta dos flocos formados que anteriormente eram mais positivos (Figura 1). O potencial zeta é uma medida da magnitude das cargas eletrostáticas presentes nas superfícies das partículas coloidais e seu conhecimento fornece informações importantes sobre as interações repulsivas entre as partículas.

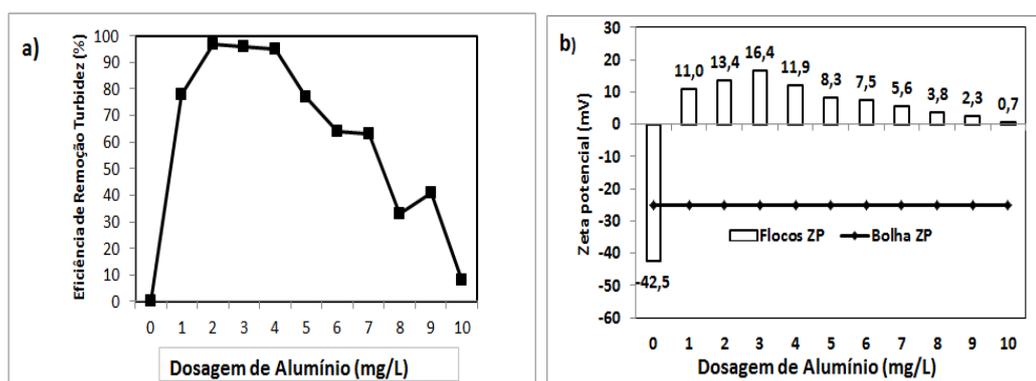


Figura 1 - Efeito da dosagem de sulfato de alumínio na: a) Eficiência de remoção de turbidez. b) potencial zeta de bolhas e flocos. Fonte: Adaptado de: Han & Dockko, (1998, p. 465)

Grande dependência do processo de coagulação em relação ao pH do meio e a dose de coagulante (Figuras 2 e 3) também pode ser notada na flotação de efluentes contendo emulsões óleo-água (AL-SHAMARANI *et al.*, 2002).

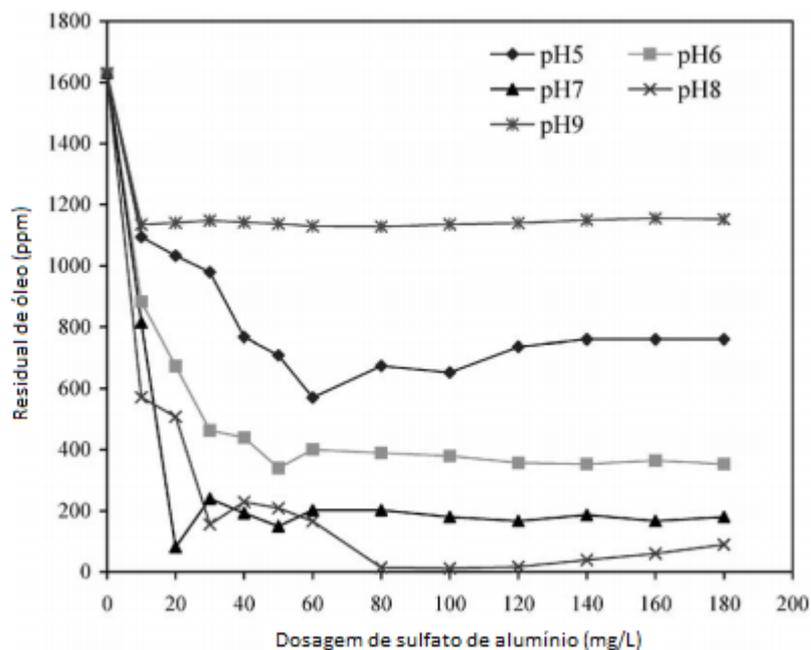


Figura 2 - Efeito da dosagem de sulfato de alumínio e do pH no residual de óleo  
 Fonte: Al-Shamarani *et al.*, (2002, p. 1505)

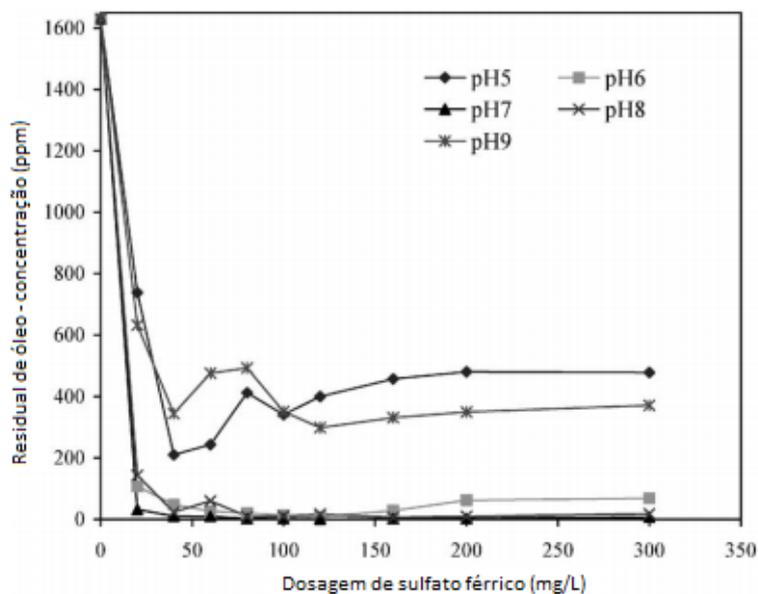


Figura 3 - Efeito da dosagem de sulfato férrico e do pH no residual de óleo. Fonte: Al-Shamarani *et al.*, (2002, p. 1505)

Diversos sais metálicos podem ser utilizados para promover a coagulação de soluções. Srivastava *et al.*, (2005), compararam a eficiência do sulfato de alumínio, sulfato férrico e do cloreto de polialumínio (PAC) na coagulação de efluente de

indústria de papel (Figuras 4 e 5). Estes autores justificam a razão do ensaio de coagulação utilizando o cloreto de polialumínio (PAC) devido a este coagulante possuir um maior número de espécies multivalentes e por isso ser, teoricamente, mais apto a coagular e precipitar moléculas de lignina presentes no efluente com a utilização de menores doses. De fato, Lindstöm (1980) já havia demonstrado a maior eficiência de sais de cátions multivalentes na coagulação de lignina.

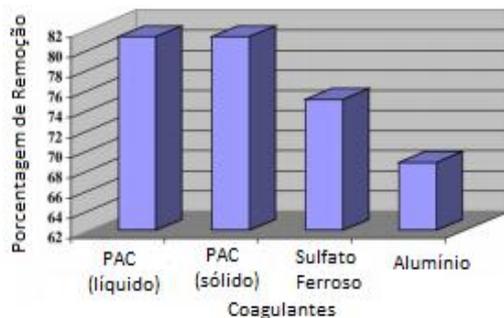


Figura 4 - Comparação de diferentes coagulantes em termos de remoção de DQO. Dosagem dos coagulantes: 3g/L. DQO inicial: 2380mg L<sup>-1</sup>. Fonte: Srivastava *et al.*, (2005, p.22).

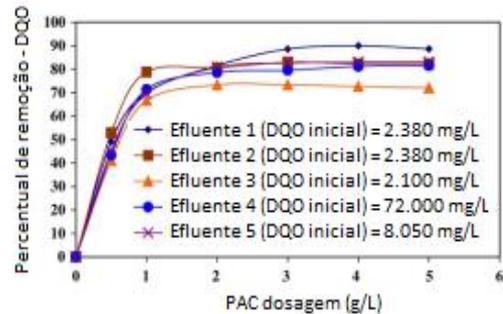


Figura 5 - Efeito da dosagem do PAC na remoção de DQO de efluentes de indústria de celulose. Fonte: Srivastava *et al.*, (2005, p.22).

Os tempos e gradientes de velocidade de coagulação (agitação rápida) e de floculação também foram avaliados em alguns trabalhos (AL-SHAMARANI, JAMES & XIAO, 2002; HAN & DOCKKO, 1998; QUARTAROLI, 2012). Utilizando como coagulante o cloreto de polialumínio (PAC), Quartaroli (2012), usando um sistema de flotação por ar disperso para pós-tratamento de efluente de indústria de celulose e papel tratado por sistemas de lodos ativados, obteve remoções de até 38% em DQO, 69% em cor e 67% em turbidez para diferentes gradientes de mistura e tempos de floculação.

### 3.2 Flotação

Flotação é um processo utilizado para separar partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida baseado na introdução de um gás (geralmente ar atmosférico) na forma de bolhas na massa líquida. Estas bolhas se aderem às partículas reduzindo assim sua densidade e elevando-as até a superfície, onde são recolhidas.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), mesmo partículas com densidade superior à da água podem ser carreadas para a superfície e aquelas com densidade menor podem ter sua flotação facilitada.

Existem diversos sistemas de flotação no mercado, alguns com base na dissolução de ar no meio líquido, outros com base na aplicação ou dispersão direta de ar por meio de agitação ou injeção de bolhas de ar no meio e ainda alguns com base em reações eletrolíticas no meio líquido (TOREM & CASQUEIRA, 2003; AISSE, JÜRGENSEN *et al.*, 2001).

Assim como são diversas as técnicas de flotação, também são diversas as aplicações do sistema. Torem & Casqueira (2003) enfatizam a utilidade do sistema na remoção de metais pesados em efluentes industriais. A separação de cloreto de potássio de uma solução contendo outros minerais utilizando o processo de flotação é avaliada por Cao *et al.*, (2011), Hanotu *et al.*, (2012) e Henderson *et al.*, (2008) avaliaram a viabilidade de uso de flotação para a recuperação de algas. Já o uso de flotação na separação de emulsões óleo-água foi descrito por diversos autores (AL-SHAMARANI *et al.*, (2002); SANTANDER *et al.*, (2011). Edzwald (2010) cita, ainda, sua aplicabilidade com bons resultados no tratamento de águas contendo partículas de baixa densidade. Diversos outros estudos e autores citam ou demonstram sua aplicabilidade em tratamento e pós-tratamento dos mais diversos efluentes tais como esgoto doméstico (AISSE *et al.*, (2001); JORDÃO & PESSÔA, (2011) e efluente de indústrias de celulose e papel (STOICA *et al.*, (2009); QUARTAROLI, 2012).

A flotação é especialmente aplicada no tratamento de efluentes para a separação de material em suspensão e para a remoção de materiais oleosos do meio líquido e, segundo Metcalf & Eddy (2003), uma das principais vantagens da flotação sobre a sedimentação é que partículas leves e pequenas que demorariam para sedimentar podem ser mais rapidamente removidas pela flotação.

### 3.2.1 Aspectos técnicos da flotação

A flotação é um processo que envolve as fases líquido, sólido e gasoso. A remoção de materiais em suspensão decorre, principalmente, da interação entre as bolhas de ar introduzidas e o material suspenso, resultando num agregado ou floco menos denso e que tende a emergir à superfície do meio formando uma espécie de espuma ou lodo (também chamada de espuma) que pode ser coletado por raspagem.

No que tange a interação entre bolhas e partículas, alguns fatores são de especial interesse tanto nas características das partículas que se pretende retirar do meio líquido, quanto de características das bolhas formadas.

Para entender como as características próprias das partículas e das bolhas produzidas interferem no processo de flotação, primeiro deve ser entendido que o processo ocorre em três estágios. Inicialmente deve acontecer uma colisão entre partículas e bolhas, em seguida as partículas devem ser aderidas às bolhas e, por último, deve haver uma suspensão estável do aglomerado (DAI *et al.*, 1998).

O sucesso do processo de flotação depende da eficiência obtida em cada uma das etapas descritas anteriormente, por isso a importância de se compreender o funcionamento de cada uma destas etapas.

Edzwald (2010) explica que existem diversos mecanismos combinados para a ocorrência da colisão entre partículas e bolhas. Interações de origem hidrodinâmica (proveniente da movimentação dos fluidos), tal como a interceptação e sedimentação gravitacional de partículas em bolhas, interações interpartículas são usadas em modelos explicativos do fenômeno de colisão e adesão de partículas (Figuras 6 e 7) Ainda de acordo com Edzwald (2010), o mecanismo prevalecente de colisão e ligação entre as bolhas e as partículas varia de acordo com o tamanho das mesmas. Em sistemas em que são produzidas bolhas maiores (de tamanho característico da ordem de 100µm ou maiores), as interações de origem hidrodinâmica ganham maior importância relativa na etapa de colisão e em sistemas com produção de bolhas menores, forças de superfície ganham maior relevância.

Por serem de pequeno alcance as forças de superfície possuem menor influência no processo de colisão (DAI *et al.*, 1998). Dentre estas forças de superfície estão incluídas forças de caráter eletrostático (repulsivas e/ou atrativas), van der Waals e de caráter hidrofóbico existentes entre as bolhas e as partículas (EDZWALD, 2010; HAN & DOCKKO, 1998).

O aumento de área superficial proporcionado pela diminuição do tamanho individual das bolhas, além de conferir maior importância à atuação destas forças de superfície, também é considerado fator de aumento da probabilidade de colisão entre partículas e bolhas e é especialmente útil no caso de tratamento de suspensões diluídas (PONASSE *et al.*, 1998; SANTANDER *et al.*, 2011).

Outro fator considerado importante é o grau de hidrofobicidade da partícula que é relevante nos fenômenos de colisão e adesão das partículas, isto porque a tensão superficial da água tende a expulsar estas partículas hidrofóbicas do líquido promovendo a adesão da partícula na bolha de ar.

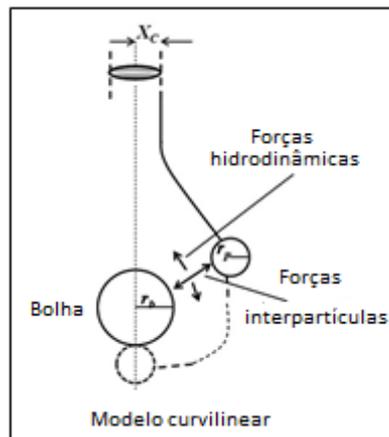


Figura 6 - Modelo de colisão curvilínea, trajetória da partícula e da bolha de ar são afetadas por interações hidrodinâmicas e interpartículas. Fonte: Edzwald (2010, p.2090)

As interações prevaletentes na adesão de partículas à bolhas também estão intimamente relacionadas ao tamanho das bolhas formadas.

