



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**TRATAMENTO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA PAPELEIRA POR
PROCESSO COMBINADO: OZÔNIO E LODO ATIVADO**

TESE DE DOUTORADO

Márcia Regina Assalin

Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

CAMPINAS

março/2005

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

IDADE BC
 CHAMADA TI UNICAMP
AS71t
 EX
 ABO BC/ 53723
 1016-P.00123-06
 CO 11.00
 A 04/01/06
 CPD
 BIO ID 374977

As71t

Assalin, Márcia Regina.

Tratamento do efluente de indústria papaleira por processo combinado: ozônio e lodo ativado / Márcia Regina Assalin. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Efluente papaleiro. 2. Ozonização. 3. Lodo ativado. 4. Processo combinado. I. Durán Caballero, Nelson Eduardo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Treatment of the effluent of paper industry for combined process: ozone and activated silt

Palavras-chave em inglês: Paper effluent; Ozonization; Activated silt; Combined process

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero (Orientador); Prof. Dr. Alexandre Nunes Ponezi (CPQBA-UNICAMP); Profa. Dra. Elisa Espósito (UMC-SP); Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (IQ-UNICAMP); Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 18/03/2005

À minha família,

dedico esta tese.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Nelson Durán, pela dedicação, profissionalismo, estímulo, amizade e orientação competente no desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas do Laboratório de Química Biológica: Maria, Edna, Pryscila Livia, Natália, Sandra, Ana Paula, Marcelo, Patrícia, Priscila, pelo apoio e amizade durante todos esses anos;

Ao Chico, pela ajuda técnica e amizade;

Aos professores e funcionários do Instituto de Química que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

A FAPESP pelo apoio financeiro;

Muito obrigada.

CURRICULUM VITAE

MARCIA REGINA ASSALIN

Data de nascimento: 10/02/1973

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Habilitação Profissional Parcial de Auxiliar de Laboratório de Análises Químicas

Habilitação Profissional Plena em Química (1988-1990)

Escola Técnico Estadual "Conselheiro Antônio Prado" - ETECAP

Bacharelado em Química (1993-1997) Instituto de Química - IQ/UNICAMP

Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente (1998-2001) Faculdade de Engenharia Civil – FEC/UNICAMP
Título da Dissertação: "Processo Oxidativo Avançado (POA): Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de águas de Abastecimento" Orientador: Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo. Fomento: Fapesp

Estágio na Universidad de La Frontera, Temuco, Chile, sob responsabilidade do Prof^a Dra. Maria Cristina Diez.
Instituição: Universidad de La Frontera Fomento: Fapesp Período: março/2002 – junho/2002

Iniciação Científica - Laboratório de Química Analítica Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno
Área: Química Analítica Fomento: SAE Período: março/1004 – março/1996

Iniciação Científica - Laboratório de Química Inorgânica Orientador: Ulf Schuchardt
Área: Química Inorgânica Fomento: CNPq/ RHAE Período: abril/1996 – março/1997

2. ATIVIDADES ACADÊMICAS

2.1 Artigos Científicos

1. Assalin M.R., Rosa M.A., Durán N. Remediation Kraft Effluent by Ozonation: Effect of Applied Ozone Concentration and Initial pH. *Ozone Science & Engineering*, **26**, 317-322, 2004.
2. Assalin M.R., Almeida E.S., Rosa M.A., Moraes S.G., Durán N. Application of Ozonation Process in Industrial Wastewaters: Textile, Kraft E₁ and Whey Effluents. *Environmental Technology*, **25**, 867-872, 2004.
3. Almeida, E., Assalin, M.R., Rosa, M.A., Duran, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, **27**, 818-824, 2004.
4. Melo, P.S., Fabrin-Neto, J.B., Moraes, S.G., Assalin, M.R., Durán, N., Haun, M. Comparative Toxic Effects of Effluents Submitted to Remediation Procedures on V79 Cells and on the algae *Selenastrum capricornutum*. *Chemosphere (2004) In press*. (CHEM3718)
5. Assalin, M.R., Silva, P.L. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. *Química Nova* (2004). No prelo.
6. Almeida, E.S., Assalin, M.R., Campos, A., Durán, N. Ozonation of pharmaceutic effluents: an effective process for toxicity reduction. *Ozone Science & Engineering* (2004) Submetido.
7. Assalin, M.R., Fabrin-Neto, J.B., Durán, N., Haun, M. Toxicity Assay in Kraft E₁ Effluent Treated by Ozone: Algae Growth Inhibition and Cytotoxicity in V79 Cells. *Water Research* (2004). Submetido. (WR3059).

2.2 Trabalhos Completos Publicados em Anais/Proceedings de Congressos Nacionais/Internacionais

1. Assalin, M.R., Rosa, M.A., Zanella, L., Durán, N. Biorremediação de Efluente Papeleiro: Tratamento Combinado Químico (Ozonização) x Biológico (Lacase). I Congresso da Sociedade Brasileira de Biotecnologia, de 12 a 14 de novembro, São Paulo, SP, 2001.
2. Rosa, MA, Assalin, M.R. and Durán, N. Tratamento Enzimático em Efluente Papeleiro Kraft E1- Avaliação de Toxicidade. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 01 a 05 de setembro, Vitória, ES, 2002.
3. Assalin, M.R., Diez, M.C., Duran, N. Aplicação de um Sistema de um Sistema de Tratamento Imobilizado na Degradação do Efluente Papeleiro: Variação de pH. VII Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa – SHEB, de 02 a 05 de dezembro, Maringá, PR, 2002.
4. Cordi, L., Spier, K.F., Assalin, M.R., Moraes, M. G. e Durán, N. Identificação da Microbiota do Sistema de Lodo Ativado de Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico. VII Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa – SHEB, de 02 a 05 de dezembro, Maringá, PR, 2002.
5. Rosa, M.A., Assalin, M.R., Duran, N. Remediação de Efluente Papeleiro Kraft E₁ por Ozônio: Avaliação da Toxicidade. I Fórum das Universidades Públicas Paulistas: Ciência e Tecnologia em Resíduos, de 18 a 20 de maio de 2003, São Pedro, SP, 2003.

6. Spier, K.F., Cordi, L., **Assalin, M.R.**, Duran, N. Adaptação de Biomassa para Tratamento de Efluentes Kraft E₁. I Fórum das Universidades Públicas Paulistas: Ciência e Tecnologia em Resíduos, de 18 a 20 de maio, São Pedro, SP, 2003.
7. **Assalin, M.R.**, Rosa, M.A., Almeida, E. S., Durán, N. Remediação do Efluente Papeleiro Kraft E₁: Influência do pH no Processo de Ozonização. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 14 a 18 de setembro, Joinville, SC, 2003.
8. **Assalin, M.R.**, Duran, N. Aplicação do Processo de Lodo Ativado Convencional na Remediação do Efluente Papeleiro Kraft E₁. XIV Simpósio Nacional de Fermentações, de 5 a 8 de agosto, Florianópolis, SC, 2003.
9. Cordi, L., Spier, K. F., **Assalin, M. R.**, Almeida, A. S., Moraes, S. G., Durán, N. Análise da Microbiota do Processo de Lodo Ativado Aclimatado com Diferentes Efluentes Industriais. XIV Simpósio Nacional de Fermentações, de 5 a 8 de agosto, Florianópolis, SC, 2003.
10. **Assalin, M.R.**, Durán, N. Tratamento do Efluente Papeleiro Kraft E₁ por Ozonização Catalítica pela Adição de Ions Metálicos: Fe⁺² e Mn⁺². XI Simpósio Luso- Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 28 a 02 de abril, Natal RN, 2004.
11. Lima, P.S., Cordi, L., Edna, A. S., **Assalin, M. R.**, Durán, N. Sedimentabilidade de Lodos Ativados: Uso de Al⁺³ e Fe⁺² como Floculantes. XI Simpósio Luso- Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 28 a 02 de abril, Natal, RN, 2004.
12. Almeida, E.S., **Assalin, M.R.**, Gomes, S.G., Duran, N. Treatment of pharmaceuic effluents by ozone and by heterogeneous photocatalysis. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 26-29 th september, Madri, 2004.
13. **Assalin, M.R.**, Gomes, S.G., Durán, N. Degradation of 2,4 dichlorophenol-contaminated groundwater using catalytic ozone process. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 26-29 th september, Madri, 2004.

2.3 Resumos Publicados em Anais de Congressos Nacionais: 14

2.4 Resumos Publicados em Anais de Congressos Internacionais: 5

3. ATIVIDADES DIDÁTICAS

Auxiliar Didático	Curso: Graduação em Biologia	
Instituição: Unicamp	Período de realização: 1 /sem 1998	Disciplina: Química Experimental I
Auxiliar Didático	Curso: Graduação em Biologia	Disciplina: Química I
Instituição: Unicamp	Período de realização: 2 /sem 1998	
Programa de Estágio Docente de Atividade Supervisionada de Apoio à Docência - Unicamp		
Disciplina: Química Analítica Qualitativa e Quantitativa Experimental I		
Graduação em Engenharia de Alimentos		Período de realização: 2 /sem 2002
Programa de Estágio Docente de Atividade Supervisionada de Apoio à Docência - Unicamp		
Disciplina: Físico Química Experimental II		
Graduação em Química		Período de realização: 1 /sem 2003
Vestibular Nacional -Fuvest	Função: Fiscal de Sala	(2003/2004)
Vestibular Nacional -Unicamp	Função: Fiscal de Sala	(2003/2004)
Vestibular Nacional -Unicamp	Função: Corretor – Prova de Química Vestibular	2ª Fase (2004)
Vestibular Nacional -Unicamp	Função: Corretor – Prova de Química Vestibular	1ª Fase (2005)

Conferências e Palestras

1. **Título: Tratamento de Efluentes por Processos Biológicos – IQ/Unicamp**
Data: 27 de agosto de 2002 Público Alvo: Alunos do curso de graduação em Química
2. **Título: Remediação de Efluentes Industriais: Lodo Ativado x Ozônio -ABRABI**
Data: 14 de abril de 2003 Público Alvo: Participantes do Congresso Brasileiro de Biotecnologia
3. **Título: Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Biotecnológicos IQ/Unicamp**
Data: 26 de agosto de 2003 Público Alvo: Alunos do curso de graduação em Química
4. **Título: Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio -**
Data: 08 de outubro de 2003 Público Alvo: Alunos do curso de pós graduação.

RESUMO

“TRATAMENTO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA PAPELEIRA POR PROCESSO COMBINADO: OZÔNIO E LODO ATIVADO”

Autor: Marcia Regina Assalin

Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Palavras-chave: efluente papaleiro; ozonização; lodo ativado; processo combinado.

Neste trabalho foram estudados diversos aspectos de aplicação dos processos químico (ozônio) e biológico (lodo ativado), aplicados de maneira isolada e combinada no tratamento do efluente papaleiro Kraft E₁.

A caracterização do efluente Kraft E₁ foi realizada frente a vários parâmetros físico químicos: fenóis totais, cor, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), além da toxicidade frente a alga *Selenastrum capricornutum*. A eficiência dos processos estudados foi avaliada frente a redução de valores dos parâmetros de caracterização. As melhores condições de ozonização para o tratamento do efluente Kraft E₁ foram pH 10 e 14 mg L⁻¹ de O₃, por até 60 minutos de tratamento. Observou-se que a ozonização aplicada em meio fortemente alcalino (pH > 10) resulta num menor consumo de ozônio, o que pode ser relacionado com uma cinética de degradação mais lenta. O tratamento com ozônio mostrou maior eficiência para a remoção de cor, fenóis totais e toxicidade do efluente papaleiro. O processo biológico realizado num tempo de retenção hidráulica (TRH) igual a 12 h, foi bastante eficiente na degradação da matéria orgânica do efluente. A remoção da cor e fenóis totais por este processo foi bastante afetada pelo TRH aplicado, o que não ocorreu com a remoção de carga orgânica.

O processo combinado lodo ativado (12 h) – ozônio (30 minutos) foi o que apresentou os melhores resultados para o tratamento do efluente papaleiro (DQO 75 %; COT 73 %, cor 80,7 % e fenóis totais 66,9 %).

ABSTRACT

“COMBINED CHEMICAL (OZONE) AND ACTIVATED SLUDGE TREATMENT OF PAPER MILL EFFLUENT”

Author: Marcia Regina Assalin

Supervisor: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Keywords: paper effluent; ozonation; activated sludge; combined process.

The efficiency of combined chemical (ozone) and biological (activated sludge) process in the treatment of Kraft E₁ mill effluent was studied. The reduction of total phenols, color, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and the toxicity (*Selenastrum capricornutum*) was evaluated.

Different doses of ozone and pH of the effluent were studied. Treatment using pH 10 and concentration of 14 mg L⁻¹ of O₃ in 60 min were the most efficient in the total phenols and color removal, but the results indicated negligible TOC reduction by application of the ozonation processes. The increase of pH as the reduction of ozone concentration influenced the kinetics properties of the process.

The activated sludge process, (hydraulic retention time -HRT 12 h) was the most efficient for the TOC removal. Degradation of total phenolic compounds and decoloration were seriously affected by HRT variation.

The combined process activated sludge (12 h) – ozonation (30 minutes) showed good results for the treatment of the Kraft E₁ effluent (COD 75 %; TOC 73 %, Decoloration 80,7 % and Total Phenols 66,9 %).

INDICE

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
ABREVIATURAS	xvii
GLOSSÁRIO	xviii
 1 INTRODUÇÃO	 1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Indústria de Papel e Celulose	2
1.3 Caracterização dos Efluentes de Branqueamento	5
1.4 Processos Utilizados no Tratamento de Efluentes	7
1.5 Tratamento Químico: Ozonização	9
1.5.1 Ozonização de Efluentes Industriais: Tecnologias Emergentes	14
1.6 Tratamento Biológico: Lodo Ativado	17
1.6.1 Aplicação de Lodos Ativados em Efluentes Industriais: Tecnologias Emergentes	22
1.7 Tratamento Combinado – Biológico (Lodo Ativado) x Químico (Ozonização)	24
1.8 Tratamento de Efluentes da Indústria Papeleira	26
2 OBJETIVOS	28
2.1 Objetivos específicos	28
 3 PARTE EXPERIMENTAL	 29
3.1 Caracterização do Efluente Kraft E ₁	29
3.2 Controle Analítico	29
3.2.1 Determinação do pH	29

3.2.2 Determinação de Cor a 465 nm	29
3.2.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	30
3.2.4 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	30
3.2.5 Determinação de Fenóis Totais	31
3.3 Determinação de Toxicidade	31
3.3.1 Ensaio de Toxicidade com a Alga <i>S. capricornutum</i>	31
3.3.2 Ensaio de Toxicidade com o Micro Crustáceo <i>Artêmia salina</i>	34
3.4 Processo de Ozonização	35
3.4.1 Produção e Medida de Ozônio	35
3.4.2 Tratamento de Efluente Papeleiro pelo Processo de Ozonização	35
3.5 Tratamento do Efluente Papeleiro pelo Processo de Lodo Ativado	36
3.5.1 Monitoramento do Sistema de Lodos Ativados	36
3.5.1.1 Índice Volumétrico do Lodo (IVL)	36
3.5.1.2 Sólidos Suspensos Totais (SST)	37
3.5.1.3 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	37
3.5.1.4 Controle Biológico	38
3.6 Sistema de Lodo Ativado	39
3.6.1 Tratamento do Efluente Papeleiro pelo Sistema de Lodo Ativado Convencional	40
3.7 Processos Combinados	42
3.7.1 Processo Combinado: Lodo Ativado-Ozônio	42
3.7.2 Processo Combinado: Ozônio -Lodo Ativado	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Efluente Kraft E ₁	44
4.1.1 Caracterização do Efluente	44
4.2 Tratamento do Efluente Kraft E ₁ por Ozônio	44
4.2.1 Ozonização em Condições Alcalinas: Influência do Tempo de Retenção Hidráulica	44
4.2.2 Influência do pH no Tratamento do Efluente Papeleiro por Ozônio	46

4.2.3 Influência da Concentração de Ozônio na Degradação do Efluente Papeleiro	49
4.2.4 Performance do Processo de Ozonização no Tratamento do Efluente Papeleiro	50
4.2.5 Remoção da Toxicidade do Efluente Papeleiro por Ozônio	53
4.2.6 Conclusões Parciais	54
4.3 Tratamento do Efluente Kraft E ₁ por Lodo Ativado	55
4.3.1 Aclimação e Crescimento da Biomassa	55
4.3.2 Influência do Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)	56
4.3.3 Influência do Tempo de Retenção de Sólidos (TRS) e pH Inicial do Efluente	60
4.3.4 Controle Biológico	63
4.3.5 Conclusões Parciais	65
4.4 Tratamento do Efluente Kraft E ₁ por Processos Combinados	65
4.4.1 Processo Combinado Lodo Ativado e Ozonização	65
4.4.2 Processo Combinado Ozônio e Lodo Ativado	68
4.4.3 Comparação das Sequências Lodo Ativado-Ozônio e Ozônio-Lodo Ativado no Tratamento do Efluente Papeleiro	70
4.4.4 Conclusões Parciais	71
5 CONCLUSÕES FINAIS	72
6 REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Sistema Empregado na Ozonização do Efluente Papeleiro	37
Figura 3.2	Modelo Esquemático do Reator de Lodos Ativados	39
Figura 4.1	Redução (%) da Concentração de Cor; COT; Fenóis Totais no Processo de Ozonização (pH 10; $C_{0(O_3)} = 14 \text{ mg L}^{-1}$; $Abs_0 = 0,204$; $C_{0(COT)} = 1029 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{0(\text{fenóis totais})} = 27 \text{ mg L}^{-1}$)	45
Figura 4.2	Remoção de Fenóis Totais pelo Processo de Ozonização: Variação do pH do Efluente: 10,0 e 12,0 ($C_{0(\text{fenóis totais})} = 27 \text{ mg L}^{-1}$)	47
Figura 4.3	Remoção de Cor pelo Processo de Ozonização: Variação do pH do Efluente: 10 e 12 ($Abs_0 = 0,204$)	48
Figura 4.4	Redução de COT do Efluente Ozonizado (pH 10) em Diferentes Doses de Ozônio: 14 e 7 mg L^{-1}	49
Figura 4.5	Consumo de Ozônio ($\lambda = 258 \text{ nm}$) em função do tempo de ozonização (pH 10; $C_{0(O_3)} = 14 \text{ mg L}^{-1}$)	51
Figura 4.6	Redução de DQO, Cor, COT e Fenóis Totais em Função do Tempo de Tratamento pelo Processo de Ozonização (pH 10; $C_{0(O_3)} = 14 \text{ mg L}^{-1}$).	52
Figura 4.7	Variação do pH do Efluente Papeleiro Kraft E ₁ em Função do Tempo de Tratamento	52
Figura 4.8	Toxicidade Crônica de Diferentes Doses do Efluente Papeleiro Kraft E ₁ e após Tratamento com Ozônio Frente a Alga <i>S. capricornutum</i>	53
Figura 4.9	Variação da Remoção da DQO Solúvel e Total do Efluente Durante a Fase de Aclimação (pH 7,5; OD 6,0 mg L^{-1} ; T 24 - 28 °C, $DQOt_0 = 1300 \text{ mg L}^{-1}$).	57
Figura 4.10	Remoção de Sólidos Suspensos Totais e Voláteis pelo Processo de Lodo Ativado Durante a Fase de Aclimação (pH 7,5; OD 6,0 mg L^{-1} ; T 24 - 28 °C).	57

Figura 4.11	Relação entre Remoção de DQO e Razão A/M Durante o Tratamento do Efluente Papeleiro.	59
Figura 4.12	Eficiência de Remoção de DQO e Fenóis Totais pelo Processo de Lodos Ativados.	62
Figura 4.13	Remoção de DQO e COT pelo Processo de Ozonização após Tratamento Biológico.	66
Figura 4.14	Remoção de Cor e Fenóis Totais pelo Processo de Ozonização após Tratamento Biológico.	67
Figura 4.15	Variação do pH do Efluente Papeleiro Kraft E ₁ em Função do Tempo de Tratamento Durante o Processo de Ozonização após Tratamento Biológico.	67
Figura 4.16	Remoção de DQO, COT, cor e Fenóis Totais pelo Processo Combinado Lodo Ativado e Ozônio nos Diferentes Valores de pH de Ozonização	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Nomenclatura e Estágios de Branqueamento.	4
Tabela 3.1	Composição da Solução de Nutrientes Utilizada para o Cultivo da Alga <i>S. capricornutum</i>	32
Tabela 3.2	Soluções Estoque dos Nutrientes Utilizados para o Cultivo da Alga <i>S. capricornutum</i>	32
Tabela 3.3	Esquema para a Realização do Ensaio de Toxicidade com a Alga <i>S. capricornutum</i>	34
Tabela 3.4	Experimentos Realizados para Avaliação da Performance do Reator de Lodos Ativados.	41
Tabela 4.1	Caracterização do Efluente Kraft E1 Bruto. Faixa de Valores para Diferentes Amostras Coletadas.	44
Tabela 4.2	Redução de Carbono Orgânico Total Durante o Processo de Ozonização (C_0 (COT) = 1029 mg L ⁻¹).	47
Tabela 4.3	Redução de Fenóis Totais, Cor e COT para Diferentes Doses de Ozônio Aplicadas após 90 minutos de Tratamento.	50
Tabela 4.4	Valores dos Parâmetros de Monitoramento do Sistema de Lodos Ativados.	58
Tabela 4.5	Condições Operacionais e Parâmetros Cinéticos para o Sistema de Lodos Ativados Utilizado no Tratamento do Efluente Papeleiro.	61
Tabela 4.6	Presença dos Protozoários e Micrometazoários Antes e Após o Período de Adaptação do Efluente Papeleiro.	63
Tabela 4.7	Organismos Identificados na Fase Inicial e Final do Tratamento do Efluente Papeleiro.	64
Tabela 4.8	Eficiência de Remoção de DQO, COT, Cor e Fenóis Totais pelo Processo Combinado Ozônio (15 e 30 minutos) e Lodo Ativado.	70

Tabela 4.9	Comparação da Eficiência de Remoção de DQO, COT, Cor e Fenóis Totais pelo Processos Combinados nas Condições Estudadas.	71
------------	---	----

ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
COT	Carbono orgânico total
DQO	Demanda química de oxigênio
E ₁	Efluente da fase de extração alcalina
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Americana)
ISO	International Organization for Standardization
IVL	Índice volumétrico do lodo
OD	Oxigênio dissolvido
POA	Processo oxidativo avançado
rpm	rotações por minuto
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TRH	Tempo de retenção hidráulica
TRS	Tempo de retenção de sólidos
UV	Ultravioleta

GLOSSÁRIO

Contaminantes: substâncias que usualmente não causam danos de qualquer tipo, mas que estão presentes em concentrações maiores do que ocorrem naturalmente.