No caso de bolhas e partículas maiores (de tamanho característico da ordem de  $100\mu\text{m}$  ou maiores), a hidrofobicidade da partícula é o que implica em maior ou menor grau de adesão à bolha (EDZWALD, 2010). O grau de hidrofobicidade está relacionado com propriedades físico-químicas de interfaces entre as superfícies, tais como a natureza e a ligação entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido (MONTE & PERES, 2004).

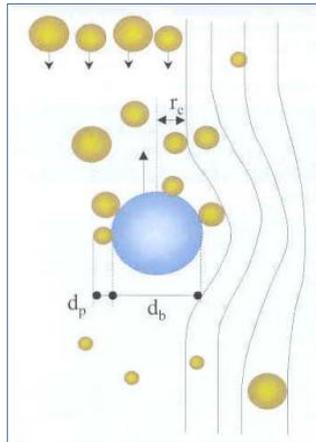


Figura 7 – Fenômeno de captura (colisão + adesão) de partículas de diâmetro  $d_p$  por bolhas de diâmetro  $d_b$ , dentro de um raio crítico  $r_c$ . Fonte: TESSELE *et al.*, 2004.

Na interação entre bolhas e partículas menores (entre 10 e 100 $\mu\text{m}$ ), um número de mecanismos foram propostos para descrever tais interações (Figura 8) incluindo nucleação de bolhas na superfície sólida, aprisionamento ou oclusão de microbolhas ascendentes em flocos e colisão e adesão de bolhas com partículas (HENDERSON *et al.*, 2008).

Os mecanismos 2 e 3 (Figura 3) não dependem das características interfaciais mas das características físicas de flocos e bolhas (TESSELE & RUBIO 2004 )

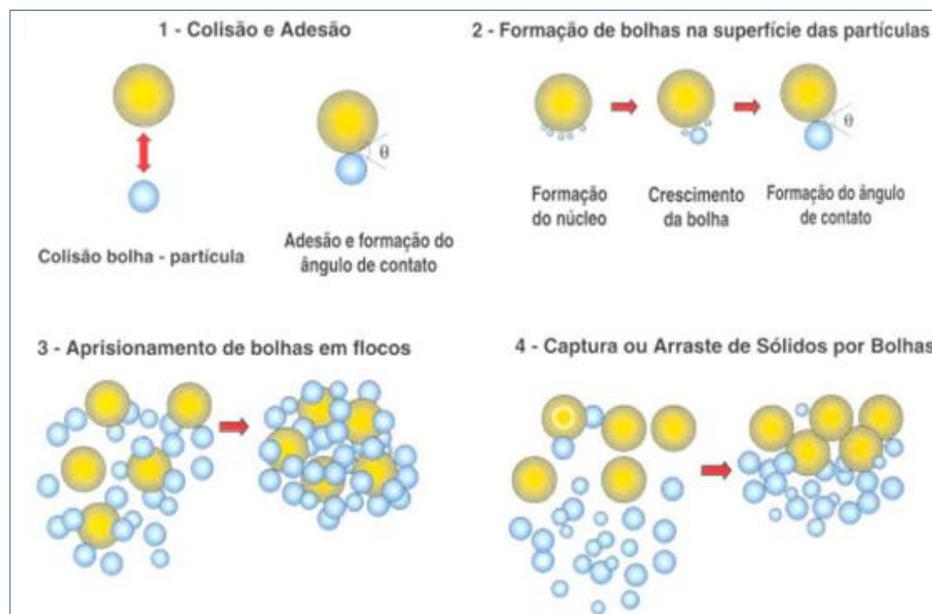


Figura 8 – Sistema de Flotação por Ar Dissolvido - FAD - Mecanismos de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas. Fonte: Adaptado de TESSELE & RÚBIO, 2004.

Tanto as microbolhas de ar quanto as partículas pertencentes ao sistema coloidal possuem potenciais zeta negativos, portanto, para viabilizar a adesão entre estas microbolhas de ar e partículas e evitar que ao se aproximarem seja gerado uma força repulsiva, é antes necessário promover uma redução da magnitude da barreira eletrostática existente entre elas (HAN & DOCKKO, 1998).

Com o uso de coagulação previamente ao processo de flotação, é possível neutralizar as cargas negativas das partículas e assim produzir bolhas e partículas de cargas opostas, o que produziria atração eletrostática. Em condições ideais os flocos produzidos devem ter pequenas cargas ou próximas de zero para que as forças eletrostáticas possam também ser pequenas ou próximas de zero e assim forças atrativas podem prevalecer (van der Waals e forças hidrofóbicas) (EDZWALD, 2010).

Coagulantes químicos são usados para promover melhores condições de adesão entre bolhas e flocos ou bolhas e partículas, e a eficiência destes coagulantes depende de fatores tais como pH, dosagem e tipo de coagulante usado.

Explorada a importância do tamanho das bolhas e os diferentes mecanismos atuantes em cada caso, é importante notar que o tamanho das bolhas geradas está relacionado ao sistema de geração das mesmas. Faixas de tamanhos de bolhas características de sistemas de flotação por ar disperso são citadas por autores, 700-1500 $\mu\text{m}$  (RUBIO *et al.*, 2002), 770-1520 $\mu\text{m}$  (DAI *et al.*, 1998). Faixas de valores menores são citadas como obtíveis em sistemas de flotação por ar dissolvido, tais como 10-100 $\mu\text{m}$  (EDZWALD, 2010), 40-60 $\mu\text{m}$  (ZLOKARNIK, 1998).

De forma geral, os sistemas de flotação compreendem mecanismos de introdução de bolhas no meio líquido, sistema coletor de espuma e sistema de recirculação de efluente, mais detalhes serão abordados conforme apresentados os tipos de sistemas de flotação.

Os sistemas de flotação podem ser diferenciados pela forma pela qual as bolhas de ar são geradas. São diversas as formas utilizadas para introduzir bolhas de ar nos tanques de flotação, dentre elas, as mais desenvolvidas técnicas são aquelas baseadas na dissolução de ar (FAD – Flotação por Ar Dissolvido) e as baseadas na dispersão de ar na massa líquida.

### 3.2.2 Flotação por ar disperso

A flotação por ar disperso promove a introdução direta das bolhas de ar no meio líquido. Isto pode ser obtido por duas formas: injeção direta de ar com a utilização de compressor e difusores no meio líquido ou por meio de agitação direta, neste caso um rotor age como uma bomba forçando o fluido através de suas aberturas e criando um vácuo em seu interior (Figura 9), o vácuo cria um movimento de ar até a base do eixo vertical e por consequência gera a sua mistura com o fluido (METCALF & EDDY, 2003; SANTANDER *et al.*, 2011).

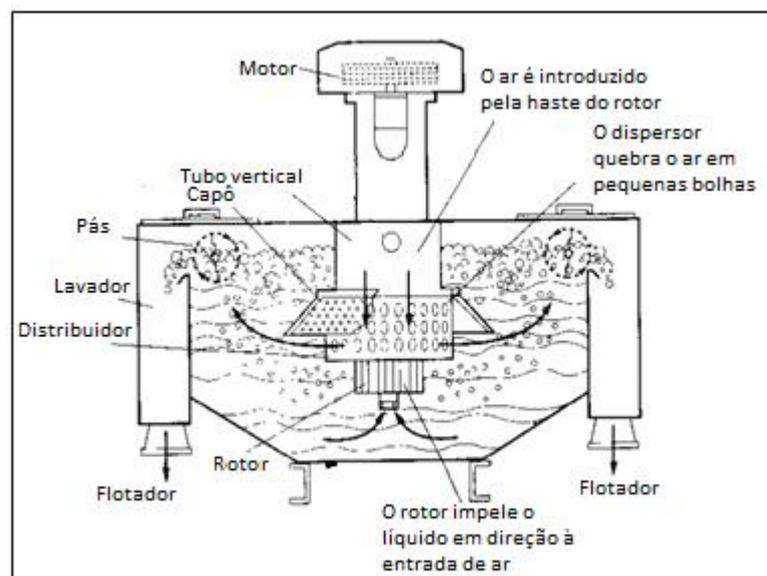


Figura 9 - Sistema de flotação por ar disperso: agitador mecânico. Fonte: Adaptado de: Metcalf & Eddy (2003, p. 421).

Comparando com outros métodos de flotação, este é o método de menor consumo energético, porém como desvantagem apresenta a dificuldade na produção de bolhas de ar pequenas (HANOTU *et al.*, 2012). Neste sistema de flotação e utilizando a combinação de compressor e dispersores, o diâmetro das bolhas formadas depende, principalmente, dos tamanhos dos poros do dispersor (TOREM & CASQUEIRA, 2003).

A possibilidade de redução do tamanho das bolhas mediante redução do tamanho dos poros dos difusores (quando utilizados) enfrenta problemas de ordem prática para a fabricação de difusores com poros suficientemente pequenos e também um aumento de custos relacionados as maiores pressões de bombeamento do ar

necessárias devido ao aumento das perdas de energia por fricção nos poros. Além destes impedimentos, Hanotu *et al.*, (2012) argumentam que, mesmo utilizando dispersores com poros suficientemente finos, as bolhas acabam adquirindo volume para que as forças de empuxo e forças proporcionadas pelo jato de ar sejam suficientes para promover seu descolamento no difusor de ar.

RUBIO *et al.*, (2002) enfatizam que esse sistema é comumente utilizado em processamento de minerais e na indústria de petróleo e que outros sistemas são mais frequentemente utilizados em sistemas de tratamento de efluentes. No entanto, novas técnicas de geração de bolhas, sem a necessidade de dissolução do ar no meio líquido, têm sido pesquisadas com o intuito de produção de bolhas menores e assim aumentar o leque de aplicabilidade da flotação por ar disperso. O uso de uma variação no sistema de injeção de ar no meio líquido testada por Santander *et al.*, (2011), flotando emulsões óleo/água, é capaz de produzir bolhas de tamanho médio (100-600 $\mu$ m) e o uso de osciladores de fluxo de ar (Figura 10) tentam evitar o fenômeno de crescimento de bolhas em difusores de ar com menores tamanhos de poros (microflotação por ar disperso) (HANOTU *et al.*, (2012).

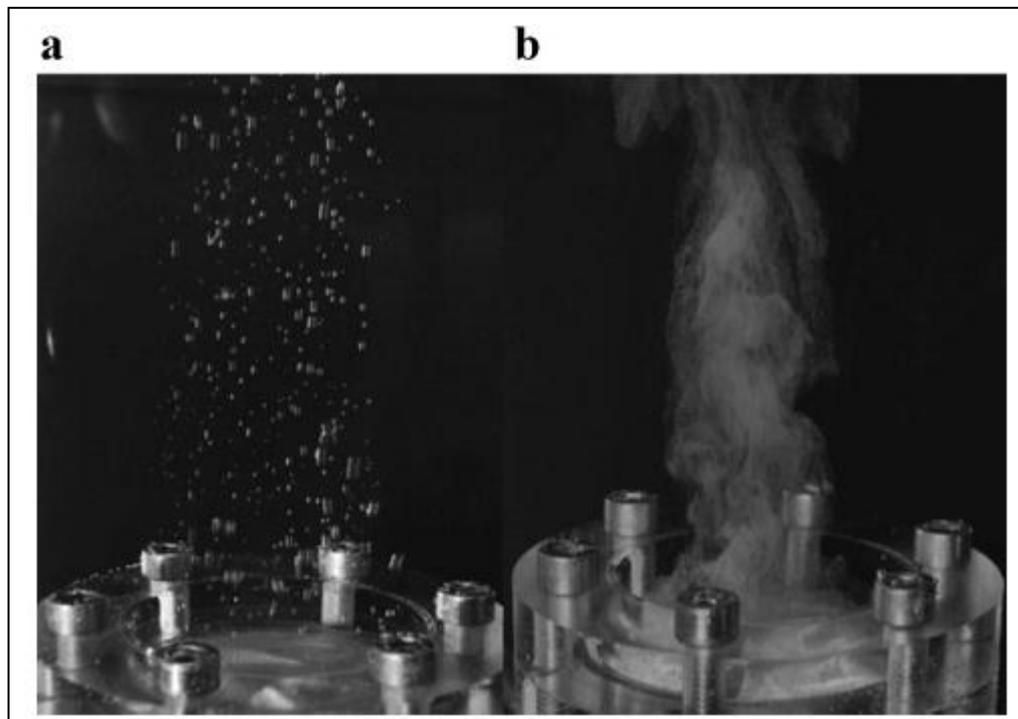


Figura 10 - Imagens de bolhas geradas pelo mesmo difusor. a) bolhas formadas por fluxo constante e estável de ar, b) bolhas formadas por fluxo oscilatório de ar. Fonte: Hanotu *et al.*, (2012, p.1667).

### 3.2.3 Flotação por ar dissolvido

Os sistemas de flotação por ar dissolvido são compostos por sistemas mais complexos para a introdução do ar no meio líquido, introdução esta que não é feita de forma direta. Os tanques de flotação por ar dissolvidos podem ser separados em duas zonas (Figura 11), a primeira zona é chamada de zona de contato e é separada da segunda zona, a de separação, por uma barreira física, geralmente um defletor (EDZWALD, 2010).

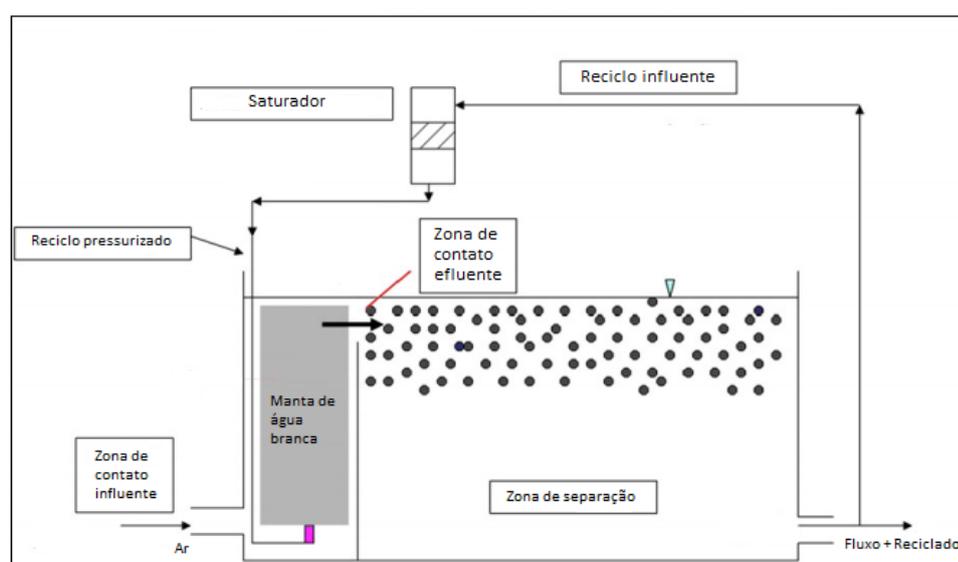


Figura 11 - Tanque de flotação por ar dissolvido (FAD) mostrando as zonas de contato e de separação. Fonte: Adaptado de: Edzwald (2010, p.2080)

Em sistemas de flotação por ar dissolvido – FAD convencional (Figura 12), o ar é dissolvido em meio líquido em uma unidade chamada de saturador, câmara de saturação ou vaso de dissolução de ar. O ar é injetado nesta unidade enquanto o líquido se encontra sob pressões elevadas, de 400 a 600 kPa (EDZWALD, 2010).

Ressalta-se que a solubilidade de gases em meio líquido é, dentre outros fatores, diretamente dependente da pressão a que está exposto. Sob altas pressões esta solubilidade tende a aumentar, de fato Edzwald (2010) calcula que a solubilidade do ar na água a 20°C e pressão de 500 kPa seja de 130 mg L<sup>-1</sup>, contra apenas 24 mg L<sup>-1</sup> em condições de pressão atmosférica (101 kPa).

Em seguida, este líquido pressurizado é liberado na zona de contato do tanque de flotação por meio de bicos ou bocais. A variação na pressão proporcionada pela

pressurização seguida pela exposição a condições de pressão atmosférica gera o desprendimento do ar na forma de minúsculas bolhas, no fenômeno chamado de cavitação (AISSE *et al.*, 2001). A cavitação é um fenômeno que ocorre em um líquido quando a velocidade de escoamento é tão elevada que a pressão cai abaixo da pressão de vapor, o que provoca vaporização e o conseqüente aparecimento de bolhas no interior do fluxo.

Segundo Edzwald (2010), o tamanho das bolhas é influenciado pela diferença de pressão proporcionado pelo vaso de saturação seguida pela liberação à pressão atmosférica e por mecanismos naturais de crescimento das bolhas, em especial pelo efeito de coalescência existente entre as bolhas.

A pressurização do afluente pode ser feita em vazão total, parcial ou na recirculação do efluente. Segundo Aisse *et al.*, (2001), a flotação por ar dissolvido com pressurização total do efluente é utilizada quando o efluente a ser clarificado possui material em suspensão que possa ser submetido a intensa agitação, enquanto que é aconselhável que efluentes que possuam partículas ou flocos em suspensão mais frágeis sejam submetidos ao processo de flotação por ar dissolvido com pressurização parcial ou do efluente recirculado.

Este sistema é, segundo Rubio *et al.*, (2002), o método de flotação mais utilizado no tratamento de efluentes industriais, que parece ser congruente com as afirmações de Edzwald (2010), quanto a possibilidade de remoção de partículas mais finas e não necessariamente hidrofóbicas do efluente.

Como já explorado anteriormente, as microbolhas geradas por este processo possuem cargas elétricas em suas superfícies, assim como as partículas em tamanho coloidal o possuem. Por isso, Edzwald (2010), enfatiza a necessidade de acoplamento de um pré-tratamento do efluente, composto por etapa de coagulação e floculação.

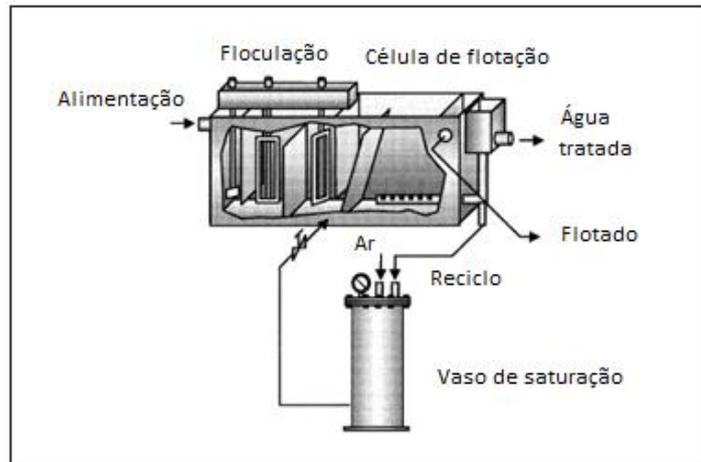


Figura 12 - Sistema FAD convencional, com recirculação de efluente passando pelo saturador. Fonte: Adaptado de: Rubio *et al.*, (2002, p. 143).

Outro benefício obtido a partir da coagulação e floculação prévia do efluente é o aumento do tamanho dos flocos, facilitando assim a ocorrência de colisões com as bolhas.

### 3.3 Oxidação química

A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. Enquanto uma substância perde elétrons, ou seja, sofre oxidação, outra substância recebe elétrons, isto é, sofre redução. O poder de um oxidante ou redutor pode ser medido pelo potencial de eletrodo da substância (Tabela 1).

Processos oxidativos podem ser utilizados para provocar a oxidação e até a redução da matéria orgânica a dióxido de carbono e água ou, ao menos, promover sua transformação em produtos menos complexos. Estes processos levam a uma redução na produção de resíduos podendo destruir efetivamente os poluentes orgânicos e não simplesmente transferi-los de fase.

São diversos os agentes oxidantes utilizados em tratamento de efluentes, sendo utilizados com fins de redução de carga orgânica, aumento de biodegradabilidade e desinfecção. No geral, estes agentes oxidantes possuem ação sobre matéria orgânica biodegradável e também sobre compostos orgânicos refratários, compostos estes que tipicamente permanecem após tratamento biológico (METCALF & EDDY, 2003).

Tabela 1 - Valores do potencial de eletrodo-padrão de oxidantes químicos (adaptado de Di Bernardo e Dantas, 2005b p.1161).

Oxidante	Meia-reação de redução	E <sup>0</sup> (V)
Cloro	$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Hipoclorito	$\text{ClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Tricloroamina (meio ácido)	$\text{NH}_3\text{Cl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$	1,40
Dióxido de cloro (meio ácido)	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	1,71
Ozônio (meio ácido)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Ozônio (meio básico)	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24

### 3.3.1 Ozonização

O ozônio é um gás instável e que, por isso, deve ser produzido no local de uso. É um gás incolor com odor pungente e facilmente detectável, uma vez que a concentrações de 0,02 a 0,05 mg L<sup>-1</sup> já pode ser percebido. Possui solubilidade de 570 mg L<sup>-1</sup> a 20°C (30 vezes superior à do oxigênio) (DI BERNARDO & DANTAS, 2005b). É altamente corrosivo e tóxico (USEPA, 1999).

O ozônio se decompõe espontaneamente quando em contato com a água. Em uma complexa e ainda não entendida reação que pode ser iniciada por diversas substâncias, entre elas por íons OH<sup>-</sup>, íons férricos e até substâncias húmicas. Nestas reações ocorre a formação intermediária de radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) e a decomposição do O<sub>3</sub> a O<sub>2</sub>. (GLAZE, 1987; GLAZE *et al.*, 1987). Segundo a USEPA (1999) para cada mol de O<sub>3</sub> podem ser produzidos até 1,5 mols de radicais livres de hidroxila.

Entre os agentes químicos com maior poder de oxidação estão o ozônio (O<sub>3</sub>) e o radical hidroxila (OH<sup>•</sup>). O Ozônio pode reagir diretamente com um composto ou pode formar radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>), por isso diz-se que o ozônio pode agir por via direta ou por via indireta. Estes caminhos diferentes levam a formação de diferentes produtos e suas reações intermediárias são governadas por diferentes cinéticas. Portanto, é possível a ocorrência da oxidação de matéria orgânica via ozônio molecular (reação direta – predominante em baixos valores de pH) ou devido à ação

do radical hidroxila (reação indireta – predominante em altos valores de pH) (GOTTSCHALK *et al.*, 2000).

A via direta, ou seja, oxidação por ozônio molecular ( $O_{3(aq)}$ ), é relativamente mais lenta quando comparada à via indireta, isto é, por meio de radicais hidroxila livres ( $OH^{\bullet}$ ). No entanto, a concentração de ozônio no meio aquoso durante o processo de ozonização é relativamente maior do que a dos radicais hidroxila (USEPA, 1999). Outro fato interessante é a seletividade do ozônio molecular, que pode proporcionar menores dosagens durante o tratamento, ao passo que os oxidantes mais reativos (radicais  $OH^{\bullet}$ ) podem ser largamente consumidos nos processos oxidativos (BILA, 2005).

As tarefas associadas à utilização de ozônio em tratamento de efluentes são, segundo Gottschalk *et al.*, (2000, p.30):

- Transformação de compostos tóxicos (mesmo ocorrendo em relativa baixa concentração);
- Oxidação parcial de substâncias refratárias, aplicada com a intenção de melhorar tratamento biológico subsequente, por meio de uma melhoria na biodegradabilidade do efluente;
- Remoção de cor.

Em alguns casos, efluentes tratados biologicamente ainda contêm significativa presença de cor, microorganismos, substâncias recalcitrantes, alguma presença de substâncias biodegradáveis e de sólidos suspensos. Em se tratando de efluentes de indústrias de celulose, é comum a presença de compostos que conferem cor ao efluente, dentre eles a lignina (THOMPSON *et al.*, 2001).

Tipicamente, compostos que conferem cor ao efluente, tal como a lignina, possuem ligações insaturadas (MÄNTTÄRI *et al.*, 2008) que são facilmente quebradas pelo ozônio por via direta (GLAZE, 1987; GOTTSCHALK *et al.*, 2000; MÄNTTÄRI *et al.*, 2008).

Em unidades industriais, fatores como consumo energético e de oxigênio devem ser considerados na análise da opção por ozonização como parte do tratamento de efluentes.

A total mineralização da carga orgânica exclusivamente via ozonização, via de regra, não é economicamente viável, por isso a combinação da ozonização com outros processos é recomendada. Reduções nos custos do processo de ozonização têm sido conseguidas com base na utilização de combinações de sistema de

ozonização e sistemas biológicos, sendo recomendada a adoção de sistemas multiestágio para maior exploração do efeito de mineralização parcial de orgânicos gerados pela ozonização (GOTTSCHALK *et al.*, 2000).

Avanços nos processos e tecnologias de geração de ozônio têm resultado em progressiva redução dos custos de sua fabricação. Segundo Gottschalk *et al.*, (2000), existem diversos métodos para geração de ozônio, porém realmente importantes para aplicações de bancada e de larga escala são os métodos de descarga elétrica (método Corona) e o de eletrólise da água (ou método eletroquímico).

Desenvolvido em meados do século XIX, o método Corona é baseado na aplicação de um diferencial de potencial elétrico entre dois eletrodos separados por uma corrente de oxigênio ou ar seco. O processo é capaz de decompor a molécula de O<sub>2</sub> em radicais O•, que podem reagir com moléculas de O<sub>2</sub> e formar ozônio (O<sub>3</sub>) (SANTANA, 2005). Ainda segundo este autor, o método apresenta baixa eficiência, pois o arco voltaico usado para promover a dissociação de moléculas de oxigênio também promove a dissociação de moléculas de ozônio.

No processo eletrolítico, ocorre oxidação da molécula de água no ânodo, ocorrendo formação de radicais oxigenados e posteriormente de O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>. A formação eletroquímica de ozônio permite, por ocorrer em uma interface sólido/líquido, que o ozônio formado se desloque no meio de forma a evitar sua decomposição a O<sub>2</sub> em decorrência da aplicação de energia (SANTANA, 2005).

Lopes (2010) cita ser crescente a utilização de ozônio em plantas de tratamento de efluentes industriais, o que o autor atribui ao aumento das exigências de padrões de lançamento de efluentes. Já a utilização da ozonização especificamente em efluentes de indústrias de celulose tem se mostrado eficiente na descoloração, na oxidação de compostos refratários, remoção de toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente (ALMEIDA *et al.*, 2004; MÄNTTÄRI *et al.*, 2008; RAMOS, *et al.*, 2009).

Em estudo de bancada com efluente tratado previamente em processo de precipitação química, Ramos *et al.*, (2009) testando dois tempos de ozonização e mantendo a concentração de ozônio em 30 mg L<sup>-1</sup> no reator, constataram redução na demanda química de oxigênio, aumento da demanda bioquímica de oxigênio e consequente aumento na biodegradabilidade do efluente – valores aumentaram em até 4 vezes (expresso na relação entre DBO<sub>5</sub>/DQO).

Mänttari *et al.* (2008) chegaram a resultados semelhantes quando tratando por ozonização o filtrado de efluentes de indústria de celulose e papel. A maior dose de ozônio aplicada foi de  $1200 \text{ mg L}^{-1}$  e foram verificados reduções de cor, turbidez, concentração de lignina e demanda química de oxigênio, sendo que houve aumento da DBO do efluente.

Silveira (2009), aplicando doses de 50 a  $1000 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$  a efluente de indústria de celulose e papel tratado por lodos ativados, alcançou aumento em termos de DBO de até 47%, redução na DQO do efluente em até 30% e aumento na biodegradabilidade do efluente (expresso na relação entre  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ ) de até 84%. Em estudo semelhante, Lopes (2010) encontrou, testando a ozonização a uma dose de  $50 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ , redução média de 32% em termos de DQO, 20% em termos de Carbono Orgânico Total (COT), 75% na concentração de lignina e 53% na cor do efluente que já havia sido previamente tratado biologicamente.