DBO: É a quantidade de oxigênio necessária para que microorganismos aeróbios mineralizem, sob determinadas condições, a matéria orgânica de uma amostra. É o parâmetro mais usual na medição de poluição orgânica aplicada às águas residuárias.

DQO: É a quantidade de oxigênio necessário para oxidar quimicamente a matéria orgânica de uma amostra.

Oxigênio dissolvido: Oxigênio necessário para a respiração de microorganismos aeróbios. É fundamental para se verificar e manter condições aeróbias em um curso de água que recebe material poluidor. Também é utilizado para controlar processos de aeração.

Poluentes: materiais ou substâncias químicas que causam efeitos adversos sobre qualquer organismo.

Toxicidade Aguda: Efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, após a exposição de um organismo a única dose de substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas.

Toxicidade Crônica: Efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte de seu ciclo de vida.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Com o crescimento da industrialização ocorrida ao longo dos anos e o concomitante aumento da demanda de produtos químicos, intensificaram-se os problemas relacionados com a liberação destes compostos no meio ambiente.

Dados divulgados recentemente pela CETESB indicam que a carga orgânica remanescente nos corpos aquáticos do estado de São Paulo são predominantemente de esgotos sanitários e resíduos domésticos (1458 t DBO_{5,20} / dia) seguido pela atividade industrial (13013 t DBO_{5,20} / ano) (Morita e *col.*, 2001). Embora a carga poluidora de origem industrial seja significativamente menor, os efluentes industriais são os que apresentam maior impacto ambiental. A toxicidade associada a tais efluentes está intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes que não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados, sendo então lançados nos corpos aquáticos receptores (Peralta-Zamora e *col.*, 1997; Von Gurten, 2003). Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos carcinogênicos e mutagênicos podem ser eventualmente observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (Alvares e *col.*, 2001).

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de resíduos, bem como o aperfeiçoamento de processos já existentes, vêm contribuir de forma significativa à preservação e/ou elevação da qualidade das águas. Inúmeros estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias

contaminantes, mas também sua completa mineralização (processo pelo qual um composto é convertido a espécies inócuas, como CO₂, H₂O e outras formas inorgânicas).

As pesquisas ambientais devem ir além do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento. Devem fornecer subsídios para a revisão da legislação ambiental, principalmente no que toca os já estabelecidos padrões de emissão, qualidade e potabilidade das águas. Princípios como consumidor-pagador e poluidor-pagador (agregação de valor à água utilizada) recentemente incorporados em nossa legislação, vêm de encontro com as necessidades atuais, numa tentativa de reverter o quadro desanimador apresentado pela companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP), no qual há estimativas de que em 2010 a demanda de água será superior à capacidade hídrica dos mananciais do estado.

1.2 Indústria de Papel e Celulose

O Brasil é o maior produtor de celulose de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) da América do Sul, cuja produção atinge 6 milhões de toneladas de polpa por ano, das quais, 98 % é branqueada (Mansilla e col., 2001). Isto representa a metade da produção mundial deste tipo de fibra, sendo que os demais produtores encontram-se na Espanha, Portugal, Chile, Argentina, Tailândia, África do Sul, Marrocos e Noruega.

As indústrias de papel e celulose ocupam o terceiro lugar no mundo entre as atividades industriais de maior consumo de água, sendo superada apenas pelas indústrias metalúrgica e química. Contribui significativamente para a descarga de poluentes no ambiente, principalmente nos corpos aquáticos, devido ao elevado volume de efluente líquido produzido (Thompson e Forster, 2003). Estatísticas relativamente recentes indicam que a produção mundial de polpas de madeira resulta numa liberação diária de mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluente, volume equivalente ao consumo doméstico de água de aproximadamente 200 milhões de pessoas (Thompson e col., 2001).

À produção de celulose e papel estão associados alguns problemas ambientais, como por exemplo, os odores característicos dos compostos de enxofre (mercaptanas), extremamente voláteis, formados na etapa de remoção da lignina pelo processo Kraft (Santos *et al.*, 2001; Watson *et al.*, 2003). No entanto, o maior problema ambiental associado às indústrias de papel e celulose é decorrente do processo de branqueio da polpa, durante o qual são gerados os compostos mais deletérios ao meio ambiente e com maior resistência à biodegradação (Freire *et al.*, 2001).

No processo de polpação Kraft, inicialmente, os cavacos de madeira são submetidos ao cozimento com uma mistura de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Sulfeto de Sódio (Na₂S). Nesta etapa, a maior parte da lignina presente nas fibras celulósicas é solubilizada no meio alcalino, restando aproximadamente 2 - 3 % de lignina na polpa produzida. Segue-se então o processo de branqueamento, cujo objetivo principal é a eliminação da lignina residual. Este processo é realizado em vários estágios, o que garante a obtenção de polpas com elevado grau de alvura, sem comprometimento das características físicas da celulose. A Tabela 1.1 apresenta alguns estágios do processo de branqueamento e sua respectiva nomenclatura. No processo convencional, a primeira etapa do processo de branqueamento é a cloração (C), seguida por uma etapa denominada extração alcalina (E₁). Este processo é responsável pela formação dos compostos organoclorados, mais conhecidos como cloroligninas, responsáveis pela coloração escura e baixa biodegradabilidade do efluente papelero. A reduzida biodegradabilidade é uma função da elevada massa molar (o que limita a biodegradação a processos extracelulares) e das características químicas dos referidos compostos. Compostos de baixa massa molar também são freqüentemente encontrados nos efluentes de branqueio de celulose, sendo descritos na literatura como bio-acumuláveis, tóxicos e com elevado potencial carcinogênico (Solomon, 1996; Mansilla *et al.*, 2001).

As indústrias de papel e celulose introduziram diversas modificações nos procedimentos de branqueamento da polpa, com o objetivo de minimizar a formação e descarga de organoclorados nos corpos aquáticos receptores. A

principal delas foi a substituição do cloro elementar, por outros agentes de branqueamento, como dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, etc.

Tabela 1.1 Nomenclatura e Estágios de Branqueamento.

Estágios	Composição Química	Símbolos
Cloração	Cl_2	C
Extração Alcalina	NaOH	E
Hipoclorito	$\text{NaOCl} + \text{NaOH}$	H
Dióxido de Cloro	ClO_2	D
Peróxido	$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$	P ou P/E
Oxigênio	$\text{O}_2 + \text{NaOH}$	O
Cloração com pequenas concentrações de ClO_2	$\text{Cl}_2 + (\text{ClO}_2)$	C_D
Sequência de Branqueamento sem lavagem intermediária	ClO_2/Cl_2 ; $\text{Cl}_2/\text{NaOCl} + \text{NaOH}$; $\text{ClO}_2/\text{NaOCl} + \text{NaOH}$	D/C; C/H; D/H
Branqueamento com a mistura Cl_2 e ClO_2	$\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$	C+D
Cloração a baixas concentrações	Cl_2	(C)
Branqueamento Fase Gasosa	ClO_2 ; ClO_2	C_g ; D_g
Ozônio	O_3	Z
Ácido	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	A

Em função dos novos agentes de branqueamento adotados, as plantas de branqueamento podem ser classificadas em ECF que utiliza dióxido de cloro como principal agente de branqueamento e TCF, que não utiliza cloro elementar e nem seus derivados na etapa de branqueamento. De maneira geral, os efluentes gerados pelo processo TCF apresentam significativa fração de matéria orgânica de alto peso molecular (maior que 3000 g mol^{-1}), enquanto que no efluente gerado pelo processo ECF, a predominância é de compostos de peso molecular intermediário (500 a 3000 g mol^{-1}).

A substituição do processo convencional de branqueio pelos processos ECF e TCF levou a uma diminuição de 48 a 65 % de AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis) e significativa redução de compostos organoclorados. No entanto, pouco se tem discutido a respeito dos possíveis efeitos ambientais causados por estes efluentes. De fato, estes processos podem gerar um novo problema de contaminação ambiental, devido principalmente à persistência de alguns compostos organoclorados (no caso do processo ECF) e pela necessidade de se adicionar grandes quantidades de quelantes, como EDTA, no processo TCF (Kotasmó e *col.*, 2004, Mansilla e *col.*, 2001).

Embora as modificações introduzidas pelas indústrias de papel e celulose no processo de branqueamento tenham contribuído para a diminuição do impacto ambiental deste efluente, o problema não foi resolvido a contento, principalmente se considerarmos aspectos como biodegradabilidade, cor e toxicidade. Estudos demonstram que a toxicidade de efluentes da indústria papeleira não é uma função exclusiva dos compostos organoclorados, já que mais de 300 compostos orgânicos têm sido detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (medida da capacidade de determinados compostos em induzir mutações genéticas) (Thompson e *col.*, 2001).

1.3 Caracterização dos Efluentes de Branqueamento

Os efluentes de branqueamento podem ser caracterizados, de maneira geral, pela determinação da carga orgânica, cor, concentração de fenóis totais e toxicidade.

A carga orgânica do efluente pode ser expressa tanto em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) como Carbono Orgânico Total (COT). A DQO está relacionada com a quantidade de oxigênio requerida para oxidar os compostos presentes no efluente, em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O COT, por sua vez, nos indica a quantidade de carbono orgânico presente, podendo ser considerado como parâmetro indicativo de mineralização do efluente pelo tratamento aplicado.

A cor escura do efluente indica a presença de compostos inibidores que podem ser extremamente deletérios ao ambiente aquático, interferindo no processo de fotossíntese do ecossistema, sendo portanto um importante parâmetro de avaliação dos tratamentos aplicados ao efluente papaleiro.

Os fenóis e principalmente clorofenóis são compostos altamente tóxicos para o homem e organismos aquáticos (Campanella e *col.*, 1993; Russell e Burton, 1999). Mesmo em pequenas concentrações ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$), os compostos fenólicos afetam os peixes presentes nos corpos aquáticos, bem como o gosto e odor de águas potáveis. Muitos destes compostos possuem efeitos tóxicos em animais e plantas, pois penetram facilmente na pele e membranas celulares, determinando um amplo espectro de toxicidade e mutagenicidade. Podem afetar a velocidade de reações biocatalisadas nos processos de respiração e fotossíntese, além de apresentarem propensão para bioacumulação (Parker e *col.*, 1993; Campanella e *col.*, 1993; Russell e Burton, 1999).

Deste modo, os fenóis e especialmente seus derivados clorados têm sido definidos como compostos poluentes de elevada toxicidade e persistência no ambiente, presentes na lista de substâncias perigosas e poluentes prioritários da Comissão Européia (Vicent, 1991) e da EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana) (EPA, 1980/1984).

Testes de toxicidade constituem um importante parâmetro de avaliação da eficiência do tratamento aplicado, principalmente quando a completa mineralização do efluente não é atingida. Isto implica na possibilidade do desaparecimento de espécies químicas consideradas poluentes, em função do surgimento de outras igualmente tóxicas.

Várias pesquisas têm mostrado uma rápida transformação de compostos tóxicos, mas com o aparecimento de substâncias com poder de mutagenicidade consideravelmente maior que os compostos originais. No estudo de efluentes, os testes de toxicidade permitem observar o efeito tóxico do efluente todo, detectando as possíveis interações entre seus componentes e os respectivos efeitos no meio ambiente.

1.4 Processos utilizados no tratamento de efluentes

A necessidade de minimização de efluentes e conservação das águas, intensificada nos últimos anos, tem resultado na formação de resíduos mais concentrados e tóxicos, que devem ser dispostos de maneira apropriada, respeitando as legislações ambientais que se tornam mais restritivas a cada dia.

No tocante ao estudo de efluentes industriais, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto significa que os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes, devido principalmente a extrema complexidade e a diversidade de compostos que podem ser encontrados em cada um deles (Freire e *col.*, 2000).

Desta forma, o desenvolvimento de novas tecnologias e o aperfeiçoamento daquelas já existentes buscam degradar tanto as moléculas mais simples, como as mais complexas e recalcitrantes, numa tentativa de conter o processo de deterioração das águas (Cogate e Pandit, 2004).

De maneira geral, os sistemas de tratamento de efluentes podem ser divididos em três grupos principais: físicos, químicos e biológicos (Freire e *col.*, 2000).

Processos físicos de tratamento permitem a depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, o problema de contaminação persiste, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. A principal aplicação dos processos físicos de tratamento é associado a outros processos, como um pré tratamento ou mesmo como etapa de polimento do processo final, tornando o processo combinado bastante efetivo. Neste sentido, uma gama de trabalhos podem ser encontrados na literatura descrevendo a aplicação de processos físicos, como por exemplo, ultrafiltração, associados a

outros sistemas de tratamentos (Thompson e *col.*, 2001; Parameshwaran e *col.*, 2001).

No tocante aos processos químicos de tratamento, podemos citar desde aqueles que promovem apenas transferência de fase dos compostos contaminantes, como no caso da precipitação, até os que levam à completa mineralização dos poluentes, como os processos oxidativos avançados (POAs).

POAs englobam uma série de tecnologias emergentes, algumas delas recentes e outras resgatadas de conhecimentos de domínio público, extremamente competitivas no cenário ambiental. Têm sido aplicadas com sucesso na descontaminação *in situ* de solos, na desinfecção de água, na remoção de cor e de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais, na esterilização de ar, além de uma vasta gama de aplicações na destruição de passivos e ativos ambientais (Chiron e *col.*, 2000).

São baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), de elevado poder oxidante, capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (Hirvonen e *col.*, 1996; Vinodgopal e *col.*, 1998; Alvares e *col.*, 2001). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise heterogênea e o Reagente de Fenton. A ozonização e seus diferentes casos de aplicação serão posteriormente discutidos por se tratarem de objetos deste estudo.

Dentre todos os processos de tratamentos discutidos até aqui, os processos biológicos são os preferencialmente utilizados industrialmente, uma vez que permitem o tratamento de um grande volume de efluentes, com custos geralmente inferiores aos demais.

Em essência, processos biológicos fundamentam-se na utilização de compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e manutenção de microrganismos, sendo por esta razão aplicado na remoção de carga orgânica. Dependendo da natureza do acceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o acceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas

formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_2) (Freire e *col.*, 2000).

Ainda, no contexto de sistemas biológicos, é imprescindível mencionar os processos enzimáticos. Trata-se de uma das mais recentes tecnologias desenvolvidas no tocante ao tratamento biológico de efluentes. Muitos esforços têm sido feitos para avaliar as possibilidades oferecidas pelas enzimas em biotecnologia e aplicações ambientais (Karam e Nicell, 1997; Gianfreda e Bollag, 2002; Durán e *col.*, 2002). O uso efetivo das enzimas pode ser dificultado por algumas propriedades peculiares das proteínas enzimáticas, tais como alta sensibilidade a agentes desnaturantes, diminuição de atividade ou efeitos tóxicos. Alguns desses fatores podem ser removidos pelo uso de enzimas imobilizadas. Este caminho tem provado ser mais vantajoso para catálise enzimática do que seu uso como enzima livre (Durán e *col.*, 2002).

Em relação aos processos biológicos de tratamento, o sistema de lodos ativados e suas aplicações serão amplamente discutidos, uma vez que constitui um dos objetos deste estudo.

1.5 Tratamento Químico: Ozonização

Ozônio e os processos oxidativos avançados (POAs) relacionados, tais como O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/TiO_2 , têm servido como alternativas para o tratamento de compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (Masten e Davies, 1994; Freire e *col.*, 2000).

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 e o próprio cloro (Kunz e *col.*, 1999; Robinson e *col.*, 2001). No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($^{\bullet}\text{OH}$), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E^0 =$

3,06V), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (Masten e Davies, 1994).

Devido à instabilidade do ozônio, aproximadamente 3 segundos na fase gasosa, (o que impede sua armazenagem), torna-se necessário sua geração *in situ* (Robinson e col., 2001). Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O₂ à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica (Balakrishnan e col., 2002).

Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o que utiliza descarga elétrica (também conhecido por efeito corona) é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter uma maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV), conforme Equações 1.1 e 1.2. O rendimento deste processo varia entre 1 e 4% (m/m) e entre 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente (Kunz e col., 1999; Balakrishnan e col., 2002; Lin e col., 1993).



Ozônio é instável em água. A decomposição do ozônio em águas naturais é caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial do ozônio, seguida de uma segunda fase, na qual a concentração de ozônio diminui segundo uma cinética de primeira ordem, sendo que o principal produto de decomposição do ozônio é o radical hidroxila ([•]OH) (Von Gurten, 2003).

Dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH, merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas Equações 1.3 e 1.4 (Von Gurten, 2003).



A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio alcalino), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (Von Gurten, 2003). A reação direta (ataque eletrofílico pelo ozônio molecular) é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta é não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos 10⁶-10⁹ vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes como o H₂O₂ e o próprio O₃ (Alvares e *col.*, 2001; Masten e Davies, 1994; Freire e *col.*, 2001). Entretanto, cada uma das espécies oxidantes assume diferentes graus de importância em função da aplicação específica do ozônio (Von Gurten, 2003). Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como do radical hidroxila (Masten e Davies, 1994; Von Gurten, 2003).

Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que vêm tornando a utilização deste processo bastante atrativa (Freire e *col.*, 2001; Beltrán e *col.*, 2004).

Um dos principais problemas da ozonização no tratamento de efluentes é a formação e acúmulo de compostos recalcitrantes, especialmente ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas que interferem no processo de mineralização da matéria orgânica, o que é evidenciado pelas baixas taxas de remoção obtidas para diversos efluentes, como por exemplo, o efluente Kraft E₁ (Beltrán e *col.*, 2003). No entanto, a aplicação do processo de ozonização na remediação do efluente papaleiro tem se mostrado bastante eficiente na descoloração do efluente, na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente, sendo capaz de converter compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de reduzida massa molar, além de promover alterações na estrutura química da molécula (Masten e Davies, 1994; Freire e *col.*, 2001; Freire e *col.*, 2000; Nishijima, 2003; Zhou e Smith, 1997).

Freire e *col.* (2000) aplicaram o processo de ozonização no tratamento do efluente papaleiro via reação direta (ozônio molecular) e indireta (radical hidroxila). Ambos os processos foram comparados quanto à eficiência de remoção de COT, fenóis e descoloração do efluente. O processo em que a reação indireta estava presente foi mais efetivo, tanto na descoloração quanto na remoção de fenóis totais, apresentando uma cinética reacional 1,8 e 2,5 vezes mais rápida, respectivamente. A descoloração do efluente está diretamente associada com a degradação da lignina, que pode levar à formação de ácidos orgânicos (como mucônico, maléico e oxálico), em pH fortemente alcalino, devido aos radicais $^{\bullet}\text{OH}$ fortemente oxidantes, embora a completa mineralização possa não ser atingida (Nakamura e *col.*, 1997). É importante salientar que a reação indireta é favorecida em meios alcalinos, não sendo necessário, neste caso, ajuste do pH do efluente, já que seu pH original é aproximadamente 11. Embora o consumo de ozônio no processo $\text{O}_3/\text{pH } 11$ ter sido superior ao do processo $\text{O}_3/\text{pH } 3$, a eficiência de remoção de COT foi inferior a 10% para ambos os processos, indicando deficiência no processo de mineralização do efluente, seja por via direta ou indireta (Esplugas e *col.*, 2002). Zhou e Smith (1997) obtiveram resultados similares para o tratamento do efluente papaleiro ($\text{pH} \cong 7$) por ozônio. Para as diferentes doses de ozônio aplicadas (30 a 240 mg L^{-1}), o ozônio mostrou-se bastante efetivo na remoção de cor e AOX. As remoções da DQO e COT foram pouco significativas, indicando que o ozônio foi capaz de degradar os grupos funcionais responsáveis pela cor do efluente, embora não tenha sido possível atingir um elevado grau de mineralização, mesmo utilizando elevadas doses de ozônio, num meio em que ambos os mecanismos contribuem para o processo de degradação.

A ozonização via radical hidroxila ($\text{O}_3/\text{pH } 11$) foi aplicada no tratamento do efluente papaleiro por Freire e *col.* (2000), com o intuito de otimizar o processo quanto à dose de ozônio aplicada e o tempo de tratamento necessário para obtenção da melhor eficiência de remoção de cor, fenóis totais, COT, além da toxicidade aguda (determinada por meio de testes respirométricos frente à bactéria *Escherichia coli*). Após 60 min de tratamento (correspondendo a uma

dose de 200 mg L⁻¹), obteve-se uma eficiência de 35 e 70% na descoloração e remoção de fenóis totais, confirmando a eficiência do ozônio em degradar compostos fenólicos. Após este período, o consumo de ozônio no meio reacional foi bastante reduzido, e o tratamento pôde ser interrompido neste ponto. A toxicidade do efluente foi reduzida em 70%, sendo que esta redução é uma função da carga de ozônio aplicado e do período de tratamento (Heble e col., 1997). Testes de toxicidade são importantes quando processos de ozonização são aplicados, porque compostos tóxicos, como cetonas, ácidos orgânicos e aldeídos podem ser gerados durante o tratamento com ozônio (Sponza, 2003).

Assalin e col.(2004), estudaram a influência do pH inicial do efluente (10 e 12) no processo de ozonização para o tratamento do efluente papaleiro. A ozonização em meio ácido não foi estudada devido aos resultados insatisfatórios encontrados na literatura para este tipo de efluente (Sunder e Hempel, 1997). Foi verificado que a cinética reacional é seriamente influenciada pelo pH. Para a ozonização realizada em pH 10, não foi verificado consumo de ozônio após 2 h de tratamento, enquanto que em pH 12, o consumo de ozônio foi verificado, mesmo após 5 h de tratamento. Desta forma, a concentração de íons hidroxila pode afetar significativamente a cinética reacional nos processos de ozonização.

A eficiência do processo de ozonização na degradação do 2,4 dinitrofenol e 4-nitrofenol foi estudada por Goi e col., (2004). Alguns dos sub-produtos formados foram identificados e verificou-se um aumento da biodegradabilidade em comparação aos compostos originalmente presentes, além de completa remoção da toxicidade aguda, determinada frente ao organismo *Daphina magna*.

Perez e col.,(2002), estudaram a degradação da matéria orgânica presente no efluente papaleiro Kraft E₁ pela aplicação de diversos processos oxidativos avançados, entre eles, ozônio e O₃/UV. Os custos dos processos estudados foram calculados em função de unidade de COT removido, sendo que o processo O₃/UV foi mais efetivo na redução de COT, além do custo ter sido reduzido em 25 %.

Freire e col.,(2001) compararam a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) O₃/pH11, O₃/pH11/H₂O₂ e O₃/pH11/UV, em termos de "índice de oxidação" (IO), definido como a razão entre a quantidade de ozônio consumido

e a porcentagem de remoção de cor, fenóis totais ou COT, no tratamento do efluente papaleiro. Um baixo valor de (IO) indica uma intensa utilização do ozônio durante o processo de oxidação e uma maior eficiência de remoção. Os processos $O_3/pH\ 11$ e $O_3/pH11/UV$ utilizaram menor dose de ozônio para uma efetiva remoção dos parâmetros estudados. A influência da irradiação UV foi relevante somente para a descoloração do efluente, uma vez que apresentou IO menor que o apresentado pelos demais processos.

Desta forma, a ozonização do efluente papaleiro, preferencialmente em meio alcalino, é uma tecnologia bastante eficiente na remoção de cor, fenóis totais e outros compostos recalcitrantes, além da toxicidade. Entretanto, por si só, o ozônio não é capaz de atingir um elevado grau de mineralização do efluente, o que é mostrado pelas pequenas taxas de remoção de COT apresentadas. No entanto, é indiscutível que ocorre alguma alteração na estrutura química dos compostos, uma vez que o aumento de biodegradabilidade é observado. A utilização de outros POAs relacionados com ozônio, como $O_3/pH11/H_2O_2$ e $O_3/pH11/UV$ também são viáveis para o tratamento deste efluente, embora o grau de mineralização atingido por estes processos também não seja satisfatório (Freire e col., 2001).

1.5.1 Ozonização de Efluentes Industriais: Tecnologias Emergentes

Dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, bem como ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica (homogênea ou heterogênea) tem sido apontada na literatura especializada como sendo uma tecnologia de oxidação bastante promissora, aplicada à remoção de compostos orgânicos usualmente refratários aos tradicionais processos de oxidação (Park e col., 2004).

Numerosos metais (Fe, Mn, Ni, Co, Zn e Cr) sob várias formas (sais ou metais reduzidos, óxidos ou metais suportados) são citados na literatura como possíveis catalisadores do processo de ozonização (Legube e col., 1999). De maneira geral, a ozonização catalítica possibilita a otimização do processo

convencional, tendo em vista que a aplicação deste processo em meio ácido é bastante limitada devido a elevada estabilidade do ozônio.

É bem estabelecido na literatura que a decomposição do ozônio em meio aquoso pode ser iniciada pela presença de íons metálicos. Inúmeros trabalhos relatam a utilização de sais metálicos de diferentes natureza, no tratamento de água e efluentes por ozônio, resultando em aumento na razão de degradação da carga orgânica, redução do consumo de ozônio, além de evitar que determinados ânions (como carbonatos e bicarbonatos) interfiram na eficiência de oxidação dos radicais hidroxilas eventualmente formados no processo (Andreozzi e *col.*, 1996; Ma e Graham, 1992; Gracia e *col.*, 1999; Arslan e *col.*, 2000; Ni e *col.*, 2002; Beltran e *col.*, 2002; Beltrán e *col.*, 2003; Kasprzyk-Hordern, e *col.*, 2003).

Diversos trabalhos encontrados na literatura relatam a utilização de inúmeros sais metálicos na ozonização de efluentes. Hewes e Davinson (1972) mostraram que a ozonização de efluentes na presença de Fe (II), Mn (II), Ni (II) e Co (II) resultou num aumento da eficiência de remoção de carbono orgânico total, comparativamente ao processo de ozonização convencional (sem adição de catalisadores).

Andreozzi e *col.*, (1992) ozonizaram soluções aquosas de ácido oxálico ($1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de íons Mn^{+2} em diferentes concentrações e observaram que o íon metálico é realmente capaz de catalisar o processo de ozonização, embora diversos fatores possam influenciar a atividade catalítica do processo, como por exemplo, o pH do meio reacional.

Gracia e *col.*, (1999) estudaram a influência de íons metálicos ($6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na eficiência do processo de ozonização, no tratamento de soluções contendo ácidos húmicos. Dentre os íons metálicos estudados, o íon Mn^{+2} apresentou os melhores resultados, seguido pelo íon Ag^{+} .

Ma e Graham (1997) estudaram a degradação da atrazina por ozônio, utilizando três diferentes concentrações do íon Mn II ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$). A razão de degradação da atrazina na presença do catalisador foi maior que aquela obtida pelo processo de ozonização somente. A razão de degradação do contaminante foi pouco afetada pela concentração do catalisador, o que

significa que uma pequena dose do íon pode ser suficiente para uma razão de oxidação eficiente.

Ni e *col.*, (2002) avaliaram o efeito catalítico de diversos íons metálicos (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Ti^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}) na ozonização do 2-diclorofenol ($0,778 \text{ mmol L}^{-1}$). Dentre todos os íons utilizados, o Mn^{+2} foi o mais eficiente na degradação do 2-diclorofenol nas condições estudadas, seguido pelo Ti^{+2} e Fe^{+2} . A remoção de carbono orgânico total aumentou de 11 % para 38 % na presença de 1 mg L^{-1} de MnSO_4 , em 20 minutos de ozonização.

No entanto, o caráter tóxico de determinados metais tem restringido a aplicação deste tipo de processo nos sistemas de tratamento, uma vez que o destino das águas tratadas é o despejo nos corpos aquáticos receptores. Este problema pode ser eliminado se catalisadores sólidos (ou suportados) forem utilizados durante o processo de ozonização (Beltrán e *col.*, 2003).

Óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2) imobilizados ou não sobre suportes (sílica, alumina, vidro) são descritos na literatura como efetivos catalisadores dos processos de ozonização na remoção de carga orgânica (Legube e *col.*, 1999; Bahnemann e *col.*, 2002). Al-Hayek e *col.*, (1989) compararam a eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica utilizando $\text{Fe(III)/Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ na remoção de fenol, sendo este o processo mais eficiente na remoção de COT. Os autores atribuíram à formação de radicais livres e/ou aumento de sítios nucleofílicos de moléculas na superfície do catalisador como possíveis explicações dos resultados observados.

Andreozzi e *col.*, (1996) reportaram um significativo aumento na razão de degradação de ácido oxálico em meio ácido, induzido pela presença do MnO_2 .

Volk e *col.*, (1997) estudaram a eficiência dos processos O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_3/TiO_2 na remoção de ácidos fúlvicos (cuja carga orgânica expressa em termos de carbono orgânico dissolvido correspondia a $2,84 \text{ mg L}^{-1}$) em pH 7,5. O processo catalisado por TiO_2 foi o que apresentou os melhores resultados para a remoção de carga orgânica. Segundo os autores, os compostos intermediários formados no processo de ozonização, em geral ácidos orgânicos, são preferencialmente oxidados pelo sistema catalítico.

Cooper e Burch (1999) mostraram que os compostos Al_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ têm influência bastante positiva na razão de decomposição do ozônio em água e na degradação de compostos como ácido oxálico, cloroetanol e clorofenol. A natureza das moléculas orgânicas pode influenciar de maneira significativa a eficiência do processo catalítico.

A ozonização de ácido oxálico na presença de TiO_2 (anatase) em suspensão foi estudada por Beltran e *col.*, (2002) e os resultados foram comparados com os processos não catalisados, sendo estes menos eficientes na degradação do poluente. Algumas variáveis do processo, como fluxo de O_2 , velocidade de agitação, temperatura, quantidade do catalisador e finalmente concentração de ozônio foram estudados. Os mesmos autores imobilizaram o TiO_2 em Al_2O_3 e avaliaram sua atividade catalítica frente a degradação do ácido oxálico. A remoção de carga orgânica pelo processo catalítico aumentou 78 % em relação ao processo convencional. Como o processo de ozonização ocorreu em meio ácido (pH 2,5), não houve formação de radicais hidroxila, sendo inferido pelos autores que o mecanismo seguido foi o proposto por Eley-Rideal (Beltrán e *col.*, 2004)

1.6 Tratamento biológico: lodo ativado

Lodo ativado é um processo biológico de tratamento, similar ao mecanismo de biodegradação que ocorre naturalmente nos rios (autodepuração). O mecanismo envolvido na biodegradação processada por bactérias é a respiração celular, que promove a oxidação de compostos orgânicos com quebra de moléculas complexas, transformando-as em moléculas mais simples e mais estáveis.

Foi desenvolvido na Inglaterra no início do século XX e, desde então, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes. Estima-se que mais de 90 % das plantas de tratamento utilizam este processo como uma (ou única) etapa do tratamento (Liu, 2003). São utilizados em situações que são necessários elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área (von Sperling, 1997).

Um sistema de lodos ativados é constituído basicamente de três unidades integrantes de sua etapa biológica, a saber:

- ◇ tanque de aeração (reator propriamente dito);
- ◇ tanque de decantação (decantador secundário);
- ◇ sistema de recirculação de lodo

A etapa de depuração biológica ocorre no tanque de aeração, ao qual é introduzido o efluente a ser tratado. O lodo biológico encontra-se misturado com o meio líquido formado por diferentes bactérias agregadas sob a forma de flocos biologicamente ativos, que origina propriamente o nome do processo de lodos ativados.

Embora o meio ambiente seja aquático, os organismos presentes não são necessariamente os mesmos de ambientes naturais de água doce (Vazollér e col., 1989). A microbiota é composta por diversos tipos de bactérias, que constituem aproximadamente 95 % da biomassa sendo que as mais importantes são do tipo *Pseudomonas*, *Zooglora*, *Schromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium* e bactérias nitrificantes como, *Nitrossomas* e *Nitrobacter*. Formas filamentosas também podem estar presentes. Uma vez que a comunidade do lodo ativado é especializada, sua composição é dependente da qualidade do substrato e das condições ambientais do tanque de aeração. Para um sistema operando adequadamente, as bactérias com morfologia de bastonetes Gram-negativos são predominantes, embora bactérias filamentosas também estejam presentes tanto no floco como livres. Seu crescimento deve ser controlado, pois pode causar problemas na decantação do lodo (Além Sobrinho, 1996).

Como representantes da microbiota, encontram-se os protozoários e micrometazoários que desempenham o papel de bioindicadores do processo, pois são susceptíveis às múltiplas influências, como por exemplo, a natureza do despejo, pH, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, DBO, etc. Atuam como polidores do efluente, os primeiros consomem bactérias dispersas que não flocularam, enquanto que os rotíferos consomem pequenos flocos biológicos de partículas que não sedimentaram (Parente, 1998). Além disso, podem ser identificados com relativa facilidade, ao contrário das bactérias, cuja identificação

é lenta e bastante onerosa (Vazollér, 1989).

É interessante que a população bacteriana presente no sistema de lodos ativados permaneça em sua maioria na fase endógena, pois é nesta fase que ocorre a diminuição da biomassa devido à autooxidação (metabolismo endógeno), além de ocorrer a floculação bacteriana, característica bastante importante do processo, pois permite a separação da biomassa (que retorna ao sistema) do efluente tratado.

No tanque de decantação ocorre a sedimentação do lodo, em função da fração de microrganismos filamentosos presentes no mesmo. Se uma quantidade destes é pequena a sedimentação do lodo é considerada boa. A ausência dos microrganismos filamentosos resulta em alta velocidade de sedimentação e pouca clarificação do efluente. Em excesso a velocidade de sedimentação é baixa e o lodo fica pouco compacto, fato este conhecido como "bulking" (Parente, 1998).

O sistema de recirculação permite que um grande número de microrganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente. O tempo que a biomassa permanece no sistema é denominado idade do lodo (ou tempo de retenção de sólidos) e constitui um dos parâmetros de controle de maior importância do sistema de lodo ativado, pois está diretamente relacionado com a eficiência do sistema (von Sperling, 1997).

Para a aplicação do processo de lodo ativado em efluentes industriais, cuja composição é específica, deve-se fazer caracterização prévia do efluente a ser tratado, bem como a aclimação do lodo (adaptação dos microrganismos ao efluente a ser tratado), uma vez que as características do efluente podem influenciar tanto na eficiência do tratamento como na qualidade do lodo formado (Eckenfelder, 1992).

O processo de lodos ativados foi introduzido na indústria papelreira por volta de 1980, sendo até hoje o processo biológico mais utilizado no exterior (Dermibas e col., 1999; Thompson e Forster, 2003). Ele remove eficientemente a carga orgânica presente, atingindo taxas de remoção de Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO) da ordem de 40-80 % e 85-95 %, respectivamente.

respectivamente. A remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) pode variar entre 25 e 65 % (Kotasmö e Kukkonen, 2003).

É bem estabelecido na literatura que determinados compostos extraídos da madeira, como ácidos graxos e resinas ácidas, são rapidamente degradados por processos biológicos aeróbios, o que corrobora com as elevadas taxas de remoção de DBO do efluente. No entanto, compostos clorados, como os tipicamente encontrados no efluente de branqueio da polpa são pobremente degradados por estes métodos, sendo esta fração representada pela DQO residual (Diez e col., 1996). A performance do sistema de lodos ativados no tratamento deste tipo de efluente é geralmente avaliada em termos de remoção de DQO, DBO e sólidos suspensos, sem contudo considerar a eficiência de remoção de compostos diretamente responsáveis pelo impacto ambiental causado por este efluente, como por exemplo, compostos derivados da lignina de alto e baixo peso molecular (principais responsáveis pela cor escura característica do efluente) e compostos organoclorados (que podem estar relacionados com a elevada toxicidade do efluente) (Diez e col., 2002).

Rempel e col., (1992) determinaram que, para a degradação de compostos fenólicos, é necessário aplicar elevados tempos de retenção hidráulica, superiores àqueles utilizados para a remoção da matéria orgânica biodegradável.

Diez e col., (1998) estudaram a degradação de compostos fenólicos provenientes de *Pinus radiata* do efluente Kraft pelo processo de lodo ativado. O sistema de lodos ativados removeu de 85 a 90% da DBO, 40 a 60% da DQO e compostos fenólicos com eficiência variável de 35 a 86%.

Sarlin e col., (1999) avaliaram a influência de compostos químicos tais como, sulfato de alumínio, biocidas, agentes dispersantes, hidróxido de sódio, etc na eficiência do sistema de lodos ativados. Concluíram que alguns destes compostos podem afetar significativamente a eficiência do sistema de tratamento, como no caso do hidróxido de sódio, que provocou a desintegração dos flocos e dos biocidas que podem reduzir a eficiência da remoção de DQO.

Dermibas e col., (1999) demonstraram que uma das maneiras de se aumentar a eficiência do processo de lodos ativados na remoção de compostos

organoclorados é submeter concomitantemente ao sistema uma fração de efluente doméstico.

Schnell *e col.*, (2000) estudaram, em escala de laboratório, tratamentos biológicos objetivando a otimização na remoção de organoclorados e toxicidade do efluente Kraft. Variaram parâmetros como idade do lodo e tempo de retenção hidráulica e obtiveram aumento na performance do tratamento, evidenciada pelos níveis de remoção obtidos para os compostos policlorados fenólicos.

Diez *e col.*, (2002) obtiveram elevadas taxas de remoção de DBO (90 %) e DQO (57%), mesmo para reduzidos tempos de retenção hidráulica (6 h), no tratamento de efluentes papaleiros provenientes de madeira *Pinus radiata*. Entretanto, compostos fenólicos e derivados de lignina foram pobremente removidos, além da eficiência ser seriamente afetada pela redução do tempo de retenção hidráulica. Isto confirma que compostos de alta massa molar, tais como a lignina, são pobremente biodegradados em sistemas biológicos.

Um problema associado ao sistema de lodos ativados, especialmente no caso do efluente papaleiro, é a elevada geração de sólidos. Diferentes estratégias de ação podem ser seguidas para a minimização do problema.

Dórica e Elliot (1999) patentearam um processo para redução de biomassa produzida durante o processo de lodo ativado aplicado a efluentes papaleiros. A vantagem de aplicação deste processo é a redução de sólidos insolúveis contidos no lodo.

Abassi *e col.*, (2000) otimizaram o sistema de lodo ativado de forma a diminuir a quantidade de lodo formado e verificaram que o excesso de lodo produzido está relacionado com a concentração de oxigênio.

Como o processo de lodos ativados é bastante flexível e pode ser adaptado para tratar uma grande variedade de efluentes predominantemente de origem orgânica, diferentes tipos de processo têm sido desenvolvidos, com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção da carga orgânica do efluente. Estes incluem, dentre outros, o sistema de aeração proporcional, sistema com alimentação escalonada e processo Kraus, etc.

O processo de aeração proporcional difere-se do sistema convencional apenas quanto ao arranjo do sistema de aeração. Neste caso, a aeração é aplicada por meio de difusores de ar, com fornecimento de ar proporcional às necessidades do sistema, assim, na entrada do tanque de aeração onde o consumo de oxigênio é maior, existe uma concentração maior de difusores de ar, tornando-se mais espaçados, ao longo do tanque de aeração, de acordo com a redução do consumo de oxigênio. Já no sistema com alimentação escalonada, o efluente a ser tratado é introduzido no tanque de aeração em diferentes pontos, de forma a manter uma relação de alimento-microrganismo (A/M) constante ao longo do reator, minimizando os picos de demanda de oxigênio. O processo Kraus é indicado para o tratamento de efluentes deficientes em nitrogênio, em função da conversão do nitrogênio amoniacal à nitrato.

1.6.1 Aplicação de lodos ativados em efluentes industriais: tecnologias emergentes

O processo de lodo ativado imobilizado difere do convencional justamente por dispensar a segunda etapa do tratamento (decantação), uma vez que há separação entre a biomassa microbiana e o efluente tratado. A biomassa microbiana é estática (imobilizada em suportes inertes), enquanto o efluente tratado é recirculado por todo o sistema. Como resultado, observa-se um aumento da eficiência na remoção da carga orgânica, em função de diversos fatores que serão posteriormente discutidos.

O processo de imobilização dos microrganismos pode ser dividido basicamente em: "attached growth" (formação de um biofilme no suporte, pelo crescimento da população microbiana) e imobilização artificial, na qual vários recursos físico-químicos são utilizados (Cohen, 2001),

O método de imobilização e o suporte adotados para o tratamento são os principais fatores que afetam a eficiência do sistema. Em função disto, diversos estudos têm sido desenvolvidos. An e Lo (2001), estudaram um sistema imobilizado a fim de avaliar a estabilidade mecânica da imobilização e não foi

observada quebra nas ligações/interações existentes entre os microrganismos e o suporte, num período de 180 dias. Ambos os fatores acima citados devem ser estudados sempre, enfocando o tipo de biomassa a ser imobilizada e o efluente a ser tratado, não podendo, os resultados obtidos para casos específicos serem estendidos para outros sistemas. Além disso, não existe um método simples e ideal para imobilização de todos os tipos de microrganismos, sendo necessário a escolha de um método e algumas condições específicas para cada tipo de célula. Joshi e D' Souza (1999) imobilizaram o lodo ativado proveniente de uma planta aplicada à remoção de compostos fenólicos, em alginato de cálcio por três diferentes processos, e, em todos, a capacidade de degradação de fenol foi preservada. Comparativamente, na imobilização por meio do "entrapment" (processo de imobilização artificial que envolve a captação dos microrganismos dentro dos poros da matriz) a atividade obtida foi máxima, podendo ser usado por até 12 ciclos, sem perda da habilidade de degradação do fenol.

Os processos imobilizados apresentam diversas vantagens em relação ao convencional, sendo possível citar:

- a) elevada concentração de biomassa;
- b) alta atividade metabólica;
- c) maior resistência da biomassa à toxicidade do efluente;
- e) possibilidade de selecionar os microrganismos que se deseja imobilizar.

González e col., (2001), compararam a eficiência de degradação de compostos fenólicos, de dois diferentes sistemas: num deles, a população bacteriana apresentava-se em suspensão e, no outro, imobilizado em alginato de cálcio. Obtiveram eficiência de degradação superiores à 90 % em ambos processos; entretanto, o reator com células imobilizadas apresentou melhor performance, considerando a facilidade de controle do sistema e a possibilidade de operar com reduzidos tempos de retenção hidráulica. Joshi e D' Souza (1999) também compararam a eficiência de remoção de fenóis de um sistema de lodo ativado convencional com o imobilizado e observaram que este era capaz de degradar até 1000 mg L⁻¹ de fenol, acima da capacidade de degradação do lodo convencional.

Ao que tudo indica, as indústrias papeleras brasileiras tendem a adotar o sistema de lodo ativado imobilizado para o tratamento de seu efluente, devido principalmente às vantagens acima citadas associadas, e, é claro, à relação custo - benefício do sistema.

1.7 Tratamento Combinado – Biológico (Lodo Ativado) x Químico (Ozonização)

Os processos biológicos de tratamento são os mais freqüentemente utilizados no tratamento de efluentes industriais, principalmente pelo fato de serem bastante econômicos, embora a eficiência destes processos seja prejudicada pela presença de compostos biorefratários. Por outro lado, os processos de oxidação química e oxidação avançada são capazes de degradar a maioria dos contaminantes. A necessidade de conhecimento para um adequado projeto e operação dos reatores em larga escala e os elevados custos associados constituem verdadeiros empecilhos para aplicação destes processos. No entanto a combinação destes pode apresentar um efeito sinérgico em diversos aspectos, resultando num sistema mais eficiente e de menor custo, uma vez que possibilita a redução do tempo total de tratamento (Cogate e Pandit, 2004).

A pré oxidação dos efluentes por ozônio promove um aumento de biodegradabilidade e redução da toxicidade do efluente, possibilitando melhor desempenho pelo processo biológico. No entanto, efeitos adversos podem ocorrer no sistema biológico, devido à possibilidade de formação de subprodutos mais tóxicos que os originais. Daí, a necessidade de estudos sobre a eficiência da ozonização em relação ao aumento da biodegradabilidade e possível redução da toxicidade dos efluentes em função dos subprodutos formados (Goi e *col*, 2004).

A aplicação da ozonização após o tratamento biológico viabiliza a oxidação da matéria orgânica que não foi biodegradada pelo processo biológico, além de remover a toxicidade residual (Roy-Arcand e *col*, 1996; Benitez e *col*, 2003).

O processo combinado ozônio - lodo ativado foi aplicado no tratamento do efluente papreiro, mostrando capacidade de degradar eficientemente a lignina. A

ozonização em condições alcalinas (pH 12) aumenta a degradação da lignina e a formação de ácidos orgânicos, tais como ácido maleico e oxálico, resultantes da quebra de compostos aromáticos presentes na lignina. Assim, um aumento da concentração de ácidos orgânicos indica uma maior razão de degradação da lignina.

Beltrán e *col.*, (2001) estudaram o processo combinado, lodo ativado – ozônio, no tratamento do efluente proveniente de uma destilaria. O processo de lodo ativado foi capaz de reduzir até 95% da DQO e 82% da DBO. Entretanto, a concentração de compostos polifenólicos e a absorbância a 254 nm não puderam ser reduzidas mais que 35 e 25%, respectivamente. Com a aplicação do processo combinado, a eficiência do sistema aumentou, principalmente em termos de remoção de polifenóis e absorbância a 254 nm, sendo, portanto, a ozonização bastante apropriada para auxiliar o processo biológico no tratamento deste efluente.