### 3.3.2 Dióxido de cloro

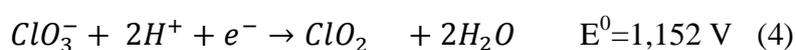
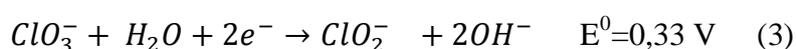
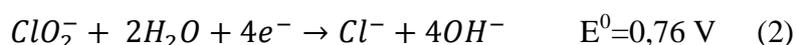
O dióxido de cloro é considerado um efetivo agente oxidante. É muito utilizado no tratamento de água como agente desinfetante e como pode ser visto na Tabela 1, o  $\text{ClO}_2$  possui alto potencial oxidante. Trata-se de um composto neutro de cloro, e diferentemente do gás cloro, o dióxido de cloro, não sofre hidrólise na água, permanecendo como gás dissolvido, o que se torna uma grande vantagem deste oxidante uma vez que sua reatividade independe do pH (DI BERNARDO e DANTAS, 2005b).

Pode ser utilizado no tratamento de água para abastecimento público ou residuária, podendo ser utilizado como desinfetante ou oxidante em estágio de pré-oxidação e pós-oxidação (AISSE *et al.*, 2003).

Devido ao fato de ser explosivo, quando sob pressão e em concentrações maiores que 10%, o dióxido de cloro deve ser, semelhantemente ao ozônio, gerado no local onde será utilizado. Por mais que seja altamente solúvel em água, quando aplicado em altas concentrações em solução aquosa, seu escape da solução pode gerar atmosfera com concentrações acima daquela considerada crítica (10%) (USEPA, 1999).

Uma característica que atribui vantagem no uso do dióxido de cloro em detrimento de outros oxidantes à base de cloro é a sua capacidade de oxidar outras

substâncias, através de um mecanismo de transferência de um único elétron, onde o  $\text{ClO}_2$  é reduzido a clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), sem produção de hipoclorito ou cloro gasoso (CHERNICHARO *et al.*, 2000), o que, em se tratando de processos de desinfecção de água para consumo, propicia reduzida formação de subprodutos organoclorados quando comparado com outros oxidantes a base de cloro (LAPOLLI *et al.*, 2005). A seguir mostram-se as principais meia reações de oxidação e os respectivos potenciais de eletrodo-padrão (USEPA, 1999; DI BERNARDO & DANTAS, 2005b):



Segundo Di Bernardo e Dantas (2005b), em água há predomínio da formação de clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ). Ainda de acordo com estes autores, de 50 a 70% do dióxido de cloro reage a clorito e cerca de 30% reage a clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), todos estes íons são considerados subprodutos da aplicação do dióxido de cloro. No entanto o íon clorito é formado, principalmente em pH neutro e alcalino, sendo este um dos principais problemas com o uso de  $\text{ClO}_2$  no tratamento de efluentes, devido ao potencial aumento da toxicidade.

Outros subprodutos podem ser formados, dentre eles compostos organo-halogenados (DI BERNARDO & DANTAS, 2005b), compostos estes suspeitos de serem prejudiciais a saúde humana. Duas das vantagens do dióxido de cloro frente a outros oxidantes a base de cloro são o fato de apesar de propiciar a formação de compostos organoclorados (em inglês, chloro-organic compounds) medidos como AOX, só ocorre a formação de trihalometanos (em inglês, trihalometanes – THM) caso existam íons brometo ou cloreto presentes no efluente e o fato de também não reagir com amônia para a formação de cloroaminas (LI *et al.*, 1996; KATZ *et al.*, 1994) .

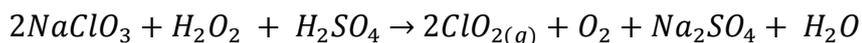
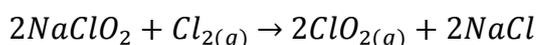
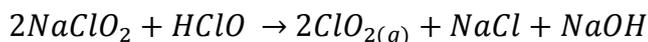
Estudando a desinfecção, por dióxido de cloro, de esgoto doméstico tratado por lodos ativados em aeração prolongada, Lapolli *et al.*, (2005) constataram redução na cor e na demanda química de oxigênio do efluente tratado. Neste estudo foram aplicadas doses até  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de dióxido de cloro em um tempo de retenção variando

de 5 a 30 min, e as máximas reduções de cor e de DQO obtidas foram de 79 PtCo (53% de redução) e 29 mg L<sup>-1</sup> (26% de redução), respectivamente.

Expressiva redução na cor de efluente de indústria têxtil foi percebida por Edwards (2000) usando dosagens de até 30 mg de ClO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 45 minutos. Além disso, o dióxido de cloro também foi testado para desinfecção de efluentes (KATZ *et al.*, 1994; LAPOLLI *et al.*, 2005; NARKIS *et al.*, 1995), apresentando, em geral, boa performance já a baixas concentrações, exceto quando testado com efluente rico em material suspenso (NARKIS *et al.*, 1995).

Como dito anteriormente, o dióxido de cloro deve ser gerado no local onde será utilizado, Di BERNARDO & DANTAS (2005b) citam quatro principais métodos para geração do dióxido de cloro, sendo três deles baseados, respectivamente, nas reações do clorito de sódio com ácido hipocloroso (reação 1), gás cloro (reação 2) e ácido hipocloroso (equação 3), e um último método baseado na reação de clorato de sódio com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico (reação 4).

Uma lista dos principais geradores comerciais de dióxido de cloro e seus princípios de funcionamento pode ser encontrada em USEPA (1999, p.148).



## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Efluentes**

Foram coletadas amostras dos efluentes da lagoa aerada e da saída da lagoa de polimento de uma estação de tratamento de efluentes – ETE, proveniente de uma fábrica integrada de celulose e papel.

Inicialmente as amostras foram caracterizadas para se conhecerem as suas características físico-químicas médias e respectivas cargas orgânicas, avaliando-se os seguintes parâmetros:

- pH;
- DQO – Demanda química de oxigênio;
- DBO<sub>5</sub> – Demanda bioquímica de oxigênio;
- Cor real;
- SST – Sólidos suspensos totais;

A seguir os efluentes foram classificados como alta carga (maior que 600 mg L<sup>-1</sup>) e baixa carga (menor que 500 mg L<sup>-1</sup>) com base na concentração de DQO.

Para verificar a aplicabilidade do tratamento físico-químico, foram realizados testes de jarros “*jar-test*” dos efluentes, utilizando-se repetições em três replicatas para cinco níveis de concentração de sulfato de alumínio – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 400, 600, 800, 1.000 e 1.200 mg L<sup>-1</sup>, correspondendo a (2,3; 3,5; 4,7; 5,9 e 7,0 mmol Al L<sup>-1</sup>), respectivamente. Os efluentes resultantes do tratamento foram analisados em laboratório quanto aos parâmetros DQO, cor real e SST.

## 4.2 Tratamento estatístico

As análises estatísticas e os gráficos foram realizados através do programa Office Excel 2010 (Microsoft Corporation, 2010, EUA). Para cada nível de concentração do “*jar-test*” foram calculadas a média aritmética ( $\bar{X}$ ), o desvio padrão ( $S$ ) e, a partir destes dados, foi calculado o coeficiente de variação ( $Cv$ ), expresso em percentagem da média, para as replicatas. Os resultados obtidos no laboratório indicaram uma boa repetibilidade, com variações consideradas normais para este tipo de metodologia. O grau de precisão dos resultados analíticos foi determinado através da análise do coeficiente de variação. O  $Cv$ , por ser uma medida de dispersão, é uma ferramenta bastante útil para especificar com certa eficiência a precisão dos resultados experimentais. Usualmente é expresso como percentagem da média, sendo um número dado pela seguinte fórmula:

$$Cv = 100 \cdot \frac{S}{\bar{X}}$$

A Tabela 2 mostra os  $Cv$  obtidos para cada um dos níveis de concentração de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dos parâmetros medidos.

Tabela 2 – Coeficientes de variação –  $Cv$  (%), para as três replicatas, por nível de concentração e parâmetro medido.

Nível de concentração		Coeficientes de variação		
$Al_2(SO_4)_3$ $mg L^{-1}$	$mmol Al L^{-1}$	$Cvs$ (%)		
		DQO	cor real	SST
400	2,3	0,8	2,2	11,1
600	3,5	0,8	3,9	8,3
800	4,7	1,3	0	0,9
1.000	5,9	1,3	4,3	8,6
1.200	7,0	4,4	12,5	2,9

Conforme pode ser observado na Tabela 2, os  $CV$ s mostraram-se muito baixos, para a maioria dos parâmetros e níveis de concentração de  $Al_2(SO_4)_3$  testados. Para testes laboratoriais, usualmente, um  $CV$  menor que 5% é considerado como bom. No entanto, existe divergência entre os diversos autores sobre a classificação dos coeficientes de variação. De acordo com Pimentel (2000), para experimentos de campo, um coeficiente de variação inferior a 10% é classificado como baixo, indicando que o experimento possui uma elevada precisão, entre 10% e 20% os  $CV$ s são considerados médios, implicando em boa precisão, e de 20% a 30% são classificados como altos, significando baixa precisão e acima de 30% são tidos como muito altos, indicando baixíssima precisão. Adotando-se esta classificação, apenas a variável cor real ao nível de 1.200  $mg L^{-1}$  (7,0  $mmol Al L^{-1}$ ), apresentou um  $CV$  considerado como médio e todos os demais são considerados baixos.

Estes resultados indicam que o método físico-químico é estatisticamente adequado para obtenção de resultados com boa precisão na remoção da DQO, cor e avaliação de SST dos efluentes.

### 4.3 Equipamentos e metodologia

As medições de pH foram realizadas através de um pH-metro (Digimed modelo DM 21), calibrado com soluções padrão de 6,86 e 9,00, de acordo com a metodologia estabelecida por Standard Methods 4500-H<sup>+</sup> B.

A DQO foi determinada pelo método colorimétrico, com refluxo fechado (5220D, APHA, 1998). A DQO representa a quantidade de matéria orgânica

oxidável por um forte oxidante químico, o dicromato de potássio, em meio ácido. O consumo de dicromato é convertido em oxigênio equivalente.

A DBO<sub>5</sub> foi determinada pelo método Winkler modificado (referência 5210B, APHA, 2005). A DBO<sub>5</sub> representa a quantidade de matéria orgânica biodegradável em uma amostra de efluente. Ocorre uma degradação oxidativa da matéria orgânica presente na amostra, realizada através de microrganismos aeróbios que utilizam o oxigênio presente no meio, durante um período definido de tempo em uma temperatura definida. Usualmente, define-se como padrão, o período de cinco dias e a temperatura de 20°C.

A cor real foi determinada pela leitura da absorbância da amostra medida em 465nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Hach, Loveland, EUA), após filtração da amostra (método H5. P, CPPA, 1975) e ajuste do pH em  $7,6 \pm 0,1$ . A absorbância é convertida em unidades de cor, comparando-se à solução padrão de cloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto.

Para a determinação dos SST foi empregado o método gravimétrico utilizando filtro de fibra de vidro, conforme descrito no Standard Methods (referência 2540 D), com secagem da amostra a 103 ~ 105 °C até peso constante.

Na determinação do AOX adotou-se o método coloumétrico com prévia adsorção dos halogênicos orgânicos, em carvão ativado, de elevada pureza, em solução de ácido nítrico com nitrato de sódio, seguida de calcinação em forno utilizando-se o equipamento Thermo Euroglass ECS 2000.

Nos testes de toxicidade aguda foi utilizado o sistema Microtox com a bactéria luminescente *vibrio fischeri*, em ensaios com duração de 30 min. Os resultados são expressos como Concentração Específica - CE 50, sendo esta a concentração da amostra que causa 50% de efeito tóxico (inibição de bioluminescência da bactéria), nos organismos testados.

#### **4.4 Testes laboratoriais**

##### **4.4.1 Ensaios de coagulação/floculação/flotação**

Os ensaios iniciais para definição das dosagens e avaliação de variabilidade dos testes de coagulação/floculação foram realizados em laboratório empregando-se um *jar test* de bancada, mostrado na Figura 13, com regulador eletrônico de

velocidade de 15 a 180 rotações por minuto – RPM.

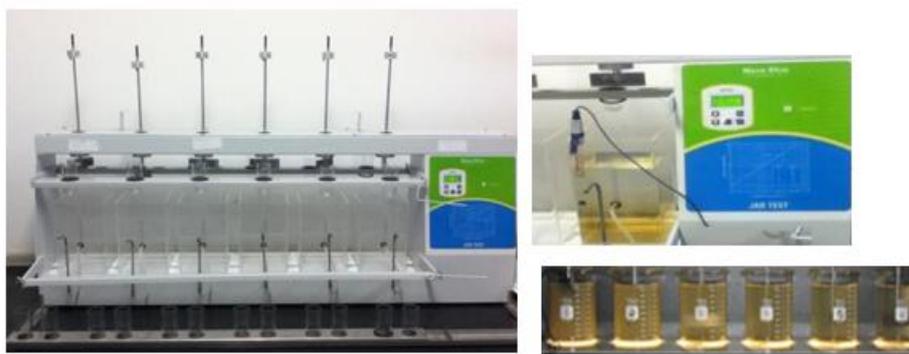


Figura 13 – Equipamento para ensaio *jar test*. Fonte: Autoria própria.

A seguir foram realizados testes de coagulação/floculação/flotação com os efluentes de baixa e alta carga. Os agentes coagulantes utilizados foram:

- Sulfato de alumínio –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- Cloreto férrico –  $\text{FeCl}_3$ ,
- Policloreto de alumínio – PAC de fórmula geral  $\text{Al}_n(\text{OH})_m \text{Cl}_{3n-m}$

Os testes foram realizados com concentrações variando entre 200 e 1.200 mg  $\text{L}^{-1}$  (1,2 e 7,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) com uma velocidade de agitação de 150 rotações por minuto – RPM e tempo de agitação de 30 segundos. Optou-se pela correção do pH dos efluentes para a faixa de trabalho de  $6,4 \pm 0,2$ , em todos os ensaios, utilizando-se solução de NaOH ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tendo em vista tratar-se de um tratamento terciário e a importância de manutenção do pH de lançamento dos efluentes para evitar impactos no corpo receptor. Embora os estudos conduzidos por AL-SHAMARANI *et al.*, (2002) demonstrem a influência do pH nos processos de floculação/flotação, o objetivo dos testes foi obter o melhor desempenho, mantendo-se o pH próximo da faixa neutra. Por outro lado, a correção do pH, representa um custo adicional que deve ser considerado na análise econômica.

Utilizou-se um flotor de laboratório, tipo flotatest, da marca Nova Ética, conforme mostrado nas Figuras 14 (a, b, c) empregando-se a técnica de flotação por ar dissolvido. O equipamento é composto por três jarros de acrílico, com capacidade de dois litros cada, um marcador digital de velocidade (Figura 14 b). Cada jarro possui uma haste giratória para promover a coagulação/floculação e um orifício na base para entrada de água saturada com ar para a flotação. A câmara de pressurização/saturação (Figura 14 c) possui uma entrada de água e outra de ar comprimido, além de um manômetro, válvula reguladora de pressão e registros para

regular a entrada de água e ar durante a recirculação (Figura 14 a). O ar é fornecido por meio de um compressor.



Figura 14 – Equipamento flotatest – flotador de laboratório mostrando detalhes das conexões de ar, água, sequência de enchimento e nível de água. Fonte: Autoria própria (adaptado do catálogo do equipamento).

## 4.5 Ensaios oxidativos

Nestes ensaios foram utilizadas duas técnicas distintas: ozonização e dioxidação. Foram testados os efluentes de baixa e de alta carga. Tendo-se em vista redução dos custos, não foi realizada correção do pH dos efluentes nos ensaios oxidativos. Assumiu-se esta condição, apesar da indicação do ajuste de pH ser um requisito recomendado na literatura pesquisada. Após aplicação dos produtos, o pH dos efluentes variou entre 6,2 e 7,2.

### 4.5.1 Ozonização

Os efluentes foram submetidos a oxidação química, utilizando-se o ozônio gerado em laboratório a partir de oxigênio puro em um reator (Sumitomo Precision Products, Modelo SG01A, Japão). O fluxo da mistura de oxigênio e ozônio foi ajustado em  $1 \text{ L min}^{-1}$  e a concentração de ozônio ajustada para o valor entre 10 e  $12 \text{ mg min}^{-1}$ . A quantificação do ozônio foi realizada por iodometria, borbulhando-se o gás durante 3 minutos em um frasco contendo 20 mL de KI  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  e 480 mL de água destilada (Figura 15). Imediatamente após o borbulhamento titula-se a solução com tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado. As doses utilizadas de ozônio variaram entre 5 e  $285 \text{ mg L}^{-1}$

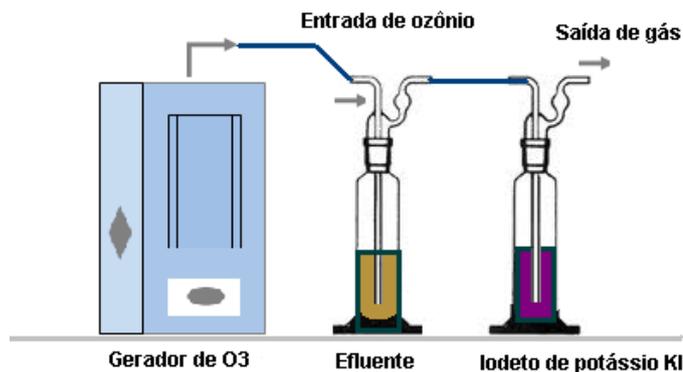


Figura 15 – Esquema do sistema gerador e aplicação de ozônio. Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.2 Dioxidação

Na dosagem de dióxido de cloro -  $\text{ClO}_2$ , utilizou-se o produto gerado em laboratório através da reação do clorito de sódio com ácido sulfúrico diluído, conforme proposto pela metodologia do Standard Methods (4500- $\text{ClO}_2$  B. Iodometric Method). Para quantificação do  $\text{ClO}_2$  utiliza-se o princípio de que o  $\text{ClO}_2$  libera iodo de uma solução de iodeto de potássio acidificada com ácido acético ou ácido sulfúrico. A seguir, o iodo liberado é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , utilizando-se amido como indicador. A concentração de  $\text{ClO}_2$  como cloro ativo, é determinada através da equação:

$$\text{mg ClO}_2 \text{ como Cl}_2/\text{mL} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35.45}{\text{mL amostra titulada}}$$

Onde:

A = mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizado para titular a amostra;

B = ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizado na titulação da prova em branco;

N = Normalidade do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

A Figura 16 mostra o esquema de geração de dióxido de cloro, conforme proposto nesta metodologia.

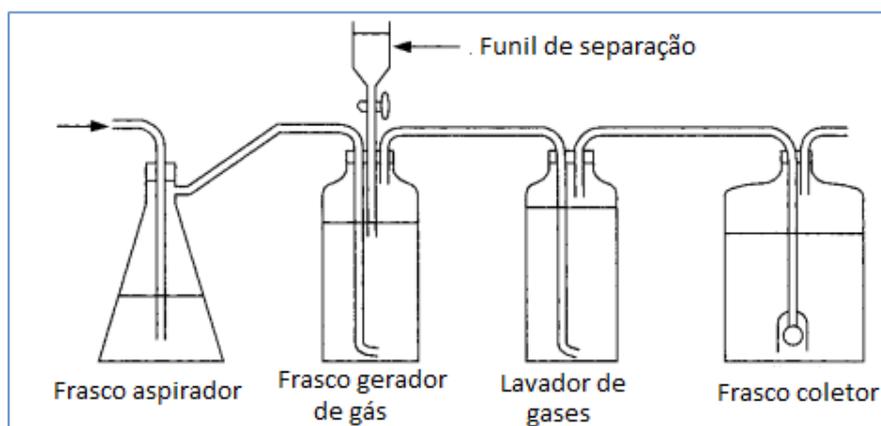


Figura 16 – Geração de  $\text{ClO}_2$  em laboratório. Fonte: Adaptado de Standard Methods - 18ª edição (Figure 4500- $\text{ClO}_2$ :1. Chlorine dioxide generation and absorption system).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos efluentes

Foram realizadas análises em cinco replicatas, para cada tipo de efluente e calculadas as médias aritméticas e o desvio padrão (dp) das determinações. A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas médias dos efluentes testados.

Tabela 3 – Características físico-químicas médias dos efluentes testados.

Tipo Efluente	pH	dp	Cor $\text{mg L}^{-1}$	dp	DQO $\text{mg L}^{-1}$	dp	$\text{DBO}_5$ $\text{mg L}^{-1}$	dp	SST $\text{mg L}^{-1}$	dp
Baixa carga	7,4	0,05	816	7,5	490	15	55	7,6	30	3,7
Alta carga	7,8	0,05	966	7,6	710	17	311	16	129	10,3

### 5.2 Resultados dos ensaios de coagulação/floculação/flotação

#### 5.2.1 Remoção de cor com uso de floculantes

Os resultados foram avaliados comparativamente quanto ao desempenho dos produtos na remoção da DQO e cor, considerando-se os efluentes de alta e baixa

carga orgânica e a concentração de produto aplicado. Com o objetivo de se buscar uma meta de desempenho mínimo nos tratamentos, definiu-se previamente, uma dosagem considerada ótima de cada produto como:

**Definição de dosagem ótima:** É a concentração mínima capaz de promover uma remoção da DQO maior que 50% e redução da cor real, superior a 80%.

No entanto, nem sempre a maior eficiência de remoção será considerada a melhor condição do ponto de vista da avaliação econômica, que será discutida posteriormente.

Conforme pode ser observado na Figura 17, o cloreto férrico e o PAC apresentaram desempenhos similares na remoção de cor para o efluente de baixa carga orgânica. Para ambos os produtos, a dosagem ótima foi a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup>, pois apresentou remoção de cor acima de 87%. Para correção do pH na faixa de trabalho de 6,4 ± 0,2, o tratamento com o cloreto férrico, na dosagem ideal, requereu um consumo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,13 kg m<sup>-3</sup>. Para o PAC não foi necessário realizar correção do pH na dosagem aplicada. Resultado equivalente na remoção de cor, com o uso do sulfato de alumínio, foi obtido somente com aplicação de uma dosagem de 600 mg L<sup>-1</sup> do produto. Nessa concentração, não foi necessário realizar a correção de pH para a faixa pré-definida de 6,4 ± 0,2. Resultados similares para remoção de cor foram verificados no trabalho de Srivastava *et al.*, 2005, utilizando PAC. Estes autores, no entanto, utilizaram uma dosagem elevada de PAC (2 g L<sup>-1</sup>).

Para todos os produtos testados, observou-se que o aumento da concentração, a partir da dosagem considerada como ótima, não correspondeu a uma melhoria proporcional na remoção de cor.

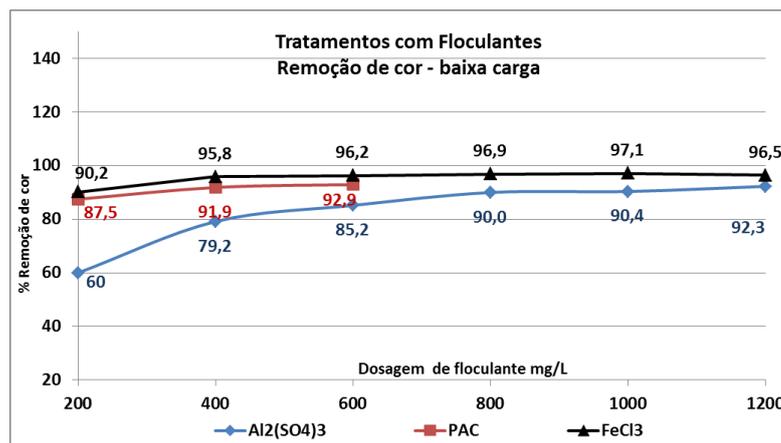


Figura 17 – Tratamentos com floculantes para remoção de cor em efluente de baixa carga orgânica

Na Figura 18 observa-se que, diferentemente do resultado com o efluente de baixa carga, o desempenho obtido para o PAC na remoção de cor, para o efluente de alta carga orgânica, foi inferior ao do cloreto férrico na dosagem de 200 mg L<sup>-1</sup>.

O sulfato de alumínio apresentou um desempenho muito baixo na remoção de cor, quando aplicado na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> e manteve o mesmo desempenho verificado na remoção de cor do efluente de baixa carga, na concentração de 600 mg L<sup>-1</sup>. Conforme já observado para o efluente de baixa carga, o aumento da concentração dos produtos, a partir da dosagem ótima, não resulta no incremento de desempenho proporcional na remoção de cor do efluente.

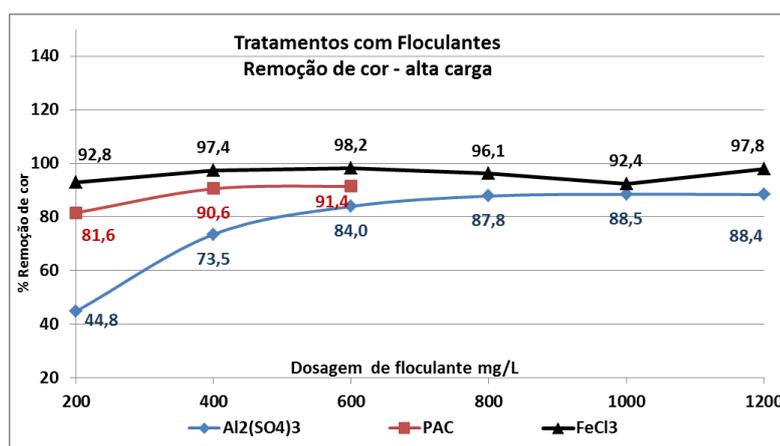


Figura 18 – Tratamentos com floculantes para remoção de cor em efluente de alta carga orgânica.

A Tabela 4 apresenta um resumo dos tratamentos com floculantes para remoção de cor dos efluentes. Na conversão das concentrações de Al<sup>3+</sup> do Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e PAC para

mmol Al L<sup>-1</sup> verifica-se que o PAC apresenta maior eficiência relativa em função da concentração do íon Al<sup>3+</sup>. Tal fato é congruente com os estudos comparativos entre sulfato de alumínio e PAC, realizados por Srivastava, Mall e Mishra (2005) que também constataram maior eficiência do PAC nos mecanismos de coagulação quando testados em efluentes da indústria de papel. Os autores atribuem este desempenho à maior quantidade de espécies multivalentes existentes no PAC, que possuem maior afinidade com fragmentos de moléculas de lignina presentes nos efluentes da indústria de celulose e papel.

Tabela 4 – Resumo dos tratamentos com floculantes (eficiência de remoção de cor)

Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Baixa carga			Alta carga		
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mmol Al L <sup>-1</sup> )	PAC (mmol Al L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> (mmol Fe L <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mmol Al L <sup>-1</sup> )	PAC (mmol Al L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> (mmol Fe L <sup>-1</sup> )
200	60 (1,2)	87,5 (1,5)	90,2 (1,2)	44,8 (1,2)	81,6 (1,5)	92,8 (1,2)
400	79,2 (2,3)	91,9 (3,0)	95,8 (2,5)	73,5 (2,3)	90,6 (3,0)	97,4 (2,5)
600	85,2 (3,5)	92,9 (4,5)	96,2 (3,7)	84 (3,5)	91,4 (4,5)	98,2 (3,7)
800	90 (4,7)	--	96,9 (4,9)	87,8 (4,7)	--	96,1 (4,9)
1000	90,4 (5,8)	--	97,1 (6,2)	88,5 (5,8)	--	92,4 (6,2)
1200	92,3 (7,0)	--	96,5 (7,4)	88,4 (7,0)	--	97,8 (7,4)

### 5.2.2 Remoção da DQO com o uso de floculantes

Nas Figuras 19 e 20 verifica-se que o melhor desempenho na remoção de DQO foi obtido com o uso do cloreto férrico. Na dosagem de 200 mg L<sup>-1</sup>, o cloreto férrico apresenta um índice de remoção de DQO superior ao obtido com aplicação do PAC na mesma concentração para o efluente de baixa carga e desempenho superior também para o efluente de alta carga orgânica. Como já observado para remoção de cor, a dosagem ótima de floculante também foi de 200 mg L<sup>-1</sup>. Nos estudos realizados por Srivastava *et al.*, (2005) foi obtida remoção de DQO de 80%, com o uso de PAC no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, mas foi utilizada uma alta dosagem (2 g L<sup>-1</sup>).