Zenatais e *col.*, (2002) avaliaram o uso do ozônio como pré e pós-tratamento biológico (lodo ativado) para os efluentes de madeira. Durante o pré-tratamento com ozônio, a concentração de taninos - ligninas e a toxicidade aguda, determinada pelo ensaio microtox® (através da medida da redução da luminosidade emitida naturalmente pela bactéria luminescente *Vibrio fischeri* quando em contato com o agente tóxico pela inibição da enzima luciferase) foram rapidamente reduzidas em 70 e 71%, respectivamente. No entanto, a pré ozonização, promoveu uma redução da DBO e da DQO inferior a 10%. O efluente tratado biologicamente, submetido ao processo de ozonização (pós-tratamento), demonstrou aumento de DBO em 38 %, devido à conversão da matéria orgânica não biodegradável (expressa como parte da DQO determinada) o que significa um aumento de biodegradabilidade do efluente.

O mesmo tratamento foi aplicado por Orhon e *col.*, (2002) ao efluente têxtil, com o objetivo de otimizar a redução de DQO e cor. O ozônio aplicado como pré tratamento durante 15 minutos resultou numa eficiência de remoção de cor e DQO igual a 85 e 19 %, respectivamente. Como pós-tratamento, a ozonização foi muito mais efetiva, principalmente na quebra de compostos orgânicos refratários,

atingindo uma completa remoção da cor. Do ponto de vista econômico, o efeito polidor da ozonização (pós tratamento biológico) é bastante atrativa, uma vez que reduz em até 50% o consumo de ozônio.

Uma variação do processo combinado, ozônio-biotratamento, foi estudada por Nishijima e *col.*, (2003). O chamado tratamento multi-estágio ozônio-biológico consiste numa ozonização prévia, seguida pelo tratamento biológico, sendo esta seqüência repetida mais uma vez. Uma maior eficiência de remoção de COD foi obtida no processo multi-estágio em comparação àquele realizado em um único estágio, para um mesmo período de ozonização. Isto se deve ao fato de que os compostos refratários foram transformados em outros, passíveis de biodegradação, sendo eliminados pelo processo biológico, o que implica na redução de compostos competitivos pelo ozônio na próxima etapa de ozonização.

O pré ou pós tratamento com ozônio é tecnicamente viável para a remoção de compostos recalcitrantes presentes em inúmeros tipos de efluentes. Entretanto, é importante salientar que, para cada tipo de efluente, a natureza dos compostos presentes, bem como dos grupos substituintes, irá determinar o consumo de ozônio, o aumento do grau de degradabilidade e a possível remoção (ou aumento) da toxicidade.

1.8 Tratamento de Efluentes da Indústria Papeleira

Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose são, em geral, bastante eficientes na remoção da DQO e da DBO (Mansilla e *col.*, 2001). Em geral, há uma etapa de clarificação primária (flotação com ar, floculação e sedimentação), seguido pelo tratamento secundário, geralmente biológico (lagoas aeradas, lodos ativados, lagoas anaeróbias). O processo primário é capaz de remover, com eficiência superior a 80 %, o teor de sólidos suspensos no efluente; em contraposição, a remoção de DBO e DQO são muito pequenas (Thompson e *col.*, 2001), sendo obtida uma eficiência de remoção bastante satisfatória no processo secundário. No entanto, se a carga de compostos organoclorados na etapa de branqueio for muito alta, os processos

secundários de tratamento podem colapsar devido a baixa biodegradabilidade da matéria orgânica dissolvida. Se o efluente contém ligninas cloradas de alta massa molar, isso pode inativar e até mesmo destruir a flora microbiana, devido a alta toxicidade do substrato (Mansilla e *col.*, 2001).

O ideal seria combinar processos de tratamento de maneira que possibilitassem a minimização das deficiências dos processos quando aplicados de maneira isolada, resultando numa maior eficiência do tratamento. O estado de descarga zero de material orgânico constitui a meta a ser atingida para o tratamento de efluentes industriais. Existem muitas propostas que, se devidamente combinadas, poderiam atingir este estado ideal.

Mobius e Helble, (2004) propuseram a aplicação do processo convencional (clarificação primária e processo biológico, lodo ativado), seguido por um tratamento terciário (que envolve a combinação de etapas de oxidação química, ozonização, e bioquímica, biofiltros) para o tratamento do efluente papeleiro. Este processo, sendo aplicado num sistema fechado, possibilita uma redução de 20 % no volume de água utilizado

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal o emprego dos processos químico (ozônio) e biológico (lodo ativado), de maneira isolada e combinada no tratamento do efluente papaleiro Kraft E₁.

2.1 – Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- 1- Caracterizar o efluente (bruto e tratado) através da determinação de Demanda Química de Oxigênio, Demanda Bioquímica de Oxigênio, cor, toxicidade crônica, pH, fenóis totais e Carbono Orgânico Total;
- 2- Estudar a degradação do efluente papaleiro Kraft E₁ por meio do processo de ozonização, avaliando a eficiência deste processo em função do pH (10 e 12); concentração de ozônio; tempo de retenção hidráulica ;
- 3- Adaptar a biomassa à degradação do efluente papaleiro;
- 4- Montar o reator biológico (lodo ativado) em sistema contínuo ;
- 5- Monitorar o sistema de lodos ativados através da determinação de pH, Oxigênio Dissolvido, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Voláteis, Índice Volumétrico do Lodo, Temperatura e Acompanhamento microscópico dos organismos presentes;
- 6- Estudar a degradação do efluente papaleiro Kraft E₁, por meio do processo de lodos ativados, avaliando a eficiência deste processo em função do pH inicial do efluente, tempo de retenção de sólidos, tempo de retenção hidráulica;
- 7- Estudar a degradação do efluente papaleiro Kraft E₁, por meio da combinação dos processos nas duas sequências possíveis.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Caracterização do efluente Kraft E₁

O efluente utilizado foi obtido após o primeiro estágio de extração alcalina (E₁) de polpa de madeira de *Eucalyptus grandis*, proveniente de uma empresa situada na região do município de Campinas. Os estágios de branqueamento utilizado pela indústria são: Cloração (cloro gasoso) – Extração Oxidativa (com oxigênio líquido e peróxido de hidrogênio) – Hipocloração (hipoclorito de sódio) – Peroxidação (peróxido de hidrogênio). A caracterização consistiu na determinação dos seguintes parâmetros: pH, cor, DQO, COT, fenóis totais e toxicidade.

3.2 – Controle analítico

3.2.1 – Determinação do pH

As medidas de pH foram determinadas utilizando o aparelho Orion modelo EA 940 da Coler Parmer, com eletrodo de vidro combinado, da mesma marca.

3.2.2 – Determinação de cor, a 465 nm

A remoção de cor do efluente foi avaliada pela diminuição da absorção de luz de acordo com o procedimento descrito no método de Livernoche e col., 1983, empregando um espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000. O comprimento de onda foi determinado pela absorbância máxima do efluente na região do visível (465 nm), em pH 7,6. Neste procedimento, foi utilizado 1 mL de amostra filtrada em membrana de acetilcelulose 0,45 µm e 1 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,6.

3.2.3 – Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Este método é utilizado para a determinação de oxigênio necessário para oxidar toda a matéria orgânica presente na amostra que seja susceptível a um forte agente oxidante, como o dicromato de potássio. O método utilizado é o de refluxo fechado colorimétrico APHA 5220 C 5-12 (1995), empregando dicromato de potássio como agente fortemente oxidante (solução digestora), em meio ácido (H_2SO_4), na presença de um catalisador (Ag_2SO_4), a elevada temperatura durante 2 horas. A análise consistiu em adicionar 2,5 mL de amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (solução catalítica), em um tubo de digestão fechado, mantido a 150°C , por 2 horas. A leitura de absorbância é feita em 600 nm, sendo os resultados obtidos após interpolação dos valores de absorbância lidos na curva de calibração (biftalato de potássio).

3.2.4 – Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).

As medidas da concentração de carbono orgânico total foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão (APHA 5310B, 1995), que se baseia na oxidação da matéria orgânica catalisada a alta temperatura, empregando-se um analisador de carbono orgânico total, modelo TOC 5000A (Shimadzu). Neste método, uma pequena porção da amostra homogeneizada é injetada em uma câmara de reação aquecida, contendo platina adsorvida sobre óxido de alumínio. A água é vaporizada e o carbono orgânico é oxidado a CO_2 , sendo quantificado por meio de um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico é medido pela passagem da amostra em uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, na qual é convertido a CO_2 e quantificado de maneira semelhante à descrita anteriormente. O carbono orgânico total é então obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

3.2.5 – Determinação de fenóis totais

A determinação de fenóis totais foi estimada colorimetricamente segundo o método padrão APHA 5550B (1995). A mistura de reação foi composta de 1 mL de amostra, 0,250 mL de solução carbonato-tartarato de sódio (200 g de carbonato de sódio, 12 g de tartarato de sódio dihidratado, diluídos para 1000 mL de água destilada) e 0,025 mL do reagente Folin-Ciocalteu (uma mistura de heteropoliácidos fosfomolibdico fosfotungstico), Aldrich, EUA. Foram utilizadas micropipetas em todas as alíquotas. Após 30 minutos a 20°C, foi lida a absorbância a 700 nm e comparada com curva-padrão de fenol. Os produtos de oxidação resultantes formaram um complexo azul com molibdênio e tungstênio.

3.3 – Determinação da Toxicidade

3.3.1 – Ensaio de toxicidade com a alga *Selenastrum capricornutum*

O ensaio de toxicidade utilizando a alga verde de água doce *Selenastrum capricornutum* (adquirida da coleção de culturas de algas da EMBRAPA –Meio Ambiente) foi feito conforme descrito por Reginatto (1998).

A alga é mantida em Erlenmeyer de 125 mL contendo meio de cultura cuja composição final é preparada misturando-se as soluções estoque, conforme mostra a Tabela 3.1. A constituição das soluções estoque dos nutrientes é apresentada na Tabela 3.2. As soluções estoque foram autoclavadas a 120 °C por 20 minutos e estocadas no escuro a 4 °C. A pré cultura foi mantida, durante 14 dias, sob agitação e temperatura constantes (110 rpm; 24 °C, e sob intensidade luminosa entre 4000 e 6000 Lux). Após este período, transferiu-se 1 mL da pré cultura, em condições estéreis, para um Erlenmeyer de 125 mL, contendo 30 mL do meio de cultura, para servir de inóculo para uma nova cultura. O período de crescimento foi de 2 a 4 dias, sob as mesmas condições da pré –cultura e esta nova cultura foi utilizada como inóculo para a realização do ensaio de toxicidade. A suspensão e algas foi diluída, quando necessário, para obter a concentração de

alga desejada para o inóculo das amostras (absorbância de 0,160 em 680 nm).

Para a realização do ensaio propriamente dito, é necessário que todas as vidrarias utilizadas sejam previamente lavadas com HCl 10 % e enxaguadas com água deionizada, para a remoção total de traços de nutrientes.

Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyers de 125 mL, aos quais foram adicionadas amostras em diferentes diluições, meio de cultura e algas numa concentração de 10^6 células mL^{-1} , determinadas pela absorbância em 680 nm (máximo de absorção da clorofila) correspondente a 0,160, conforme Tabela 3.3

Tabela 3.1 Composição da solução de nutrientes utilizada para o cultivo da alga *S. capricornutum*.

Volumes de soluções-estoque (mL)									H ₂ O destilada (mL)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	1,0	919,0

Tabela 3.2. Soluções estoque dos nutrientes utilizados para o cultivo da alga *S. capricornutum*

Solução estoque	Nutriente	Concentração (g L^{-1})
1	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	7,5
2	NaNO_3	50,0
3	NH_4NO_3	33,0
4	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,2
5	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3,5
6	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	5,4
7	Citrato Férrico	0,6
8	Ácido Cítrico Monohidratado	0,6
9	Solução de elementos traço:	
	H_3BO_3	2,9
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1,81
	ZnCl_2	0,11
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,08
	$(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,018

Os ensaios foram realizados em duplicata para cada diluição da amostra, sendo que o volume final em todos os frascos foi de 30,0 mL. Para cada diluição, amostras controle também foram incubadas com a mesma composição, no entanto, sem adição da alga. Um controle para comparação do crescimento da alga nas diluições também foi incubado em triplicata, sendo este constituído de 26 mL de água destilada, 3 mL do meio de cultura e 1 mL do inóculo da alga.

As concentrações iniciais de cada alga em cada frasco Erlenmeyer foram determinadas logo após a preparação do inóculo. Os frascos foram posteriormente incubados à temperatura de 24 °C sob agitação constante (100 rpm).

A fonte luminosa (luz tipo branca universal) necessária ao crescimento da alga foi mantida cerca de 50 cm acima do banho termostatizado. A intensidade luminosa de cada ponto do banho termostatizado foi medida com auxílio de um luxímetro, na altura da lâmina d'água, onde os Erlenmeyers permaneceram pelo período de realização do teste. Após 72 horas, foi realizada novamente uma medida da concentração da alga na amostra controle e nas diferentes diluições da amostra.

As concentrações das algas em solução foram determinadas através da medida da fluorescência da clorofila das algas, tanto na amostra controle como nas diluições. O comprimento de onda de excitação foi de 435 nm e a emissão foi medida em 680 nm (fenda 5), utilizando-se um fluorímetro Aminco, modelo SPF-500C™.

A taxa de crescimento diário (μ) foi determinado conforme a Equação 3.1

$$\mu/\text{dia} = [(\ln E_{72}) - (\ln E_0)] \times 24/72 \quad (3.1)$$

Onde:

μ/dia = taxa de crescimento diário da alga;

E_0 = medida da concentração da alga no tempo zero;

E_{72} = medida da concentração da alga após 72 h.

No caso das amostras tóxicas, a taxa de crescimento diário (μ/dia) da

amostra deve ser menor que o μ diário do controle. A toxicidade das amostras foi representada em termos de porcentagem de inibição de crescimento das algas em relação ao controle, calculada conforme descrito na Equação 3.2.

$$\% \text{ inibição} = [\mu_c - \mu_a / \mu_c] \times 100 \quad (3.2)$$

μ_a = taxa de crescimento diário da alga na amostra

μ_c = taxa de crescimento diário da alga no controle.

Tabela 3.3 Esquema para a realização do ensaio de toxicidade com a alga *S. capricornutum*

Diluição	Amostra problema (mL)	Água destilada (mL)	Meio de Cultura (mL)	Inóculo 10^6 Células/mL	Volume final (mL)
1:1,33	26,0	0	3,0	1,0	30,0
1:2	15,0	11,0	3,0	1,0	30,0
1:3	10,0	16,0	3,0	1,0	30,0
1:4	7,5	18,5	3,0	1,0	30,0
1:6	5,0	21,0	3,0	1,0	30,0
1:8	3,75	22,25	3,0	1,0	30,0
1:12	2,5	23,5	3,0	1,0	30,0

3.3.2 – Ensaio de toxicidade com o micro crustáceo *Artemia salina*:

A toxicidade frente ao microcrustáceo *Artêmia salina* foi determinada apenas pela porcentagem de morte dos organismos em relação ao seu número total (10 larvas), na presença de diferentes concentrações do efluente (pH ajustado para 7,0), por um período de 24 h (Meyer e col., 1982). O método consistiu em avaliar a morte das larvas de *Artêmia salina* (ovos de camarão

disponíveis em lojas de alimentos para peixes), cultivando-os em frascos (5mL) contendo diferentes quantidades do efluente e solução salina (38 g L⁻¹ de sal marinho). Após 24 horas, foi feita contagem dos organismos sobreviventes, determinando-se a dose limite de poluente.

3.4 – Processo de Ozonização

3.4.1 – Produção e medida de ozônio

O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro, utilizando-se um ozonizador marca OZOCAR ZT-2 (Inter Ozone Ingenieria Ecológica, Santiago-Chile), instalado no próprio laboratório. Este equipamento tem capacidade para gerar ozônio entre 0,20 e 0,70 g h⁻¹. O princípio de geração de ozônio baseia-se no método de descarga por efeito corona. O ozônio produzido foi determinado espectrofotometricamente, utilizando um espectrofotômetro de marca Fenton modelo 700 Plus, fazendo-se passar uma corrente gasosa que contém uma mistura de oxigênio e ozônio por uma célula de fluxo de gás, a 258 nm ($\epsilon = 2800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). O ozônio residual do sistema foi destruído pela passagem do gás por um frasco lavador contendo iodeto de potássio (Kunz e *col.*, 1999).

3.4.2 – Tratamento do efluente papaleiro pelo processo de ozonização

O efluente submetido a ozonização teve seu pH previamente ajustado ao valor desejado (utilizando soluções de H₂SO₄ e NaOH de concentrações iguais a 5 mol L⁻¹), sendo ozonizado à temperatura ambiente, num reator tubular (diâmetro de 4,6 cm e altura de 30,0 cm), com capacidade volumétrica de 500 mL. A mistura gasosa (O₂/O₃) percorre o reator em fluxo ascendente, sendo transferido para o meio líquido por meio de difusão em placa porosa de vidro sinterizado. Um modelo esquemático do sistema de ozonização é mostrado na Figura 3.1 (Kunz e *col.*, 1999). O volume de amostra utilizado nos ensaios de ozonização foi de 400 mL. A vazão de entrada do gás no equipamento (O₂) foi de 15 L h⁻¹ ou 8 L h⁻¹, resultando

numa concentração de O_3 na fase gasosa de 14 mg L^{-1} e 7 mg L^{-1} , respectivamente. Após 10 minutos, necessários para que o equipamento atingisse o estado estacionário, o efluente foi submetido à ozonização. O período de tratamento foi selecionado de acordo com o objetivo do experimento, sendo o período máximo de tratamento de 5 h. A eficiência do método foi avaliada pela determinação de COT, COD, DQO, cor, fenóis totais e toxicidade frente a alga *Selenastrum capricornutum* e o microcrustáceo *Artêmia salina*.

3.5 Tratamento do Efluente Papeleiro pelo Processo de Lodo Ativado

3.5.1 Monitoramento do Sistema de Lodos Ativados

O reator de lodo ativado foi monitorado através da determinação dos seguintes parâmetros: pH (do reator e do tanque de sedimentação), temperatura, oxigênio dissolvido (OD), índice volumétrico do lodo (IVL), sólidos suspensos totais e voláteis (no reator e na recirculação).

O monitoramento biológico do lodo ativado consistiu na determinação qualitativa dos protozoários e análise morfológica das bactérias presentes, bem como identificação através da estrutura apresentada pela parede celular das mesmas (Gram).

3.5.1.1. Índice Volumétrico do Lodo (IVL)

O IVL foi determinado de acordo com a norma da CETESB, 2000. Este parâmetro determina o volume (mL), ocupado por um grama de sólidos presente no reator, após 30 minutos de sedimentação. O IVL se define pela Equação 3.3:

$$\text{IVL (mL g}^{-1}\text{)} = V_L(\text{mL}) / \text{SS (g L}^{-1}\text{)} \quad (3.3)$$

Onde V_L é o volume ocupado pelo lodo após 30 minutos de sedimentação (realizado numa proveta de 1000mL) e SS é a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator.

3.5.1.2 Sólidos Suspensos Totais (SST)

O teor de sólidos suspensos totais foi determinado segundo Nour, 1996 e indica a concentração aproximada de lodo no reator. Filtra-se uma amostra de 10 mL de lodo perfeitamente homogeneizada, utilizando-se um filtro de nitrocelulose tipo GF/C previamente calcinado a 500°C por 1 h e pesado. Após a filtração, o filtro seco em estufa a 105°C durante 2 horas e esfriado em dessecador e novamente pesado. O SS é dado pela Equação 3.4:

$$SS \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = (A-B) \times 100 \quad (3.4)$$

A = massa do filtro com lodo (mg)

B = massa do filtro (mg)

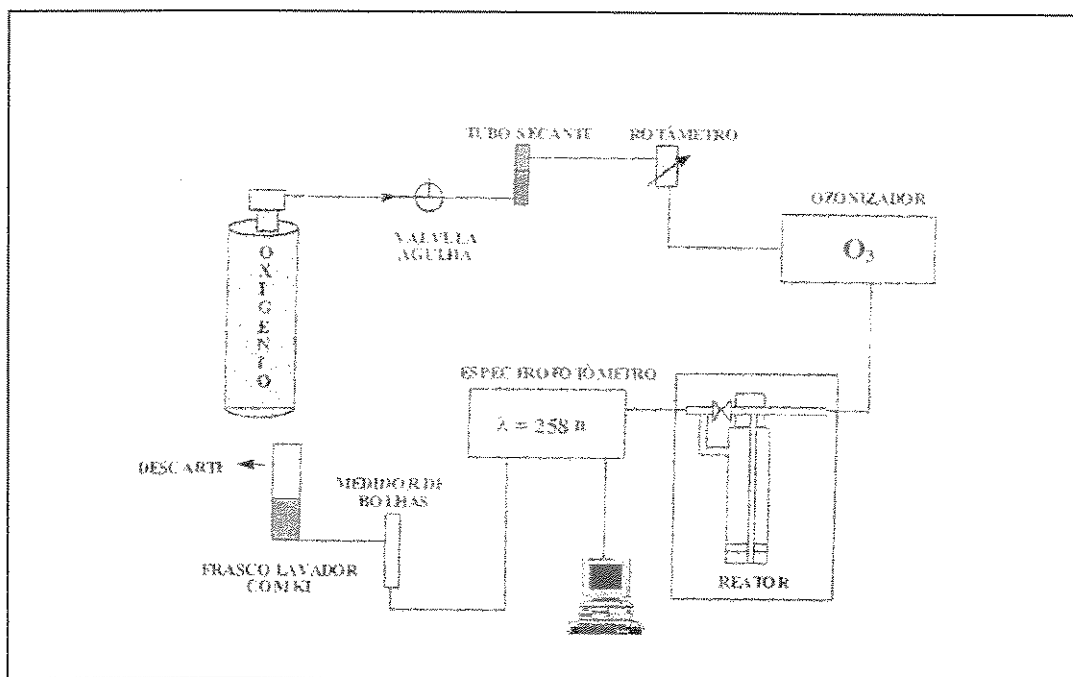


Figura 3.1 Sistema empregado na ozonização do efluente papaleiro.

3.5.1.3. Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

O teor de sólidos suspensos voláteis foi determinado segundo Nour, 1996 e indica a concentração aproximada de microrganismos no reator. O filtro

proveniente do ensaio anterior é calcinado a 500°C por 1 h, esfriado em dessecador e novamente pesado. O SSV é dado pela Equação 3.5:

$$\text{SSV (mg L}^{-1}\text{)} = (A-C) \times 100 \quad (3.5)$$

A = massa do filtro com lodo (mg) seco a 105°C

C = massa do filtro com lodo calcinado a 500°C

Além dos parâmetros de monitoramento citados acima, foram determinados também a razão alimento /microrganismo (A/M), velocidade de consumo da carga orgânica (VCO) e velocidade de utilização específica (U), conforme Equações 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$A/M \text{ (d}^{-1}\text{)} = (Q_e \cdot \text{DQOe}) / (\text{SSV} \cdot V_r) \quad (3.6)$$

Onde: Q_e – vazão de alimentação do reator (L d^{-1});

DQOe – Demanda Química de Oxigênio do efluente a ser tratado (g L^{-1});

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis da unidade aeróbia (g L^{-1});

V_r – Volume do reator (L).

$$\text{VCO (g DQO L}^{-1}\text{d}^{-1}\text{)} = (\text{DQOe} \cdot Q_e) / (V_r) \quad (3.7)$$

$$U \text{ (g DQO g}^{-1}\text{ SSV L}^{-1}\text{ d}^{-1}\text{)} = (\text{DQOe} - \text{DQOs}) / (\text{TRH} \cdot \text{SSV}) \quad (3.8)$$

Onde: DQOe – Demanda Química de Oxigênio do efluente tratado (g L^{-1});

TRH – Tempo de Retenção Hidráulica (d).

3.5.1.4 Controle Biológico

A microbiota é indicadora do conjunto de parâmetros do processo de lodos ativados, uma vez que sua natureza varia com o nível de depuração, com a concentração de oxigênio dissolvido, com a presença de substâncias tóxicas, etc, daí a importância em se realizar a análise dos organismos do lodo.

A análise qualitativa de protozoários e de micrometazoários foi feita microscopicamente com Microscópio Olympus Vanox modelo AH₂ e os organismos foram separados em: Filo Protozoa (ciliados, flagelados e rizópodes) e

Micrometazoários (rotífera, nemátoda, tardigrada e anélida) de acordo com a metodologia proposta pela CETESB (2000), que consiste em observar em amostras da mistura homogênea de biomassa e efluente presentes no reator os seguintes aspectos: presença de protozoários e de micrometazoários (vivos e mortos); gêneros e os respectivos grupos representados; possibilidade de predominância de determinado grupo sobre os demais componentes da comunidade do lodo.

3.6 Sistema de Lodo Ativado

Existem diversos modelos de reatores que podem ser utilizados no tratamento de efluentes por sistemas biológicos. O sistema apresentado abaixo, foi desenvolvido em escala de laboratório e previamente descrito por Diez e *col.*, (1996). Este sistema apresenta vantagens, como simplicidade e baixo custo de construção. A Figura 3.2 apresenta um modelo esquemático deste sistema, no qual podemos identificar:

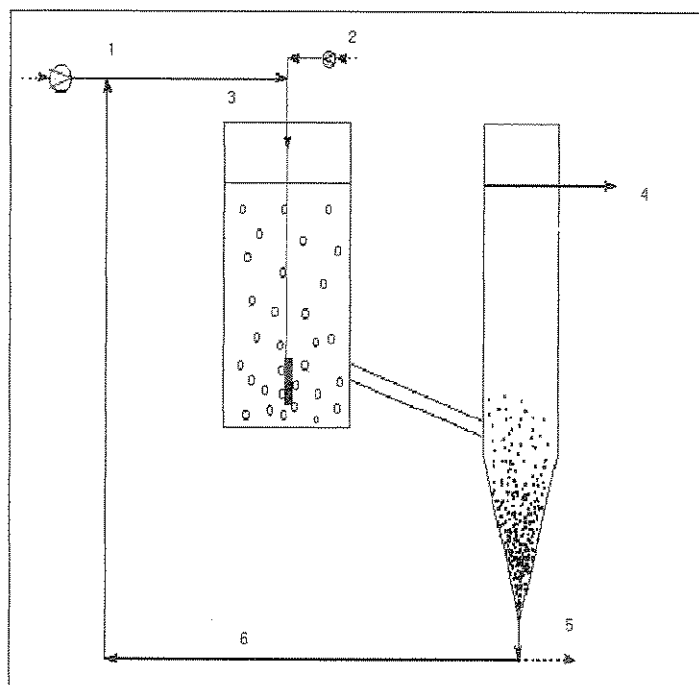


Figura 3.2 Modelo esquemático do reator de lodos ativados.

- 1-Entrada do efluente na unidade aeróbia (reator);
- 2-Sistema de aeração da unidade aeróbia;
- 3- Entrada da fração recirculada no reator;
- 4- Saída do efluente após tratamento;
- 5-Purga;
- 6-Recirculação

O sistema é constituído de uma unidade aeróbia, cilíndrica e com capacidade volumétrica de 2,5 L. Esta unidade apresenta-se conectada à parte inferior de um decantador cônico, cuja capacidade volumétrica é de 1,5 L. Ambas as unidades são construídas em acrílico, (podendo ser substituído por vidro). O sistema de recirculação é representado por um tubo de vidro com entrada lateral para ar, que impulsiona a recirculação do lodo. O ar necessário para promover a oxigenação do reator e possibilitar a agitação contínua da biomassa é proveniente de um compressor de pequeno porte (podem ser utilizados modelos desenvolvidos para aquários domésticos), dotado de difusores de ar. Para impulsionar a recirculação periódica do lodo, utiliza-se um sistema similar, quitando-se os difusores, sendo este acionado por um temporizador. A alimentação do sistema é feita continuamente por meio de uma bomba peristáltica, cuja vazão é dependente do tempo de retenção hidráulica (TRH) requerido.

3.6.1 Tratamento do Efluente Papeleiro pelo Sistema de Lodo Ativado

O reator foi inoculado com biomassa proveniente de um sistema de lodos ativados de uma planta de tratamento de efluentes essencialmente domésticos. A biomassa foi previamente adaptada ao efluente papeleiro Kraft E₁ pelo método de adaptação natural durante 39 dias. Durante a fase de adaptação, o reator foi alimentado exclusivamente com o efluente papeleiro Kraft E₁ (pH 7) sendo mantida a relação C:N:P em 100:5:1. Para C, foi utilizado o valor da DQO determinada para o efluente papeleiro. O crescimento da biomassa (parâmetro

indicativo da adaptação dos microrganismos ao novo meio) foi realizado através da determinação de sólidos suspensos totais e voláteis. O estado estacionário do reator foi atingido quando a média dos valores de DQO do efluente de saída, determinados em dias consecutivos apresentaram um desvio padrão inferior a 5 %, sendo então possível a realização do tratamento propriamente dito. Este sistema permaneceu em operação por mais de 700 dias.

O estudo da influência do Tempo de Retenção Hidráulica foi realizado mantendo-se a adição continua do efluente no reator por meio de uma bomba peristáltica, cuja vazão foi estabelecida em função do TRH desejado, sendo estudados: 6 h, 12 h e 20 h. O lodo foi periodicamente reciclado e o excesso foi retirado, de forma a obter o tempo de retenção de sólidos desejado (10 d). A concentração de oxigênio dissolvido foi mantida sempre superior a 4 mg L^{-1} .

O efluente teve seu pH corrigido para 7. A adição de N (uréia) e P (fosfato monobásico de potássio) foi necessária para manter uma adequada relação teórica C:N:P em 100:5:1.

A Tabela 3.4 sumariza os experimentos realizados, de forma a avaliar a influência do tempo de retenção de sólidos, tempo de retenção hidráulica e pH inicial do efluente na eficiência do sistema de lodos ativados, para o tratamento do efluente papeleiro Kraft E₁. Neste experimento, adotou-se TRH de 12 h. Cada alteração das condições operacionais (TRS, pH do efluente, TRH) foi seguido por um período que variou entre 1 e 2 semanas, até que o sistema atingisse a nova condição de estado estacionário.

Tabela 3.4 - Experimentos realizados para avaliação da performance do reator de lodos ativados

Experimento	TRS (d)	pH	TRH (h)
1	10	7	12
2	20	7	12
3	10	10	12
4	20	10	12

3.7 Processos Combinados

3.7.1 Processo Combinado: Lodo Ativado – Ozônio

Neste processo, o efluente papaleiro foi submetido ao tratamento por um processo combinado, sendo aplicado inicialmente o processo biológico, seguido pelo processo químico. O processo biológico (lodo ativado) foi aplicado por um período de 12 h. Para esta etapa, o efluente papaleiro teve seu pH corrigido para 7, utilizando-se uma solução de Ácido Sulfúrico (5 mol L^{-1}). A adição de N (uréia) e P (fosfato monobásico de potássio) foi necessária para manter uma adequada relação teórica C:N:P em 100:5:1. O tempo de retenção de sólidos foi mantido em 10 d. Para a etapa de ozonização, o pH do efluente previamente tratado pelo sistema biológico foi corrigido para 10, utilizando-se uma solução de Hidróxido de Sódio (5 mol L^{-1}). O sistema de ozonização utilizado foi o mesmo descrito anteriormente, mantendo-se a vazão de entrada do gás (O_2) em 15 L h^{-1} , resultando numa concentração de O_3 na fase gasosa de 14 mg L^{-1} . O estudo cinético do processo de ozonização como pós tratamento foi realizado por até 60 minutos. Os parâmetros estudados foram: consumo de ozônio, COT, COD, DQO, cor e fenóis totais.

3.7.2 Processo Combinado: Ozônio- Lodo Ativado

Neste processo, o efluente papaleiro foi submetido ao tratamento por um processo combinado sendo que a ozonização foi aplicada inicialmente e, na sequência, o processo biológico. O sistema de ozonização utilizado foi o mesmo descrito anteriormente, mantendo - se a vazão de entrada do gás (O_2) em de 15 L h^{-1} , resultando numa concentração de O_3 na fase gasosa de 14 mg L^{-1} . Dois diferentes períodos de tratamento foram utilizados: 15 e 30 minutos. Após o pré tratamento com ozônio, o pH do efluente papaleiro foi corrigido para 7, utilizando-se uma solução de Ácido Sulfúrico (5 mol L^{-1}). A adição de N (uréia) e P (fosfato

monobásico de potássio) foi necessária para manter uma adequada relação teórica C:N:P em 100:5:1. O efluente papeleiro foi então submetido ao tratamento biológico por um período de 12 h, sendo o tempo de retenção de sólidos mantido em 10 d. Os parâmetros estudados foram: consumo de ozônio, COT, COD, DQO, cor, fenóis totais e toxicidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFLUENTE KRAFT E₁

4.1.1 Caracterização do efluente

A Tabela 4.1 apresenta a faixa de valores observados para os parâmetros de avaliação do efluente papreiro Kraft E₁ bruto. Tratam-se de valores médios para as diferentes amostras coletadas.

Tabela 4.1 Caracterização do Efluente Kraft E₁ bruto. Faixa de valores para diferentes amostras coletadas.

Cor (absorbância, $\lambda=465$ nm)	pH	COT (mg L ⁻¹)	Fenóis totais (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
0,150 - 0,300	10,0 - 11,0	500 - 1500	10 - 30	1500 - 2500

4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE KRAFT E₁ POR OZÔNIO

4.2.1 Ozonização em Condições Alcalinas: Influência do Tempo de Retenção Hidráulica

Experimentos preliminares de ozonização do efluente papreiro foram realizados com o intuito de verificar a eficiência do processo de ozonização na remoção de fenóis totais, cor e carga orgânica do efluente. Os experimentos foram realizados em pH 10, com produção inicial de ozônio igual a 14 mg L⁻¹, correspondendo a um fluxo de O₂ igual a 15 L h⁻¹ durante 120 minutos (após este período, o consumo de ozônio não é mais observado). O meio alcalino, via reação indireta, foi escolhido devido à formação de espécies radicalares, não seletivas e de elevado poder de oxidação. O meio ácido não foi utilizado, uma vez que o

processo é bastante ineficiente para o tratamento do efluente papaleiro Kraft E₁ (Freire e *col*, 2001).

A Figura 4.1 mostra a cinética de degradação para Carbono Orgânico Total, cor e fenóis totais durante o tratamento. Observa-se que a cor e a concentração de fenóis totais foram significativamente reduzidas, obtendo-se eficiência de remoção de 67 % e 50 %, respectivamente, após 120 minutos de tratamento. No entanto, a remoção de Carbono Orgânico Total foi menos significativa para o mesmo período de tratamento, mostrando que a ozonização é mais eficiente para a remoção de cor e fenóis totais. Observa-se ainda que a eficiência de remoção obtida para fenóis totais, em 120 minutos de tratamento, não foi muito superior àquela obtida em 60 minutos (49 %).

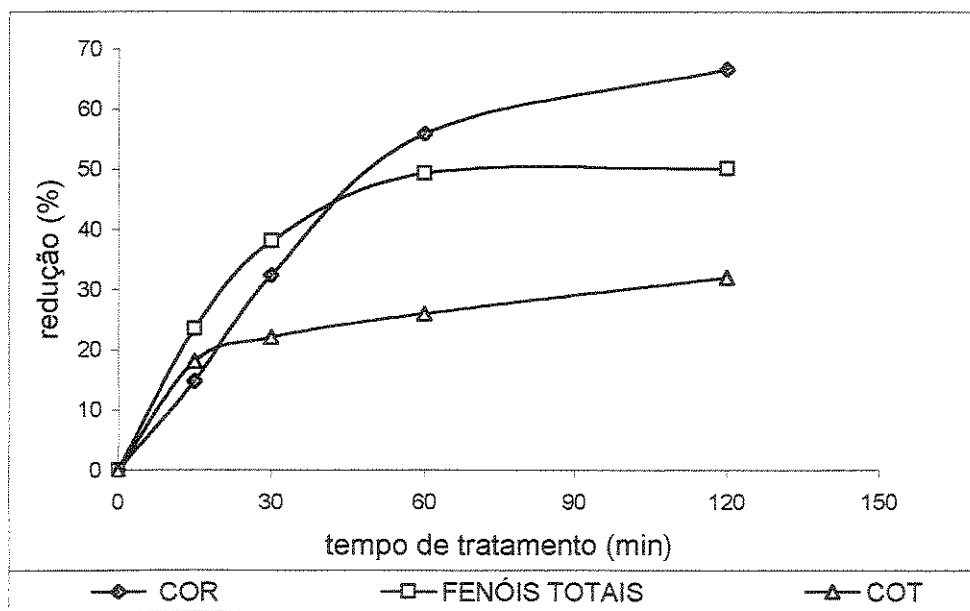


Figura 4.1 Redução (%) da concentração de Cor, COT, Fenóis totais, no processo de ozonização (pH 10; $C_{0(O_3)} = 14 \text{ mg L}^{-1}$; $Abs_0 = 0,204$; $C_{0(COT)} = 1029 \text{ mg L}^{-1}$; C_0 (fenóis totais) = 27 mg L^{-1}).

O aumento do período de tratamento de 60 para 120 minutos resulta num ganho real apenas para a descoloração do efluente, cuja eficiência de remoção aumentou de 56 % para 67 %, respectivamente. Assim, de acordo com os resultados apresentados, um período de 60 minutos de tratamento é mais adequado para o efluente papaleiro, uma vez que se obtém remoções

significativas de cor e fenóis totais, resultando num processo mais econômico. A mineralização do efluente papaleiro pelo processo de ozonização é pouco significativa para ambos os tempos de retenção hidráulica estudados.

4.2.2 Influência do pH no tratamento do efluente papaleiro por ozônio

O pH afeta a natureza dos subprodutos formados e pode influenciar a eficiência e a cinética do processo de ozonização. Estudos são normalmente efetuados em pH controlado pelo uso de tampões ou pela constante correção do pH pelo acréscimo de ácidos e bases. A influência do pH no tratamento do efluente papaleiro pelo processo de ozonização foi estudada. Os estudos foram realizados em diferentes valores de pH (10,0 e 12,0), utilizando concentração de ozônio de 14 mg L^{-1} , sendo esta a máxima obtida pelo sistema. Na Figura 4.2, são apresentadas as reduções obtidas para fenóis totais. Observa-se que as diferenças entre os pHs alcalinos influência principalmente na cinética de degradação, sendo que o tratamento realizado em pH 12,0, a remoção de fenol é mais lenta durante os 75 minutos iniciais de tratamento. Ao final de 120 minutos de tratamento, a eficiência de remoção de fenóis totais para os pHs estudados é bastante semelhante. Em geral, um efeito positivo é observado em meio alcalino, devido provavelmente à diferença de reatividade dos compostos formados: em baixos valores de pH, ácidos fenólicos podem permanecer não dissociados, enquanto que, em meio alcalino, o ânion fenolato é predominante e é mais reativo que a forma não dissociada (Benítez e *col*, 1997).

A Tabela 4.2 mostra a concentração de carbono orgânico total durante o tratamento. Todos os resultados mostram uma pequena remoção de COT pela aplicação do ozônio. Após 120 minutos de tratamento a melhor razão de degradação foi observada para $\text{O}_3/\text{pH}10$ que atingiu 32,4 % de degradação, enquanto que o processo $\text{O}_3/\text{pH}12$ atingiu somente 13,2 % para o mesmo período de tratamento. Estendendo-se o tratamento por 300 minutos, a máxima redução obtida foi de apenas 20 %. Isto confirma que a cinética do processo de ozonização é influenciada pelo pH inicial do sistema, em diferentes condições alcalinas e

contribui para a redução da velocidade de consumo de ozônio, demonstrada pelo fato de o ozônio estar sendo consumido após 300 minutos de tratamento. A remoção de carbono orgânico total do efluente papaleiro pelo processo de ozonização ocorre em diferentes velocidades de remoção e diminui na ordem dos processos $O_3/pH\ 10 > O_3/pH\ 12$.

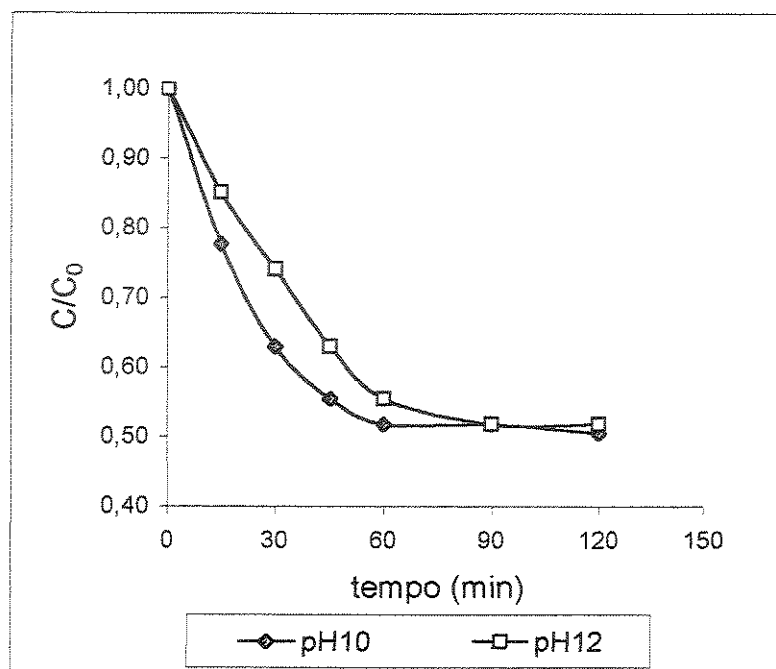


Figura 4.2 Remoção de fenóis totais pelo processo de ozonização: Variação do pH do efluente: 10,0 e 12,0 (C_0 (fenóis totais) = 27 mg L^{-1}).

Tabela 4.2 Redução de Carbono Orgânico Total durante o processo de ozonização (C_0 (COT) = 1029 mg L^{-1}).

Tempo de Tratamento (min)	pH 10,0 % Redução COT	pH 12,0 % Redução COT
15	18,9	0,47
30	22,0	1,55
90	26,2	2,76
120	32,4	13,2

A principal vantagem da aplicação do ozônio no tratamento do efluente papaleiro é a remoção de cor com 67,4 e 59,3 % de eficiência para os valores de pH 10 e 12, respectivamente, após 120 minutos de tratamento. A cor do efluente papaleiro é devido a presença de ligninas e/ou taninos polimerizados, que não são tóxicos, mas são pobremente biodegradados. Esta é uma indicação que o ozônio é capaz de clivar algumas ligações nestas moléculas, mas não é capaz de atingir um elevado grau de mineralização. A cinética de descoloração foi mais lenta para o processo realizado em pH 12, como pode ser observado na Figura 4.3.

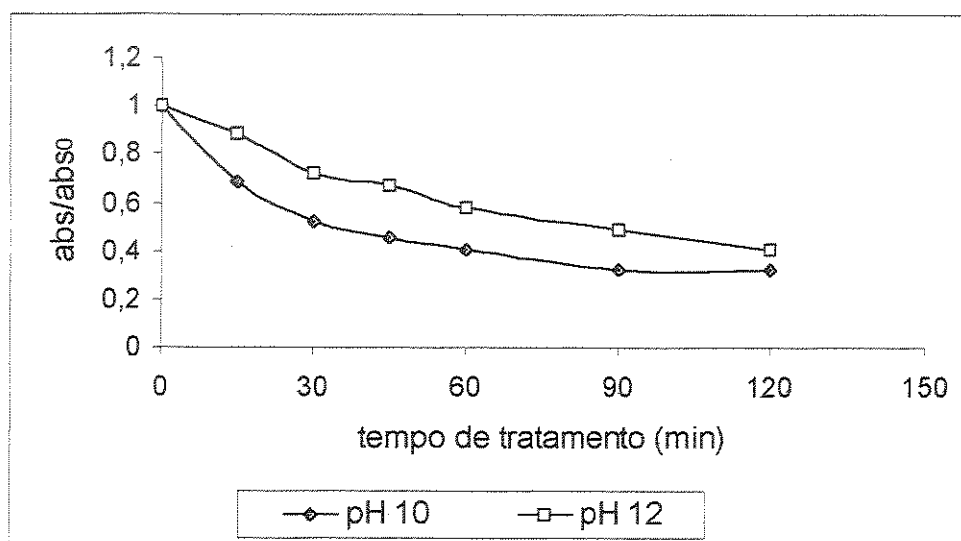


Figura 4.3 Remoção de cor pelo processo de ozonização: Variação do pH do efluente: 10 e 12 ($Abs_0 = 0,204$)

Desta forma, o pH inicial do efluente (em condições alcalinas) afeta principalmente a cinética de degradação, sendo que a velocidade de degradação para o tratamento realizado em pH 12 é inferior àquela resultante do tratamento realizado em pH 10. No entanto, independentemente do meio utilizado, a mineralização do efluente pelo processo de ozonização é pouco significativa, sendo necessário a aplicação de um processo complementar ao tratamento.

4.2.3 Influência da concentração de ozônio na degradação do efluente

Devido ao fato do ozônio ser parcialmente solúvel em água, é necessário que o meio de transferência de massa seja bastante eficiente, de modo a promover uma eficiente dissolução do gás no meio líquido. A influência da concentração de ozônio aplicada sobre a eficiência de remoção de cor, fenóis totais e carbono orgânico total do efluente papaleiro Kraft E₁ foi estudada em meio alcalino (pH 10). A concentração de ozônio foi ajustada em função do fluxo de oxigênio utilizado (15,0 L h⁻¹ e 8,0 L h⁻¹), que resultou em diferentes concentrações de ozônio (14,0 mg L⁻¹ e 7,0 mg L⁻¹, respectivamente).