De maneira similar ao observado na remoção de cor, o aumento da concentração dos produtos, a partir da dosagem de 200 mg L<sup>-1</sup>, não resulta em incremento proporcional na remoção de DQO do efluente. Identicamente ao

verificado na remoção de cor, o bom desempenho do sulfato de alumínio foi observado somente a partir da dosagem de 600 mg L<sup>-1</sup>.

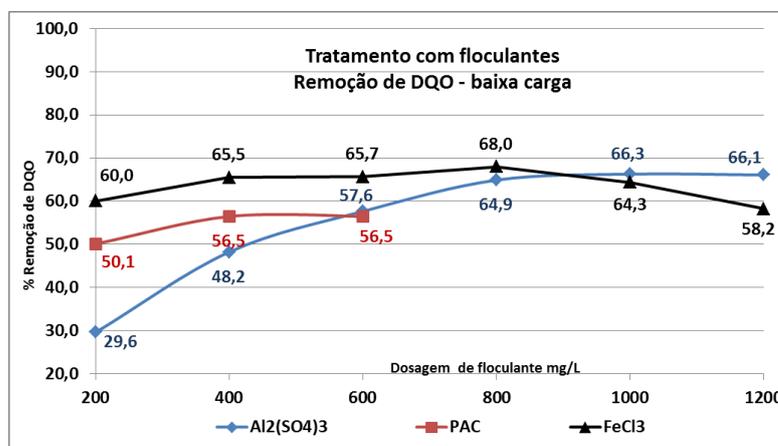


Figura 19 – Tratamentos com floculantes para remoção de DQO em efluente de baixa carga orgânica.

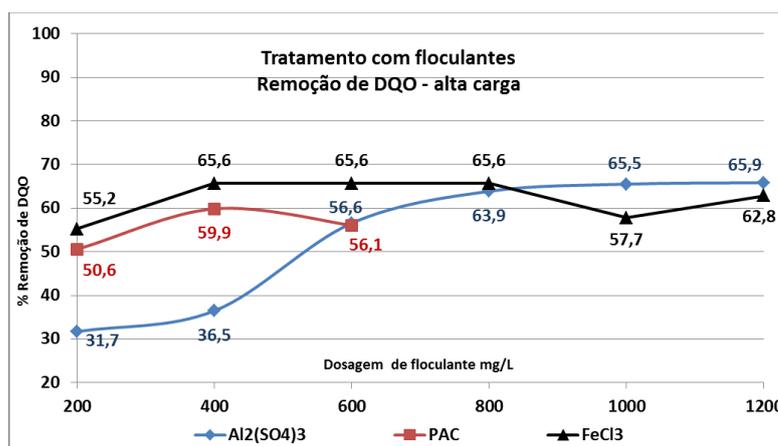


Figura 20 Tratamentos com floculantes para remoção de DQO em efluente de alta carga orgânica.

A Tabela 5 apresenta um resumo dos tratamentos com floculantes para remoção da DQO dos efluentes. Tal como já verificado na remoção de cor na comparação das concentrações de Al<sup>3+</sup> do Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e PAC expressas em mmol Al L<sup>-1</sup> verificou-se que o PAC também apresenta maior eficiência relativa na remoção da DQO, em função da concentração do íon Al<sup>3+</sup>.

Tabela 5 – Resumo dos tratamentos com floculantes (eficiência de remoção de DQO)

Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Baixa carga			Alta carga		
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mmol Al L <sup>-1</sup> )	PAC (mmol Al L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> (mmol Fe L <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mmol Al L <sup>-1</sup> )	PAC (mmol Al L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> (mmol Fe L <sup>-1</sup> )
200	29,6 (1,2)	50,1 (1,5)	60 (1,2)	31,7 (1,2)	50,6 (1,5)	55,2 (1,2)
400	48,2 (2,3)	56,5 (3,0)	65,5 (2,5)	36,5 (2,3)	59,9 (3,0)	65,6 (2,5)
600	57,6 (3,5)	56,5 (4,5)	65,7 (3,7)	56,6 (3,5)	56,1 (4,5)	65,6 (3,7)
800	64,9 (4,7)	--	68,0 (4,9)	63,9 (4,7)	--	65,6 (4,9)
1000	66,3 (5,8)	--	64,3 (6,2)	65,5 (5,8)	--	57,7 (6,2)
1200	66,1 (7,0)	--	58,2 (7,4)	65,9 (7,0)	--	62,8 (7,4)

### 5.3 Geração de lodo com uso de floculantes

A geração de lodo, nos ensaios de tratamento dos efluentes, apresentou grande incremento em relação ao teste em branco para todos os floculantes testados. Foi considerada a massa de lodo, após desaguardamento, com uma consistência de 30%, para todos os ensaios. Os valores correspondentes às dosagens ótimas, de cada produto são mostrados na Tabela 6. Conforme pode ser verificado na Tabela 4, a geração de lodo do teste em branco foi de 0,03 kg m<sup>-3</sup>. Na dosagem de 200 mg L<sup>-1</sup>, o efluente tratado com cloreto férrico apresentou uma geração de lodo de 0,63 kg m<sup>-3</sup> e no ensaio com PAC a geração de lodo foi de 0,85 kg m<sup>-3</sup>. Já no tratamento com sulfato de alumínio, para a dosagem ótima de 600 mg L<sup>-1</sup> foi verificada uma geração de lodo de 0,34 kg m<sup>-3</sup>, sendo a menor geração de lodo verificada dentre os floculantes testados.

Tabela 6 – Geração de lodo, na consistência de 30%, no tratamento dos efluentes, com uso de floculantes.

Produto	Dosagem, mg L <sup>-1</sup>	Geração de lodo a 30% kg m <sup>-3</sup>	Eficiência de Remoção, %	
			DQO	cor real
Branco	--	0,03	--	--
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	600	0,34	56,6	84
FeCl <sub>3</sub>	200	0,63	55,2	93
PAC	200	0,85	50,6	82

## 5.4 Resultados dos ensaios com oxidantes

### 5.4.1 Remoção de cor com uso de oxidantes

Nas Figuras 21 e 22 observa-se que o melhor desempenho na remoção de cor foi obtido com o uso do dióxido de cloro. Com uma dosagem de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  obteve-se uma remoção de cor de 71% para o efluente de baixa carga e de 65% para o efluente de alta carga. Nos estudos de (LAPOLLI *et al.*, 2005) foram verificadas redução de cor de 53%, utilizando uma baixa dosagem ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em esgoto doméstico. Entretanto, os esgotos domésticos e efluentes da indústria de celulose kraft são matrizes muito diferentes em termos de complexidade. Os valores de redução obtidos nos ensaios com  $100 \text{ mg L}^{-1}$  não atingiram a meta de 80% de redução, definida inicialmente como dosagem ótima. Uma remoção de 82% da cor foi obtida com a dosagem de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  no efluente de alta carga.

Com o uso de ozônio, um desempenho similar foi observado somente com uma dosagem de, cerca de,  $275 \text{ mg L}^{-1}$  obtendo-se uma remoção de cor de 75% para o efluente de baixa carga e com uma dosagem de  $284 \text{ mg L}^{-1}$  obteve-se uma remoção de cor de 74% para o efluente de alta carga, que também não atingem a meta de remoção mínima de 80%. Estes resultados não reproduziram o mesmo desempenho verificado por (LOPES, 2010) quando obteve redução de 53% na cor, aplicando uma dosagem de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de ozônio a efluentes da indústria de papel e celulose provenientes de tratamento biológico. No entanto, são congruentes com os estudos realizados por (MORAIS, 2006 e MOKFIENSKI, 2004) utilizando aplicação de ozônio em pós tratamento de efluentes da indústria de celulose, verificaram ótimas remoções para cor, mas remoções limitadas para DQO. Comparando-se os resultados obtidos com os oxidantes, nos níveis e condições testadas, com os valores encontrados no uso de floculantes constata-se que os floculantes apresentaram um melhor desempenho na remoção de cor.

Verifica-se também, que diferentemente do observado no tratamento com floculantes, a carga do efluente apresentou efeito relevante na remoção de cor nos tratamentos oxidativos.

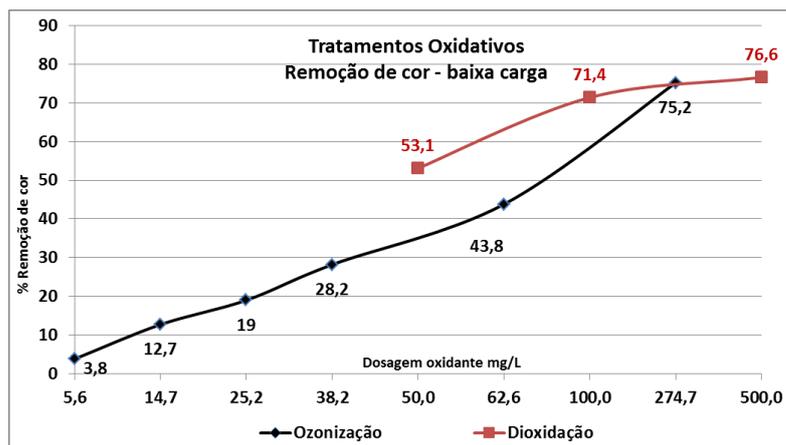


Figura 21 Tratamentos com oxidantes para remoção de cor em efluente de baixa carga orgânica.

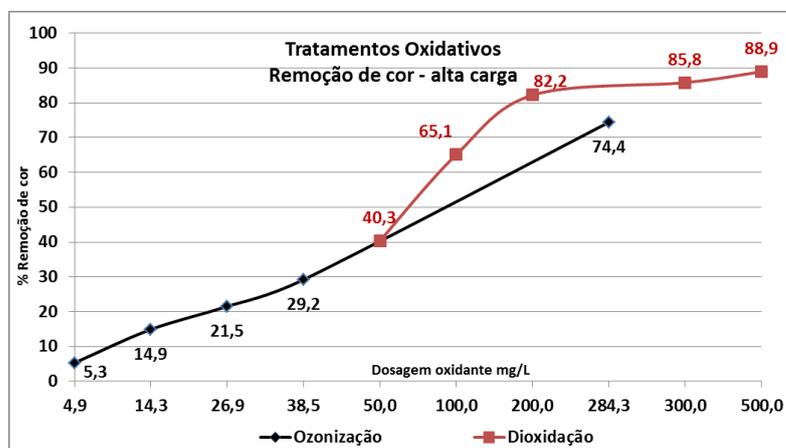


Figura 22 – Tratamentos com oxidantes para remoção de cor em efluente de alta carga orgânica.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos tratamentos oxidativos testados para remoção de cor dos efluentes.

Tabela 7 – Resumo dos tratamentos com oxidantes (eficiência de remoção de cor)

Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Baixa carga		Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Alta carga	
	O <sub>3</sub> (mmol O L <sup>-1</sup> )	ClO <sub>2</sub> (mmol Cl L <sup>-1</sup> )		O <sub>3</sub> (mmol O L <sup>-1</sup> )	ClO <sub>2</sub> (mmol Cl L <sup>-1</sup> )
5,6	3,8 (0,3)	--	5,0	5,3 (0,3)	--
15	--	53,1 (0,7)	14	--	40,3 (0,7)
25	12,7 (0,9)	--	27	14,9 (0,9)	--
38	--	71,4 (1,5)	38	--	65,1 (1,5)
50	19 (1,6)	--	50	21,5 (1,7)	--
63	28,2 (2,4)	--	100	29,2 (2,4)	--
100	43,8 (3,9)	--	200	--	82,2 (3,0)
275	--	76,6 (7,4)	284	--	85,8 (4,4)
500	75,2 (17,2)	--	300	--	88,9 (7,4)
--	--	--	500	74,4 (17,8)	--

#### 5.4.2 Remoção de DQO com uso de oxidantes

Nas Figuras 23 e 24 verifica-se o desempenho dos oxidantes, dióxido de cloro e ozônio, para remoção da DQO dos efluentes de baixa e alta carga orgânica, respectivamente. Diferentemente dos resultados obtidos por (LAPOLLI *et al.*, 2005), utilizando dosagens de 10 mg L<sup>-1</sup> de dióxido de cloro, no tratamento e desinfecção de esgotos domésticos, a redução da DQO nos efluentes tratados com dosagens elevadas, variando de 50 a 500 mg L<sup>-1</sup>, não foram muito expressivas. Neste aspecto, há que se considerar as características diferenciadas dos efluentes provenientes do processo kraft quando comparados com o esgoto doméstico. Os efluentes da indústria de celulose apresentam residuais de compostos orgânicos mais complexos, como por exemplo, os compostos resultantes da redução das cadeias de lignina. No entanto, dado o elevado teor de SST, principalmente no efluente de alta carga orgânica, os resultados são congruentes com os estudos de (NARKIS *et al.*, 1995), que constataram a influência dos materiais suspensos na performance dos tratamentos de efluentes com dióxido de cloro.

Ambos os oxidantes apresentaram baixas taxas de remoção da DQO, para os níveis de dosagens e condições testadas, não atingindo os mesmos patamares de desempenho verificados nos tratamentos físico-químicos e, portanto, abaixo da meta de redução mínima de 50% da DQO. Possivelmente, desempenhos superiores seriam

obtidos com aplicação do dióxido de cloro a pH ácido (3,5 a 4,0). No entanto, esta condição foi descartada tendo-se em vista os custos associados à correção do pH de lançamento dos efluentes antes e após tratamento. O efeito da carga do efluente também foi relevante na remoção da DQO, conforme já verificado para a remoção de cor.

Com uma dosagem de 100 mg L<sup>-1</sup> de dióxido de cloro, foi obtida uma redução da DQO de 21% para o efluente de baixa carga e de, apenas, 13% com o efluente de alta carga orgânica. O efluente de alta carga também foi testado com dosagens intermediárias de 200, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup> de dióxido de cloro, obtendo-se remoções de DQO de 18%, 20% e 31%, respectivamente. Na dosagem de 500 mg L<sup>-1</sup>, no efluente de baixa carga, o dióxido de cloro apresentou uma remoção da DQO de 42%.

Com uso de ozônio, na dosagem de 275 mg L<sup>-1</sup>, foi obtida uma remoção de 38% da DQO no efluente de baixa carga e com uma dosagem de 284 mg L<sup>-1</sup> obteve-se uma remoção da DQO de 26%, para o efluente de alta carga (Figura 23).

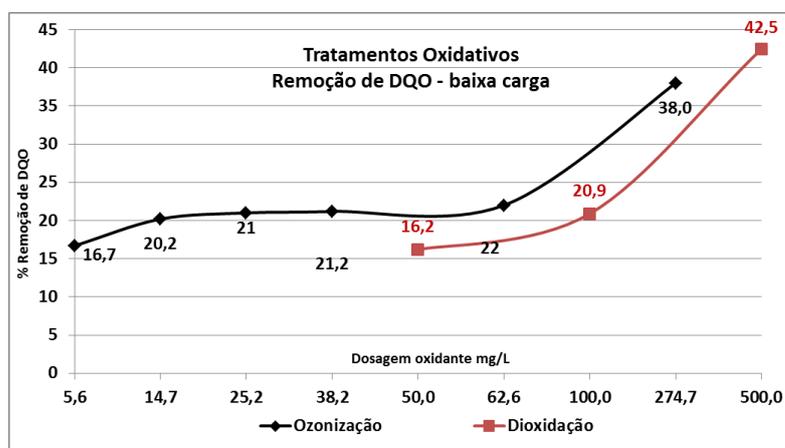


Figura 23 – Tratamentos com oxidantes para remoção da DQO em efluente de baixa carga orgânica

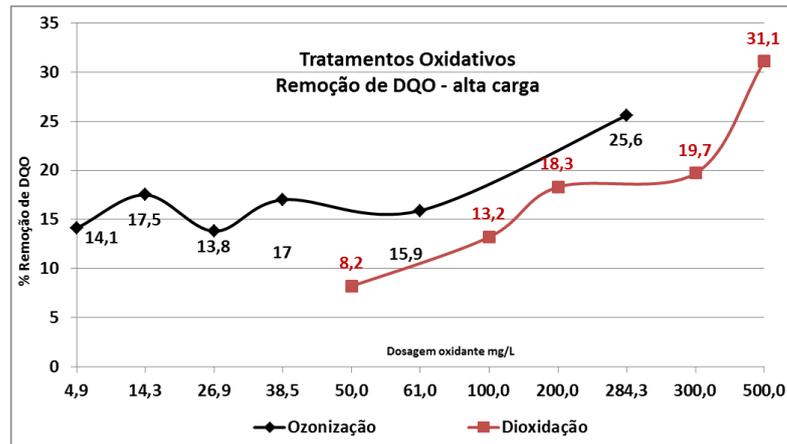


Figura 24 - Tratamentos com oxidantes para remoção da DQO em efluente de alta carga orgânica.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos tratamentos oxidativos testados para remoção da DQO dos efluentes.

Tabela 8 – Resumo dos tratamentos com oxidantes (eficiência de remoção de DQO)

Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Baixa carga		Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Alta carga	
	O <sub>3</sub> (mmol O L <sup>-1</sup> )	ClO <sub>2</sub> (mmol Cl L <sup>-1</sup> )		O <sub>3</sub> (mmol O L <sup>-1</sup> )	ClO <sub>2</sub> (mmol Cl L <sup>-1</sup> )
5,6	16,7 (0,3)	--	5,0	14,1 (0,3)	--
15	--	16,2 (0,7)	14	--	8,2 (0,7)
25	20,2 (0,9)	--	27	17,5 (0,9)	--
38	--	20,9 (1,5)	38	--	13,2 (1,5)
50	21 (1,6)	--	50	13,8 (1,7)	--
63	21,2 (2,4)	--	61	17 (2,4)	--
100	22 (3,9)	--	100	--	18,3 (3,0)
275	--	42,5 (7,4)	200	15,9 (3,8)	--
500	38 (17,2)	--	284	--	19,7 (4,4)
--	--	--	300	--	31,1 (7,4)
--	--	--	500	25,6 (17,8)	--

Os efluentes tratados com dióxido de cloro também foram analisados quanto ao teor de AOX residual, comparados com os teores de AOX presente na prova em branco (efluente sem tratamento). Foi observado um crescimento gradual dos teores de AOX para o aumento das dosagens de dióxido de cloro, a partir de 50 mg L<sup>-1</sup>. No entanto, diferentemente do esperado, segundo a literatura pesquisada (Di

BERNARDO e DANTAS, 2005b) não foi observado um aumento expressivo dos teores da AOX em relação ao efluente não tratado, conforme pode ser verificado na Tabela 6. Para a dosagem máxima, de 500 mg L<sup>-1</sup>, observou-se um incremento de 21% em relação à prova em branco, passando de um teor de 4,23 para 5,12 mg L<sup>-1</sup> de AOX, sendo que este valor não difere significativamente dos residuais médios, normalmente encontrados em efluentes tratados, de fábricas de celulose kraft no Brasil.

Embora a legislação brasileira (Resolução CONAMA nº 430/2011) não defina um limite máximo para residuais de AOX em efluentes industriais, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece limites máximos para alguns compostos organo-halogenados potencialmente presentes em águas superficiais. A legislação europeia (Official Journal of the European Union L 197/87) estabelece o limite de 0,25 kg adt<sup>-1</sup> (adt = air-dry ton) para cada tipo individual de polpa utilizada na fabricação de papel *tissue*.

Os testes de toxicidade aguda com a bactéria marinha *vibrio fisheri*, pela técnica do Microtox, indicaram um grande incremento na toxicidade do efluente tratado com dióxido de cloro, conforme pode ser observado na Tabela 10.

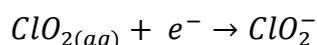
Como os valores de CE50 (concentração específica que causa efeito em 50% dos organismos testados), apresentam uma relação de ordem inversa (quanto menor for o valor do CE50 maior será a toxicidade da amostra); para avaliação dos resultados adotou-se uma classificação com base no trabalho de COLEMAN and QURESHI, 1985, definida na Tabela 9:

Tabela 9 – Classificação da toxicidade aguda das amostras Fonte: Adaptado de COLEMAN & QURESHI, 1985

Valores de CE 50	Classe das amostras
< 25%	Muito tóxica
25 ~50%	Tóxica
51 ~75%	Moderadamente tóxica
>75%	Levemente tóxica

De acordo com esta classificação, os testes de toxicidade para os níveis de dosagem de dióxido de cloro, a partir de 50 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 6) apresentaram resultados variando da classe de tóxico a muito tóxico. Esta toxicidade residual pode

ser explicada em função da condição em que foi processada a reação do  $\text{ClO}_2$ , aplicado em pH próximo da faixa neutra (6,2 ~ 7,2) gera como subproduto, o íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), conforme reação abaixo:



Apesar da crítica de alguns autores, pela utilização de um organismo marinho, os testes de toxicidade com a técnica do Microtox, vem sendo muito utilizados pelas indústrias, em substituição a outros, tais como *daphnia similis*. Segundo BARRETO, 1995, (apud VASSEUR, P. *et al.*, 1984), estudos comparativos realizados por este autor, utilizando testes de toxicidade Microtox e o organismo *daphnia similis* com medições realizadas em 39 amostras de efluentes industriais, indicaram que 86% dos resultados são concordantes entre si. Uma das grandes vantagens da técnica do Microtox é a rapidez com que se consegue obter os resultados.

**Tabela 10** – Avaliação de AOX e Toxicidade dos tratamentos com dióxido de cloro

Dosagem $\text{ClO}_2$ , $\text{mg L}^{-1}$	pH, após dosagem	AOX, $\text{mg L}^{-1}$	Toxicidade <i>vibrio fischeri</i> CE 50
Branco	7,39	4,23	75,4
50	7,18	4,35	32,5
100	6,85	4,58	14,8
200	6,54	4,95	11,7
300	6,42	4,98	6,7
500	6,24	5,12	2,9

## 5.5 Avaliação econômica dos tratamentos

Como os tratamentos físico-químicos e oxidativos, apresentam particularidades importantes a serem consideradas numa avaliação econômica, esta será desenvolvida separadamente. A avaliação econômica foi baseada no pior cenário, ou seja, nos resultados obtidos para o efluente de alta carga orgânica.

### 5.5.1 Avaliação econômica dos tratamentos físico-químicos

Os custos relativos aos tratamentos foram expressos em US\$ kg<sup>-1</sup> de DQO removida ou US\$ kg<sup>-1</sup> de cor real removida no efluente tratado.

Na avaliação econômica foram considerados os preços dos produtos utilizados no tratamento (US\$ t<sup>-1</sup>), os custos com a extração, tratamento e disposição do lodo gerado, bem como, o custo relativo ao uso de álcalis ou ácido para correção do pH do efluente tratado para a faixa de 6,4 ± 0,2. A Tabela 11 apresenta a composição dos custos.

Tabela 11 – Composição geral dos custos

Discriminação	US\$ ton <sup>-1</sup>
Hidróxido de sódio (NaOH 50 %)	541
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 98%)	139
Sulfato de alumínio (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 50 %)	145
Cloreto férrico (FeCl <sub>2</sub> , 35%)	580
Policloreto de alumínio (PAC, 30%)	893
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> )	1562
Ozônio (O <sub>3</sub> , 10%)	1116
Extração e desaguamento do lodo a 30 %	38
Disposição em aterro interno, classe IIA <sup>(1)</sup>	15,6
Disposição em aterro externo, classe IIA	26,7
	<b>US\$ ton<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup></b>
Transporte dos resíduos (aterro externo)	0,10

<sup>(1)</sup> Já incluídos os custos de transporte (movimentação interna) dos resíduos

Para disposição do lodo, considerou-se os custos das etapas de extração e desaguamento, até atingir uma consistência média de 30%, bem como, o transporte e disposição em aterro industrial interno - classe IIA. Também foram avaliados os custos para disposição em aterro industrial externo, considerando-se custos médios regionais para disposição em aterro classe IIA, de empresas localizadas no estado do Espírito Santo, na região da grande Vitória. Os custos adicionais relativos ao transporte dos resíduos (lodo gerado), para disposição em aterros externos, foram estimados em 0,10 US\$ ton<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup> (Tabela 12)..

Na Tabela 12, foram destacados os custos equivalentes obtidos nas dosagens

ótimas, dos diversos tipos de tratamento físico-químicos, considerando-se níveis de desempenho similares. Conforme definido anteriormente foram consideradas como dosagens ótimas, aquelas capazes de promover uma remoção da DQO maior que 50% e redução da cor real, superior a 80%.

Conforme pode ser observado na Tabela 8, o sulfato de alumínio na concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$ , apresentou-se como a alternativa de menor custo-benefício, dentre os floculantes testados. Na Tabela 4 já havia sido verificado que o sulfato de alumínio também foi o floculante que apresentou a menor geração relativa de lodo ( $0,34 \text{ kg m}^{-3}$  de efluente tratado), nessa dosagem. O demais floculantes testados, cloreto férrico e PAC, apesar de apresentarem uma ótima eficiência de remoção, com um terço da dosagem praticada para o sulfato de alumínio, particularmente na remoção da cor real, resultaram em custos relativos muito superiores aos verificados para o sulfato de alumínio.

Na remoção da DQO foi observada uma eficiência de 55% e 51%, respectivamente, com o uso do cloreto férrico e do PAC, ambos na dosagem de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , apresentando um adicional de custos de 105% para o cloreto férrico e de 273% para o PAC, quando comparados com os custos de remoção da DQO utilizando o sulfato de alumínio como agente floculante. Já, na remoção de cor, o cloreto férrico e PAC apresentaram eficiências médias de 93% e 82%, respectivamente, com a dosagem de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , resultando em um custo superior em 81% para o cloreto férrico e em 243% com o uso do PAC, comparativamente ao sulfato de alumínio, nas dosagens ideais de referência.

Para remoção da DQO, no efluente de alta carga orgânica, o sulfato de alumínio apresentou uma eficiência média de 57%, tendo sido estimado um custo de  $0,49 \text{ US\$ kg}^{-1}$ , com disposição do lodo em aterro industrial interno. Para disposição em aterro externo, estimou-se um custo de remoção da DQO de  $0,50 \text{ US\$ kg}^{-1}$ , que deve ser acrescido do custo de transporte estimado em  $0,10 \text{ US\$ ton}^{-1} \text{ km}^{-1}$ . Na remoção de cor, o sulfato de alumínio apresentou uma eficiência média de 84% e um custo de  $0,24 \text{ US\$ kg}^{-1}$ , com disposição do lodo em aterro industrial interno e de  $0,25 \text{ US\$ kg}^{-1}$ , com disposição do lodo em aterro industrial externo, também devendo ser acrescido de  $0,10 \text{ US\$ t}^{-1} \text{ km}^{-1}$ , relativo ao custo de transporte.

Tabela 12 – Custos relativos dos tratamentos físico-químicos

Produto	Dosagem, mg L <sup>-1</sup>	Eficiência Remoção %		Custo da Remoção US\$ kg <sup>-1</sup>			
		DQO	cor real	DQO <sup>(D)</sup>	cor real <sup>(E)</sup>	DQO <sup>(D)</sup>	Cor real <sup>(E)</sup>
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	600	56,6	84,0	0,49	0,24	0,50	0,25
FeCl <sub>3</sub>	200	55,2	92,8	1,00	0,43	1,02	0,44
PAC	200	50,6	81,6	1,82	0,82	1,84	0,84

**Notas:** <sup>(D)</sup> = Disposição do lodo em aterro interno;

<sup>(E)</sup> = Disposição do lodo em aterro externo;

**Importante:** Para disposição em aterro externo, considerar o transporte como custo variável adicional, por tonelada de lodo e quilômetro rodado, sendo estimado o valor de 0,10 US\$ ton<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup>.