A Figura 4.4 mostra a eficiência de remoção de carbono orgânico total no tratamento do efluente papaleiro utilizando as diferentes doses de ozônio estudadas. Embora a eficiência do processo tenha sido seriamente afetada pela dose de ozônio aplicada, em ambos os casos, o processo de ozonização não foi eficiente para remoção da carga orgânica do efluente Kraft, sendo que a máxima eficiência obtida foi inferior a 35 %.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos para todos os parâmetros estudados, nas diferentes doses de ozônio aplicado, após 90 minutos de tratamento. Observa-se que o aumento da eficiência de remoção para todos os parâmetros estudados é proporcional ao aumento da dose de ozônio aplicado.

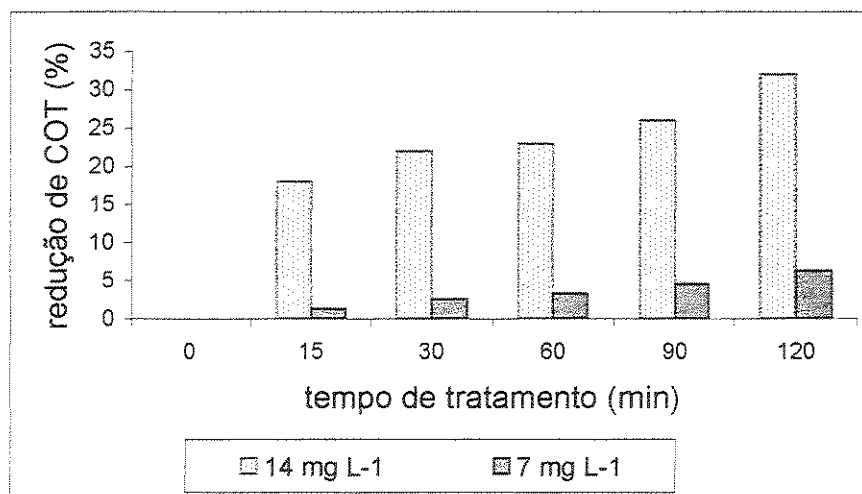


Figura 4.4 Redução de COT do efluente ozonizado (pH 10) em diferentes doses de ozônio: 14 e 7 mg L⁻¹.

Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que o aumento da dose de ozônio deve proporcionar um aumento da concentração de ozônio na fase líquida (Sevimli e Kinaci, 2002). Menores doses de ozônio implicam num aumento do tempo de retenção hidráulica, para obtenção de maiores eficiências de remoção. Com apenas 15 minutos de ozonização utilizando doses de 14 mg L^{-1} de ozônio, obtém-se aproximadamente 20 % de remoção de fenóis totais, sendo que são necessários mais de 30 minutos de tratamento para obtenção da mesma eficiência de remoção quando se utiliza doses de 7 mg L^{-1} de ozônio.

Tabela 4.3 Redução de fenóis totais, cor e COT para diferentes doses de ozônio aplicadas, após 90 minutos de tratamento.

Parâmetro	7 mg L^{-1}	14 mg L^{-1}
	% Redução	% Redução
Fenóis Totais	37,0	58,5
Cor	38,9	67,5
COT	6,3	32,4

4.2.4 Performance do processo de ozonização no tratamento do efluente papelero

As condições operacionais que resultaram numa maior eficiência do processo de ozonização no tratamento do efluente papelero foram pH inicial do efluente 10, tempo de retenção hidráulica de 60 minutos e fluxo de oxigênio de 15 L h^{-1} , razão pela qual a continuidade dos estudos de ozonização do efluente papelero foi realizada adotando-se as referidas condições operacionais.

A Figura 4.5 mostra o consumo de ozônio durante o tratamento do efluente papelero. Observa-se que o ozônio gerado é intensamente consumido durante os 30 minutos iniciais de tratamento, sendo que, a partir deste instante, o consumo de ozônio é reduzido, apresentando uma tendência à estabilização após 40 minutos de tratamento. Podemos concluir que o ozônio consumido neste primeiro período do tratamento está sendo utilizado na degradação dos compostos

fenólicos e aqueles responsáveis pela coloração do efluente. A eficiência de remoção de fenóis totais e descoloração em 30 minutos de tratamento, mostrados na Figura 4.6 corroboram com as afirmações anteriores. No entanto a oxidação dos compostos presentes no efluente papaleiro pelo ozônio não é capaz de atingir a completa mineralização, evidenciado pelas pequenas reduções de DQO e COT, obtidos após 60 minutos de tratamento.

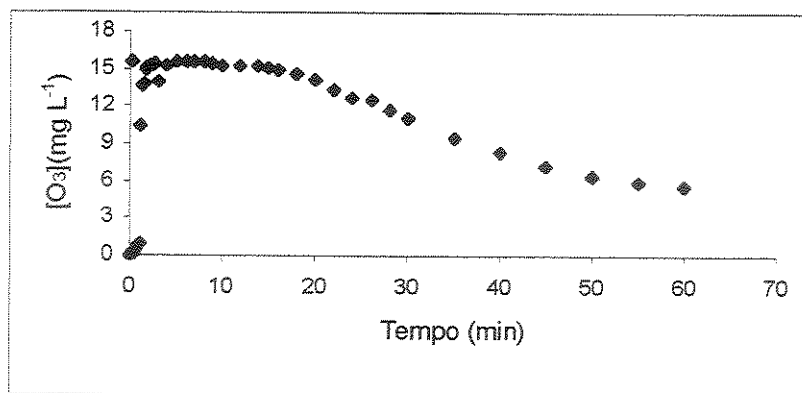


Figura 4.5 Consumo de ozônio ($\lambda = 258$ nm) em efluente Kraft E₁ em função do tempo de ozonização (pH 10; C_0 (O₃) = 14 mg L⁻¹).

Resultados similares foram obtidos por Freire e *col.*, (2000) na ozonização do efluente papaleiro em meio alcalino, indicando que a ozonização pode ser um tratamento efetivo e econômico quando associado ao tratamento biológico do efluente papaleiro, em situações que a cor e a presença de compostos aromáticos são mais recalcitrantes que a DBO para o biotratamento. Zhou e Smith (1999) reportaram a baixa eficiência do processo na remoção da DQO e COT, mesmo aplicando-se doses elevadas de ozônio, indicando que o ozônio não é capaz de degradar completamente a matéria orgânica.

Dentre os parâmetros estudados, a remoção de fenóis totais foi cineticamente favorecida, sendo obtidas reduções de 40 %, em apenas 15 minutos de ozonização. Para um mesmo período de tratamento, foram obtidas eficiências de remoção de cor de aproximadamente 28 %. No entanto, considerando o período total de tratamento, a ozonização é mais efetiva para a descoloração do efluente papaleiro (68 %).

Os resultados acima apresentados são extremamente importantes, uma vez que a escolha de um tratamento, deve respeitar critérios como eficiência do processo, tempo de tratamento bem como critérios econômicos de custo-benefício que devem ser adequadamente avaliados.

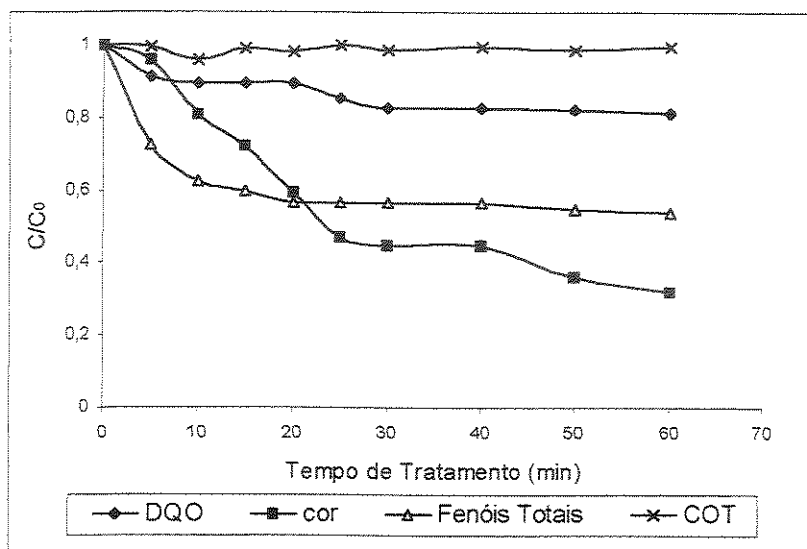


Figura 4.6 Redução de DQO, cor, COT e fenóis totais em função do tempo de tratamento pelo processo de ozonização (pH 10; $C_{O_3} = 14 \text{ mg L}^{-1}$).

A Figura 4.7 mostra a variação do pH do efluente durante o processo de ozonização. Este pequeno decréscimo do pH pode ser atribuído à formação de espécies ácidas durante o tratamento com O_3 .

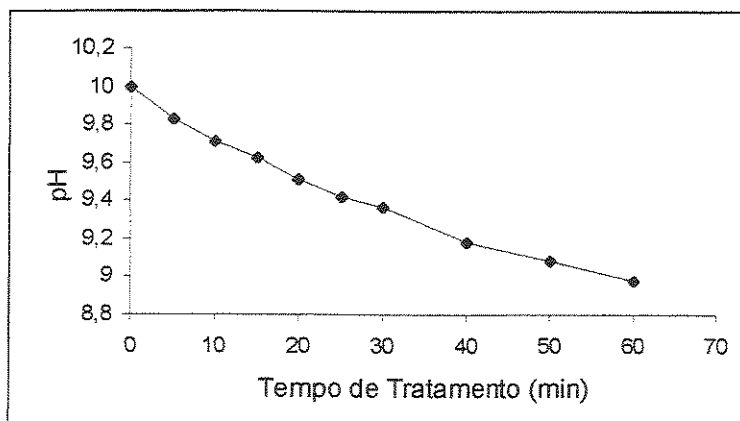


Figura 4.7 Variação do pH do efluente papel Kraft E₁ em função do tempo de tratamento.

4.2.5 Remoção da Toxicidade do Efluente Papeleiro por Ozônio

A maioria dos trabalhos sobre a aplicação do ozônio em processos de tratamento tem dado pouca atenção à toxicidade do efluente tratado por este método (Hostachy e col., 1997).

A toxicidade do efluente papeleiro foi avaliada frente a alga *Selenastrum capricornutum* e o microcrustáceo *Artemia salina*. Esta alga foi escolhida para avaliação da toxicidade do efluente papeleiro por ser um dos principais representantes dos produtores primários predominantes em ambientes aquáticos (Saenz e col, 1997), onde tipicamente são lançados os efluentes industriais após o tratamento. Como situam-se na base da cadeia alimentar, as alterações ocorridas na dinâmica de sua comunidade podem afetar os níveis superiores do ecossistema (Lewis, 1995).

A toxicidade crônica do efluente papeleiro foi avaliada comparando-se a toxicidade do efluente tratado e não tratado através da determinação da medida da inibição do crescimento da alga, como mostrado na Figura 4.8.

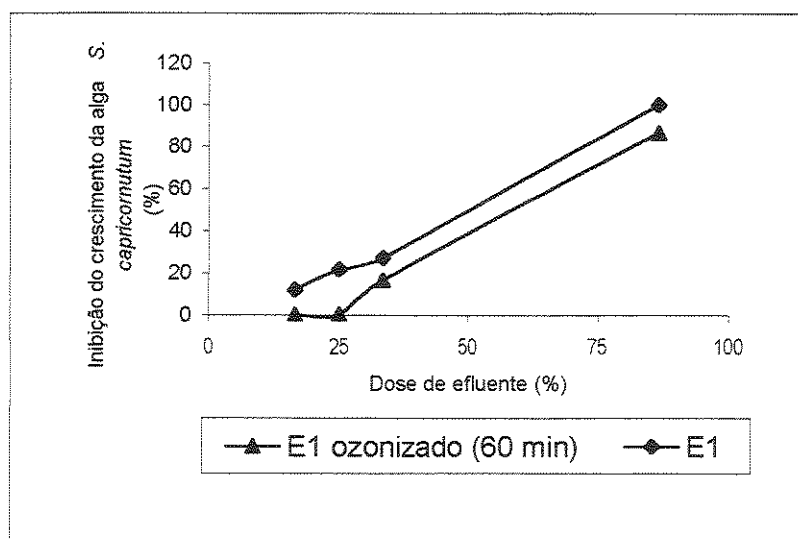


Figura 4.8 Toxicidade crônica de diferentes doses do efluente papeleiro Kraft E₁ e após tratamento com ozônio frente a alga *S. capricornutum*

Os resultados mostram que a toxicidade diminui para todas as doses de efluente estudadas. Para uma dose de 25 % de efluente, a toxicidade foi

totalmente removida pelo processo de ozonização. Valores de IC₅₀ (concentração que produz uma inibição de 50 % do parâmetro estudado) foi determinado para o efluente tratado e não tratado, sendo equivalentes a doses de efluente iguais a 59 % e 48,7 % respectivamente. Observa-se que o processo de ozonização, além de não favorecer a formação de compostos mais tóxicos que os originais, contribuiu para a redução da toxicidade do efluente papaleiro para todas as concentrações de efluente estudadas.

O micro-crustáceo *Artemia salina* não apresentou boa sensibilidade frente ao efluente estudado, tanto em pH neutro, como no pH original do efluente (pH $\cong$ 10). Foram necessárias doses do efluente superiores a 90 % para resultar em morte de 10 a 20 % dos organismos-teste, em 24 h de exposição, tanto para o efluente bruto como tratado. Doses tão elevadas do efluente podem comprometer a avaliação de toxicidade do efluente, uma vez que o meio típico de sobrevivência do micro crustáceo é bastante alterado, considerando que se trata de um organismo de habitat salino.

4.2.6 Conclusões Parciais

Todos os fatores estudados (tempo de tratamento, concentração de ozônio e pH inicial do efluente) afetaram de alguma maneira a eficiência do processo de ozonização. Comparando-se os resultados obtidos para remoção de COT, cor e fenóis totais nos diferentes períodos de tratamento estudados (60 e 120 minutos), observou-se que apenas a descoloração do efluente é favorecida pelo aumento do período de tratamento, cuja eficiência de remoção aumentou de 56 para 67 % quando o período de tratamento aumentou de 60 para 120 minutos, respectivamente. A máxima remoção de fenóis totais é obtida em 60 minutos de tratamento. A mineralização do efluente papaleiro pelo processo de ozonização foi pouco significativa para ambos os tempos de retenção hidráulica estudados. Considerando-se a relação custo e benefício, estes experimentos demonstraram que um período máximo de 60 minutos deve ser utilizado no tratamento do efluente papaleiro.

Quanto ao pH inicial do efluente, este parâmetro afeta principalmente a cinética de degradação, sendo que a velocidade de degradação para o tratamento realizado em pH 12 foi inferior àquele realizado em pH 10, para todos os parâmetros estudados. Isto pode ser atribuído à redução da velocidade de consumo de ozônio, demonstrado pelo fato do ozônio ser consumido durante 5 h.

As maiores eficiências de remoção de cor, fenóis totais e COT foram obtidas quando se aplicou a maior dose de ozônio, entretanto, a remoção de COT continuou limitada. Estes resultados podem ser explicados pelo aumento da concentração de ozônio na fase líquida, em função do aumento da dose de ozônio aplicada, mas não o suficiente para resultar num aumento da razão de mineralização.

As melhores condições de ozonização para o tratamento do efluente Kraft E₁ foram pH 10, 14 mg L⁻¹ de O₃ e até 60 minutos de tratamento. Este período de tratamento pode ser reduzido, uma vez que valores bastante significativos de remoção de fenóis totais e cor do efluente (43 % e 55 %, respectivamente) foram obtidos em 30 minutos de tratamento, o que possibilita a redução de custos do processo, principalmente quando associados a outros processos de tratamento.

O efluente Kraft E₁ tratado com ozônio permitiu verificar a redução de toxicidade quando comparada com o efluente bruto, indicando que o tratamento com ozônio não gerou produtos mais tóxicos que seus precursores.

Desta forma, observou-se que o tratamento com ozônio é indicado para a remoção de cor, fenóis totais e toxicidade do efluente papeleiro. No entanto, se um dos objetivos do tratamento é a degradação da matéria orgânica do efluente, sua aplicação deve estar associada a um outro processo.

4.3 TRATAMENTO DO EFLUENTE KRAFT E₁ POR LODO ATIVADO

4.3.1 Aclimação e Crescimento da Biomassa

A capacidade de degradação do sistema de lodos ativados pode ser aumentada se o inóculo for aclimatado. Uma variedade de fenômenos tem sido propostos para explicar esta fase. Wiggins e col., (1987) sugere que há seleção e

multiplicação dos organismos selecionados nesta fase. O tempo necessário para a adaptação ocorrer a contento depende da fonte de biomassa utilizada, temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido, idade do lodo, etc.

O período de adaptação (ou aclimação) da biomassa foi de 39 dias, quando observou-se a estabilização do sistema, através de taxas constantes de remoção de DQO solúvel e total, ao redor de 45 % e 56 % respectivamente, como observado na Figura 4.9. O pH do lodo foi mantido em aproximadamente 7,5 e OD em $6,0 \text{ mg L}^{-1}$. Devido ao fato do reator ser mantido à temperatura ambiente, observaram-se variações de temperatura entre 24 e 28 °C. Durante a fase de aclimação, observou-se um progressivo aumento na concentração de sólidos suspensos totais (de 1580 mg L^{-1} , no início da fase de adaptação para 3340 mg L^{-1} , no final da fase de adaptação) e, conseqüentemente, de sólidos suspensos voláteis, caracterizando o crescimento da biomassa. A Figura 4.10 apresenta as variações de sólidos suspensos totais e voláteis durante a fase de aclimação.

4.3.2 Influência do Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

Vários parâmetros têm sido utilizados para expressar a biodegradabilidade do efluente, uma vez que não há um parâmetro ou mesmo um ensaio padrão de biodegradabilidade. A razão de biodegradabilidade, determinada pela relação DBO_5/DQO é um dos parâmetros freqüentemente utilizados, que compara a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação biológica com aquela necessária para completa mineralização do efluente (Alvares e *col.*, 2001).

Para o caso do efluente papaleiro, esta razão é aproximadamente 0,3, indicando que este efluente não é totalmente biodegradável, embora exista a possibilidade de ser tratado por processos biológicos. A baixa biodegradabilidade deste efluente está associada à presença de compostos de alto peso molecular, tais como lignina e seus derivados, que são responsáveis pela elevada DQO do efluente, além da coloração escura típica (Diez e *col.*, 2002).

A influência do TRH no tratamento do efluente papaleiro pelo processo de lodo ativado foi avaliada em função da eficiência de remoção de cor, fenóis totais e carga orgânica do efluente, em três diferentes tempos de retenção hidráulica: 20, 12 e 6 h, mantendo-se o TRS igual a 10 d e o pH do efluente igual a 7. A Tabela 4.4 mostra os valores dos parâmetros de monitoramento (pH, IVL, SS,SSV e temperatura), durante a realização dos experimentos.

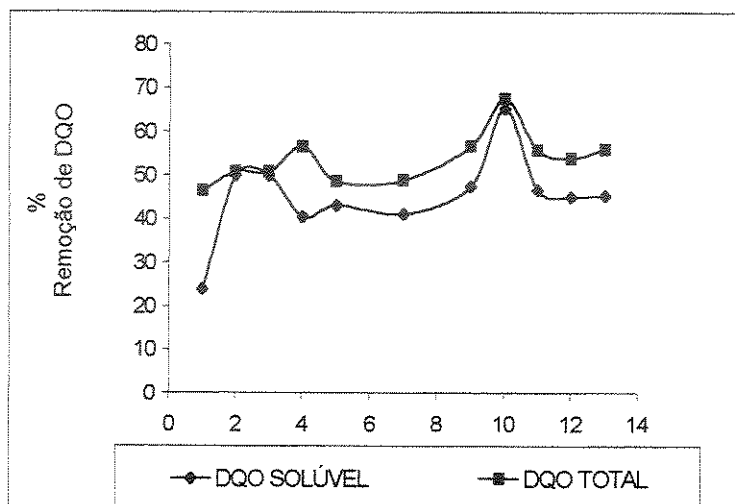


Figura 4.9 Variação da remoção da DQO solúvel e total do efluente durante a fase de aclimação (pH 7,5; OD $6,0 \text{ mg L}^{-1}$; T $24 - 28 ^\circ\text{C}$, $\text{DQO}_{t_0} = 1300 \text{ mg L}^{-1}$).

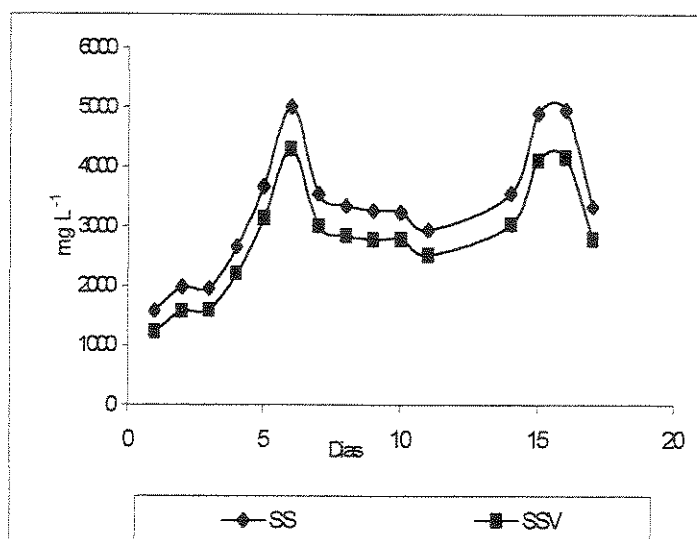


Figura 4.10 Remoção da sólidos suspensos totais e voláteis pelo processo de lodo ativado durante a fase de aclimação (pH 7,5; OD $6,0 \text{ mg L}^{-1}$; T $24 - 28 ^\circ\text{C}$).

A cor do efluente papaleiro é resultado da presença de ligninas e de taninos polimerizados, que não são tóxicos, mas, são pouco biodegradáveis, o que justifica a pequena remoção obtida por processos biológicos de maneira geral (Diez e col., 2002). Dentre os tempos de retenção estudados, o de 20 h foi o mais eficiente, com média de 36 % de remoção, sendo que, para os demais tempos de retenção estudados, a eficiência de remoção foi inferior a 14 %.