### 5.5.2 Avaliação econômica dos tratamentos oxidativos

Na avaliação econômica dos tratamentos oxidativos, considerou-se os custos médios dos produtos (dióxido de cloro e ozônio) gerados para aplicação em plantas de branqueamento. Quando gerados no local de aplicação, na concentração requerida para o tratamento do efluente, é possível que estes custos sejam menores. Para o dióxido de cloro, considerou-se a concentração de 10g L<sup>-1</sup> e para o ozônio, a concentração de 10%. Os tratamentos oxidativos apresentam a vantagem de não gerarem resíduos (lodo) como observado nos tratamentos físico-químicos. Não foram realizadas correções do pH dos efluentes nos tratamentos oxidativos, para os níveis testados.

Os ensaios realizados em laboratório tanto com o uso do dióxido de cloro quanto com ozônio, apresentaram baixa eficiência para remoção da DQO, quando comparados com os tratamentos físico-químicos, para os níveis de concentração testados, não atingindo a eficiência mínima de 50% definida como meta. Desta forma, os custos de remoção da DQO ficaram extremamente elevados, conforme pode ser verificado na Tabela 13, não sendo racional traçar comparativos com os custos obtidos no uso dos floculantes para remoção da DQO.

Para remoção da cor real o dióxido de cloro apresentou uma eficiência de 82% na dosagem de 200 mg L<sup>-1</sup>, com um custo de US\$ 30,18 por kg de cor removida. Já o ozônio apresentou uma eficiência de remoção de cor de 74%, para uma dosagem de 284 mg L<sup>-1</sup>, resultando num custo de remoção por kg de cor de US\$ 4,39.

Tabela 13 – Custos relativos dos tratamentos oxidativos

Produto	Dosagem, mg L <sup>-1</sup>	Eficiência de Remoção %		Custo da Remoção US\$ kg <sup>-1</sup>	
		DQO	cor real	DQO US\$ kg <sup>-1</sup>	Cor US\$ kg <sup>-1</sup>
ClO <sub>2</sub>	200	--	82,2	--	30,18
	500	31,1	88,9	272,43	--
O <sub>3</sub>	284	25,6	74	17,44	4,39

Desta forma, com base no estudo realizado, pode-se afirmar que o tratamento terciário para remoção da cor e da DQO nos efluentes do processo de celulose e papel, não é viável economicamente com o uso de dióxido de cloro e ozônio, nas condições testadas, quando comparados com o tratamento físico-químico. No entanto, segundo a literatura pesquisada, estes custos podem se tornar mais competitivos considerando a geração dos produtos em plantas específicas, instaladas *in loco*, na concentração adequada ao tratamento do efluente. A Tabela 14 apresenta um resumo geral do desempenho dos diversos tipos de tratamentos.

Tabela 14 – Resumo geral do desempenho técnico e econômico dos tratamentos testados considerando-se os efluentes de alta carga orgânica, nas dosagens consideradas como ótimas.

Produto	Dosagem, mg.L <sup>-1</sup>	Remoção, %		Geração de lodo, kg.m <sup>-3</sup>	Custo, US\$. Kg <sup>-1</sup>	
		DQO	cor		DQO	cor
PAC	200	51	82	0,85	1,82	0,82
FeCl <sub>3</sub>	200	55	93	0,63	1,00	0,43
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	600	56	84	0,34	0,49	0,24
ClO <sub>2</sub>	200	18	82	--	--	30,18
	500	31	89	--	272,40	--
O <sub>3</sub>	284	26	74	--	17,4	4,40

**Notas:** Considerada a disposição do lodo em aterro interno;

**Importante:** Para disposição em aterro externo, considerar o transporte como custo variável adicional, por tonelada de lodo e quilômetro rodado, sendo estimado o valor de 0,10 US\$ ton<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup>.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos, neste estudo, demonstraram que o tratamento terciário é uma alternativa tecnicamente viável para redução da DQO e da cor dos efluentes do tratamento biológico em fábrica integrada de celulose kraft branqueada e papel.

- Na comparação dos tipos de tratamento testados, o físico-químico mostrou-se como a alternativa mais viável dos pontos de vista técnico e econômico;
- Para os tratamentos físico-químicos foram considerados os custos de extração do lodo, desaguamento até a consistência de 30%, transporte e disposição em aterro interno – classe IIA. Caso se opte pela disposição do lodo em aterros externos deve-se considerar um custo adicional, relativo ao transporte, estimado em  $0,10 \text{ US\$ ton}^{-1} \text{ km}^{-1}$ ;
- Os tratamentos oxidativos, de uma maneira geral, apresentaram desempenhos inferiores aos verificados para os tratamentos físico-químicos na remoção da DQO e cor dos efluentes nos níveis de dosagem testados e por isso os custos comparados com os tratamentos físico-químicos, não se mostraram competitivos. Ao contrário do tratamento físico-químico, a carga dos efluentes afetou significativamente o desempenho dos tratamentos oxidativos.
- Os custos estimados para os tratamentos oxidativos foram obtidos considerando-se os preços dos produtos gerados em plantas de branqueamento. Com a geração em plantas específicas, nos locais de aplicação, é possível que se tenham valores mais competitivos;
- Não foram verificadas alterações significativas nos teores de AOX dos efluentes testados com dióxido de cloro. No entanto, houve um aumento muito significativo da toxicidade dos efluentes gerados, medida pela técnica do Microtox, utilizando-se a bactéria *vibrio fisheri*; mesmo com baixos níveis de aplicação do produto, os efluentes foram classificados como tóxico ou muito tóxicos;
- Dentre todos os tratamentos testados, constatou-se que o físico-químico, com aplicação do sulfato de alumínio na concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$ , foi o que apresentou a melhor relação custo-benefício e, portanto, o mais viável economicamente.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AISSE, M. M; JÜRGENSEN, D; REALI, M. A. P; PENETRA, R; FLORENCIO, L; ALEM SOBRINHO, P. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistemas de flotação. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, ABES, 2001. Cap. 6.

AISSE, M. M; CORAUCCI FILHO, B; ANDRADE NETO, C. C; JÜRGENSEN, D; CAPOLLI, R; MELO, H. M. N. S; PIVELI, R. P; LUCCA, S. J. Cloração e descloração. In: GONÇALVES, R. F. (Coord.). **Desinfecção e efluentes sanitários**. 3a. ed. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, ABES, 2003. Cap. 4.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, Outubro 2004. 818-824.

AL-SHAMARANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. Destabilisation of oil–water emulsions and separation by dissolved air flotation. **Water Research**, Março 2002. 1503-1512.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 2005.

BACHMANN, D. L. Benchmarking Ambiental na Indústria de Celulose e Papel. **O Papel**, São Paulo, p. 57-61, junho, 2009

BARRETO, J. C. N. **Caracterização de toxicidade de efluentes de usina siderúrgica, mediante bioensaios com microrganismos**. São Paulo, USP, 1995

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.

BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -Estradiol pelo processo de ozonização.** 2005. 281f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ. 2005.

BRASIL, LEI Nº 9.433 - Política Nacional de Recursos Hídricos, Brasil, 08 de janeiro de 1997.

BRASIL, LEI Nº 9.605 - Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, Brasil, 12 de fevereiro de 1998.

CAO, Q; WANG, X; MILLER, J. D; CHENG, F; JIAO, Y. Bubble attachment time and FTIR analysis of water structure in the flotation of sylvite, bischofite and carnallite. **Minerals Engineering**, Janeiro 2011. 108-114.

CHERNICHARO, C. A. L; COTA, R. S., VON SPERLING, M., GONÇALVES, L.C., ZERBINI, A . M., GOMES, C. C. (2000). **Pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios em um sistema de aplicação superficial de esgotos no solo com o sistema operando em regime hidráulico transiente.** In: Anais, XXVII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, AIDIS, Porto Alegre, 3-8 Dezembro 2000. Anais eletrônicos

COLEMAN, R. N.; QURESHI, A. A. Microtox and Spirillum volutants testes for assessing toxicity of environmental samples. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 26, 150. 1985 apud INCE, N. H., ERDOGDU, G. Toxicity screening, assessment, and reduction in industrial wastewater treatment plant. **Water environmental research**, v. 70, n. 5-7, p. 1170-1177, set/out de 1998.

CONAMA, Resolução nº 357. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Diário Oficial da União – DOU, nº 053, págs. 58-63, Brasil, 18 de março de 2005.

CONAMA, Resolução nº 430. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Diário Oficial da União – DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89, Brasil, 13 de maio de 2011.

DAI, Z; DUKHIN, S; FORNASIERO, D; RALSTON, J. The Inertial Hydrodynamic Interaction of Particles and Rising Bubbles with Mobile Surfaces. **Journal of colloid and interface science**, Julho 1998. 275–292.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2a. ed. São Carlos: RiMa, v. 1, 2005a.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2a. ed. São Carlos: RiMa, v. 2, 2005b.

EDWARDS, J. C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater**, 2000, 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2000.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, April 2010. 2077-2106.

EUROPEAN UNION, Comission Decision - Establishing the ecological criteria for the award of the Community Eco-label for tissue paper (notified under document number C(2009) 4596) L 197/87 of 9 July 2009.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, S/D. 81p. Apostila.

GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science Technology**, Março 1987. 224-230.

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 Journal**, Setembro 1987. 335-352.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**. 2a. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

HAN, M.; DOCKKO, S. Zeta potential measurement of bubbles in DAF process and its effect on the removal efficiency. **KSCE Journal of Civil Engineering**, Dezembro 1998. 461-466.

HANOTU, J.; BANDULASENA, H. C. H.; ZIMMERMAM, W. B. Microflotation Performance for Algal Separation. **Biotechnology and bioengineering**, Julho 2012. 1663-1673.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Surfactant as bubble surface modifiers in the flotation of algae: dissolved air flotation that utilizes a chemically modified bubble surface. **Environmental Science Technology**, Julho 2008. 4883-4888.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

KATZ, A; NARKIS, NAVA; ORSHANSKY, FRIEDA; FRIEDLAND, EVGENIA and KOTT, YEHUDA . Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact times. **Water Research**, Outubro 1994. 2133-2138.

LAPOLLI, F. R; HASSEMER, M.E.N; CAMARGO, J.G; DAMASIO, D.U; LOBO-RECIO, M.A. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 200-208, Setembro 2005.

LI, J. W; YU, Z; CAI, X; GAO, M; CHAO, F. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide. **Water Research**, Outubro 1996. 2371-2377.

LINDSTRÖM, T. The colloidal behavior of kraft lignin Part: II - Coagulation of kraft lignin sols in the presence of simple and complex metal ions. **Colloid and Polymer Science**, Fevereiro 1980. 168-173.

LOPES, A. C. **Caracterização da atividade biológica de efluente de polpa kraft branqueada de eucalipto antes e após tratamento por lodos ativados e ozônio**. 2010. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, MG, 2010.

MÄNTTÄRI, M; KUOSA, M; KALLAS, J; NYSTRÖM, M. Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, 2008, Fevereiro 2008. 112–119.

MASSI, L; SOUZA, R. S; LALUCE, C; JAFELICCI JUNIOR, M. Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas. **Química Nova na Escola**, v. 28, p. 20-23, Maio 2008.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering, treatment and reuse**. 4<sup>a</sup> ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.

MOKFIENSKI, J.J. **Alternativas para remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de branqueamento**. Monografia apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa - MG, Brasil, 2004.

MONTE, M. B. M.; PERES, E. A. C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minérios**. 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. Cap. 9, p. 339-407.

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, Brasil, 2006.

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.

NARKIS, N; ARMON, R; OFFER, R; ORSHANSKY, F; FRIEDLAN, E. Effect of suspended solids on wastewater disinfection efficiency by chlorine dioxide. **Water Research**, janeiro, 1995, 227-236.

PIMENTEL, G. F. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Nobel, 2000. 477 p.

PONASSE, M; DUPRE, V; AURELLE, Y; SECQ, A. Bubble formation by water release in nozzle - II. Influence of various parameters on bubble size. **Water Research**, Agosto 1998, 2498-2506.

QUARTAROLI, L. **Aplicação da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento de efluente de lodos ativados em uma indústria de papel e celulose**. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste. Irati, PR, 2012.

RAMOS, W. D. L. S; POZNYAK; CHAIREZ, I; R, CÓRDOVA,I. Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, Setembro 2009. 428–434.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, Março 2002. 139-155.

SANTANA, M. H. P. **Produção eletroquímica de ozônio**: investigação de aspectos fundamentais e práticos. 2005. 139f. Tese (doutorado em química) - Universidade de São Paulo: Ribeirão Preto, SP, 2005.

SANT'ANNA, G. L. **Biological treatment of pulp**. In: **Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components**, 3. 1992, Campinas-SP. Proceedings Campinas-SP: UNICAMP, 1992. p. 272-297

SANTANDER, M.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. In: **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Fevereiro 2011. 237 - 244.

SILVA FILHO, A. **Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes, visando ao reuso** – Estudo de Caso. Dissertação de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro - RJ, UFRJ, 2009.

SILVEIRA, D. S. A. **Avaliação da eficiência da ozonização combinada com o tratamento por lodos ativados de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, MG, 2009.

SRIVASTAVA, V. S.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. In: **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Junho 2005. 17-28.

STOICA, A.; SANDBERG, M.; HOLBY, O. Energy use and recovery strategies within wastewater treatment and sludge handling at pulp and paper mills. **Bioresource Technology**, Julho 2009. 3497-3505.

TESSELE, F; ROSA J. J; RUBIO, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes – parte I: Fundamentos e mecanismos. *Saneamento Ambiental* n° 102. Jan/fev 2004.

THOMPSON, G; SWAIN, J; KAY, M; FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, Maio 2001. 275-286.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.

USEPA United States Environmental Protection Agency, Alternative disinfectants and oxidants - guidance manual. April, 1999. 346 p.

VASSEUR, P.; FERRARD, J. F.; VIAL, J.; LARBAIGT, G. Comparaison des tests Microtox et daphnie pour l'évaluation industriels. **Environ. Pollutants.** 34:225-35, 1984.

ZLOKARNIK, M. Separation of activated sludge from purified wastewater by Induced Air Flotation (IAF). **Water Research**, Abril 1998. 1095-1102.