Tabela 4.4. Valores dos parâmetros de monitoramento do sistema de lodos ativados

pH Efluente	pH Reator	Temperatura (° C)	SS (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	IVL (mL g ⁻¹)	TRS (d)
6,8 – 7,2	7,9 – 8,6	26 - 29	4460	3800	53,9 – 100,80	10

A remoção de compostos fenólicos (determinados como fenóis totais) foi seriamente afetada pelo tempo de retenção hidráulica, diminuindo de 36,3 % para 14,5 %, quando o tempo de retenção hidráulica variou de 20 para 6 h. É bem conhecido que compostos fenólicos inibem a biomassa presente em sistemas de tratamento biológico; assim, para degradá-los, é necessário manter um elevado TRH. Quanto à remoção de DQO solúvel, se observou pouca influência do tempo de retenção hidráulica, variando de 51,4 % para 47,7 %, quando TRH diminuiu de 20 h para 6 h, sendo mais passível de influência da quantidade de biomassa ativa presente no bioreator. Convém ressaltar que a carga orgânica do efluente em questão é constituída principalmente por compostos de baixa biodegradabilidade, tipicamente moléculas de ligninas e outras de elevada massa molar.

A remoção de sólidos suspensos totais e voláteis é bastante afetada pela qualidade do efluente a ser tratado. O efluente papaleiro, logo após sua obtenção na indústria, apresenta baixos valores de SS e SSV, sendo iguais a 43 e 24 mg L⁻¹, respectivamente.

A Figura 4.11 mostra que a razão “Alimento/Microorganismos” (A/M) variou de 0,21 a 0,80 g DQO/gSSV d durante todo o período de operação do

reator estudado. Pode-se observar que a maior eficiência de remoção de DQO_{total} (60 e 70 %) foi obtida quando a razão A/M estava compreendida entre 0,38 e 0,80 g DQO/gSSV d. Valores típicos encontrados na literatura para sistemas de lodos ativados (contínuo), aplicados ao tratamento de efluentes Kraft E₁ e idade do lodo de 20 d variam de 0,09 a 0,98 g DQO/gSSV d (Çeçen,1999).

A razão A/M relaciona a quantidade de alimento disponível por unidade de massa de microrganismos presentes, sendo frequentemente relacionada com a eficiência do sistema e, portanto, utilizada como parâmetro de controle de plantas de tratamento.

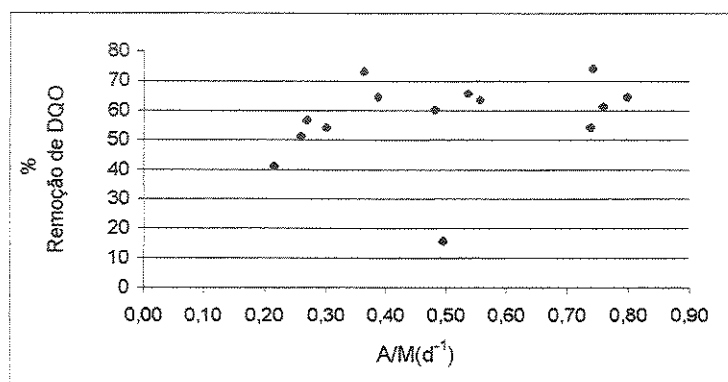


Figura 4.11 Relação entre remoção de DQO e razão A/M durante o tratamento do efluente papeleiro.

Uma baixa razão A/M significa que a quantidade de alimento presente no sistema é insuficiente para manter o crescimento dos microrganismos, que passam a viver no regime de respiração endógena. O resíduo gerado pelo metabolismo endógeno é constituído principalmente por cápsulas celulares resistentes à sedimentação, resultando num lodo de pobre sedimentabilidade e flocos dispersos. Para o caso de elevadas razões de A/M, há predomínio de microrganismos de natureza filamentosa, que permanecem em suspensão quase que continuamente (bulking) (Diez e col., 2002). Entretanto, certas espécies podem causar maiores problemas de sedimentação do lodo do que outras. Dados da literatura mostram que as bactérias *Haliscomenobacter hydrossis*, *Thiothrix I* e *II*, *Nostocoida limicola II* estavam presentes em 80 plantas de tratamento de

efluentes papaleiro em indústrias da América do Norte que tiveram sérios problemas de sedimentação do lodo. Em plantas de lodo ativado, situadas na Alemanha, as espécies predominantes, em situações de bulking foram *H. hydrossis*, *Thiothrix*, *Beggiatoa* e *N. limicola*. Muitos estudos têm sido publicados relacionando as condições operacionais do sistema de lodos ativados e o crescimento filamentosos de diferentes espécies; no entanto, pouco se sabe a respeito dos fatores que levam à predominância de certas espécies (Thompson e col., 2001). O sistema de lodos ativados se apresentou bastante eficiente para a remoção de carga orgânica do efluente nos diferentes TRH estudados. No entanto, a remoção de fenóis totais e cor do efluente papaleiro foram bastante afetadas pelo TRH. Mesmo no maior TRH estudado, a eficiência do processo para redução destes parâmetros foi pouco significativa. Assim, a aplicação de um elevado TRH não é muito adequado, uma vez que semelhante grau de mineralização é obtido em reduzidos tempos de tratamento.

4.3.3 Influência do Tempo de Retenção de Sólidos (TRS) e pH inicial do efluente

A influência do tempo de retenção de sólidos e pH inicial do efluente no tratamento pelo processo de lodo ativado foram estudados. Os experimentos foram realizados utilizando-se TRH de 12 h. A concentração de sólidos suspensos em todos os experimentos ficou compreendida entre 5300 e 6200 mg L⁻¹. De acordo com Thompson e col., (2001), a concentração de sólidos suspensos voláteis utilizada em plantas de tratamento de indústrias de papel e celulose varia entre 3000 e 7000 mg L⁻¹.

O reator de lodos ativados foi mantido a temperatura ambiente, sendo, portanto, sujeito às suas variações. A temperatura permaneceu entre 22 e 30°C, correspondente à faixa mesofílica, na qual a maioria dos sistemas aeróbios está enquadrada. Além disso, comparando-se o sistema de lodos ativados com outros processos de tratamento, o mesmo é menos sensível a temperatura. Tal comportamento se deve ao fato que grande parte da DBO, presente na forma de DBO em suspensão, é removida fisicamente por adsorção no floco, o que

independe da temperatura (von Sperling, 1997). Durante a realização dos experimentos, nenhum problema de sedimentabilidade do lodo foi observado. O IVL permaneceu entre 134 e 149 mL g⁻¹. Típicos valores de IVL encontrados na literatura para lodos que apresentam boas condições de sedimentabilidade estão compreendidos entre 35 e 150 mL g⁻¹. De acordo com a literatura, efluentes provenientes de indústrias de papel e celulose não são facilmente estabilizados em sistemas biológicos de tratamento, devido às variações de carga orgânica, de compostos tóxicos à biomassa e fatores ambientais, tais como pH e nutrientes (Diez e col., 2002).

A Tabela 4.5 mostra as condições operacionais e alguns parâmetros cinéticos obtidos para o sistema de lodos ativados utilizado no tratamento do efluente papeleiro.

Tabela 4.5 Condições operacionais e parâmetros cinéticos para o sistema de lodos ativados utilizado no tratamento do efluente papeleiro.

TRS d ⁻¹	pH Efluente	pH Reator	T °C	SST mg L ⁻¹	SSV mg L ⁻¹	OD mg L ⁻¹	IVL mL g ⁻¹	A/M d ⁻¹	U g DQO g ⁻¹ SSV L ⁻¹ d ⁻¹	VCO gDQO L ⁻¹ d ⁻¹
10	7	8	24	6870	5530	8,4	138,0	0,47	0,26	2,58
20	7	8	30	6050	5320	6,0	148,7	0,43	0,24	2,29
10	10	9	27	6510	5640	5,9	145,9	0,44	0,25	2,50
20	10	9	22	7220	6130	8,8	134,0	0,44	0,26	2,68

A razão alimento-microrganismo (A/M) foi mantida entre 0,43 e 0,47 g DQO/gSSV d⁻¹, o que é concordante com o que foi previamente determinado. A maior eficiência de remoção de carga orgânica (60 a 70 % de DQO total) foi obtida para valores de A/M compreendidos entre 0,38 e 0,80 g (DQO) g⁻¹ (SSV) d⁻¹. A Figura 4.12 compara a eficiência de remoção de DQO e fenóis totais em cada um dos experimentos realizados.

A eficiência de remoção de fenóis totais é seriamente afetada pelo pH inicial do efluente. As maiores eficiências de remoção para este parâmetro foram

observadas para os experimentos realizados em pH 7, indicando que a biomassa predominante neste pH possui maior habilidade de degradação de tais compostos, comparativamente àquela predominante em meio alcalino.

A diferença na eficiência de remoção de fenóis totais para o caso em que se variou o TRS (experimentos 1 e 2) foi de 5,4%, mantendo-se o pH do efluente em 7. Resultados bastante semelhantes foram obtidos para o caso em que se manteve o pH do efluente em 10 e variou-se o TRS (experimentos 3 e 4). Comparando-se os experimentos em que se manteve o TRS constante e variou-se o pH (experimentos 1 e 3; 2 e 4), observou-se uma diferença mais acentuada na diferença de remoção de fenóis totais.). Dentre todos os experimentos realizados, aquele em que o pH foi mantido em 7 e o TRS em 10 foi o mais eficiente para a remoção de fenóis (experimento 1). Desta forma, o fator que mais influencia a eficiência do processo, em termos de remoção de fenóis totais é o pH, seguido pelo TRS.

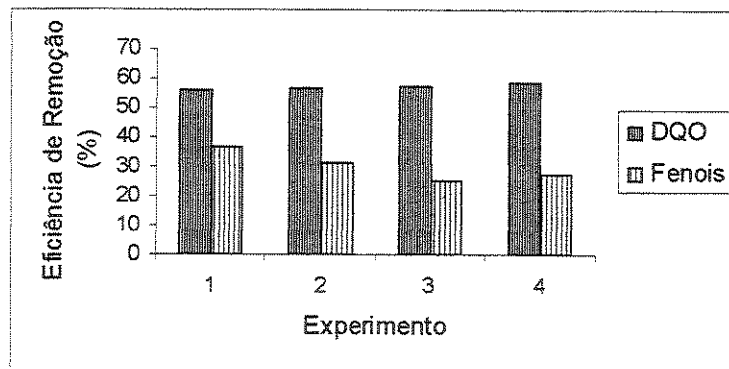


Figura 4.12 Eficiência de remoção de DQO e fenóis totais pelo processo de lodos ativados.

Quanto à remoção da carga orgânica, expressa em termos de DQO, uma variação pouco significativa é observada nos diferentes pHs e TRS estudados. Isto é concordante com os resultados obtidos por Barr e *col.*, (1996) no qual o TRH é o fator determinante na eficiência de remoção da DQO, independentemente do TRS aplicado.

A descoloração do efluente Kraft E_1 é pouco significativa para todos os experimentos realizados. Como já foi discutido, a descoloração deste efluente só

é possível em tempos de retenção hidráulica tão altos quanto 20 h, e, mesmo assim, a eficiência do processo atinge até 36 %. Comparando-se os dois primeiros experimentos mostrados, uma diminuição na taxa de consumo de substrato (U), indicando que houve diminuição na velocidade de degradação do substrato pela biomassa. Além disso, houve um pequeno aumento de IVL (embora se encontre dentro os valores indicados na literatura para lodos que apresentam boa qualidade de sedimentabilidade). No entanto, a variação do pH do efluente não representa um impacto muito significativo à biomassa, o que pode ser confirmado pela pequena variação da taxa de consumo de substrato.

4.3.4 Controle Biológico

Durante a fase de adaptação da biomassa, fez-se um acompanhamento microscópico dos protozoários presentes no lodo, com o objetivo de avaliar as possíveis alterações da população, em função da substituição do esgoto doméstico pelo efluente papeleiro. A Tabela 4.6, apresenta os protozoários e micrometazoários presentes na biomassa, antes e após a etapa de adaptação com o efluente papeleiro, bem como uma estimativa qualitativa dos mesmos.

Tabela 4.6 Presença dos protozoários e micrometazoários, antes e após o período de adaptação do efluente papeleiro.

Protozoários e Micrometazoários	Antes da Aclimação	Após a aclimação
Classe ciliata	Poucos fixos e livres	Muitos livres e fixos
Classe sarcodina	NO *	Muitos
Classe mastigophora	Muitos e pequenos	Poucos
Rotíferas	Poucos	Muitos
Classe Nematoda	Poucos	NO *
Anelidas	NO *	NO *

NO*-Não observado

Na fase inicial da adaptação, foi possível observar nematóides (bioindicadores da pobre sedimentabilidade do lodo), os quais não foram encontrados após o término desta fase. A população de rotíferos, ciliados livres e fixos (indicativos da boa eficiência do processo) aumentou significativamente ao final da fase de aclimação.

Durante todo o período de tratamento do efluente papaleiro, a quantidade de ciliados fixos e livres permaneceu alta, porém ocorreu variação das espécies. A presença de ciliados fixos e livres juntamente com rotíferos e nematóides demonstram que o sistema atingiu o clímax, ou seja, a melhor relação de organismos, indicando aclimação do sistema e também a boa qualidade de eficiência do processo.

Outro indicativo de eficiência no tratamento do efluente papaleiro foi o aumento significativo das tecamebas (sarcodinas com carapaças). A população de flagelados diminuiu significativamente até não mais ser observada, já que estes indicam baixa eficiência e as condições eram inversas. Na tabela 4.7, podem ser observados os organismos que foram identificados no sistema, ao início e ao final do tratamento do efluente.

Tabela 4.7 Organismos identificados na fase inicial e final do tratamento do efluente papaleiro.

Protozoários e Micrometazoários	Organismos Identificados
Classe Ciliata	<i>Aspidisca costata</i> , <i>Vorticella sp.</i> <i>Vorticella sp.</i> , <i>Didinium balbiani</i> , <i>Aspidisca costata</i>
Classe Sarcodina	<i>Tecameba</i>
Classe Mastigophora	<i>Peranema trichophorum</i>
Classe Rotífera	<i>Philodinavus paradoxus</i> , <i>Rotaria citrinus</i>
Classe Nematoda	<i>Rhabditis sp.</i>
Filo Anelida	NO *
Tardigrada	NO*

NO*-Não observado

Com a mudança da microbiota e permanência destes durante o período de tratamento, observamos a adaptação definitiva destes organismos ao processo de tratamento do efluente papaleiro.

4.3.5 Conclusões Parciais

Dentre as condições experimentais estudadas, aquela em que se adotou a idade do lodo igual a 10 d e pH do efluente igual a 7 foi a mais adequada para o tratamento do efluente papaleiro pelo processo de lodos ativados, uma vez que se obteve as maiores eficiências de remoção dos parâmetros estudados. Quanto ao tempo de retenção hidráulica, é desejado um mínimo de 12 h para obter-se uma redução significativa na concentração de compostos fenólicos, uma vez que a eficiência não atinge 20 % quando o TRH é reduzido para 6 h. No entanto, a remoção de DQO não é tão seriamente afetada pelo TRH, sendo capaz de remover aproximadamente 50 % da DQO no efluente, em um período de tratamento relativamente pequeno.

A maior eficiência de remoção de DQO (60 e 70%) foi obtida quando a razão A/M estava compreendida entre 0,38 e 0,80 gDQO/gSSVd, sendo este um importante parâmetro de monitoramento do sistema de lodos ativados.

Existe a possibilidade de tratar-se o efluente Kraft E₁ pelo processo de lodos ativados utilizando-se o efluente em seu pH característico (10-11); no entanto, há redução da eficiência do processo, principalmente em termos de remoção de fenóis totais.

4.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE KRAFT E₁ POR PROCESSOS COMBINADOS.

4.4.1 Processo Combinado Lodo Ativado e Ozônio

A utilização de processos combinados é bastante atrativa para o tratamento de efluentes, uma vez que processos isolados geralmente são limitados em muitos aspectos, principalmente quando compostos recalcitrantes estão presentes.

O efluente papaleiro foi submetido ao tratamento biológico (pH inicial do efluente 7; TRH 12 h; TRS 10 d) seguido pelo processo de ozonização ($15 \text{ L h}^{-1} \text{O}_2$; $14 \text{ mg L}^{-1} \text{O}_3$), por até 60 minutos. Para o tratamento com ozônio, dois diferentes valores de pH foram estudados: pH típico do efluente após término do tratamento biológico (Lodo Ativado/ O_3 /pH 8,3) e pH corrigido para 10 (Lodo Ativado/ O_3 /pH10). Para efeito de comparação, os resultados apresentados são relativos apenas à eficiência do processo de ozonização após tratamento biológico. A Figura 4.13 apresenta os resultados obtidos quanto à remoção de carga orgânica pelo processo lodo ativado – ozônio, nos diferentes valores de pH estudados.

O processo mais eficiente para o tratamento do efluente papaleiro, visando principalmente a remoção de carga orgânica, cor e fenóis totais foi Lodo Ativado/ O_3 /pH10. A remoção de DQO e COT após 60 minutos de tratamento foi 54,4 e 48,7 %, respectivamente. Já, para o processo realizado em pH 8,3, as eficiências de remoção obtidas para estes mesmos parâmetros foram 32,7 e 15,8 %, respectivamente. A cinética de remoção de carga orgânica é relativamente lenta, sendo necessários períodos de tratamento superiores a 50 minutos.

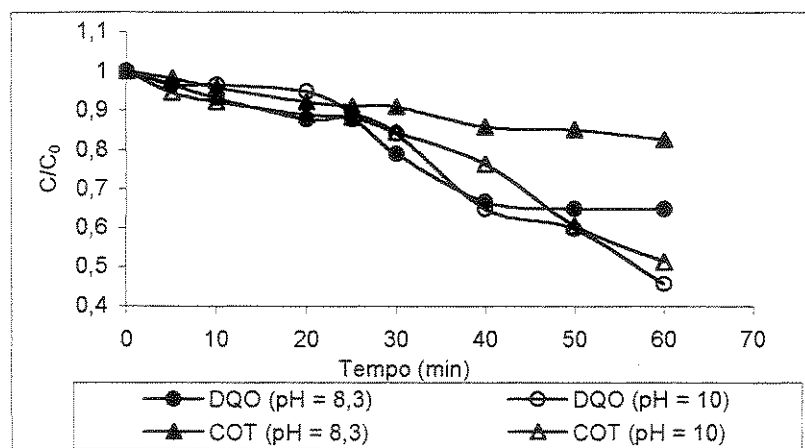


Figura 4.13 Remoção de DQO e COT pelo processo de ozonização após tratamento biológico

A descoloração do efluente papaleiro, bem como a remoção de fenóis totais, são mostradas na Figura 4.14. O pH de ozonização influenciou significativamente a remoção de fenóis totais.

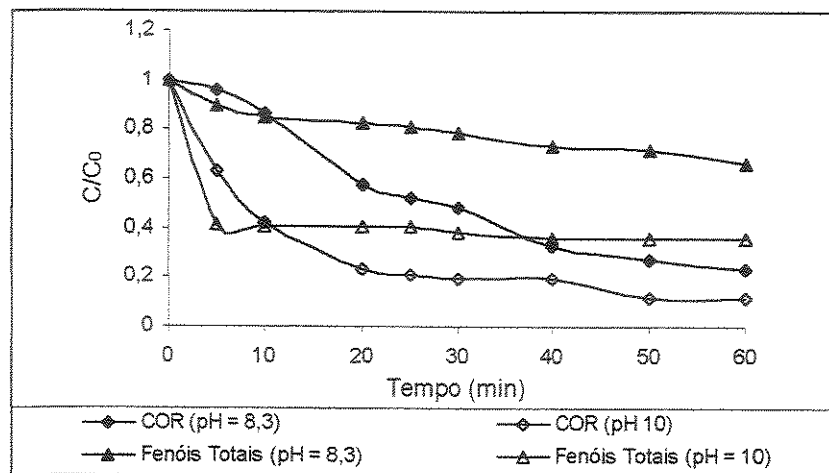


Figura 4.14 Remoção de cor e fenóis totais pelo processo de ozonização após tratamento biológico.

Os resultados obtidos pelos processos Lodo Ativado/O₃/pH 8,3 e Lodo Ativado/O₃/pH10 para este parâmetro foram 33,8 e 64,3 %, respectivamente. Já, as eficiências de descoloração obtidas por estes mesmos processos foram de 76,9 e 88,5 %. Isto demonstra que a descoloração do efluente é menos afetada pelo pH de ozonização.

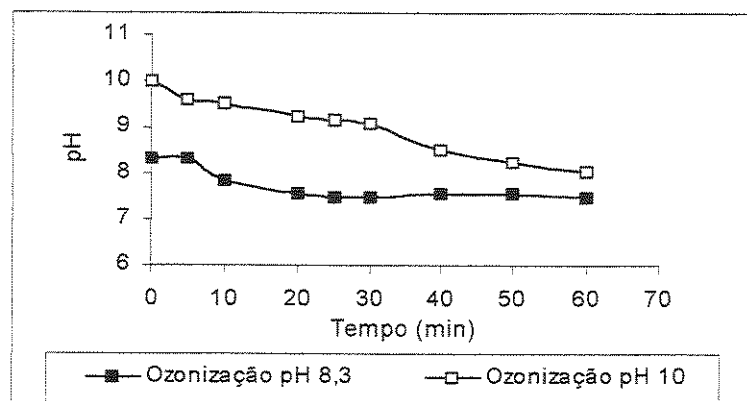


Figura 4.15 Variação do pH do efluente papaleiro Kraft E₁ em função do tempo de tratamento durante o processo de ozonização após tratamento biológico.

A Figura 4.15 mostra a variação do pH do efluente durante as etapas de ozonização. A variação é mais acentuada no processo realizado em pH 10, indicando a formação de espécies ácidas durante o tratamento com ozônio.

Para avaliarmos a eficiência do processo combinado, devemos considerar as eficiências obtidas em cada uma das etapas do processo. A Figura 4.16 apresenta a eficiência de remoção de DQO, COT, cor e fenóis totais pelo processo combinado, nos diferentes pHs de ozonização. O processo mais eficiente para todos os parâmetros estudados foi Lodo Ativado/O₃/pH 10, resultando em eficiências superiores a 80 % para DQO, COT e cor (83,6 %; 82,8 %; 88,5 %, respectivamente), sendo que, apenas para a remoção de fenóis totais a eficiência obtida foi de 68,9 %. No processo combinado, fica evidente que a etapa biológica é a principal responsável pela eliminação de carga orgânica e o processo de ozonização pela remoção de cor e fenóis totais, sendo que um efeito sinérgico é observado quando estes processos são combinados, resultando em eficiências superiores aquelas obtidas em cada um dos processos de forma isolada.

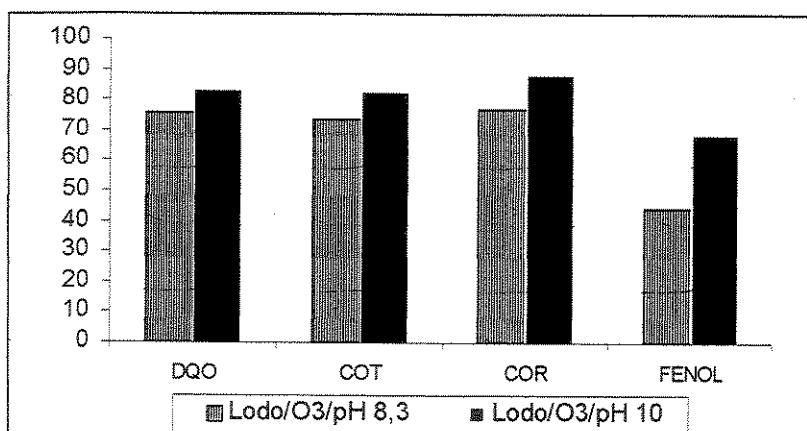


Figura 4.16 Remoção de DQO, COT, cor e Fenóis Totais pelo processo combinado Lodo Ativado e Ozônio, nos diferentes valores de pH de ozonização.

4.4.2 Processo Combinado Ozônio e Lodo Ativado

O efluente papaleiro foi submetido ao tratamento pelo processo combinado Ozônio – Lodo Ativado, com o objetivo principal de avaliar a eficiência do processo de ozonização como pré-tratamento. Para tal, dois diferentes tempos de

ozonização foram estudados (15 e 30 minutos). Na primeira etapa do tratamento combinado, o efluente papaleiro Kraft E₁ foi submetido ao processo de ozonização (pH 10; 15 L h⁻¹ O₂ ; 14 mg L⁻¹ O₃) e, na sequência, foi aplicado o tratamento com lodo ativado (pH inicial do efluente 7; TRH 12 h; TRS 10 d).

A Tabela 4.8 mostra a eficiência de remoção de DQO, COT, cor e fenóis totais obtidos pelo processo de lodo ativado após pré tratamento. O tempo aplicado na etapa de ozonização influencia a eficiência do processo combinado, uma vez que a eficiência de degradação pelo processo de lodo ativado é extremamente dependente do substrato. O pré-tratamento com ozônio leva a distintas modificações nas moléculas dos contaminantes presentes, modificações estas que podem estar relacionadas com o tempo de tratamento aplicado. Embora a ozonização não seja capaz de mineralizar os compostos refratários, as modificações ocorridas nas moléculas resultam num aumento de biodegradabilidade por sistemas biológicos, o que é observado pelos valores de remoção de DQO e COT, obtidos pelo processo biológico. Para o caso em que a ozonização foi aplicada por 15 minutos, obteve-se 53 e 38,8 % de remoção de DQO e COT respectivamente, sendo que esses valores são incrementados para 70,9 e 57,1 % para 30 minutos de ozonização. Outro resultado bastante interessante é a ocorrência de descoloração do efluente Kraft E₁ pelo processo biológico, o que até então não tinha sido observado no TRH aplicado. Somente para a remoção de fenóis totais, o processo Ozônio - Lodo Ativado não foi satisfatório. O pré tratamento com ozônio diminuiu a eficiência de remoção de fenóis totais pela etapa biológica do processo combinado. Uma hipótese bastante plausível é que os compostos fenólicos passíveis de biodegradação foram removidos pela ozonização, restando somente os compostos mais biorefratários.

A aplicação de 15 minutos de ozonização não resultou num significativo aumento de biodegradabilidade do efluente papaleiro, sendo que a aplicação de 30 minutos de tratamento foi mais eficiente.

Tabela 4.8 Eficiência de remoção de DQO, COT, cor e fenóis totais pelo processo combinado ozônio (15 e 30 minutos) e Lodo Ativado.

Tratamento % de Remoção	DQO	COT	Cor	Fenóis Totais
Lodo Ativado (após 15 minutos de ozonização)	53,0	38,8	14,3	9,8
Lodo Ativado (após 30 minutos de ozonização)	70,9	57,1	18,2	3,5

4.4.3 Comparação das sequências Lodo Ativado-Ozônio e Ozônio-Lodo Ativado no tratamento do efluente papaleiro

O principal objetivo deste trabalho é estabelecer um sistema potencialmente eficiente para o tratamento do efluente papaleiro. Desta forma, os processos Lodo Ativado (pH inicial do efluente 7; TRH 12 h; TRS 10 d) – Ozônio (pH 10; $15 \text{ L h}^{-1} \text{ O}_2$; $14 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$) e ozônio (pH 10; $15 \text{ L h}^{-1} \text{ O}_2$; $14 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$; 30 minutos) - Lodo Ativado (pH inicial do efluente 7; TRH 12 h; TRS 10 d) serão comparados em termos de eficiência do processo para um mesmo período de tratamento.

A Tabela 4.9 apresenta a eficiência de remoção de DQO, COT, cor e fenóis totais para os tratamentos combinados, nos quais o ozônio foi aplicado como pré e pós tratamento. Os tempos de ozonização, para efeito de comparação entre os processos, foram os mesmos 15 e 30 minutos. De acordo com os resultados apresentados, um período de ozonização de 30 minutos é o mais adequado para ambas as sequências de combinação entre os processos. Dentre os processos combinados estudados, a sequência lodo ativado-ozônio (30 minutos) apresentou maior eficiência de remoção para todos os parâmetros estudados.

Tabela 4.9 Comparação da eficiência de remoção de DQO, COT, Cor e Fenóis Totais pelos processos combinados nas condições estudadas.

Tratamento % de Remoção	DQO	COT	Cor	Fenóis Totais
Lodo Ativado - O ₃ (15 min)	63,6	71,6	76,9	64,9
Lodo Ativado - O ₃ (30 min)	75,3	73,0	80,7	66,9
O ₃ (15 min) - Lodo Ativado	59,6	66,4	36,2	36,4
O ₃ (30 min) - Lodo Ativado	74,2	69,7	42,6	46,3

4.4.4 Conclusões Parciais

Pelos resultados apresentados, a aplicação do ozônio como etapa de polimento (pós tratamento biológico) é o processo mais adequado para o tratamento do efluente papeleiro. A biodegradação do efluente pela etapa biológica do tratamento contribui de maneira bastante significativa para um aumento na remoção de cor e fenóis totais pelo processo de ozonização. Quanto à remoção de carga orgânica, a aplicação do processo de ozonização como pré ou pós tratamento é viável, o que pode ser demonstrado pelas pequenas diferenças de eficiência de remoção para ambos as sequências de tratamento possíveis. O aumento do período de tratamento em 15 minutos pouco incrementa na eficiência do processo combinado, sendo necessário uma detalhada análise de custo-benefício para uma correta avaliação do tempo de ozonização adequado.

Uma provável explicação para este fato é que o lodo ativado removeu uma parte significativa da matéria orgânica, restando apenas a porção mais refratária do efluente. Isto resulta numa diminuição de sítios disponíveis para a oxidação pelo ozônio, o que leva a um aumento na eficiência do processo, evidenciado pelo aumento de remoção de cor e fenóis totais.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho, foram estudados diversos aspectos da aplicação dos processos químico (ozônio) e biológico (lodo ativado), aplicados de maneira isolada e combinada no tratamento do efluente papaleiro Kraft E₁.

A caracterização do efluente Kraft E₁ foi realizada frente a vários parâmetros físico químicos: fenóis totais, cor, carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO), sendo que as eficiências dos processos estudados foi avaliada frente à redução de valores dos parâmetros de caracterização e toxicidade frente a alga *Selenastrum capricornutum*.

Dentre os tratamentos estudados, a aplicação do ozônio como etapa de polimento (pós tratamento biológico) foi o processo mais adequado para o tratamento do efluente papaleiro. A biodegradação do efluente pela etapa biológica do tratamento contribui de maneira bastante significativa para um aumento na remoção de cor e fenóis totais pelo processo de ozonização. Quanto à remoção de carga orgânica, a aplicação do processo de ozonização como pré ou pós tratamento é viável, o que pode ser demonstrado pelas pequenas diferenças de eficiência de remoção para ambas as sequências de tratamento possíveis.

6 REFERÊNCIAS

- Al Hayek, N., Legube, M., Doré, M. Catalytic ozonation ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) of phenol and its ozonation by products. *Environmental Letters*, 10, 415-426, 1989.
- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., D'Amore, M.G. The kinetics of Mn (II) – catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution. *Water Research*, 26, 917-923, 1992.
- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, 138, 75 – 81, 1996.
- Abassi, B., Dulstein, S., Rabiger, N. Minimization of excess sludge production by increase of oxygen concentration in activated sludge flocs: experimental and theoretical approach. *Water Research*, 34, 139-146, 2000.
- Além Sobrinho, P. II Curso internacional sobre controle da poluição das águas, companhia de tecnologia de saneamento ambiental, 1996.
- Alvares, A. B. C., Diaper, C., Parsons, A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review. *Environmental Technology*, 22, 409-421, 2001.
- An, M., Lo, K. V. Domestic wastewater treatment using immobilized sludge fluidized-bed reactors. *Journal of Environmental science and Health part A-Toxic/Hazardous substances & Environmental Engineering*, 36, 819-831, 2001.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^a ed. New York, American Public Health Association. N° 5220 C 5-12, 1995.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^a ed. New York, American Public Health Association. N° 5550 B, 5-41, 1995.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^a ed. New York, American Public Health Association. N° 5310 B 5-11, 1995.
- Arslan, I., Balcioglu, I. A., Tuhkanen, T. Advanced treatment of dyehouse effluents by Fe (II) and Mn (II) – catalyzed ozonation and the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ process. *Water Science and Technology*, 42, 13-18, 2000.
- Assalin, M. R., Rosa, M. A., Durán N. Remediation Kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH. *Ozone Science & Engineering*, 26, 317-322, 2004.
- Balcioglu, I. A., Arslan, I. Partial oxidation of reactive dyestuffs an synthetic textile dye – bath by the O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. *Water Science and Technology*, 43, 221-228, 2001.
- Bahnmann, D. W., Kholuiskaya, S. N., Dillert, R., Kulak, A. I., Kokorin, A. I. Photodestruction of dichloroacetic catalyzed by nano-sized TiO_2 particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 161-169, 2002.

- Balakrishnan, P. A., Arunagiri, A., Rao, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics*, 56, 77-86, 2002.
- Barr, T. A., Taylor, J. M., Duff, S. J. B. Effect of HRT, SRT and temperature on the performance on activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. *Water Research*, 30, 799-810, 1996.
- Beltran, F. J., Alvarez, P. M., Rodriguez, E. M., Garcia-Araya, J. F., Rivas, J. Treatment oh high strenght destillery wastewater (Cherry stillage) by integrated aerobic biological oxidation and ozonation. *Biotechnology Progress*, 17, 462-467, 2001.
- Beltrán, F. J., Rivas, F. J., Montero-de-Espinosa, R. Catalytic ozonation of oxalic acid in na aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 221-231, 2002.
- Beltrán, F.J., Rivas, F. J., Montero-de-Espinosa, R. M. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation. *Industrial Engineering Chemical Research*, 42, 3218-3224, 2003.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero de Espinosa, R. M. A TiO₂ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 101-109, 2004.
- Benitez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J. L., Rubio, F. J. Rate reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions. *Journal Hazardous Materials*, B79, 271-285, 2000
- Campanella, L., Beone, T., Sammartino, M. P., Tomassetti, M. Determination of phenol in wastes and water using na enzyme sensor. *Analyst*, 118, 979-986, 1993.
- Çeçen, F. Investigation os substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes. *Water Science and Technology*, 40, 305-312, 1999.
- Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodrigues A., Garcia-Calvo E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34, 366-377, 2000.
- Chitose, N., Ueta, S., Seino, S., Yamamoto, T. A. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO₂ induced by UV, gamma-ray and electron beams. *Chemosphere*, 50, 1007-1013, 2003.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Microbiologia de Lodos Ativados. Editora Cetesb – SP - 2000.
- Cogate, P. R., Panditi, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551, 2004.
- Cohen, Y. Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into

- the filter bedding material: a review. *Bioresource Technology*, 77, 257-274 2001.
- Cooper, C., Burch, R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. *Water Research*, 33, 3695 –3700, 1999.
- Dermibas, G., Gokay, C. F., Dilek, F. B. Treatment of organic chlorine in pulping effluents by activated sludge. *Water Science and Technology*, 40, 275-279, 1999.
- Diez, M. C., Inostroza, L., Ramirez, S. Efficiency evaluation of activated sludge treatment of wastewater from fiber board manufacturing. *Biotechnology Letters*, 18, 187-192, 1996.
- Diez, M. C., Mora, M. L., Videla, S. Adsorption of phenol and color from BKME using synthetic allophanic compounds. *Water Research*, 33, 125-130, 1998.
- Diez, M. C., Castillo, G., Aguilar, L., Vidal, G., Mora, M. L. Operational Factors and Nutrient Effects on Activated Sludge Treatment of *Pinus radiata* Kraft mill. *Wastewater Bioresource Technology*, 83, 131-138, 2002.
- Durán, N., Rosa, M. A., D'Annibale A., Gianfreda L. Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review. *Enzyme Microbial Technology*, 31, 907-931, 2002.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034-1042, 2002.
- Fan, Q. P., Wang, X., Li, Y. D. Photo-catalytic activity and life time of the TiO₂ nano-particles. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 19, 521-526, 2003.
- Freire, R. S., Kunz, A., Durán, N. Remediation and toxicity removal from Kraft E₁ paper mill effluent treatment with ozone. *Environmental Technology*, 21, 717 – 721, 2000a.
- Freire, R. S., Pelegrini, R., Kubota, L. T., Durán, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23, 504-511, 2000.
- Freire, R. S., Kubota, L. T., Durán, N. Remediation and toxicity removal from Kraft E₁ paper mill effluent by ozonization. *Environmental Technology*, 22, 897-903, 2001.
- Gianfreda, L., Bollag J. M. Isolated enzymes for the transformation and detoxification of organic pollutants. In: R.G. Burns and R.P. Dick (eds.) Inc., New York. p. 495-538, 2002.
- Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T. A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonized nitrophenols. *Advances in Environmental Research*, 8, 303-311, 2004.
- Gonzalez G., Herrera, M. G., Garcia M. T., Pena, M. M. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of

- Pseudomonas putida*. *Bioresource Technology*, 80, 137-142, 2001.
- Gracia, R., Cortés, S., Sarasa, J., Ormad, P., Ovelleiro, J. L. Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters. *Ozone Science & Engineering*, 22, 461- 471, 1999.
- Heble, H. F., Schlayer, W., Liechti, P. A. Jenny, R., Mobius, C. H. Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 40, 343-350, 1999.
- Hewes, C. G., Davinson, R. R. Renovation of waste water by ozonation. *Water AIChE Symposium Series*, 69, 71-78, 1972.
- Hostachy, J. C., Lenon, G., Pisicchio, J. L., Coste, C., Legay, C. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Water Science and Technology*, 35, 261-268, 1997.
- Joshi, N. T., D' Souza, S. F. Immobilization of activated sludge for the degradation of phenol. *Journal of Environmental science and health part a-toxicology hazardous substances & Environmental Engineering*, 34, 1689-1700, 1999.
- Karam J., Nicell J. A. Potential applications of enzymes in waste treatment. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 141-153 1997.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziótek, M., Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639-669, 2003.
- Kotasmö, A., Holmbom, B., Kukkonen, J. V. K. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at Kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research*, 38, 972-982, 2004.
- Kotasmö, A., Kukkonen, J. V. K. Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. *Water Research*, 37, 2813-2820 2003.
- Kunz, A., Freire, R. S., Rohwedder, J. J. R., Durán, N., Mansilla, H., Rodriguez, J. Assembly and optimization of a system for ozone utilization in laboratory scale. *Quimica Nova*, 22, 425-428, 1999.
- Legube, B., Karpel Vel Leitner, N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53, 61-72, 1999.
- Lewis, M. Use of fresh-water plants for phytotoxicity testing – a review. *Environmental Pollution*, 87, 319-335, 1995.
- Lin, S. H., Yeh, K. L. Looking to treat wastewater try ozone. *Chemical Engineering*, 100, 112-117, 1993.
- Liu, Y. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. *Chemosphere*, 1, 1-7, 2003.

- Livernoche, D., Jurasek, L., Desrochers, M., Dorica, J. Removal of color from Kraft mill wastewater with cultures of white-rot fungi and with immobilized mycelium of *Colorius versicolor*. *Biotechnology Bioengineering*, 25, 2055-2065, 1983.
- Ma, J., Graham, N. J. D. Preliminary investigation of manganese catalyzed ozonation for the destruction of atrazine. *Ozone Science & Engineering*, 19, 227-240, 1997.
- Mansila, H. D., Lizama, C., Gutarra, A., Rodríguez, J. Tratamiento de residuos líquidos de la Industria de celulosa y textil. *Ciência y Tecnología para el Desarrollo- CYTED*. Editado por Miguel A. Blesa. 285-294, 2001.
- Masten, S. J., Davies, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science Technology*, 28, 181A – 186A, 1994.
- Meyer, B. N. Ferrigni, N. R., Putnam, J. E., Jacobsen, L. B., Nichols, D. E., McLaughlin, J. L. Brine Shrimp – a Convenient General Bioassay for Active – Plants Constituents. *Journal Medical Plant Research*, 45, 31-34, 1982.
- Mobius, C.H., Helble, A. Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of papermill wastewaters. *Water Science and Technology*, 49, 319-323, 2004.
- Morita, D. M. I *Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados*, Águas de São Pedro, Brasil, 2001.
- Nakamura, Y., Sawada, T., Kobayashi, F., Godliving, M. Microbial treatment of Kraft pulp wastewater pretreated with ozone. *Water Science and Technology*, 35, 277-282, 1997.
- Ni, C. H., Chen, J. N., Yang, P. Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. *Water Science and Technology*, 47, 77-82, 2002.
- Nishijima, W., Fahmi, H., Mukaidani, T., Okada, M. DOC removal by multistage ozonation biological treatment, *Water Research*, 37, 150 - 154, 2003.
- Nour, E. A. A. Procedimentos de análises físico-químicas e exames microbiológicas para águas de abastecimento e residuárias. 3 edição, Editora da Unicamp, 1996.
- Orhon, D., Dulkadiroglu, H., Dogruel, S., Kabdasli, I., Sozen, S., Babuna, F.G. Ozonation application in activated sludge systems for a textile mill effluent. *Water Science and Technology*, 45, 305-313, 2002.
- Parameshwaran, K., Fane, A. G., Cho, B. D., Kim, K. J. Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent *Water Research*, 35, 4349 - 4358, 2001.
- Parente, A. C. G. Estudo do tratamento de águas residuárias sintéticas por lodo ativado em reator batelada seqüencial com tempo longo de duração. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 1998.
- Park, J. S., Choi, H., Cho, J. Kinetic decomposition of ozone and para-

- chlorobenzoic acid (Pcba) during catalytic ozonation. *Water Research*, 38, 2285 –2292, 2004.
- Parker W. J., Farquhar G. J., Hall E. R. Removal of chlorophenolics and toxicity during high-rate anaerobic treatment of segregated Kraft mill bleach plant effluents. *Environmental Science Technology*, 27, 1783-1789, 1993.
- Peralta-Zamora, P., Esposito, E., Reyes, J., Durán, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova*, 20, 186 -190, 1997.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral. J. Removal of organics contaminants in paper pulp effluents by AOPs: An economic study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 5, 525-532, 2002.
- Reginato V. Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmus subspicatus* para o estudo de efluentes industriais. 1998. 105f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.
- Rempel, W., Turk, O., Sikes, J. E. G. Side by side activated sludge pilot plant investigations focusing on organochlorines. *Journal Pulp and Paper Science*, 18, 77-85, 1992.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.
- Roy-Arcandi, L., Methot, M., Archibaldi, F. S. Combining pilot-scale ozone and activated sludge treatments on newsprint mill effluents. *Tappi Journal*, 79, 133-143, 1996.
- Russell I. M, Burton S. G. Development and demonstration of an immobilised-polyphenol oxidase bioprobe for the detection of phenolic pollutants in water. *Analytica Chimica Acta*. 389, 161-170, 1999.
- Saenz, M. E., Alberdi, J. L., Di Mazio, W. D., Tortorelli, M. C. Paraquat toxicity to different green algae. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 58, 922, 1997.
- Santos, C. P., Reis, I. N., Moreira, J. E. B., Brasileiro, L. B. Papel: como se fabrica? *Química Nova na Escola*, 14, 3 – 7, 2001.
- Sarlin, T., Halttunen, S., Vuoriranta, P., Puhakka, J. Effects of chemical spills on activated sludge treatment performance in pulp and paper mills. *Water Science and Technology*, 40, 319-325, 1999.
- Schnell, A., Steel, P., Melcer, H., Hodson, P. V., Carey, J. H. L. Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents - I. Removal of chlorinated organic compounds and toxicity. *Water Research*, 34, 493-500, 2000.
- Sevimli, M. F., Kinaci, C. Descolorization of textile wastewater by ozonation and fenton's process. *Water Science and Technology*, 45, 279-286, 2002.

- Solomon, K. R. Chlorine in the bleaching of pulp and paper. *Pure and Applied Chemistry*, 68, 1721-1730, 1996.
- Sponza, D. T. Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 54, 74-86, 2003.
- Sunder, M., Hempel, D. C. Oxidation of tri and perchloethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor. *Water Research*, 31, 33-40, 1997.
- Thompson, G., Forster, C. Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. *Water Research*, 37, 2636-2644, 2003.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, 77, 275-286, 2001.
- Vazollér, R. F., Garcia, M. A. R., Garcia Júnior, A. D., Neto, J. C. *Microbiologia de lodos ativados*, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, 1989.
- Vicent G. In Organic Micropollutants in the Aquatic Environmental. Angeletti G., Bjorseth A. (Eds); Klumer, Dordrecht, p. 285, 1991.
- Vinodgopal, K., Peller, J., Makogon, O., Kamat, P. V. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B. *Water Research*, 32, 3646-3650, 1998.
- Volk, C., Roche, P., Joret, J. C., Paillard, H. Comparison of the effect ozone-hydrogen peroxidase system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. *Water Research*, 31, 650-657, 1997.
- von Sperling, M. ed. Von Sperling, M., *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – lodos ativados*. 2 ed. Belo Horizonte: Segrac, 2000. 416p.
- von Gurten, Urs. Ozonation of drinking water. Part 1. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467, 2003.
- Zenatais, M. G., Sandhu H., Duff S. J. B. Combined biological and ozone treatment of log yard run-off. *Water Research*, 36, 2053-2061, 2002.
- Zhou, H., Smith, D. W. Process parameter development for ozonation of Kraft pulp mill effluents. *Water Science and Technology*, 35, 251-259, 1997.
- Watson, S. B., Ridal, J., Zaitlin, B., Lo, A. Odours from pulp mill effluent treatment ponds: the origin of significant levels of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB). *Chemosphere*, 51, 765-773, 2003.
- Wiggings, B. A., Jones, S. H. and Alexander, M. Explanation for the acclimation period preceding the mineralization of organic chemical in aquatic environments. *Applied Environmental Microbiology*, 53, 791-796, 1987.